

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(Самарский университет)

На правах рукописи

Токранов Александр Александрович

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

1.4.4 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор
Буланова Анджела Владимировна

Самара 2025

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Виды мезопористых силикагелей и методы получения	11
1.1.1. Синтез модифицированных мезопористых силикагелей	19
1.3. Адсорбция на мезопористых силикагелях	28
1.4. Практическое применение материалов на основе мезопористых силикагелей.....	32
1.4.1. Применение мезопористых силикагелей в качестве эффективных и селективных адсорбентов	34
1.4.2. Применение мезопористых силикагелей в качестве носителей для катализаторов	42
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
2.1. Синтез и физико-химические исследования поверхности мезопористых силикагелей, допированных тербием, цезием и модифицированных никелем, серебром.....	54
2.2. Изучение адсорбционных свойств методом обращенной газовой хроматографии	57
2.3. Изучение каталитических свойств полученных материалов на основе мезопористого силикагеля	58
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	62
3.1. Поверхностные и объемные характеристики по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.....	62
3.2. Рентгеноструктурный анализ (XRD)	65
3.3. Спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP).	70
3.4. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	72
3.5. ИК-спектрометрия	75
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	78
4.1. Адсорбция на мезопористом силикагеле, допированном тербием, модифицированном никелем или серебром.....	79

4.2. Адсорбция на мезопористом силикагеле, допированном церием, модифицированном никелем и серебром	84
4.3. Влияние природы редкоземельного металла на адсорбционные свойства полученных материалов	88
4.4 Адсорбционные свойства биметаллического адсорбента на основе допированного мезопористого силикагеля, модифицированного никелем и серебром.....	92
4.5. Связь адсорбционных свойств с селективностью в реакции гидрирования гексена-1, гексина-1, гептена-1, гептина-1	94
ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ И СЕЛЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ.....	98
5.1. Селективное гидрирование смесей гексин-1/гексен-1, гептин-1/гептен-1	98
5.2. Гидрирование ароматических углеводородов	110
7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119

ВВЕДЕНИЕ

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 увеличивает 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:

Был разработан метод синтеза мезопористых силикагелей, допированных редкоземельными элементами и модифицированных переходными металлами, обладающих развитой поверхностью, в щелочной среде без применения автоклава.

Комплексное изучение сорбционных свойств мезопористых силикагелей, допированных тербием или церием и модифицированных никелем или серебром, позволило выявить взаимосвязь между природой металла и термодинамическими характеристиками полученных образцов, которые могут применяться в качестве сорбентов для селективного выделения ароматических углеводородов из водных растворов.

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

Методология и 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.

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 Всероссийской с международным участием школе-конференции «Материалы и технологии XXI века». (Казань, 2021), Всероссийском симпозиуме "Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях" (Севастополь, 2021), V Всероссийской с международным участием школе-конференции «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2022), VII Всероссийской конференция с международным участием

«Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2022), Девятом всероссийском симпозиуме и школе-конференция молодых ученых "Кинетика и динамика сорбционных процессов" (Москва, 2022), VI Всероссийской с международным участием школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2023), 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), Всероссийской конференции «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 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), VIII Всероссийской конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (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.

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, выполнение докладов на конференциях.

Структура и объем работы

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

Благодарности

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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Виды мезопористых силикагелей и методы получения

Первые достижения в области получения наноструктурированных мезопористых силикагелей произошли в середине 1980-х годов нефтяной компанией ExxonMobil, как ответ на потребность в преобразовании высокомолекулярных нефтяных молекул. Основой разработки послужила идея объединения свойств цеолитов и слоистых структур для формирования столбчатых пористых материалов, способных извлекать из нефтяных ископаемых различные компоненты [1]. Открытое ExxonMobil семейство M41S включает в себя материалы, представленные различными структурами, но наиболее известными являются MCM-41. При этом MCM-41 характеризуется однонаправленной системой пор, MCM-48 — трехмерным расположением пор, а MCM-50 состоит из слоев кремнезема и ПАВ. MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41 - это один из наиболее широко изучаемых и применяемых мезопористых материалов. Структура MCM-41 обладает упорядоченной гексагональной упаковкой цилиндров оксида кремния правильной формы [2]. Для него характерны поры диаметром от 2 до 5 нм [3], что делает его превосходным адсорбентом, кроме того, он характеризуется высокой специфической поверхностью, это позволяет использовать его в качестве подложки для катализатора [4]. На рис. 1.1 и 1.2 показаны фотографии, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), материала MCM-41.

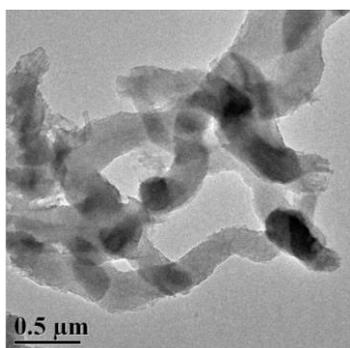


Рис. 1.1. ПЭМ-изображение

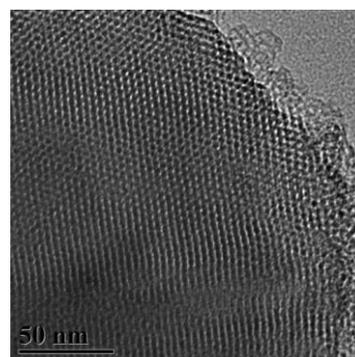


Рис. 1.2. ПЭМ-изображение

материала MCM-41 (тип A) [4].

материала MCM-41 (тип A) [4].

Учеными из Санта-Барбары в 1998 году была предложена методика синтеза нового семейства мезопористых материалов Santa Barbara Amorphous (SBA), обладающих крайне упорядоченной гексагональной структурой [5]. Синтез проводили в сильноокислой среде до образования кремнезем-блоксополимеров. Данная методика позволяет получать мезопористые материалы с порами, имеющими одновременно малые размеры (2-30 нм) и высокую однородность. Наиболее изучаемым из семейства SBA стал SBA-15, обладающий текстурными и структурными особенностями, описанными в различных работах [5-7]. SBA-15 обладает высокой гидротермической и механической стабильностью, упорядоченной двухмерной пористой структурой из однородных гексагональных пор [8]. На рис. 1.3 и 1.4 представлены типичные изображения со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) материала SBA-15.

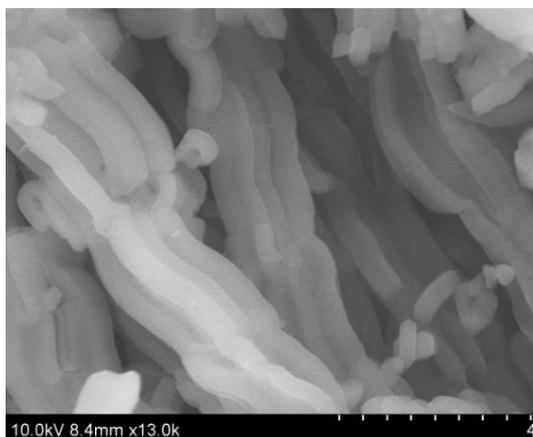


Рис. 1.3. Типичное СЭМ - изображение мезопористого кремнезема SBA-15 [8].

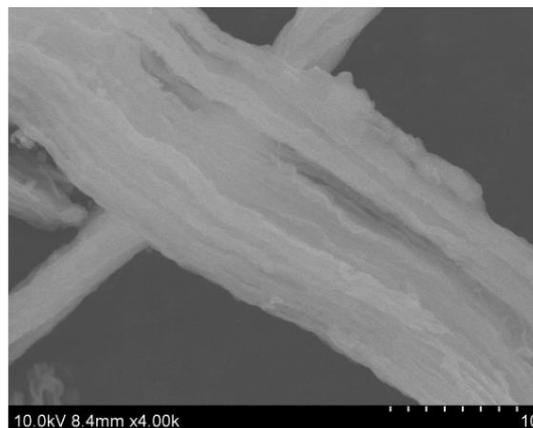


Рис. 1.4. Типичное СЭМ-изображение мезопористого диоксида кремния Материала ACS SBA-15 [8].

Множество работ [9-12] посвящено синтезу новых видов мезопористых наноматериалов, названных Hexagonal Mesoporous Silica (HMS) [15]. В основе синтеза HMS легла методика, предполагающая применение нейтральных аминов в качестве ПАВ. HMS обладает упорядоченной гексагональной

пористой структурой, что влияет на его физические и химические свойства [13]. Характеризуется порами среднего размера, обычно в диапазоне от 2 до 40 нм, что делает его подходящим для применения в качестве материала в различных областях [14]. Авторами [15] отмечается, что отсутствие электростатической сборки в момент синтеза вносит ряд особенностей в физические свойства получаемых HMS. Так наблюдается увеличение участков с неупорядоченным строением структуры и малое количество доменов гексагональной симметрии, появляющихся в случайных местах. При этом морфологический анализ HMS позволил определить высокую текстурную пористость материала. В работе [15] также исследован модифицированный Ti-HMS и высказано предположение о возможности применения полученного материала как катализатора пероксидного окисления ароматических соединений и непредельных углеводородов. В работах [71-72] освещается применение HMS и MCM-41 в качестве адсорбентов ионов Pb (II) из сточных вод, оба материала в равной мере адсорбируют необходимые ионы. HMS может использоваться в различных каталитических процессах, также из-за пористой структуры кремнезем может быть эффективен для сорбционных процессов и разделения компонентов.

Контролируемые в ходе синтеза морфология и пористость, химическая и термическая стабильность мезопористых силикагелей привлекает внимание исследователей последние десятилетия. Основными методами, применяемыми для синтеза мезопористых материалов, являются темплатный метод, золь-гель метод, гидротермальный синтез, технология с участием микроволновых частот и химическое травление [17]. Выбор метода зависит от желаемых структурных характеристик получаемых мезоматериалов: размера пор, площади поверхности, однородности, активных центров, толщины стенок и поверхностных свойств [18-20].

Величина pH напрямую влияет на форму, в которой находятся ионные частицы сорбента, и на изменение заряда на поверхности сорбента. Так регулирование взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом (т.е.

механизма электростатического взаимодействия) может осуществляться при помощи смещения значения рН в широком диапазоне. Следует отметить, что синтез МСМ-41 в щелочной среде обеспечивает наилучшую конденсацию силанольных групп и высокую неизменную упорядоченность структуры [20]. В то время как в кислой среде МСМ-41 поддается более легкому изменению морфологических свойств [21].

В работе [22] отмечено, что МСМ-41 обладает упорядоченной системой пор, а по мере увеличения размера пор их регулярность падает. Также МСМ-41 характеризуется узким распределением пор. Площадь поверхности получаемого МСМ-41 принимает высокие значения в диапазоне 700-1500 м²/г [9, 22-23]. Наличие таких уникальных свойств, как высокая адсорбционная способность и механическая, химическая стабильность, привлекают внимание исследователей к данному материалу и способствуют его использованию как эффективного катализатора [18] и адсорбента [24].

В 1995 году в Мичигане был предложен синтез мезопористых материалов MSU-X (где X — обозначение для деления материалов MSU), обладающих неорганизованной структурой по сравнению с M41S. MSU был синтезирован на основе неионогенного ПАВ и представлял собой однородный по размерам пор материал [25].

Также известны материалы, отличительной особенностью синтеза которых является образование микроэмульсий с получением мезоструктурированных ячеистых пен — Meso Cellular Form (MCF) [5]. Созданные ячеистые пены обладают выраженной трехмерной структурой, характеризующейся большим диаметром мезопор и узким распределением по размерам. Также у MCF отмечается наличие гидротермальной прочности. Ученые предполагают, что применение MCF в катализе, а именно, использование подложек на основе мезоструктурированных ячеистых пен, позволит получить высокоактивные и селективные в отношении реакции окислительного дегидрирования пропана катализаторы, превосходящие по свойствам катализаторы на основе SBA-15.

Методы синтеза мезопористых материалов

Золь-гель метод, или метод химического осаждения из раствора, представляет собой один из наиболее распространенных методов синтеза мезопористых материалов [18, 30]. Золь-гель метод, как метод «мокрой» химии, нашел широкое применение в областях керамической инженерии и материаловедения. Первой ступенью рассматриваемого метода является приготовление коллоидной суспензии, называемой также золем, для обеспечения роста неорганической сетки. Далее проводится процесс гелеобразования полученной коллоидной суспензии, в ходе чего происходит образование сеточной структуры в непрерывной жидкой фазе. Конечным продуктом становится гель, при прокаливании которого образуется оксид. Прекурсорами коллоидных суспензий обычно становятся металлические или металлоидные элементы, окруженные разными реакционноспособными лигандами. Первоначально получаемый золь готовится из диспергируемого оксида в контакте с водой или кислотой в низкой концентрации. В золь-гель методе применяются различные матрицы. В качестве матриц выступают катионные ПАВ, органические молекулы или блоксополимеры. В случае синтеза мезопористых силикагелей в качестве прекурсора для формирования золя применяют оксиды кремния, полученные из тетраэтоксилана (ТЭОС) или силиката натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ [18].

В работе [31] методом химического осаждения из раствора был синтезирован МСМ-41 с применением каолина как источника силикагеля и агента ЦТАБ. Авторы сообщают, что им удалось получить частицы со средним размером 2,74 нм и удельной площадью поверхности, равной 550,4 м². В полученном кремнеземном материале выделяется микропористая фаза, приводящая к межфазному эффекту, позволяющему перемещаться веществу между микропористой и мезопористой фазами. Данный эффект, как считают авторы, позволяет образовать толстые стенки у МСМ-41 и повысить его гидротермальную и термическую стабильность. Наличие повышенной

устойчивости каркаса МСМ-41 использовалось группой ученых [31] в каталитическом процессе при алкилировании фенола трет-бутиловым спиртом.

Гидротермальный синтез [32] производится в автоклавах, состоящих из нержавеющей стали и политетрафторэтилена. Данный вид синтеза МСМ-41 включает следующие этапы: смешение источника кремнезема, агента ПАВ, растворителя и дальнейшая коррекция показателя кислотности, экстракция полученного наноматериала и его последующее промывание от остатков ПАВ [9-10, 22-23, 32-33]. В качестве источника первоначального кремнезема также используется силикагель, тетраэтоксилан (ТЭОС) или силикат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$.

Технология микроволнового гидротермального процесса является наиболее старым методом получения пористых материалов, металлических порошков и керамических оксидов. Однако для получения мезопористых материалов данный метод стали использовать относительно недавно. На данный момент благодаря микроволновому синтезу созданы МСМ-41 и различные цеолиты [18]. Преимуществом микроволнового гидротермального синтеза является быстрый и легкий синтез пористых мезоматериалов. Происходит это из-за быстрого нагрева до температуры кристаллизации, моментального перенасыщения за счет быстрого растворения осажденных гелей и быстрого процесса кристаллизации по сравнению с золь-гель методом [34].

Микроволновый гидротермальный синтез [33] осуществляется в микроволновой печи техникой самосборки прекурсоров кремнеземной природы и блок-сополимера с последующей гидротермальной обработкой. Смесь блок-сополимера с растворителем (чаще деионизированной водой) выдерживают при 400 °С, непрерывно мешая не менее 4 часов. Далее смесь прокалывают в микроволновой печи при 1000 °С, где протекает самосборка прекурсоров кремнийсодержащих веществ и блок-сополимеров. Последним этапом, как и в гидротермальном синтезе, становится процесс экстракции

полученного наноматериала и его дальнейшего промывания от остатков ПАВ [10, 32, 35]. ПАВ, отвечающие за будущую пористость материала, могут быть выбраны в зависимости от метода синтеза и делятся на: нейтральное, катионное и анионное. Растворителем чаще всего выступают вода или этанол.

По сравнению с гидротермальным синтезом использование микроволнового облучения позволяет добиться более высоких значений выхода, чистоты и повышенной скорости образования получаемого материала типа MCM-41 [10]. В статье [18] сообщается, что микроволны способны обеспечить локализованный нагрев, что позволяет быстро и легко синтезировать мезопористые материалы. Исследователям [34] удалось синтезировать высокоупорядоченные структуры MCM-41 за короткое время путем микроволнового нагрева с применением ЦТАБ в качестве матрицы.

Методика химического травления подразумевает использование селективного травителя основной или кислотной природы для создания мезопористой структуры. Полые структуры в данном методе создаются благодаря структурным различиям между оболочкой кремнезема и его сердцевинной. Техника химического травления зависит от состава взятого кремнезема и основана на селективном травлении [18]. Так при использовании определенного травителя происходит выборочное травление внутренней поверхности, а внешняя оболочка остается целой, образуется полая структура. В зависимости от природы травителя возможно контролировать шероховатость силикагелевых оболочек. Работа [36] освещает создание эффективных катализаторов для получения топливных элементов из растительных масел на основе MCM-41, полученного путем травления серной, соляной и лимонной кислотами.

Темплатный метод, или «шаблонный» синтез, позволяет создавать преимущественно упорядоченные мезопористые материалы. В данном методе предполагается применение шаблона (матрицы или каркаса), как структурообразующего агента, для создания полых пористой структуры. По

типу матрицы темплатный синтез делят на два вида [7]: метод эндотемплатного синтеза и экзотемплатного синтеза. Экзотемплатный синтез включает применение шаблонов из твердых материалов, а эндотемплатный — из мягких, что исключает необходимость наличия плотного каркаса. Экзотемплатный синтез же включает использование каркаса, заполняемого неорганическим прекурсором, отверждение которого происходит в подбираемых условиях.

Синтез силикагелей семейства MCM-41, проводится преимущественно в щелочной среде [17,19] при значениях pH, равном 11-12 единиц, поскольку в данных условиях происходит наилучшая конденсация силанольных групп. Щелочная среда влияет на наличие высокой упорядоченности структуры, тем самым, обеспечивая высокую площадь поверхности. Группой исследователей [21] был проведен темплатный синтез мезопористых силикагелей со структурой типа MCM-41 и SBA-15 в кислой среде с применением гидротермальной обработки. Результаты показали, что поддержание pH на уровне слабокислой среды позволяет легче изменять морфологические свойства получаемых частиц.

Для получения MCM-41 используется экзотемплатный метод. В этом случае в качестве каркаса выступает ПАВ, способное образовывать мицеллы цилиндрической формы в водных растворах. Наиболее часто в роли ПАВ выступает цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ), обладающий пониженной токсичностью, малой стоимостью и широкой доступностью. ПАВ позволяет осуществить направленную сборку прекурсора силикагелевого источника с четко упорядоченной структурной системой. ПАВ состоит из гидрофобной и гидрофильной частей, при этом размер пор MCM-41 можно варьировать размером гидрофильной части при применении спейсеров [26-27]. Для дальнейшего использования MCM-41 необходимо удалить матрицу, для чего материал подвергают термической обработке (при температуре выше 600 °C). Удаление темплата позволяет образовать поры и придать мезопористому силикагелю необходимые свойства адсорбента и

катализатора. Использование прокаливания исключает возможность значительного структурного разрушения получаемого материала, поэтому является эффективным методом удаления темплата [28].

Кремнийсодержащим предшественником для синтеза МСМ-41 наиболее часто являются тетраэтоксилан (ТЭОС) [18] и силикат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ [29]. Однако на данный момент силикат натрия является малоизученным прекурсором для темплатного синтеза, что накладывает ограничение на его широкое применение. Также группой авторов [29] отмечается значимый недостаток силиката натрия: при получении силикагелей обнаруживается наличие мешающих примесей алюминия и натрия, способные оказывать существенное влияние на синтез силикагелей и на свойства получаемого наноматериала.

1.1.1. Синтез модифицированных мезопористых силикагелей

Поверхностные свойства чистых мезопористых силикагелей, таких как смачиваемость, биосовместимость, коррозионные, адгезионные и адсорбционные свойства, могут оказаться выраженными в недостаточной степени. В связи с этим широко изучаются способы модификации чистых материалов, позволяющих получить материалы с новыми свойствами. Изменение морфологических и текстурных свойств в ходе модифицирования напрямую влияет на эффективную площадь поверхности материала, которая, в случае адсорбентов, обеспечивает лучшую адгезию и степень адсорбции. В ряде случаев в качестве метода модификации применяют травление материалов, но, как правило, несмотря на быстроту этого процесса, он оказывается экологически невыгодным [18]. Также в процессах травления возникают трудности с контролем морфологии структур.

Исключить приведенные выше недостатки возможно при использовании в качестве метода модификации самосборку материала, обеспечивающую изначальное включение необходимых компонентов в

состав частиц [37]. Также помимо самосборки применимы методы прививок, осуществляющиеся за счет функционализации заранее подобранными функциональными группами. Выбор функциональных групп, необходимых к включению в мезопористые материалы семейства МСМ-41, зависят от цели последующего использования материала. Зачастую модификация с прививанием дополнительных групп проводится в отношении полимерных материалов для повышения их химической устойчивости и сокращения старения [38].

Модификация и допирование – это два разных процесса, которые могут использоваться для изменения свойств материала, но они имеют разные цели и методы. Допирование относится к процессу введения малых количеств ионов или атомов других элементов в кристаллическую решетку материала. Целью допирования является изменение электронной структуры и свойств материала, таких как проводимость, оптические свойства, магнитные свойства и т.д. В модифицирующих процессах изменения в структурах кристаллической решетки не происходит. Модификация включает в себя изменение лишь химической структуры, либо поверхностных свойств вещества. Целью же модификации является изменение каких-либо химических, физических, либо функциональных свойств веществ.

К методам модифицирования силикагелей относят: «иммобилизацию» и «сборку на поверхности» [39]. В первом случае, для получения целевого продукта, заранее синтезируют модификатор. В дальнейшем, путем ковалентного закрепления, этот модификатор присоединяется к носителю. Преимуществом этого метода заключается в его простоте. Также большим его достоинством является то, что на поверхности носителя можно закрепить большое количество нанесенного модификатора. Однако у метода есть и существенный недостаток: сложность или даже невозможность синтеза необходимых модификаторов во многих случаях [40].

Модификация мезопористых силикагелей часто осуществляется такими методами как [41]: соконденсацией и пост-синтезом. На рис. 2.5 схематично изображены механизмы модификации MCM-41.

Метод соконденсации предполагает совместную конденсацию между предшественником диоксида кремния и модифицирующим агентом с последующим гидролизом, конденсацией вокруг мицеллы. Препараторы диоксида кремния служат основным каркасом мезопористых материалов, а модифицирующий агент (органосилан или ион металла) способствует быстрому созданию каркаса и обеспечению появления функциональных групп на поверхности силикагеля [30]. В рассматриваемом методе модификатор включается во внешние и внутренние структурные части мезопор.

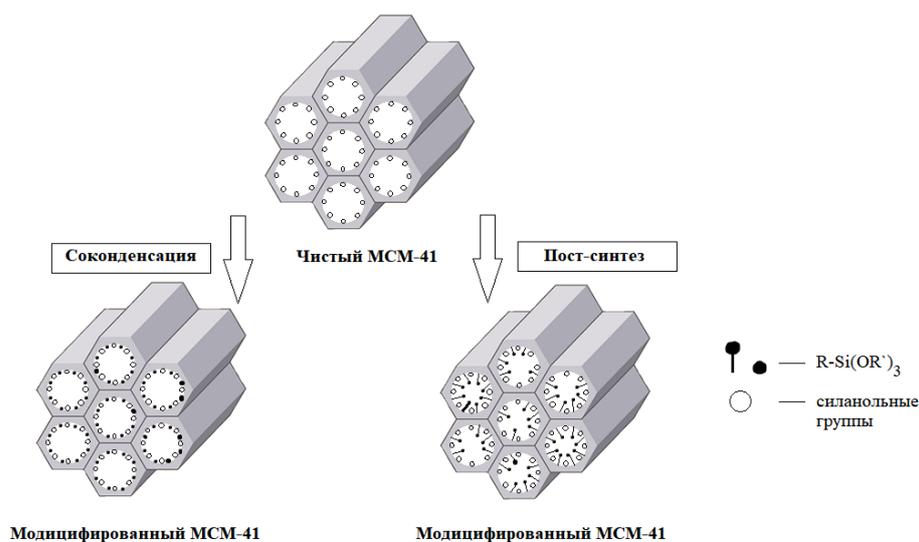


Рис. 1.5. Методы модификации MCM-41 [41]

Соконденсация обладает такими преимуществами, как быстрый процесс синтеза и равномерное распределение функциональных групп. Также соконденсационные процессы показывают большую эффективность при иммобилизации большого числа функциональных групп на поверхности мезопористого кремнезема [24]. Так в работе [24] было проведено исследование по изучению мезопористых кремнезёмов, получаемых при синтезе с применением соконденсации в оптимально подобранных условиях.

Исследователями были выбраны три различные функционализированные системы мезопористых наночастиц кремнезема (на основе меркаптановых, имидазолиевых и алкильных групп в реакциях с ТЭОС) и оценена роль функциональных групп в процессах синтеза и влияние на конечную структуру и морфологию. Опытные данные показали, что полученные структуры, включающие тиольные группы, применимы для удаления ионов тяжелых металлов, алкильные группы — для формирования гидрофобных поверхностей, имидазолиевые группы — в качестве исходного материала для синтеза высокоэффективных катализаторов. Также исследователями было выяснено, что соконденсация в процессе синтеза мезопористых силикагелей позволяет эффективно изменять свойства исходных чистых материалов с точки зрения морфологии и структуры.

Как отмечается в исследовании [42], метод соконденсации обеспечивает однородную функционализацию кремнезема по внешней, внутренней и объемной поверхностях. В то же время следует учитывать, что соконденсация требует тщательности и точности проведения синтеза для избежания пространственных препятствий, взаимодействий между ПАВ и прекурсорами оксида кремния. В получаемом модифицированном MCM-41 важна стабильность, на которую влияет наличие разнообразных дефектов в структуре, образуемых за счет случайного включения частиц модификатора внутри стенок материала. Наличие частиц модифицирующих агентов внутри стенок препятствует повышению числа групп на поверхности материала и, соответственно, снижает устойчивость образуемой структуры.

Немало важным фактором в процессе соконденсации является удаление ПАВ путем кальцинирования. В работе [28] показано, что повышенные температуры не сильно влияют на разрушение каркаса чистого мезопористого силикагеля, но в случае модифицированного материала наблюдается частичное разрушение ковалентных связей с малой частью модификаторов. Поэтому для удаления темплата следует применять метод экстракции растворителем при кипячении с обратным холодильником [42].

Постсинтетические методы модификации мезопористых материалов обеспечивают контроль над размером частиц, распределением пор, формой и морфологией. Но как существенный недостаток данного метода выделяется малая однородность в ходе функционализации материалов. При этом процесс функционализации протекает лишь на внешней поверхности силикагелевого материала, не входя внутрь пор [43].

Процесс пост-синтетической модификации включает прививку выбранных функциональных групп на поверхностный слой матрицы мезопористого силикагеля. Благодаря включению дополнительных функциональных групп наблюдается изменение физико-химических свойств поверхности MCM-41. Этот процесс становится возможным из-за нахождения на поверхности MCM-41 тетраэдров SiO_2 , представленных хвостовыми силоксановыми ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) или силанольными (общая формула $\text{Si} - \text{OH}$) группами [44]. Так за счет реакций взаимодействия силоксановых и силанольных групп с вводимыми модифицирующими группами меняются кислотно-основные свойства и отношение к гидролизу модифицированного мезопористого кремнезема.

На рис. 2.6 схематично представлены типы силанольных групп, расположенных на поверхности мезопористых частиц MCM-41.

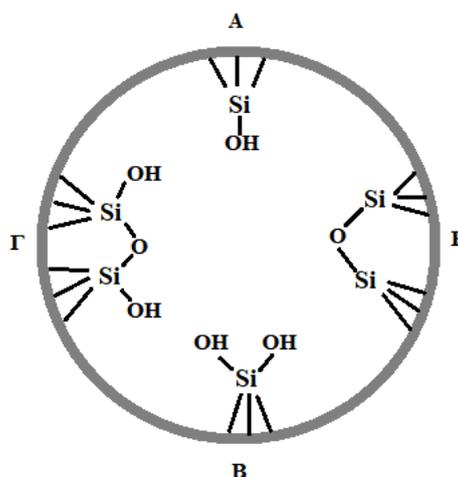


Рис. 1.6. Типы силанольных групп на поверхности мезопористых частиц MCM-41: А) концевые; Б) силоксановые; В) геминальные; Г) вицинальные [45].

Наибольший интерес представляют силанольные группы, вероятность взаимодействия с функциональными группами которых оказывается больше. Силанольные группы делятся на три типа, различие между которыми возникает из-за различной связи, осуществляемой между кремнием и гидроксигруппой. На поверхности мезопористых частиц МСМ-41 возможно нахождение изолированных (концевых), вицинальных, геминальных и, как упоминалось ранее, силоксановых (эфирных) групп [45].

Пост-синтез может выполняться различными методами, включающими в себя иммобилизацию, пропитку или же ионный обмен ПАВ [17]. Иммобилизация обладает рядом преимуществ, среди которых находят место простота проведения метода и возможность варьирования состава поверхностных групп. Осуществление иммобилизации возможно лишь после полного удаления ПАВ методом прокаливания, что позволяет увеличить число активных силанольных групп. Данный способ пост-синтеза осуществляется в ходе прямого взаимодействия силанольных групп с функциональными группами модификатора. Наиболее часто применяют метод поверхностной модификации органическими группами, которые позволяют добиться упорядоченной структуры окончательно получаемого мезопористого материала.

В работе [45] освещается создание наночастиц кремнезема, модифицированного октадецилалкилом (C18-MSNs), с регулируемым размером пор (1,6-13 нм) и высоким содержанием хвостов C18. Синтезированный учеными модифицированный материал проявляет повышенную гидрофобность и оптимальный размер для адсорбции липазы, что позволяет применять данный адсорбент для биокатализа.

Метод мокрой пропитки осуществляется за счет добавления к МСМ-41 объема растворителя, равного объему пор материала. Группа исследователей [46] проводила испытания внедрения лекарственных препаратов в МСМ-41 с целью использования материала в качестве бионосителя. Ученые предлагают пропитывать необходимый препарат растворителем и вводить в поры

мезопористых силикагелевых носителей. Было выяснено, что мокрая пропитка позволяет использовать малые количества препаратов, тем самым снижая стоимость проводимых испытаний и последующих массовых использований. Также применение мокрой пропитки позволяет контролировать дозу лекарства, переносимого силикагелем.

Ионный обмен ПАВ в методе постсинтеза предполагает косвенный ионный обмен МСМ-41 с ПАВ катионного рода. В ходе данного процесса гидрофобная часть модификатора, обладающая положительный зарядом, взаимодействует с поверхностью пор мезопористого силикагеля при помощи электростатического взаимодействия. При этом система, пытаясь вернуть равновесие, претерпевает изменения, получая катион металла от ПАВ и отдавая протон [17].

Модифицированные мезопористые материалы представляют исследовательский интерес из-за разнообразия применения. В промышленности активно применяются процессы адсорбции и катализа, обеспечивающие выделение нужных препаратов из смеси, очистку веществ, ускорение химических процессов [41]. Также немало важной является область фармакологии, внутри которой изучаются мезопористые материалы, как один из агентов доставки лекарственных препаратов в зону поражения внутри организмов [47].

Одной из перспективных областей изучения мезопористых силикагелей является модифицирование мезопористых материалов металлами переходных групп. В последние годы множество исследований посвящено модификации мезопористых силикагелей типа МСМ-41 серебром.

Модифицирование серебром силикагелей на основе МСМ-41 позволяет увеличить число активных центров не только на поверхностном слое материала, но и на объемном. Это, в свою очередь, увеличивает степень адсорбции веществ. Помимо этого, встраивание переходных металлов в структуру МСМ-41 приводит к уменьшению площади поверхности за счет локализации металлов в порах материала и помогает варьировать диаметры

пор [48]. Приведенные выше характеристики позволяют использовать МСМ-41, модифицированный серебром, не только как адсорбент, но и как высокоэффективный катализатор, например, для селективного гидрирования смеси 1-гексин/1-гексен [18].

Следует отметить, что МСМ-41, модифицированный серебром, применялся и для повышения скорости озонирования пара-хлорбензойной кислоты в водном растворе [49], что обеспечило высокий и быстрый выход продукта. Вследствие наличия у серебра высоких бактерицидных свойств его применение в качестве модификатора позволяет использовать мезочастицы силикагеля, как направленный переносчик антибактериального действия при лечении туберкулеза [50]. Аналогичные исследования Ag/МСМ проводились для уничтожения частиц золотистого стафилококка и абсцесса, возникающего в ходе заражения [51]. Результаты показали, что наночастицы серебра являются потенциальными нанобактериальными средствами для лечения кожи.

Помимо модифицирования также активно изучается допирование мезопористых веществ, обеспечивающее введение примесей в кристаллическую структуру материала. Применяя допирование по отношению к материалам-изоляторам, можно добиться появления электрических свойств, возникающих в ходе изменения количества носителей заряда при введении примесей в состав структуры вещества [52]. В работах [18, 53-54] сообщается о значительном изменении физических и химических свойств мезопористого кремнезема при введении даже малых концентраций редкоземельных элементов.

В работе [53] исследуется влияние введения в кристаллическую структуру материала ионов Tb (III) и Cd (II) для последующего медицинского применения полученного образца. Синтез Tb-МСМ-41 и Cd-МСМ-41 был осуществлен темплатным методом с использованием ЦТАБ, ТЭОС и ПАВ в слабощелочной среде (pH = 8). Выбор силикагелевого материала обусловлен его хорошей биоразлагаемостью, биосовместимостью и стабильностью в

необходимых физиологических условиях. Было выяснено [53], что отдельное введение частиц кадмия, как и тербия, в сетку мезопористого силикагеля снижает размер наноструктур (46 нм), и, соответственно, делает их более доступными для проникновения сквозь клеточные стенки (допустимый интервал размерности частиц составляет 10-60 нм). При этом тербий обладает меньшей токсичностью по сравнению с кадмием, в связи с чем Tb (III) является более безопасным допантом с биологической точки зрения.

В статье [54] освещаются методы синтеза и применения мезопористых силикагелей, допированных церием. Авторы [54] выделяют, что повышенная стабильность получаемого наноматериала наблюдается при использовании золь-гель метода с добавлением ПАВ. Ионы Ce (IV), содержащиеся в Ce-MCM-41, могут быть легко восстановлены до Ce (III) в ходе окислительно-восстановительной реакции. Также возможно проведение легкой регенерации структуры за счет осуществления ионно-обменной реакции при взаимодействии Ce-MCM-41 с HCl.

В статье, написанной А.В. Шаровым в соавторстве с О.В. Филистеевым и Б.С. Воронцовым, описан метод получения модифицированного силикагеля некоторыми аминокислотами [55]. В работе описывается процесс получения силикагелей по золь-гель методу в кислой среде. Для иммобилизации были выбраны такие вещества, как лейцин, пролин и триозин: в исходный раствор для синтеза кремнеземов вводили растворы аминокислот, а не воду, как в случае с силикагелями. Содержание аминокислот в готовом силикагеле составило примерно 0,3 ммоль/г [55].

Ученые из Бразилии – А.Р. Цестари, С. Айролди, провели эксперимент, в основу которого вошла работа Э. Ч. Ховарда [56]. По ее результатам полученный силикагель должен был обладать более высокой способностью к поглощению металлов. В своей работе они заменили среду метанола на среду ксилола. Силикагель поместили в выбранную ими среду и подвергли нагреванию в течение 72 часов. Полученный сорбент промыли в ксилоле и ацетоне и затем поместили в вакуум на 8 часов при температуре в 100 °С.

Авторы были правы в своих предположениях и полученный материал оказался более эффективным в функционализации и его сорбционная способность к тяжелым металлам оказалась выше. Также этот сорбент стал пригодным в хемосорбции таких металлов как медь (II), серебро (I), цинк (II), никель (II), кобальт (II) и ртуть (II) как из водных, так и из неводных сред, таких как ацетон и этанол [56].

Таким образом, допирование и модифицирование влияет не только на текстурные и морфологические параметры материала при введении даже небольшого количества металла-модификаторов, но и обеспечивает изменение его адсорбционных и каталитических свойств.

1.3. Адсорбция на мезопористых силикагелях

Метод газо-адсорбционной хроматографии часто применяется для разделения летучих соединений и газов. Преимуществом газо-адсорбционной хроматографии является возможность проведения анализа и разделения смесей при комнатной температуре без применения дорогих аппаратных установок для охлаждения колонок. В то же время существенным недостатком оказывается поддержание высоких температур колонок для труднолетучих веществ.

В газо-адсорбционной хроматографии существует большое количество адсорбентов, каждый из которых применим для определенной цели исследований [57]. Для любого из адсорбентов важно, в первую очередь, наличие высокой химической, термической и механической стабильностей. Поры частиц адсорбента по данным IUPAC могут варьироваться от микро- (с диаметром менее 2 нм) до мезо- (с диаметром от 2 до 50 нм) и макропор (с диаметром более 50 нм) [58-59].

В адсорбционной хроматографии принято применять тонкодисперсные материалы, обладающие полярными или неполярными свойствами. В

качестве неполярных материалов могут быть использованы графитированная сажа [60] или углеродные молекулярные сита [61]. Среди полярных сорбентов широко известны оксид алюминия $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ [62], цеолиты [63], пористые органические полимеры [64] или силикагель $SiO_2 \cdot xH_2O$ [65].

В последние десятилетия в области науки наночастиц произошел значительный подъем, связанный с методами синтеза, оценкой свойств и применений веществ в адсорбции, катализе, контроле загрязнения окружающей среды: перспективными являются мезопористые кремнеземы [24, 26, 47, 65].

Изотермы сорбции

В 1960 году Ч. Гильс и его научная группа представили классификацию изотерм сорбции [66]. Было предложено делить изотермы сорбции на четыре класса в зависимости от их внешнего изображения и угла наклона. Каждый класс имеет личное название и подразделяется на подгруппы, отличающиеся формой верхней области графика. Так были созданы классы S, L, H и C. На рис. 2.7 представлены возможные виды изотерм сорбции.

Каждый из предложенных классов и подгрупп наблюдается при сорбции определенных веществ на различных видах сорбентов. Так изотермы класса S, получившее свое название из-за характерной формы в области точки перегиба, чаще всего возникают при сорбции молекул органической природы. Органические вещества способны к четкой перпендикулярной ориентации относительно поверхности сорбента и, тем самым, изменяют поверхностную полярность, обеспечивая легкое сорбирование следующего слоя веществ [67]. Класс L, или же изотермы Ленгмюра, являются наиболее распространенными видами изотерм сорбции [67]. Внешний вид изотерм Ленгмюра зависит от отношения между концентрацией сорбата на сорбенте и его остатками в растворе. В большинстве случаев изотерма Ленгмюра принимает вид подгруппы два, характеризующейся наличием плато. Степень выраженности уровня плато зависит от заполнения координационных центров на поверхностной части

сорбента. Изотермы класса Н представляют собой частный случай изотерм Ленгмюра и обнаруживаются при крайне сильном сродстве сорбата к поверхности сорбента [67]. Также сродство отображается в большом наклонном углу начального участка данных изотерм. Рассматриваемые изотермы класса С выражают прямо пропорциональную зависимость количества сорбированного вещества от количества доступных координационных мест [67]. Каждая изотерма сорбции имеет малый линейный участок, подчиняющийся закону Генри, согласно которому величина сорбции при малых концентрациях вещества в растворе прямо пропорциональна данной концентрации.

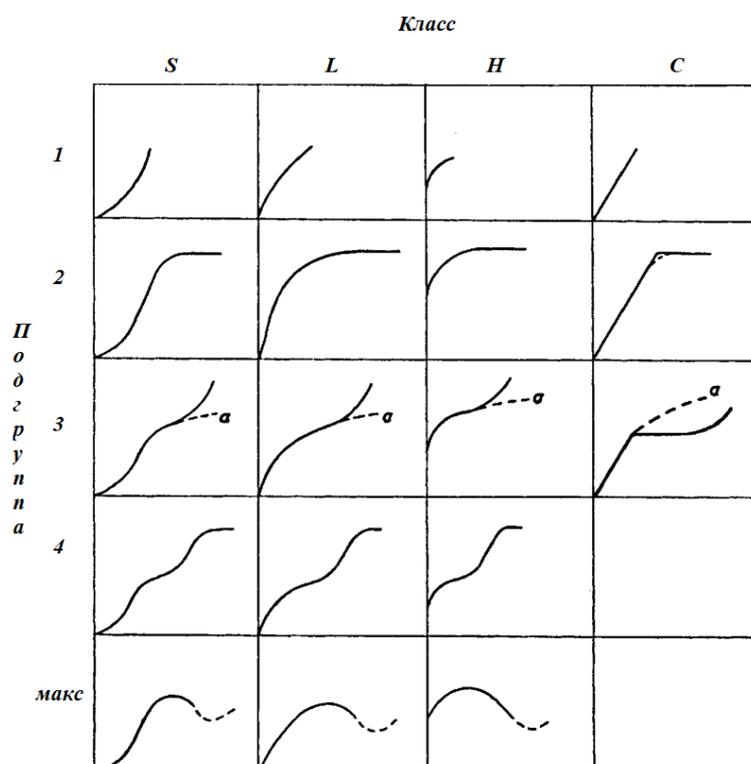


Рис. 1.7. Классификация изотерм сорбции [67]

Существуют также вогнутые изотермы, являющиеся неблагоприятным вариантом, так как имеют ограничения благодаря значительному размыванию фронта сорбции. При этом выпуклые изотермы способствуют уменьшению фронта динамики сорбции. Вогнутые изотермы обуславливаются фактором размытия фронта сорбции [68].

Типичные выпуклые изотермы описываются уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, в основу которого был положен закон Генри. Теория адсорбции Ленгмюра работает в допущении, что поверхность сорбента способна образовывать лишь мономолекулярный слой сорбата, время пребывания молекул сорбата на активных центрах сорбента зависит от степени заполненности соседних центров. С учетом выдвинутых предположений Ленгмюр вывел общее уравнение локализованной адсорбции [69]:

$$a = a_{\max} \cdot \frac{K_L \cdot [C]}{1 + K_L \cdot [C]}, \quad (1.1)$$

где a_{\max} — количество сорбируемого вещества, адсорбированное единицей массы адсорбента, ммоль/г; K_L — константа равновесия, $\text{дм}^3/\text{ммоль}$; $[C]$ — равновесная концентрация, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Модифицированная модель изотерм Ленгмюра, содержащая большое число параметров, используется в настоящее время для приблизительного анализа адсорбентов. Так в исследовании [71] для описания сорбции ионов кобальта, никеля и меди из многокомпонентных систем перлитом и кремнеземом были использованы данные модели.

Для описания выпуклых изотерм при адсорбции веществ из жидких сред применимо уравнение Фрейндлиха, которое было выведено для приближенного описания отдельных участков изотермы сорбции [72]:

$$a = \frac{x}{m} = K_F \cdot [C]^{\frac{1}{n}}, \quad (1.2)$$

где x — количество сорбированного вещества, моль; m — масса адсорбента, г; $[C]$ — равновесная концентрация, $\text{моль}/\text{дм}^3$; K_F — константа, отображающая величину адсорбции при равновесной концентрации вещества $1 \text{ моль}/\text{дм}^3$; $\frac{1}{n}$ — константа, отображающая степень приближения изотермы к прямой.

Уравнение (2.2) не соответствует закону Генри в области низких концентраций, а по тому критикуется за пренебрежение фундаментальными основами термодинамики [72].

Также еще одной известной математической моделью выпуклых изотерм является уравнение Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ). Уравнение БЭТ базируется на теории полимолекулярной адсорбции, действующей на основании возможности межмолекулярного взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, полислойности адсорбции и неравноценности активных центров адсорбции вследствие неоднородности поверхности [60]. Уравнение БЭТ имеет вид:

$$a = \frac{a_{\infty} \cdot C \cdot (P/P_0)}{(1 - P/P_0) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P/P_0]}, \quad (1.3)$$

где a , a_{∞} — величина адсорбции при равновесном давлении и максимальная, соответственно; P_0 , P — давление насыщенного пара и равновесное, соответственно, кПа; C — константа адсорбции.

Константа C определяет форму начального участка изотермы и рассчитывается термодинамически через уравнение (2.4), в котором теплота адсорбции $Q_{\text{адс}}$ и теплота конденсации $Q_{\text{конд}}$ характеризуют образование первого и всех последующих слоев, соответственно [69]:

$$C = e^{\frac{Q_{\text{адс}} - Q_{\text{конд}}}{RT}} \quad (1.4)$$

1.4. Практическое применение материалов на основе мезопористых силикагелей

Технологии, основанные на процессах адсорбции, находят широкое применение в удалении различных загрязняющих веществ из материалов, воздуха окружающей среды и организмов. Преимущественное расширение области применения адсорбционных технологий связано с высокой эффективностью, универсальностью и экологичностью методов. Помимо выше сказанного, адсорбционные методы выделяются простотой

использования и экономической выгодностью процесса, связанной с хорошей регенерацией адсорбентов.

Однако для обеспечения наиболее эффективного адсорбционного процесса следует учитывать ряд факторов, влияющих на протекание адсорбции как в отдельности, так и в сочетании. Среди общих факторов, наиболее изучаемых исследователями, можно отметить: pH раствора, температуру, количество адсорбента, концентрацию адсорбата в начале адсорбции и время контакта адсорбента с адсорбатом [10, 18-21, 22, 42].

Температурные параметры системы хроматографирования в ходе процесса адсорбции и десорбции обеспечивают получение информации о важнейших данных: подвижности, химическом потенциале молекул сорбата, кинетической энергии, термодинамических параметрах [43]. Термодинамические параметры, включая энергию Гиббса, энтропию и энтальпию позволяют говорить о механизме адсорбции в данном процессе.

Количество адсорбента, нанесенного на подложку или внесенного в колонку, напрямую влияет на то, насколько эффективно может протекать процесс адсорбции и последующей десорбции [64]. В статье [7] отмечается, что эффективность адсорбции увеличивается по мере увеличения доступности активных центров адсорбента, способные быть использованными для адсорбции молекул.

При начальной низкой концентрации адсорбата эффективность процесса адсорбции на активных центрах адсорбента резко повышается. При этом высокая начальная концентрация адсорбата приводит к адсорбции на более глубоких участках мезопор за счет миграции большого количества ионов сорбата. Данные исследования проводились группой ученых на примере удаления органических соединений с применением МСМ-41 [43, 74]. При использовании высоких концентраций адсорбата удается оценить максимальную адсорбционную эффективность материала и осуществить достоверное построение математических моделей изотерм сорбции [43, 71].

Немало важным является изменение времени контакта адсорбента с адсорбатом, так как, варьируя данный показатель, можно добиться получения информации о начальной скорости до установливания адсорбционного равновесия, а также углубленно изучить модели кинетики сорбции [42, 75-76].

Широкое распространение материалов семейства M41S позволило использовать их в процессах адсорбции [30, 24, 43, 15-16, 75, 79-81], катализа [18, 36, 42, 49], нанотехнологии [53] и практических целях в фармакологии [45, 50-51].

1.4.1. Применение мезопористых силикагелей в качестве эффективных и селективных адсорбентов

Адсорбенты тяжелых металлов и красителей из водных растворов

Важной областью применимости материалов типа MCM-41 стала адсорбция неорганических веществ из воздуха, почвы, водных сред окружающей среды. Повсеместная урбанизация, характеризующаяся повышением численности населения и высоким промышленным ростом, привела к увеличению загрязнения атмосферы, литосферы и гидросферы. Вещества, известные как супертоксиканты, включающие в себя тяжелые металлы, обладают высокими токсическими свойствами даже при малых концентрациях [76]. Наличие ионов мышьяка (III), свинца (II) и ртути (II) в любой из прилежащих сфер обитания живых организмов приводит к губительным последствиям. Тяжелые металлы способны аккумулироваться в почвах, характеризуются отсутствием биоразложения и повышенной канцерогенностью [77]. Попадая в окружающую среду из-за автотранспортных, топливных, гальванических, металлургических, лакокрасочных, сельскохозяйственных производств и отходов, токсичные элементы отравляют жизнь.

Так в ряде исследований материалы типа МСМ-41 использовались для удаления тяжелых металлов из окружающей среды. Например, в работе [24] подчеркивается, что мезопористый кремнезем обладает преимуществом по сравнению с другими сорбентами, включая глины, хитозан, природные цеолиты и летучие золы, так как МСМ-41 обладает равномерным узким распределением пор по размерам, высокой адсорбционной способностью и повышенной селективностью по металлам. Исследователи [41] отмечают, что структурные особенности МСМ-41 облегчают диффузию ионов металлов во внутреннюю часть пор и, соответственно, повышает кинетику сорбционного процесса. В исследовании [78] для адсорбции ионов ртути (II) ученые предлагают использовать наночастицы мезопористого кремнезема, модифицированного тиольными частицами. Было показано, что функциональные тиольные группы обладают повышенной селективностью по отношению к ионам ртути (II), обнаруженным в водной среде. Полученный адсорбент обладает легкой регенерацией, а эффективность составляет 94% на протяжении трех циклов работы.

В обзорной статье [30] также было показано, что функционализация тиольными группами приводит к высокой эффективности адсорбции ионов не только ртути (II), но и кадмия (II), меди (II), свинца (II).

Однако другая группа ученых [83] демонстрирует, что наличие привитых к МСМ-41 аминогрупп также обеспечивает высокие значения эффективности удаления ртути (II) из вод. Было доказано, что функционализация МСМ-41 этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) приводит к усиленной адсорбции ионов меди (II) [84]. Однако прививки могут привести к уменьшению объема пор наноматериала и площади его поверхности, что станет причиной ограничения диффузии к местам адсорбции. Это явление было отмечено в ряде работ [24, 85], исследующих влияние прививок на функционирование мезопористых наноматериалов типа кремнезема.

Авторами исследования [86] было открыто удаление ионов мышьяка (III, V) при модифицировании MCM-41 оксидом железа (III). При этом эффективность адсорбции $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ заметно уменьшалась при повышении температуры. Также было отмечено снижение эффективности адсорбции ионов мышьяка (V) при pH в сильноокислом диапазоне, в то время как нейтральное значение pH приводило к усилению захвата ионов мышьяка (III) мезопорами.

Одной из стадий применения адсорбционных систем является процесс регенерации, обеспечивающий стабильное коммерческое использование как можно большего числа циклов адсорбции-десорбции на адсорбенте. Ряд исследователей сообщают об удачной регенерации мезопористых силикагелей путем промывания их раствором соляной кислоты [87-89], азотной кислоты [90], ЭДТА [91].

Рассматривая удаление неорганических ионов, следует затронуть удаление йодид-иона из сточных и питьевых вод, так как в ходе взаимодействия йодида с органическими веществами могут образоваться побочные продукты, обладающие повышенной токсичностью, сравнимой с отравляющим действием хлорированных аналогов [90]. Также важно улавливание молекулярного йода, имеющего в составе изотоп ^{131}I , оказывающего влияние на метаболические процессы в организме человека [93]. Можно сделать предположение, что наиболее вероятным путем попадания изотопа ^{131}I в воды являются сбросы в период эксплуатации атомных электростанций частиц вида I^- , IO^- , IO_3^- и молекулярного йода I_2 [94].

Так в работе [79] проводилась адсорбция йодид-ионов из сточных и питьевых вод мезопористым кремнеземом, модифицированным серебром. Ученые объясняют выбор адсорбента преимуществами структурных свойств $\text{Ag}/\text{MCM-41}$, обладающего повышенным числом активным центрами и сродством к йодид-иону за счет наличия серебра и равномерным распределением пор внутри кремнезема. Концентрацию йодид-иона,

сорбированного Ag/MCM-41, проводили атомно-эмиссионной спектроскопией с предварительным удалением захваченных йодидов фильтрованием, установлено, что максимальное количество йодид-иона наблюдалась при pH = 2. Повышение pH вело к уменьшению эффективности, что авторы объясняют увеличением конкуренции гидроксид-ионов с йодид-ионами, а также уменьшением положительного поверхностного заряда на сорбенте по мере увеличения кислотности.

Также мезопористый силикагель может быть применен в области удаления синтетических красителей в текстильной промышленности и при очистке сточных вод [95]. Важность удаления органических веществ и их метаболитов заключается в токсичности и трудном биологическом разложении красителей. Адсорбция позволяет осуществить очистку вод дешево, просто и высокоэффективно. Коллективом авторов [82] была изучена возможность адсорбции родамина В наноматериалами на основе Tb-MCM-41 и Eu-MCM-41. При этом скорость удаления родамина В из данных материалов составила примерно 90% в течение первых 5 минут. Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха продемонстрировали, что адсорбция красителя на различных сорбентах была благоприятной, природа процесса адсорбции основана на взаимодействии сильных водородных связей между поверхностными гидроксильными группами кремнезема и молекулами родамина В.

Адсорбенты для удаления летучих органических веществ

Ароматические соединения смеси, например, бензол, толуол и ксилолы легко накапливаются в строительных материалах, одежде и предметах быта. Также арены способны загрязнять воздух помещений, что остается особо актуальным после годов пандемии COVID-19 и нарастающего числа эпидемий гриппа и ОРВИ [96]. Присутствие легких ароматических углеводородов в реакторах производств приводит к снижению службы катализаторов и загрязнению стенок сосудов [81]. В статье [97] было

выявлено влияние легких ароматических углеводородов на содержание фотосинтетических пигментов растений и выведена зависимость уменьшения содержания хлорофиллов и каротиноидов в растениях при повышении концентрации ароматических углеводородов в воздухе окружающей среды.

Перспективным направлением, изучающим извлечение ароматических углеводородов из воздуха окружающей среды, стали исследования о применимости МСМ-41 для данной цели. Однако данной области изучения посвящено крайне мало литературы. Группа ученых [98] при помощи золь-гель метода синтезировала наночастицы кремнезема семейства M41S, модифицированные прививочным путем п-октилтриэтоксисиланом, гексадецилтриметоксисиланом и триэтоксифенилсиланом, и применила их для улавливания опасных аренов в воздухе помещений. Было выявлено, что чистый МСМ-41 улавливает гораздо меньшее количество легких ароматических углеводородов, чем любой модифицированный мезопористый наноматериал. При этом следует отметить, что движущей силой процесса адсорбции в данном случае являются дисперсионные силы между молекулами адсорбата и адсорбента. По мнению авторов, в связи с этим на силу адсорбции влияет длина привитой алкильной цепи: чем длиннее цепь, тем выше оказываются дисперсионные взаимодействия.

В другой статье, изучающей адсорбцию бензола, толуола и ксилола на SBA-15 и KIT-6, также отмечается наличие слабых дисперсионных взаимодействий между чистым кремнеземным материалом и аренами за счет делокализованных π -электронов ароматических систем [81]. Авторы [81] исследовали влияние включения азотистых групп в поры мезопористого кремнезема с целью повышения полярности его поверхности и улучшения адсорбционных свойств по отношению к газообразным бензолу, м-ксилолу и толуолу. Было выявлено, что на модифицированном аминогруппами SBA-15 и KIT-6 происходит увеличение адсорбционных сил при повышении давления, что связано с соответствующим увеличением концентрации адсорбата. Выбранные мезопористые силикагели обладают высоким

сродством к бензолу за счет образования водородных связей между Si — OH и делокализованной системой π -электронов ароматического кольца, что значительно повышает адсорбцию [81]. Однако это способно затруднить десорбцию. Также авторами были дополнительно введены пропильные группы в структуру мезопористых материалов, в результате чего поверхность диоксида кремния приобрела гидрофобные свойства, незначительно снижающие адсорбцию бензола. Одновременно с этим повысилась адсорбция м-ксилола и толуола [81]. Можно предположить, что это произошло благодаря проявлению сильных гидрофобных взаимодействий между пропильными группами модифицированного кремнезема и алкильными группами соответствующих аренов.

Модифицирование MCM-41 переходными металлами, в частности, серебра позволит повысить число активных центров на поверхностях мезопористого кремнезема и обеспечит лучшую адсорбцию легких летучих органических соединений [99]. Однако данная область достаточно мало изучена.

В класс опасных органических веществ входят не только бензол, ксилолы и толуол, но также и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), относящиеся к супертоксикантам. ПАУ представляют собой патогенные, мутагенные, канцерогенные, токсичные и аллергенные вещества, способные угнетать работу центральной нервной системы и нарушать функционирование эндокринных систем [7, 14]. Из этого следует, что улавливание ПАУ является важнейшей задачей, направленной на предотвращение создания опасности для жизнедеятельности живых организмов и загрязняющейся экосистемы. Данные органические соединения поступают из различных источников, к примеру, разливов и сбросов нефти, сжигания ископаемого топлива и выхлопных газов автотранспорта, городских и промышленных стоков.

В статье [100] освещается адсорбция ПАУ при 50-190°C на мезопористых силикагелях типа MCM-41 и SBA-15, как решение проблемы

контроля выбросов полициклических аренов из горячих газов мусоросжигательных установок. По мнению авторов, мезопористые кремнеземы имеют преимущества по сравнению со стандартным адсорбентом ПАУ, пористом углероде, заключающиеся в снижении пожароопасности и увеличении кинетики процесса, обеспечении легкой десорбции. На основании экспериментальных данных, авторы [100] указывают, что адсорбционная способность адсорбентов по отношению к исследуемым ПАУ будет меняться в соответствии со следующим выражением: $CMK-3 > SBA-15 > MCM-41$. Можно предположить, что данная закономерность связана с проникновением молекул ПАУ в полости пористого углерода и SBA-15, обладающего системой связанных микро- и мезопор. В то время как у представленного образца MCM-41 наблюдается лишь единый канал без возможности попадания частиц ПАУ внутрь структуры кремнезема. Однако закономерно лучшая десорбция ароматических аренов и регенерация сорбента наблюдается на материале, основанном на MCM-41 [100].

Адсорбция ПАУ из органических растворов с применением мезопористого кремнезема MCM-41 во многом зависит от pH раствора. Так группа исследователей [101] синтезировала Al-MCM-41 золь гель-методом кислотным гидролизом алкоксидов металлов (при $pH = 2$) и щелочной конденсацией продуктов гидролиза (при $pH = 10$). На полученных материалах были измерены изотермы адсорбции нафталина, антрацена и пирена в изооктане при трех различных температурах: 25, 40 и 60°C. В каждом случае адсорбционная способность закономерно увеличивалась с увеличением числа ароматических колец за счет взаимодействий между кислотными центрами и π -электронов ароматических систем [101]. Было выявлено, что наличие кислотных центров (при $pH = 2$) оказывается решающим фактором в адсорбции представленных ПАУ [100].

Другой проблемой производств является образование оксидов серы, к примеру, в процессе утилизации жидкого топлива, что приводит к серьезному загрязнению окружающей среды. Содержание серы ограничивают в топливах по всему миру, поэтому в последние годы все большее внимание уделяется удалению органических соединений серы из жидкого топлива [102]. Было доказано, что сорбенты на основе серебра обладают хорошей эффективностью удаления тиофеновых соединений. В работе [102] в качестве сорбента для удаления серосодержащих остатков применялись Ag/MCM-41 и Ag/SBA-15. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что часть Ag в изготовленных сорбентах представляет собой металлическое серебро, а некоторые частицы Ag образовали связь Ag — O — Si и стали основным активным центром тиофеновых соединений, обеспечившим повышенную адсорбцию целевого вещества.

Применение в нанотехнологиях

Мезопористые силикагели типа MCM-41, допированные редкоземельными элементами, могут быть использованы как нанозонды для фиксации или поиска биологических частиц организмов. Это явление возможно благодаря способности элементов ряда лантаноидов к флуоресценции. Так данное явление было исследовано в работе [53], в которой введение ионов Tb (III) в структуру MCM-41 позволило создать оптически отслеживаемую наноплатформу для отслеживания белка TSPO, содержащегося во внешней мембране митохондрий. Аналогичные результаты были получены и для ионов Er (III), Yb (III), Tm (III) и Ho (III).

Применение в качестве подложки для лекарственных препаратов

Также высокие адсорбционные показатели представленного наноматериала помогли расширить область направленной доставки

лекарственных препаратов в зоны поражения живых организмов. Так активно применяется лечение туберкулеза, патогенные тела которого захватываются Ag/MCM и нейтрализуются за счет антибактериального действия высвобождающихся ионов серебра [51]. Результаты другого медицинского исследования [52] показали, что наночастицы серебра в составе MCM-41 являются потенциальными бактериальными наносредствами для лечения кожи от абсцессов тканей.

Таким образом, материалы на основе мезопористого кремнезема типа MCM-41 широко используются в качестве адсорбентов и катализаторов в различных областях промышленности и науки. Модифицирование этих материалов позволяет придать им новые текстурные и морфологические характеристики, что влияет на их адсорбционную активность. В последние годы множество исследований в области изучения мезопористых кремнеземов посвящено влиянию допирования и модифицирования этих материалов редкоземельными и переходными металлами на их адсорбционные характеристики.

1.4.2. Применение мезопористых силикагелей в качестве носителей для катализаторов

Изучение различных видов катализаторов играет ключевую роль в выявлении взаимосвязи между такими параметрами как состав, структура, активность, селективность материала с каталитическими свойствами. Катализаторы можно классифицировать по большому количеству свойств и признаков, и вот некоторые из них: системы по фазовому состоянию, гомолитический и гетеролитический катализ, биокатализаторы, общий и кислотнo-основной катализ, межфазный катализ, катализ комплексными соединениями, нанокатализ, микрогетерогенный катализ, катализ металлами и изоляторами, и многое другое [103].

Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять определенным требованиям, представленным ниже:

1. высокая каталитическая активность;
2. большая селективность в отношении целевой реакции;
3. высокая механическая прочность;
4. термостойкость;
5. стабильность и способность к регенерации;
6. простота получения;
7. оптимальные форма и геометрические размеры;
8. доступность и дешевизна;
9. экологически безопасный.

Носители – материалы, на поверхность которых могут быть нанесены различные химические соединения. В частности, это могут быть твердые фазы оксидов металлов, либо же частицы в виде дисперсной фазы. Носителями могут служить как инертные для катализа материалы, такие как стекло или пемза, так и вещества, в твердом агрегатном состоянии, способные проявлять каталитическую активность в конкретной реакции, например, цеолиты или металлосиликаты. Химическое соединение, при попадании его на поверхность носителя, может закрепиться на нем, образуя при этом прочные промежуточные соединения. Носителями могут быть представлены в виде аморфных или твердых кристаллических тел, на поверхность которых наносится второй слой. Этот второй слой, называемый фазой, выполняет разные функции: меняет активность, меняет селективность, стабилизирует структуру второй фазы. Эти функции придают всему катализатору сложные свойства активности и избирательности. Чтобы выбрать подходящие активные носители, нужно учесть их особенности [103]: химический состав; сложность химического состава; текстуру; активность; селективность; стабильность; прочность; способ нанесения на носитель второй фазы; аморфность или кристаллическость решетки и т.д.

В некоторых случаях в качестве носителей могут выступать оксиды магния (II), титана (IV), циркония (IV), цинка (II) и множество других веществ [104].

При модифицировании силикагелей их поверхность приобретает гидрофобные свойства. Это происходит по двум причинам: количество структурных OH^- групп по мере протекания реакции уменьшается и потенциал дисперсионных сил притяжения значительно ослабевает. Также, при модифицировании, способность к адсорбции у силикагеля уменьшается, т.к. в течение реакции расстояние между молекулами кремнекислородного остова и адсорбата растет, что приводит к росту самого радикала [105].

В промышленности в качестве носителей для катализаторов наиболее часто применяются оксиды кремния (IV), титана (IV), алюминия (III). Подобного рода оксидные подложки обладают рядом достоинств: большая площадь поверхности, стабильность, дешевизна. Однако у них есть и существенные недостатки – дорогостоящий промотор; возможность реагирования с металлами (в следствии чего возможно образование сложных оксидов); низкая теплопроводность. Последний параметр имеет большое значения для системы, т.к. реакция с образованием углеводородов является экзотермической, то есть протекает с выделением тепла. Выделяемое системой тепло требует отвода, для предотвращения перегревов. Если тепло не отвести и допустить перегрев, то произойдет спекание либо частиц металла, либо самого носителя [106].

Силикагель, как подложка для катализатора, обладает большим количеством преимуществ, таких как: большая поверхность (большое количество активных центров для иммобилизации катализатора); стабильность (устойчивость к различным химическим реакциям); удобство в обработке (легкость модифицирования); инертность (низкая реакционная активность, минимизация влияния подложки на реакционные условия); различные размеры пор (эффективная диффузия реагентов и продуктов реакции к активным центрам катализатора).

В целом, использование силикагеля в качестве подложки для катализатора предоставляет широкий диапазон преимуществ, которые способствуют улучшению эффективности и стабильности катализатора.

Катализаторы гидрирования

По мере развития технологий и промышленности, природных ресурсов становится все меньше и к началу двадцатого века почти весь их запас может оказаться исчерпан. Во избежание природных катастроф в недалеком будущем, ученые уже на данный момент занимаются поставленной перед ними задачей, а именно разработка углеродных соединений из возобновляемого сырья, в основном растительного происхождения. Одним из наиболее перспективных методов производства топлива и химических веществ является реакция гидропревращения. В данной реакции может участвовать угарный и углекислый газ, целлюлоза, а также продукты природного и животного происхождения. По результатам реакции гидропревращения с использованием разного рода катализаторов получают необходимые жидкие и газообразные соединения [107].

Высокая эффективность MCM-41, модифицированного серебром, позволяет применять данный материал не только в области адсорбции, но и в каталитических процессах, например, для селективного гидрирования смеси 1-гексен/1-гексин [18]. В другой статье [49] было выявлено повышение скорости озонирования п-хлорбензойной кислоты в водном растворе при наличии Ag/MCM в реакционном сосуде.

В исследовании [36] сообщается о синтезе высокоэффективных катализаторов из масел растительного происхождения на основе типа MCM-41 для создания топливных элементов. В работе [31] изучается повышенная эффективность MCM-41 в процессе катализа при алкилировании фенола посредством трет-бутилового спирта. Группой ученых [107] была проверена серия материалов типа MCM-41, модифицированных элементами переходных групп (включая V, Mn, Cr, Fe), в качестве катализатора для дегидрирования пропана при помощи CO₂. Наибольшая эффективность

отмечается у материала Cr-MCM-41 с селективностью около 90% и конверсией 30%.

В гидропереработке как газов, так и древесины необходимы катализаторы. Для каждой реакции они подбираются индивидуально, однако, наиболее часто используемые – оксидные и сульфидные катализаторы, сплавные металлы [107].

Развитие технологий гидрирования ароматических углеводородов, альдегидов и кетонов в нефтеперерабатывающей промышленности становится все более актуальным. Эти процессы направлены на получение высококачественных нефтяных фракций, что позволяет повысить эффективность нефтепереработки и нефтехимии, а также снизить вредное воздействие на окружающую среду [108]. Гетерогенные катализаторы, такие как палладиевые, платиновые и никелевые, нашли особенно широкое применение в реакциях гидрирования. Также стоит выделить нанесенные на пористые носители металлы и сплавы, т.к. они состоят в особой группе катализаторов – SiO_2 , Al_2O_3 , цеолиты и др.

В зависимости от целей исследования продукты нефтепереработки могут быть разными. В случае необходимости получения полностью гидрированных соединений, синтез нефти проводят до конца. В случае, когда нужно получить какой-то промежуточный продукт, синтез нефти прекращается по мере образования необходимого соединения. Например, в конечном продукте гидрирования СО образуются смеси предельных и непредельных УВ, однако, процесс можно остановить, когда начнут выделяться спирты, альдегиды или кетоны.

Авторы работы [109] используют скелетный никелевый катализатор, который был изобретен для восстановления основных классов промышленно важных органических соединений газообразным водородом. Исследования показывают, что использование скелетного никелевого катализатора приводит к увеличению активности и повышению устойчивости катализатора к процессам дезактивации и окисления активных центров

поверхности в процессе эксплуатации, уменьшение общего времени и отходов синтеза катализатора.

Реакция гидрирования бензола известна более 200 лет и самыми активными катализаторами были платиновые металлы и металлы d-группы. Однако ученым удалось создать катализатор селективного гидрирования для бензола, который не затрагивает другие ароматические соединения такие как толуол, ксилол и кумол (их стараются сохранить из-за их больших октановых чисел). Разрабатывалась данная техника удаления бензола из бензина для уменьшения количества бензопирена, который входит в состав выхлопных газов автомобилей. Данное удаление проводилось путем каталитического гидрирования, с превращением бензола в циклогексан.

Авторами статье [110] говорится о том, что наиболее активными катализаторами гидрирования бензола является родий. Авторы [111-113] исследовали родиевые катализаторы, нанесенные на различные носители для селективного гидрирования бензола в присутствии других ароматических соединений при широком варьировании температуры и давления водорода. Rh был выбран в качестве активного металла, а носителями в данном эксперименте служили сибунит, березовый или косточковый активированный уголь. Преимущество этих носителей в том, что они обладают большой механической прочностью и высокой удельной поверхностью. Известно, что твердость древесины передается на твердость угля, полученного из него. В работе [111] приводятся сведения о взаимодействии родия, нанесенного на сибунит. Методом EXAFS изучены образцы Rh/C, приготовленные при 120 °C и прокаленные при 350 °C. Показано, что прямого взаимодействия родия с угольной подложкой для обеих образцов не наблюдается. Восстановление прокаленного образца показывает, что образуются дисперсные частицы родия, которые даже при прокаливании при 500 °C не подвергаются агломерации. Активность гидрирования бензола на прокаленных образцах выше, поскольку там формируются мелкие частицы металлического родия.

Гидрирование оксидов углерода – метанирование, применяют для удаления их небольших количеств из газовой фазы [114]. Каталитическое метанирование оксидов углерода предлагает многочисленные преимущества для отчистки водорода и водородсодержащих газов. Оксиды углерода могут действовать как каталитические яды, подавляя эффективность многих процессов органического синтеза. Каталитическое метанирование способно преобразовать эти вредные соединения в безвредный метан, что обеспечивает бесперебойную работу процессов и защиту катализаторов от загрязнения. Еще одно преимущество метанирования – защита окружающей среды. Оксиды углерода являются не только каталитическими ядами, но и загрязнителями воздуха. Они могут наносить вред как природе, так и здоровью человека. Метанирование улавливает эти выбросы и, как и в первом случае, преобразует их в метан, уменьшая тем самым негативное воздействие на атмосферу [115]. Из-за этого к катализаторам метанирования предъявляются жесткие требования касательно прочности, термостабильных свойств и каталитической активности.

В процессе каталитического метанирования оксидов углерода используются различные катализаторы на основе металлов, наиболее распространенными из которых являются: никель, кобальт, родий, рутений и палладий. Никелевые катализаторы особенно популярны благодаря их высокой активности и селективности по метану [116]. При разработке катализаторов для метанирования оксидов углерода выбор носителя имеет решающее значение, поскольку он влияет на взаимодействие «металл-оксид» и, следовательно, на каталитическую активность системы. Были широко исследованы различные носители, включая: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 [117].

В нефтехимической промышленности на данном этапе активно развивается синтез непредельных соединений, так как одним из наиболее важных продуктов, который можно выделить при гидрировании, к примеру, диенов или алкинов, является промежуточный алкен. В процессе

каталитического гидрирования непредельных соединений молекулярным водородом в присутствии катализаторов важную роль играет выбор носителя, поскольку он влияет на активность и селективность катализатора. Широко используемыми при синтезе катализаторов в качестве модификаторов используются платина и никель [118-120]. В промышленности зачастую используются катализаторы Адамса и никель Ренея. Катализатор Адамса получают путем восстановления оксида платины водородом, в результате чего образуются высокодисперсные частицы платины. Никель Ренея получают путем взаимодействия никель-алюминиевого сплава с едким натром. В этом процессе алюминий реагирует с едким натром, выделяя водород и образуя скелетный катализатор, который насыщен водородом. Катализатор Ni-Ra отличается низкой стоимостью, что делает его хорошим вариантом для промышленного применения [121].

Авторы в своей работе [122] используют малопористый углерод-кремнеземный материал с 5%-ным содержанием металла, как эффективный катализатор гидрирования алкенов.

В статье [123] исследовали каталитическую активность нанопорошка металлического иридия в реакциях гидрирования алкенов и их производных. Для экспериментов они использовали металлический нанопорошок иридия с удельной поверхностью 6,4 см²/г (определённой методом низкотемпературной адсорбции азота) и средним размером частиц 25 нм (по данным электронной микроскопии). В эксперименте, который проводился в условиях комнатной температуры, 0,1 г алкена растворяли в 6,0 мл спирта, в последствии добавляя 0,05 г катализатора и пропуская водород со скоростью 50 мл/мин. Анализ смеси проводился методом газовой хроматографии с использованием газового хромато-масс-спектрометра с кварцевой капиллярной колонкой. Результаты исследований показали, что при гидрировании алкенов и их производных нанопорошок Ir обладает большой каталитической активностью.

Селективное каталитическое гидрирование алкинов — один из важнейших процессов в органической химии. Он позволяет превращать алкины в целевые продукты — алкены. Этот процесс имеет большое значение для различных отраслей промышленности, включая [124]:

1. Синтез новых химических веществ: из алкенов синтезируют полимеры, растворители и фармацевтические препараты.
2. Производство фармацевтической продукции: из алкенов синтезируют анальгетики, противовоспалительные средства и антибиотики.
3. Получение биологически активных соединений: алкены — структурные компоненты биологически активных соединений, таких как гормоны, витамины и ферменты.
4. Производство высокомолекулярных соединений: Алкены используются в производстве полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида.

В каталитическом гидрировании алкинов основными используемыми металлами являются металлы платиновой группы, такие как палладий, платина, родий, рутений и иридий, а также никель настоящее время поставлена задача о разработке систем, которые в своем составе содержат либо минимальное количество благородных металлов, либо не содержат их совсем. Особое внимание уделяется системам на основе наночастиц железа, меди и никеля. Эти альтернативные катализаторы обладают рядом преимуществ, включая низкую стоимость, высокую активность и селективность, а также экологичность [124].

Стабилизация наночастиц металлов платиновой группы органическими макромолекулами, такими как дендримеры, является перспективным подходом для контроля размера частиц, обеспечения их стабильности и создания субстратной селективности [125].

Так как процесс селективного гидрирования ацетилена является одним из важнейших, то современной нефтехимией он изучается более тщательно и

детально. Исследователи уделяют особое внимание разработке каталитических систем на основе палладия, модифицированных вторым металлом. В качестве второго металла берутся элементы, которые проявляют очень малую активность в реакции гидрирования. В своей статье [125] А.В. Рассолов исследовал Pd-содержащие катализаторы, модифицированные Ag, для селективного гидрирования ацетиленовых соединений. Модифицированный катализатор $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ был приготовлен путем пропитки носителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в смеси нитрата палладия и серебра. Установлено, что полученный катализатор $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладает более высокой селективностью в гидрировании алкинов по сравнению с исходным катализатором $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, что подтверждает предположение, что модификация серебром улучшает каталитические свойства Pd [125].

Для промышленности развитие селективного гидрирования диенов до моноенов имеет повышенное значение. Диены, присутствующие в легких углеводородных фракциях, представляют собой серьезную проблему, т.к. они способны: к самостоятельной полимеризации, к окислению на воздухе, к отравлению катализаторов [126]. Селективное гидрирование диенов позволяет превратить эти нежелательные соединения в моноолефины, которые являются ценными промежуточными продуктами в различных отраслях промышленности. Диены гидрируются легче, чем алкены по двум причинам: повышенная электронная плотность и увеличенная площадь адсорбции. Электронная плотность диенов распределена между двумя двойными связями, что делает их более реакционноспособными по отношению к электрофильным атакам, таким как присоединение водорода. Сопряжение также увеличивает площадь адсорбции диенов на поверхности катализатора, что приводит к более эффективному взаимодействию с активными центрами. Также адсорбция диенов на катализаторе может происходить двумя способами: моно- π -адсорбция и бис- π -адсорбция. При моно- π -адсорбции образуются продукты 1,2-присоединения, а при бис- π -

адсорбции могут получаться продукты как 1,2-, так и 1,4-присоединения [126].

Как и во многих других случаях, в гетерогенном гидрировании диенов в качестве катализаторов используются благородные металлы, кроме того, иногда в качестве модификаторов используют оксиды металлов II-IV групп, например, La_2O_3 [124].

При гидрировании на основных оксидах, например, CdO , MgO и ZnO , в качестве конечных материалов преимущественно образуются цис-продукты 1,4-присоединения. В случае с амфотерными оксидами, к примеру, Al_2O_3 , в продуктах реакции образуются транс-изомеры [126]. Это связано с тем, что амфотерные оксиды обладают как кислотными, так и основными свойствами, что позволяет им адсорбировать диены в как цис-, так и транс-конформации. Однако транс-конформация более стабильна, поэтому она преобладает в продуктах реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К 1 ГЛАВЕ

Из обзора литературы последних следует, что мезопористые силикагели широко используются в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов различных реакций. Темплатный синтез позволяет не только модифицировать поверхностную структуру мезопористых кремнеземов, но и вводить внутрь жесткой структуры неорганической матрицы переходные металлы, что способствует увеличению эффективности и селективности. Наличие редкоземельного металла приводит к увеличению диспергированности переходного металла-модификатора на поверхности материала, повышает его эффективность и селективность.

В качестве модификаторов для катализаторов, допированных РЗЭ используются такие металлы как, например, платина, медь, никель, серебро, палладий. Модифицированные мезопористые силикагели часто применяют как адсорбенты в различных областях. Помимо этого, модифицированные силикагели часто используют в качестве подложек для доставки лекарств.

Гидрирование диеновых и ацетиленовых углеводородов представляет собой одну из ключевых реакций в нефтехимической промышленности. Эти соединения являются каталитическими ядами, быстро окисляются и образуют смолы, что ухудшает качество исходного сырья, снижает активность катализаторов, уменьшает длительность рабочих циклов, закупоривает поры катализаторов и увеличивает образование углерода. Поэтому селективное гидрирование алкинов в алкены играет важную роль в процессах нефтепереработки и нефтехимии.

Из проведенного обзора литературы очевидна актуальность диссертационной работы – получение новых высокоэффективных адсорбентов и носителей для катализаторов на основе мезопористых силикагелей, допированных редкоземельными и модифицированных переходными металлами, что и явилось целью настоящего исследования.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез и физико-химические исследования поверхности мезопористых силикагелей, допированных тербием, цезием и модифицированных никелем, серебром

Методика синтеза и модифицирования мезопористого силикагеля

Для синтеза мезопористого силикагеля, допированного редкоземельными металлами (тербий, церий), модифицированного никелем, серебром, использовали следующие реагенты: тетраэтоксисилан (ТЭОС), аммония гидроксид, этанол, цетилтриметаммоний бромид (ЦТАБ), ацетилацетонат тербия, сульфат церия, хлорид никеля, нитрат серебра.

Методика синтеза мезопористых материалов, модифицированных редкоземельными и переходными металлами, представленная в диссертации, разработана научной группой профессора Булановой А.В. в лаборатории фундаментальных и прикладных проблем нанотехнологии Самарского университета совместно с соискателем Токрановым А.А. и опубликована в ряде статей [127].

Разработанная ранее методика была оптимизирована в ходе диссертационного исследования: вместо выдерживания образца мезопористого силикагеля в автоклаве при 5 атм в течение 5 часов и 115 °С, полученные образцы мезопористого силикагеля гелировались на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение 48 часов. Текстурные характеристики образцов, полученные методом адсорбции-десорбции азота (табл.2.1) показывают, что полученный таким образом силикагель обладает большими значениями удельной площади поверхности (около 1000 г/м²), в то время как образцы МС, полученные с использованием автоклава обладали удельными площадями поверхности не более 700 г/м²).

Для получения образцов мезопористого кремнезема был использован метод золь-гель синтеза с применением темплата. В качестве темплата применялся цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), который смешивался со

спиртовым раствором воды при активном перемешивании в течение получаса. Затем к смеси медленно добавляли тетраэтоксисилан (ТЭОС), поддерживая щелочную среду (рН 10–11) и постоянное перемешивание на протяжении пяти часов. Полученный раствор оставили для высыхания при комнатной температуре на двое суток, а затем провели сушку в печи при 110 °С в течение двух часов. Далее образцы промыли деионизированной водой до достижения нейтральной среды (рН 7–7,5). Для окончательного удаления темплата образцы подвергли термической обработке в муфельной печи при 650 °С на протяжении пяти часов. Эффективность удаления ЦТАБ проверили методом инфракрасной спектроскопии.

В процессе синтеза мезопористых материалов для допирования их тербием и церием после смешивания цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) добавлялись соответствующие соли этих редкоземельных элементов (ацетилацетонат тербия и сульфат церия). Присутствие редкоземельных элементов в материале подтверждалось методом рентгеновской дифракции (XRD).

Для модификации мезопористого кремнезёма никелем образец помещали в спиртовой раствор хлорида никеля (NiCl_2) и перемешивали в течение двух часов. Затем этиловый спирт выпаривали, а полученные образцы обрабатывали при 450 °С в атмосфере водорода в течение пяти часов для восстановления никеля.

Модификация мезопористого кремнезёма серебром осуществлялась путём погружения образца в водный раствор нитрата серебра с последующим перемешиванием в течение двух часов. После этого воду испаряли, а образцы (Тб-Ag/МС, Се-Ag/МС) подвергали термической обработке при 550 °С в течение трёх часов для восстановления серебра.

Для получения мезопористого силикагеля, допированного тербием, модифицированного никелем и серебром (содержание Ni — 1% масс., Ag — 6% масс.), образец Тб/МС помещали в водно-спиртовой раствор солей никеля и серебра, перемешивали в течение часа, а затем нагревали при 550 °С

в токе водорода для восстановления наночастиц никеля и серебра. Их наличие также было подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Физико-химические исследования поверхности

Текстурные характеристики синтезированных образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Для определения удельной площади поверхности использовали модель Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ). Общий объем пор и распределение мезо- и макропор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН). Для анализа микропор использовали метод функционала плотности DFT.

Размеры и форму частиц мезопористых материалов исследовали с помощью метода электронной микроскопии с применением сканирующего электронного микроскопа CarlZeiss Supra 25 с энергодисперсионной приставкой X-Max 80.

Для подтверждения структур образцов мезопористых силикагелей использовали рентгенофазовый анализ (XRD). Использовали дифрактометр Rigaku Miniflex 600 (Япония) с графитовым монохроматором и медным антикатодом (Cu – K α излучение, $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$).

Методом индуктивно-связанной плазмы (ICP) (абсолютная градуировка) определяли концентрацию металлов модификаторов и допантов.

Структуру и гидратацию образцов изучали на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием ФТ-801.

2.2. Изучение адсорбционных свойств методом обращенной газовой хроматографии

Адсорбционные свойства мезопористых кремнеземов изучали методом обращенной газовой хроматографии на хроматографе TraceGC с пламенно-ионизационным детектором в интервале температур 453–493 К, в качестве газа-носителя использовали гелий особой чистоты. Использовали металлическую насадочную колонку длиной 52,4 см и внутренним диаметром 1,8 мм. Исследуемые адсорбаты: алканы (гексан, гептан, октан), алкены и циклоалкены (циклогексен, гексен-1, гептен-1), спирты (метанол, этанол, пропанол, изопропанол), ароматические углеводороды (бензол, оксиллол, м-ксилол, п-ксилол, толуол, этилбензол), различные кислород и азот содержащие углеводороды (нитрометан, ацетон, этилацетат, ацетонитрил). Адсорбаты вводили в хроматографическую колонку микрошприцем объемом 1 мкл после разбавления пробы воздухом до достижения предела чувствительности прибора, что позволило работать в линейной области изотермы сорбции (области Генри).

При расчете термодинамических характеристик адсорбции модельных адсорбатов использовали следующие формулы:

- чистый (эффективный) объем удерживания адсорбата рассчитывали по уравнению [128]:

$$V_N = (t_R - t_M) \cdot F_C \cdot j_3^2 \quad (2.1)$$

где t_R – время удерживания адсорбата; t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (в качестве такого вещества использовали пропан); F_C – объемная скорость газа-носителя; j_3^2 – коэффициент Джеймса и Мартина.

- объемную скорость газа-носителя рассчитывали по уравнению [128]:

$$F_c = F_a \cdot \frac{T_c}{T_a} \cdot \frac{(P_a - P_w)}{P_a} \quad (2.2)$$

где F_a – скорость газа-носителя при температуре окружающей среды, T_c – рабочая температура колонки, T_a – температура окружающей среды, P_a – атмосферное давление, P_w – давление паров воды.

Константу адсорбционного равновесия рассчитывали по уравнению [128]:

$$K_{1,c} = \frac{V_N}{W_a \cdot S_{y\partial}} \quad (2.3)$$

где W_a – масса адсорбента; $S_{y\partial}$ – удельная поверхность адсорбента.

В работе определяли константы Генри адсорбции $K_{1,c}$ (см³/м²) при различных температурах, на основании которых по уравнению [128]

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = \frac{\overline{Q_1}}{RT} + \frac{\overline{\Delta S_{1,c}^0}}{R} + 1. \quad (2.4)$$

Рассчитывали дифференциальную молярную теплоту адсорбции $\overline{Q_1}$ и разность стандартной дифференциальной молярной энтропии адсорбированного вещества и стандартной молярной энтропии идеального газа (изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии при адсорбции) $\overline{\Delta S_{1,c}^0}$. Для расчета энтропии при адсорбции применяли следующие стандартные состояния – концентрация в газовой фазе $C_G = 1$ мкмоль/см³ и концентрация на поверхности адсорбента $\Gamma = 1$ мкмоль/см².

2.3. Изучение каталитических свойств полученных материалов на основе мезопористого силикагеля

Кинетика гидрирования ароматических и непредельных углеводородов изучалась на специальной установке, которая позволяла проводить процесс гидрирования и одновременно анализировать реакционную смесь в режиме реального времени.

Для анализа состава реакционной смеси использовали газовый хроматограф ЛХМ-80М с детектором по теплопроводности. Анализ проводили с двумя последовательно соединенными стальными колонками, заполненными Carbowax-20М (10%) и Carbowax-1,5М (10%). В качестве газа-носителя применяли гелий. Масса катализатора составляла 0,3 грамма, а объем введенной пробы в реактор — 1 мкл, а общий объем реактора составлял 1 миллилитр. Исследования проводились в диапазоне температур от 100 до 160 градусов Цельсия под давлением водорода 3 кгс/см².

Анализ продуктов реакции гидрирования смесей алкина и алкена (30%) осуществлялся на газовом хроматографе Agilent 7890 GC с масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом 5975С; энергия ионизации - 70 эВ. Использовалась кварцевая капиллярная колонка длиной 30 метров и диаметром 0,25 мм с малополярной неподвижной фазой HP-5ms и толщиной плёнки 0,25 мкм. Разделение компонентов происходило при программировании температуры: начальная изотерма 40°C (в течение 5 минут), затем нагревание до 300°C со скоростью 5°C/мин. Температура испарителя составляла 270°C, деление потока — 1:20, скорость газа-носителя (гелий) — 1 мл/мин, температура переходной линии — 280°C.

Выражение для константы скорости реакции первого порядка k имеет вид [128]:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{S_0}{S} \right) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \quad (2.5)$$

где S_0 – площадь пика исходного вещества в начальный момент времени, при $t = 0$; S – площадь пика исходного вещества в момент времени t ; C_0 – концентрация исходного вещества в начальный момент времени, при $t = 0$; C – концентрация исходного вещества в момент времени t .

Расчет констант скоростей реакций гидрирования проводили графическим методом используя кинетическое уравнение реакции первого порядка (т.к. водород брали в большом избытке). Правильность выбора уравнения подтвердилась значениями констант скоростей, рассчитанных в

различные моменты времени протекания реакции и колеблющихся вокруг средней величины.

Энергию активации реакции гидрирования E^\ddagger рассчитывали по уравнению [128]:

$$E^\ddagger = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right) \quad (2.6)$$

где k_{T_2} и k_{T_1} – константы скорости реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.

Для нахождения энергии активации графическим способом использовали уравнение Аррениуса, в экспоненциальной форме

$$k = A \exp \left(-\frac{E^\ddagger}{RT} \right) \quad (2.7)$$

где k – константа скорости, мин⁻¹; A – предэкспоненциальный множитель; E^\ddagger – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К

Энтропию активации рассчитывали по следующему уравнению [128]:

$$\Delta S_p^\ddagger = R \ln \left(\frac{Ah}{\chi k T e^x} \right) + (1 - x) R \ln(RT) \quad (2.8)$$

где A — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, R — газовая постоянная, k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, T — температура, x — молекулярность реакции, χ — трансмиссионный коэффициент, принимаемый за единицу.

Конверсию реакции гидрирования рассчитывали по уравнению:

$$K = \left(1 - \frac{S}{S_0} \right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (2.9)$$

где S – среднее значение площадей пиков бензола в различные промежутки времени, S_0 – значение площади пиков бензола в начальный момент времени, C – концентрация бензола в различные промежутки времени, C_0 – концентрация бензола в начальный момент времени.

Для расчета селективности (S) гидрирования *n*-, *o*- и *m*- ксилолов использовали значения констант скорости компонентов смеси [128]:

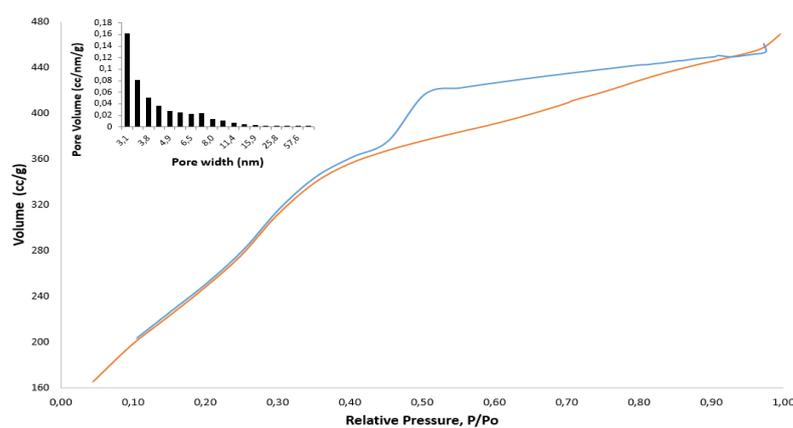
$$S = \frac{k_{\text{цел.р}}}{\sum k_i} \cdot 100\% \quad (2.10)$$

где $k_{\text{цел.р}}$ -константа скорости целевой реакции, $\sum k_i$ - сумма скоростей всех реакций.

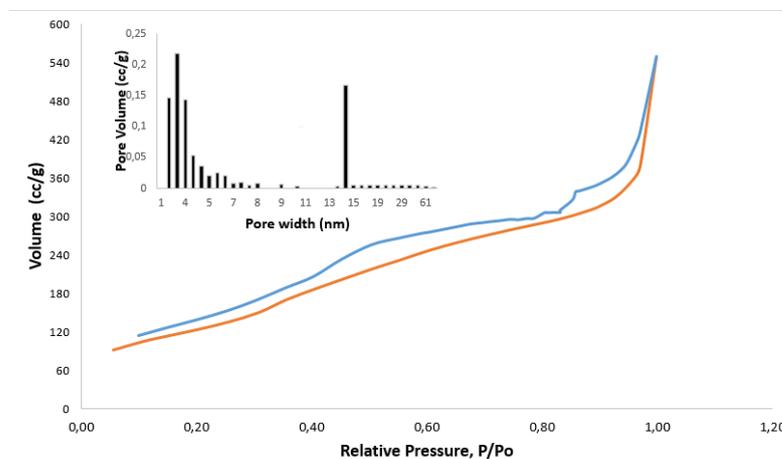
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Поверхностные и объемные характеристики по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

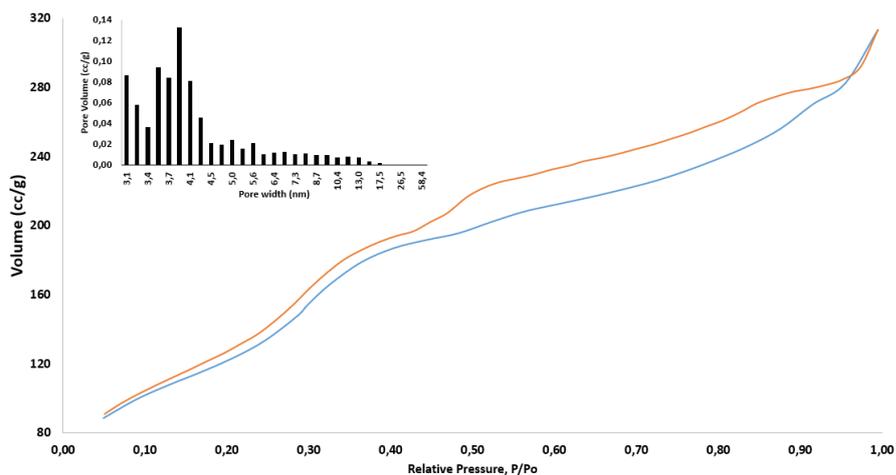
Текстурные параметры образцов были определены на основе изотерм адсорбции-десорбции азота (рис.3.1). Полученные изотермы по классификации по Брунауэру (или классификация по Брунауэру – Демингу–Демингу–Теллеру) относятся к IV и V типам[120], имеющим участок, характерный для протекания капиллярной конденсации на мезопористых материалах. По классификации характерных типов формы петель гистерезиса, предложенной комиссией ИЮПАК полученные изотермы относятся к типу НЗ, встречающемуся у материалов с щелевидной формой пор [131].



а



б



е

Рис.3.1. Изотермы адсорбции – десорбции азота и распределение пор по размеру: а) МС; б) Tb-Ag/МС; в) Ce-Ag/МС, г) Tb-Ni/МС, д) Ce-Ni/МС, е) Ni-Ag/Tb-МС.

Все синтезированные образцы характеризуются узким распределением пор по размерам. Для образцов МС, Ce-Ag/МС, Tb-Ni/МС, Ni-Ag/Tb-МС наблюдается узкое распределение пор с максимумами при 3.5, 2, 3 и 3.9 нм соответственно, что свидетельствует об образовании упорядоченной структуры мезопор. Для образца Tb-Ag/МС характерно наличие широкого максимума на кривых распределения в диапазоне 2-10 нм. Наличие петель гистерезиса в области высоких давлений для образцов МС и Ce-Ag/МС указывает на присутствие крупных пор, а резкий подъем кривых в области относительных давлений в диапазоне от 0.2 до 0.4 свидетельствует о начале капиллярной конденсации внутри мезопор [132].

Из полученных изотерм были рассчитаны значения удельной площади поверхности и текстурных характеристик пор синтезированных образцов, данные приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Значения удельной площади поверхности и текстурных характеристик пор для МС, Се/МС, Тб/МС, Тб-Аг/МС, Се-Аг/МС, Се-Ni/МС, Тб-Ni/МС, Ni-Аг/Тб-МС

Образец	S (БЭТ) (м ² /г)	V _{пор} (ВН дес) (см ³ /г)	D _{эф} (ВН 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
Тб/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
Тб-Ni/МС	281±5	0.70	3.43	3.43	0.70	-	-
Се-Аг/МС	765±20	0.20	3.85	2.53	0.43	617	0.29
Тб-Аг/МС	461±15	0.72	3.43	3.47	0.60	-	-
Ni-Аг/Тб-МС	481±15	0.28	3.87	2.77	0.42	208	0.13

При допировании мезопористого силикагеля тербием удельная площадь поверхности МС снижается, при допировании церием - повышается. Установлено, что образцах допированных церием поверхность катализатора образована системой микропор, допированных тербием – мезо- и микропор. При модифицировании никелем удельная площадь поверхности уменьшается в большей степени, чем при модифицировании серебром, что может быть связано с большим объемом микропор.

3.2. Рентгеноструктурный анализ (XRD)

Для подтверждения структуры некоторых образцов мезопористых силикагелей проводили рентгеноструктурный анализ (XRD) с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Япония) с графитовым монохроматором и медным антикатодом (Cu – К α излучение, $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$).

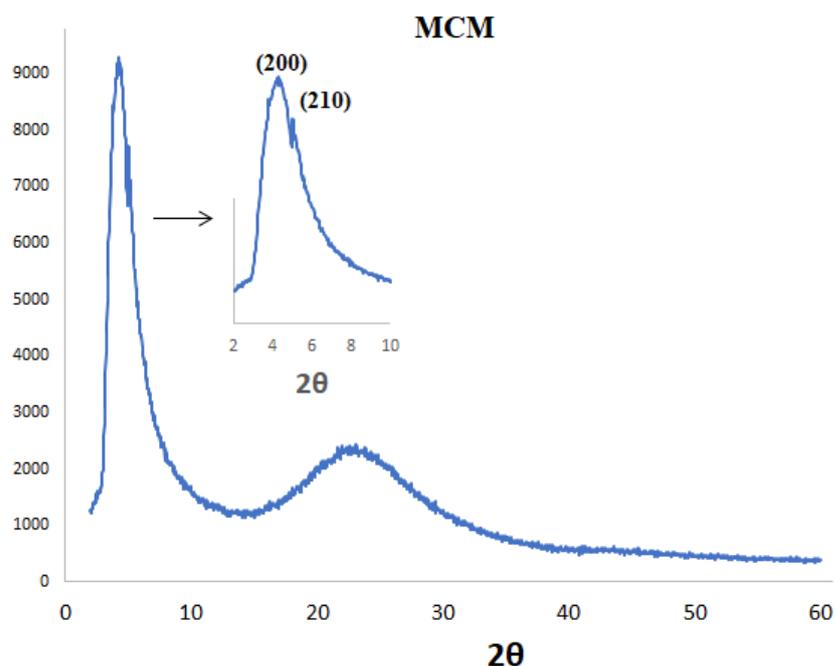


Рис.3.2 . Дифрактограмма МС.

Дифрактограмма синтезированного силикагеля на рисунке 3.2. содержит пики рентгеновской дифракции в малоугловой области, которые используются для проверки дальнего упорядочения мезопор в мезопористых материалах со структурой типа МСМ-41 [133]. Видны два брэгговских пика материала МСМ-41, нагруженного водой (200) и (210) при $2\theta = 1^\circ\text{--}6^\circ$ [134]. Наличие пиков в области 3.8° (110), 4.4° (200) и 4.8° (210) в образце МСМ-41 свидетельствует о гексагональной структуре мезопор. 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 2θ можно наблюдать одну широкую полосу (без пика) с максимумом для $2\theta \sim 25^\circ$, что доказывает присутствие аморфной фазы, типичной для мезопористых кремнеземов [135]. В материалах типа МСМ-41 мезопоры упорядочены, а стенки пор аморфны на атомном уровне [136]. В работе Патель и др. сообщается, что температуру карбонизации при синтезе силикагелей предпочтительно поддерживать ниже 700°C , чтобы избежать трансформации аморфной фазы в кристаллическую форму [137].

В широкоугольной области диаграммы Ce/МС (рис. 3.3) рефлексы $2\theta = 28,5^\circ, 32,9^\circ, 47,3^\circ, 56,2^\circ$ демонстрируют наличие мелких кристаллитов церия (JCPDS 81-0792), которые в соответствии с данными по физикосорбции азота (табл. 3.1) преимущественно расположены внутри мезопор носителя. [138].

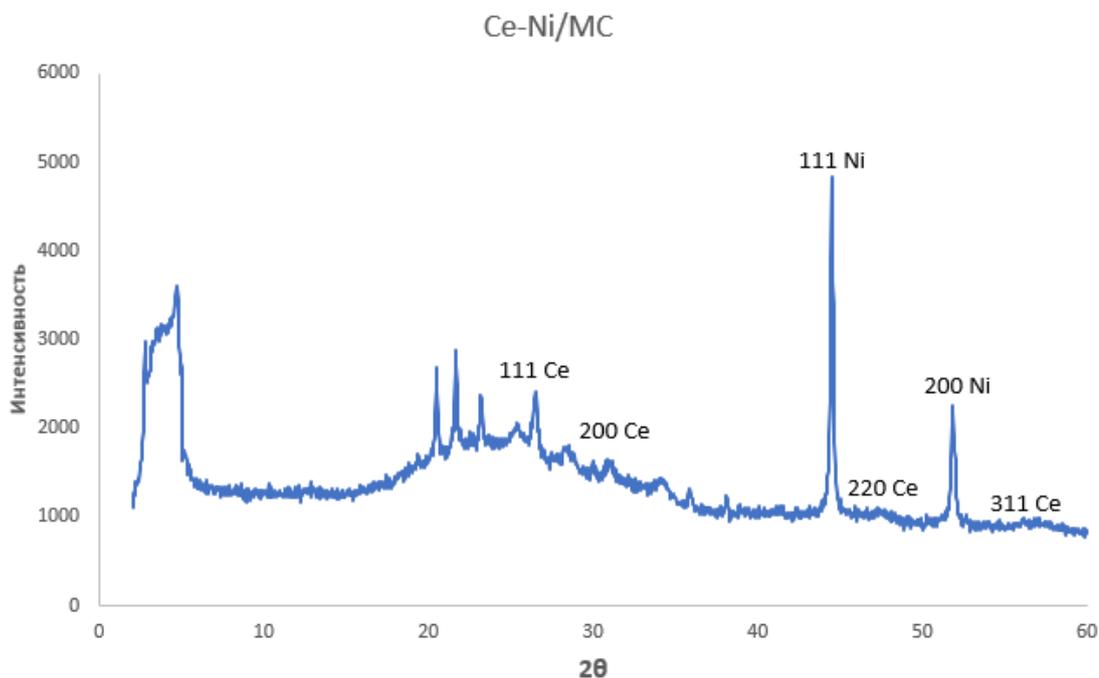


Рис.3.3. Дифрактограмма образца Ce-Ni/МС.

На дифрактограмме Tb-Ni/МС обнаружен пик тербия при $2\theta = 26,4$, соответствующий индексу Бравэ (110) [139] (рис. 3.4).

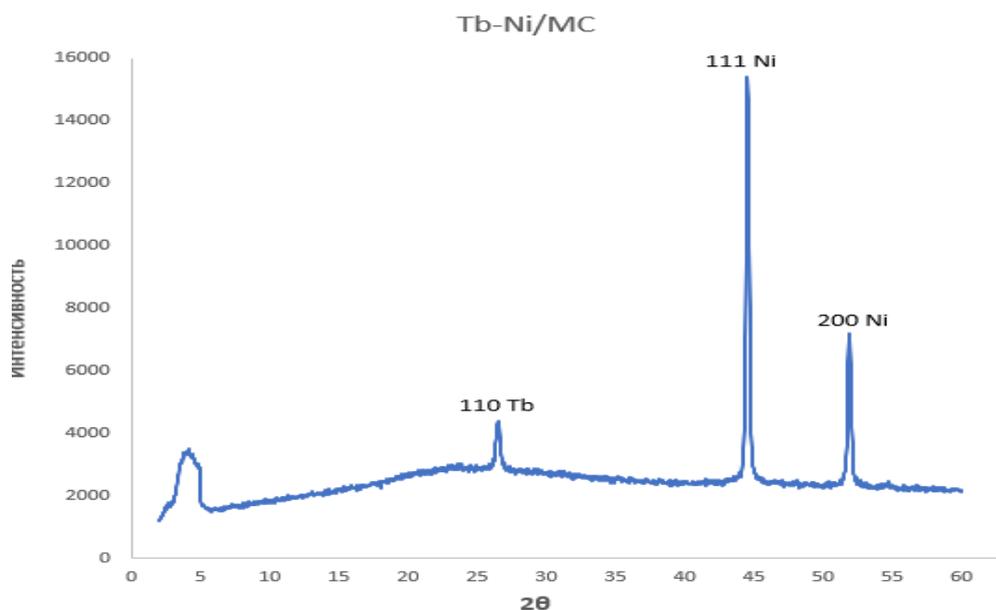


Рис.3.4 . Дифрактограмма образца Tb-Ni/МС.

Наличие никеля в виде металлической фазы подтверждается соответствующими рефлексами ($2\Theta = 44,5, 51,9$) на дифрактограммах. Наличие этих рефлексов соответствует кубической гранцентрированной ячейке металлического никеля с индексами Бравэ (111) и (200) соответственно

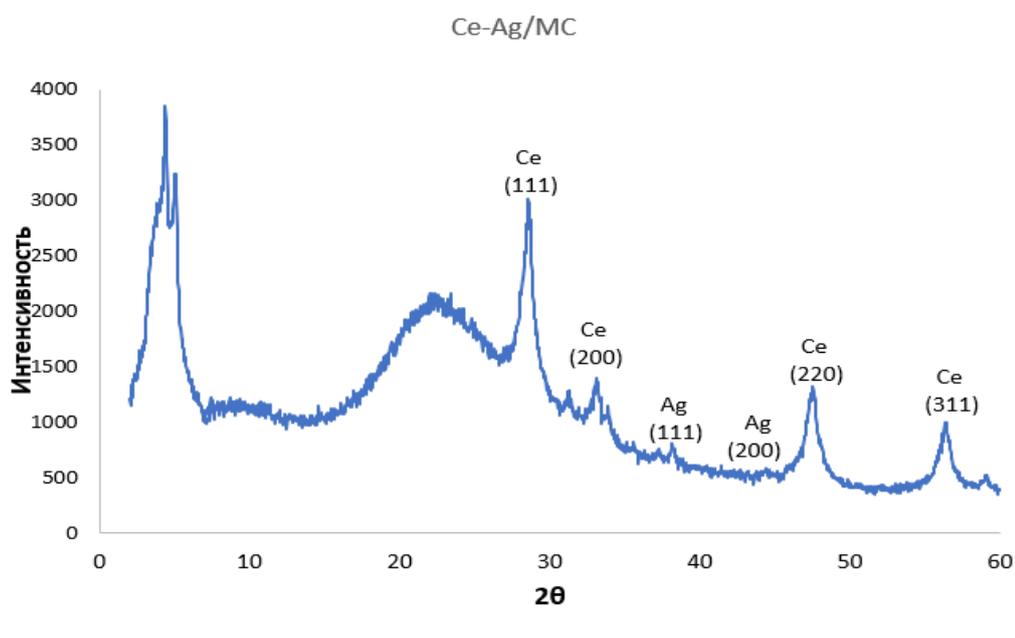


Рис 3.5 . Дифрактограмма образца Ce-Ag/MC.

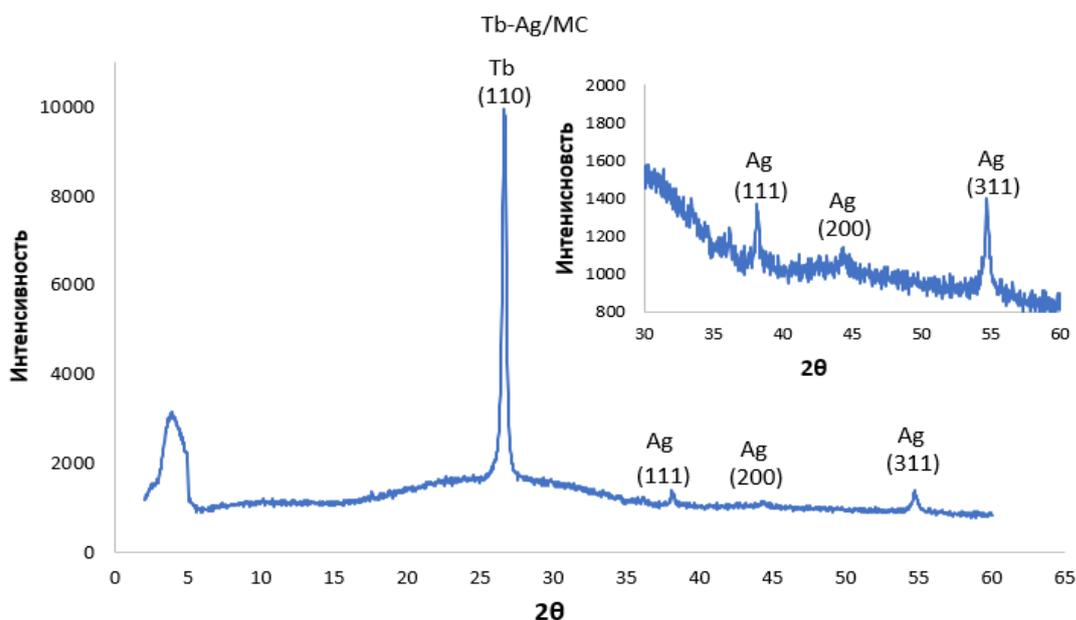


Рис. 3.6 . Дифрактограмма образца Tb-Ag/MC.

Наличие металлического серебра в образцах Ce-Ag/MC и Tb-Ag/MC подтверждается рефлексами ($2\Theta = 38,12, 44,75, 54,4$) на дифрактограммах,

соответствующих кубической гранцентрированной ячейке металлического серебра с индексами Бравэ (111), (200), (220) соответственно [140]. (рис. 3.5-3.6)

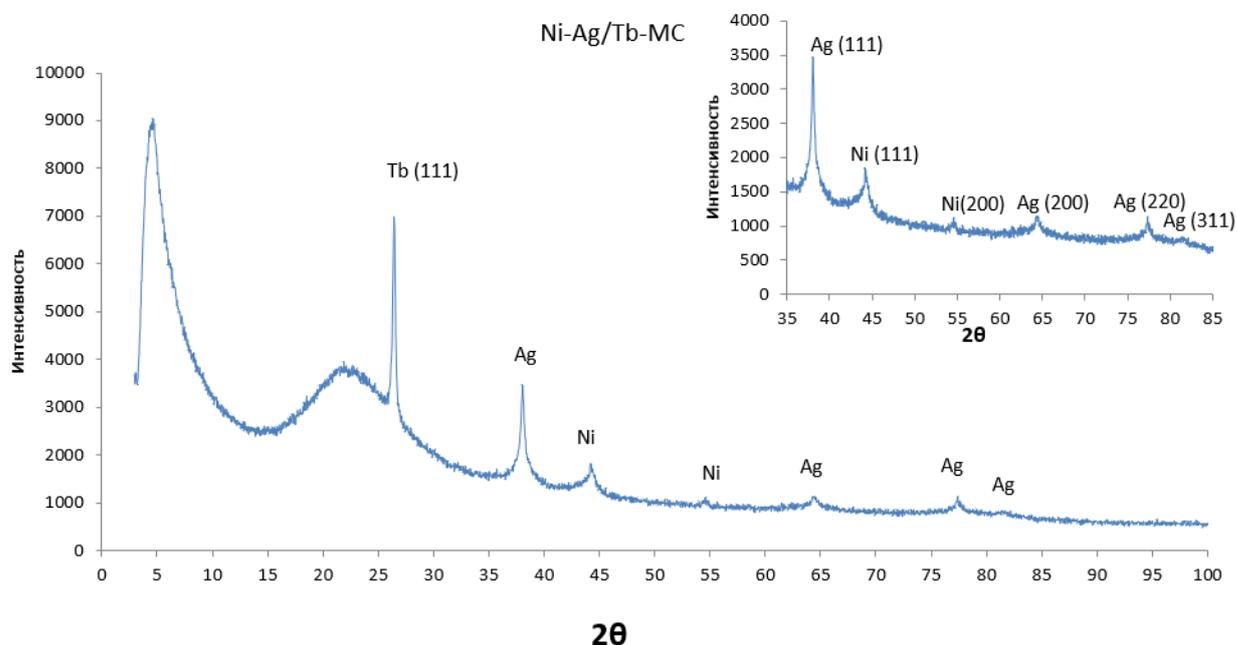


Рис. 3.7. Дифрактограмма Ni-Ag/Tb-МС.

На дифрактограмме Ni-Ag/Tb-МС обнаружен пик тербия ($2\Theta = 26,4$). Наличие серебра в виде металлической фазы подтверждается рефлексами ($2\Theta = 38,12, 64,4, 77,6$ и $81,6$) на дифрактограммах, соответствующих кубической гранцентрированной ячейке металлического серебра с индексами Бравэ (111), (200), (220), (311) соответственно [141].

Используя соответствующие данные и уравнение Шерера (3.1), можно определить средний размер частиц кремнезема [142]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (3.1),$$

где d – средний размер кристаллитов (нм), K – коэффициент формы частиц, λ – длина волны (°А), β – ширина рефлекса на полувысоте (радиан), θ – угол Брэгга (радиан).

Установлено, что размер частиц находится в интервале 3-33 нм. При допировании МС средний размер частиц уменьшается для Се/МС, Tb/МС 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/МС составляют 32,5 нм, Tb-Ni/МС – 30,7 нм. Наночастицы серебра на Ce-Ag/МС достигают 24,8 нм, Tb-Ag/МС – 23,1 нм. Наночастицы серебра и никеля на поверхности Ni-Ag/Tb-МС меньше (Ag-11,9 нм, Ni-13,8 нм), вероятно совместное присутствие металлов на поверхности силикагеля ведет к перекрытию наночастиц, что препятствует росту кристаллитов.

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что предложенный метод синтеза позволяет получить мезопористый материал со структурой типа MCM-41, который соответствует гексагональной симметрии.

При модифицировании на поверхности образцов образуются металлические никель и серебро, что согласуется с литературными данными, показывающими, что трудно сформировать сплав Ag-Ni [143]. Также установлено, что модифицирование способствует увеличению кристаллитов редкоземельных металлов, и приводит к снижению интенсивности пика, указывающего на характерную для такого типа материалов аморфность структуры.

3.3. Спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP).

Количественное определение концентрации металлов осуществляли методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) на спектрометре PlasmaQuant PQ9000 (рис.3.8). Сводные данные по концентрациям металлов представлены в таблице 3.2.

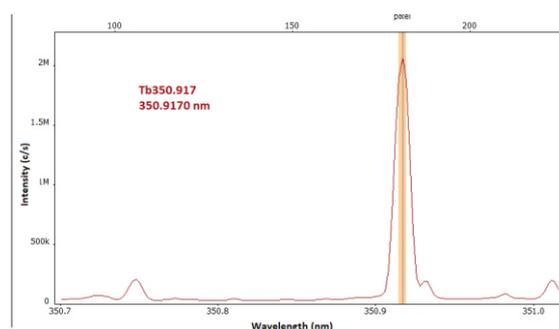
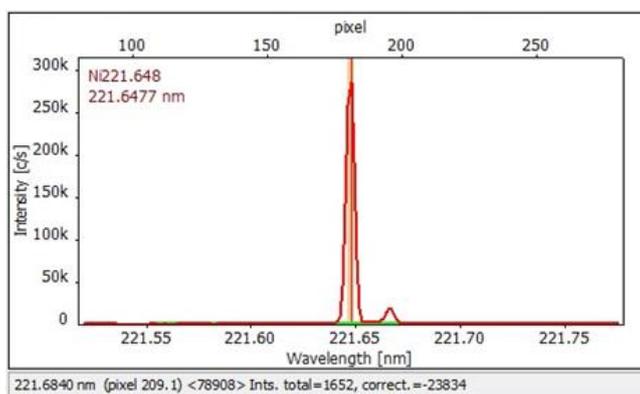


Рис. 3.8. ICP – спектры для образца Tb-Ni/МС.

Таблица 3.2

Концентрации металлов в синтезированных образцах

Образец	Концентрация d-металла	Концентрация редкоземельного элемента
Tb-Ni/МС	Ni – 7% масс.	Tb – 1,4 % масс.
Tb-Ag/МС	Ag – 6.4% масс.	Tb – 1.8 % масс.
Ce-Ni/МС	Ni – 6.8% масс	Ce – 2.3% масс.
Ce-Ag/МС	Ag – 6.4% масс.	Ce – 2.2 % масс.

Из таблицы 3.2 видно, что концентрации редкоземельных металлов не превышают 3 %, концентрации d-металлов ~ 7%. Концентрации металлов (масс.) в образце Ni-Ag/Tb-МС, определённые при помощи энергодисперсионной приставки сканирующего электронного микроскопа составили: Ni – 0,9%, Ag – 6.2%, Tb – 2.1 % масс (рис.3.12).

3.4. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Установлено, что частицы чистого мезопористого силикагеля имеют форму близкую к сферической, средний размер частиц которых, составляет 480 нм (рис. 3.9).

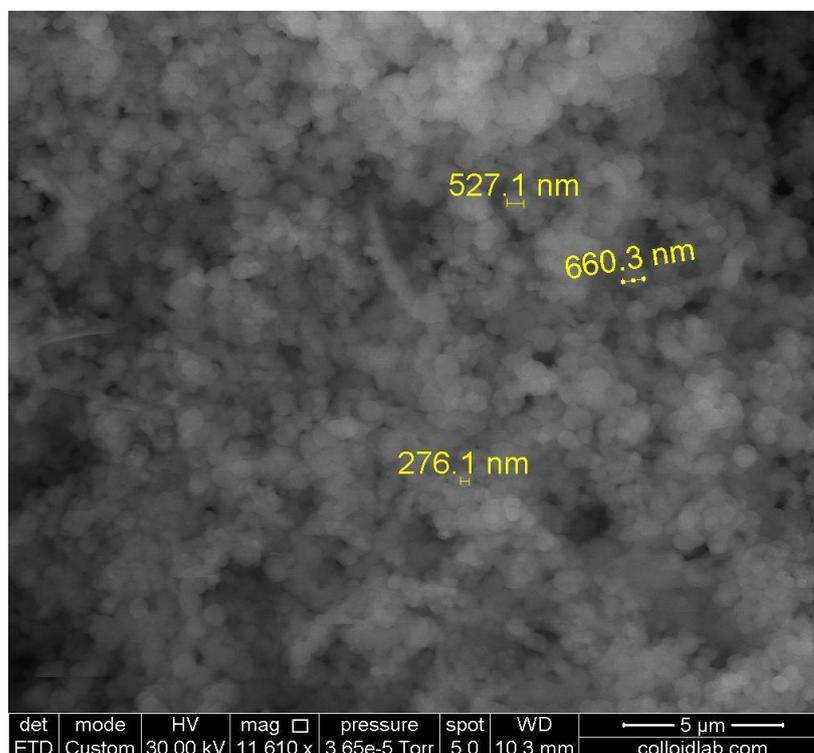


Рис.3.9. СЭМ – фотографии чистого мезопористого силикагеля.

Встраивание редкоземельного металла в сетку силикагеля приводит к изменениям с морфологии частиц (рис. 3.9): средний размер частиц мезопористого силикагеля, допированного церием в несколько раз больше, чем у допированного тербием: для Ce/МС – 250 нм, для Tb/МС -100 нм.

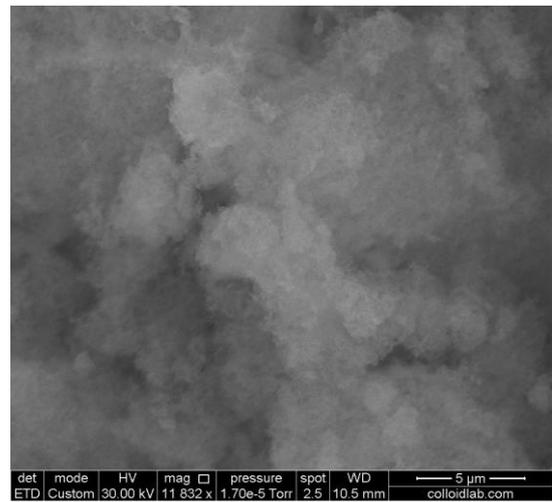
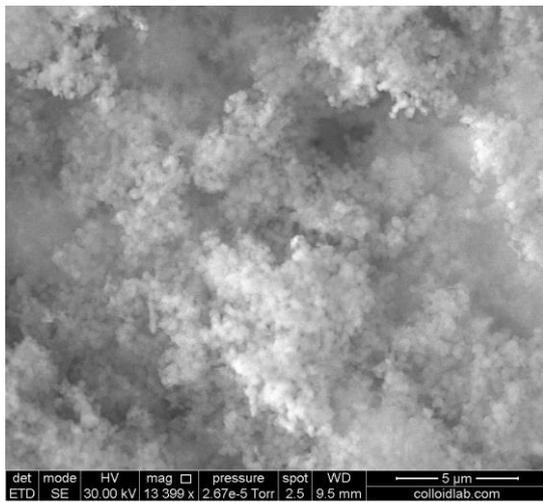
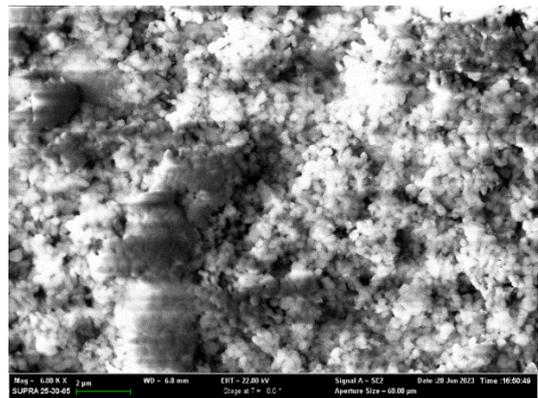


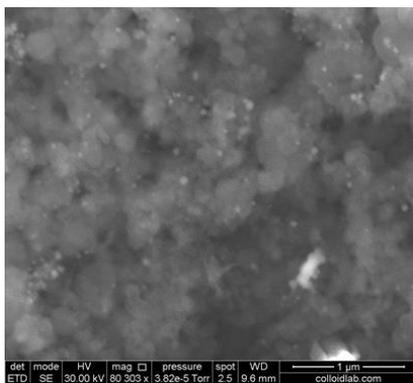
Рис. 3.10. Фотографии образцов, полученные методом СЭМ: а) Ce/МС, б) Tb/МС.



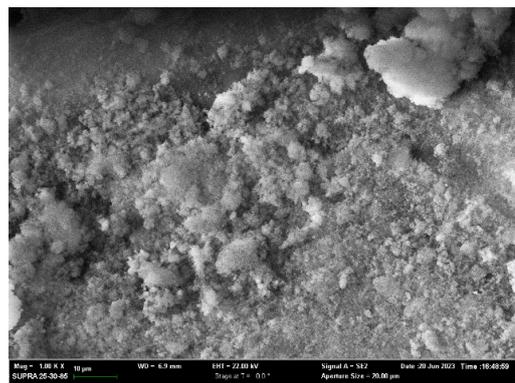
а



б



в



г

Рис.3.11. Фотографии образцов, полученные методом СЭМ: а) Tb-Ni/МС, б) Ce-Ag/МС, в) Ce-Ni/МС, г) Tb-Ag/МС.

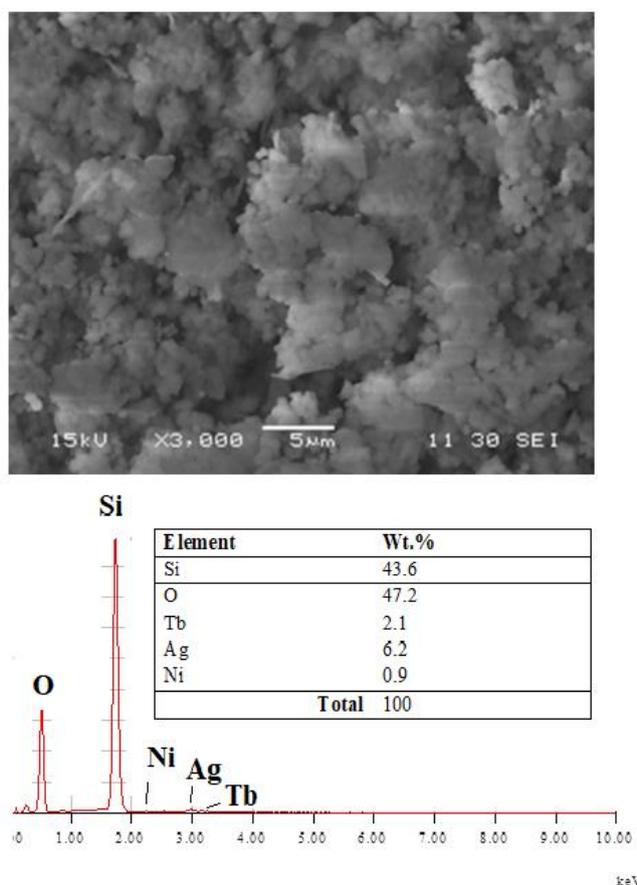


Рис.3.12. СЭМ – фотографии, элементный состав и концентрация по массе элементов образца Ni-Ag/Tb-МС.

Частицы мезопористого силикагеля, допированного церием, модифицированного серебром являются наиболее однородными по размерам, средний диаметр частиц – 250 нм. Для остальных синтезированных образцов наблюдаются агрегированные частицы (рис. 3.11). Агрегирование частиц более характерно для образцов мезопористого силикагеля, допированных церием, тербием и модифицированных серебром, что может быть связано со способом восстановления металла: наночастицы никеля восстанавливались в токе водорода из хлорида никеля (II), серебра путем термического разложения нитрата серебра. Вероятно, наночастицы никеля больше диспергированы и равномернее распределены на поверхности и в порах материалов (рис.3.11 а, в, рис. 3.12).

3.5. ИК-спектроскопия

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 [144]. В инфракрасном спектре синтезированных образцов силикагеля были обнаружены основные характерные полосы поглощения при 1092 и 970 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей Si-O-Si и Si-OH соответственно (рисунки 3.13 и 3.14), что подтверждает успешное проведение реакции формирования силикагеля. Согласно литературным источникам, в ИК-спектрах тетраэтоксисилана (TEOS) имеется пик при 1099 см^{-1} , связанный с колебаниями связи Si-O-C [145]. Отсутствие этой полосы в спектре полученного силикагеля указывает на отсутствие примесей исходного реагента (TEOS).

В спектре ЦТАБ полосы 2872 и 1431 см^{-1} относятся к связи N-CH_3 , полоса при 730 см^{-1} – к $(\text{CH}_2)_x$, а группа полос от 2850 до 3030 см^{-1} – к метильным и метиленовым группам [146]. Отсутствие этих полос в спектре полученных образцов указывает на полное удаление темплата ЦТАБ при кальцинации.

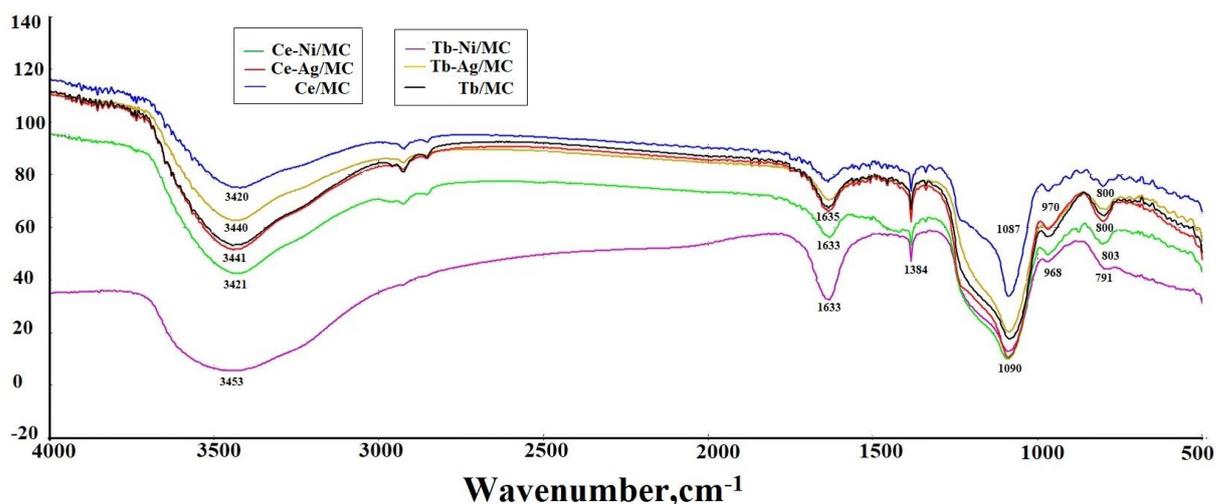


Рис.3.13. ИК-спектр для Tb/MC, Tb-Ni/MC, Tb-Ag/MC, Ce/MC, Ce-Ni/MC, Ce-Ag/MC.

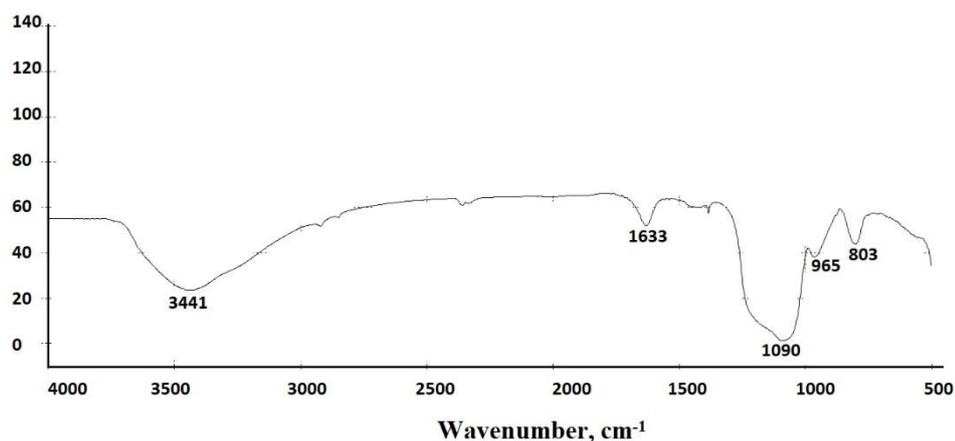


Рис. 3.14. ИК-спектр для Ni-Ag/Tb-МС.

Широкая полоса валентных колебаний в диапазоне 3500-3100 cm^{-1} указывает на наличие ОН-групп на поверхности мезопор, участвующих в образовании водородных связей [147]. Снижение интенсивности полос 3500-3000 cm^{-1} указывает на уменьшение относительного количества свободных силанольных групп в мезопористом материале, можно предположить, что в модификации в первую очередь участвуют свободные ОН группы [148].

Смещение характерной для мезопористых силикагелей полосы 954 cm^{-1} используется для подтверждения внедрения атомов Ni в стенки пор образцов Ni-КИТ-6 [149-150]

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа показали, что разработанная методика синтеза успешно приводит к получению мезопористого материала типа МСМ-41 с гексагональной симметрией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ 3

Полученные темплатным методом образцы изучены различными физико-химическими методами. Для образцов МС, Се-Ag/МС и Tb-Ni/МС наблюдается узкое распределение пор с максимумами при 3.5, 2 и 3 нм соответственно, что свидетельствует об образовании упорядоченной структуры мезопор. Установлено, что при допировании тербием объем мезопор силикагеля значительно выше, чем при допировании церием, можно

предположить, что в общую поверхность в катализаторах Ce-Ag/MC, Ce-Ni/MC большой вклад вносят микропоры. В образцах Tb-Ag/MC и Tb-Ni/MC общая поверхность формируется в основном за счет мезопор.

На основе данных ИК-спектроскопии показана существенная роль модификации в изменении структуры мезопористого силикагеля.

На дифрактограммах синтезированных образцов наблюдается широкий пик в области 4.4° (200) и более узкий пик в области 4.8° (210), что указывает на то, что они имеют структуру, аналогичную MCM-41. При модифицировании на поверхности образцов образуются металлические никель и серебро, что согласуется с литературными данными, показывающими, что трудно сформировать сплав Ag-Ni. Частицы мезопористого силикагеля, допированного церием и модифицированного серебром, наиболее однородны по размеру, имея средний диаметр около 250 нм. Агломерация частиц чаще встречается в образцах, допированных церием, тербием и модифицированных серебром, что может быть связано с процессом восстановления металла: наночастицы серебра восстанавливались термическим разложением нитрата серебра. Наночастицы никеля лучше диспергированы и равномерно распределены по поверхности и внутри пор материалов. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что предложенный метод синтеза позволяет получить мезопористый материал с структурой типа MCM-41, который соответствует гексагональной симметрии. При модифицировании на поверхности образцов образуются металлические никель и серебро. Частицы полученных материалов обладают формой, близкой к сферической. Все образцы характеризуются узким распределением пор, а природа металла-модификатора влияет на текстурные характеристики образцов.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Допирование редкоземельными металлами обеспечивает новые характеристики материала за счет компенсации заряда не входящих в сетку атомов кислорода [151]. В качестве допантов часто используют ионы лантаноидов, например, тербия [152] для улучшения термической стабильности материала, или адсорбционных свойств [153]. Допирование ионами церия также улучшает адсорбционные [154] и каталитические свойства материалов [155].

Адсорбция на допированных редкоземельными металлами силикагелей в основном контролируется физическими (силы Ван-дер-Ваальса) и/или химическими (σ или π связи) взаимодействиями между адсорбатами и поверхностью адсорбента [156]. Хемосорбция обычно демонстрирует более высокую селективность адсорбции по сравнению с физической адсорбцией, где происходит π -комплексобразование [157,158]. Адсорбенты на основе π -комплексобразования адсорбируют соединения через π -комплексобразование катионов металлов (Ag^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} и т.д.) на поверхности с π -электронным облаком в ароматических кольцах, что приводит к конкурентной адсорбции бензола и его гомологов [159].

В ряде работ проводилось изучение влияния природы редкоземельного металла на различные свойства мезопористых материалов [160-162]. Установлено, что наибольшее влияние среди исследованных редкоземельных металлов проявляют элементы, имеющие большее число электронов на f-подуровне, чем лантан.

В научной группе Булановой А.В. изучены адсорбционные свойства мезопористых силикагелей, допированных лантаном и диспрозием [163],

выбор тербия и церия в качестве допантов обусловлен продолжением изучения линейки материалов, допированных редкоземельными элементами.

4.1. Адсорбция на мезопористом силикагеле, допированном тербием, модифицированном никелем или серебром

Полученные значения констант адсорбционного равновесия Генри ($K_{1,c}$) исследуемых адсорбатов на некоторых синтезированных мезопористых силикагелях приведены в таблице 4.1.

На рис. 4.1-4.2 представлены температурные зависимости констант Генри для модельных адсорбатов на исследуемых образцах, из которых были рассчитаны значения теплот адсорбции (\bar{Q}_1), изменения дифференциальных энтропий адсорбции ($\Delta\bar{S}_1^0$) (рис. 4.3-4.5). Адсорбция исследуемых соединений характеризуется более высокими значениями молярной стандартной энтропии на образце Tb-Ni/МС.

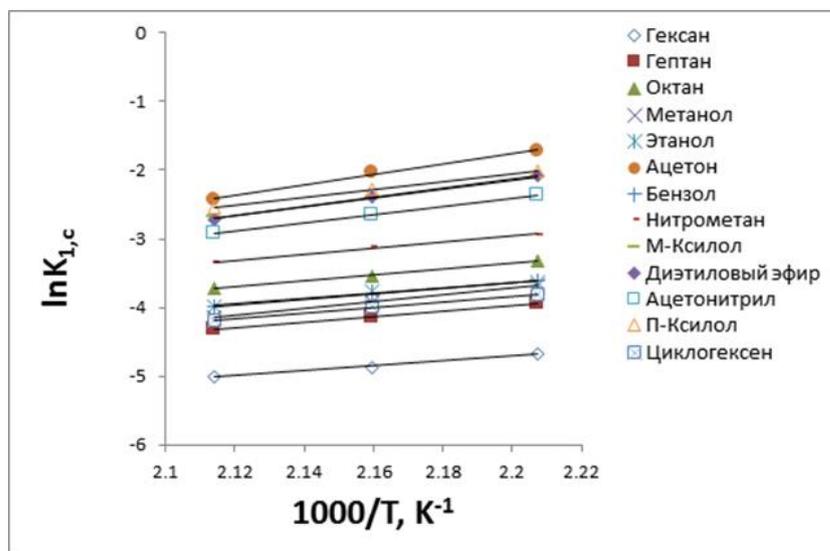


Рис.4.1. Температурная зависимость логарифма константы Генри для тестовых адсорбатов на Tb-Ni/МС.

Таблица 4.1

Значения констант Генри ($K_{1,c}$, $\text{см}^3/\text{м}^2$) на адсорбентах МС, Тб-Ni/МС, Тб- Ag/МС, Ag-Ni/Тб-МС (Т=190-220 °С)

Сорбат	МС			Тб-Ni/МС			Тб- Ag/МС			Ag-Ni/Тб-МС		
	$K_{1,c}$	$K_{1,c}$	$K_{1,c}$									
Гексан	0,0094	0,0077	0,0067	0,2135	0,1555	0,1077	0,07311	0,0680	0,0617	0,0874	0,0810	0,0708
Гептан	0,0192	0,0160	0,0132	0,0417	0,0346	0,0310	0,1297	0,1022	0,0892	0,2016	0,1673	0,1465
Октан	0,0360	0,0290	0,0241	0,0864	0,0708	0,0545	0,2549	0,2060	0,1659	0,4113	0,3246	0,2732
Метанол	0,0252	0,0199	0,0159	0,1228	0,0934	0,0713	0,0987	0,0923	0,0872	0,1013	0,1181	0,1441
Этанол	0,0267	0,0233	0,0187	0,3310	0,2556	0,1903	0,1618	0,1126	0,0944	0,2847	0,3206	0,2632
Бензол	0,0271	0,0223	0,0186	0,0599	0,0469	0,0380	0,1978	0,1686	0,1437	0,2086	0,2334	0,2524
Нитрометан	0,0531	0,0441	0,0352	0,1898	0,1287	0,0961	0,1211	0,1187	0,0949	0,1917	0,1659	0,1291
Ацетон	0,1801	0,1316	0,0876	0,6751	0,4426	0,3092	0,1296	0,09123	0,0807	0,3129	0,3926	0,5654
м-Ксилол	0,1227	0,0897	0,0682	0,4012	0,2959	0,2112	0,6635	0,5373	0,4356	0,6102	0,7496	0,4013
о-Ксилол	0,1304	0,0984	0,0726	0,2478	0,3399	0,4477	0,4663	0,37989	0,3365	0,4697	0,5530	0,6483
Ацетонитрил	0,0936	0,0696	0,0538	0,3146	0,2399	0,1571	0,1325	0,1086	0,0967	0,2087	0,2564	0,2715
п-Ксилол	0,1336	0,1022	0,0787	0,3377	0,2638	0,1846	0,6379	0,3012	0,4123	0,4587	0,5688	0,6989
Циклогексен	0,0223	0,0185	0,0153	0,0377	0,0295	0,0236	0,0622	0,0524	0,0466	0,1809	0,2038	0,2199
Циклогексан	-	-	-	0,0406	0,0358	0,0297	0,0897	0,1032	0,1234	0,0511	0,0598	0,0698
Этилацетат	-	-	-	0,4087	0,3014	0,2089	0,4287	0,3072	0,2191	0,8309	0,6771	0,5448

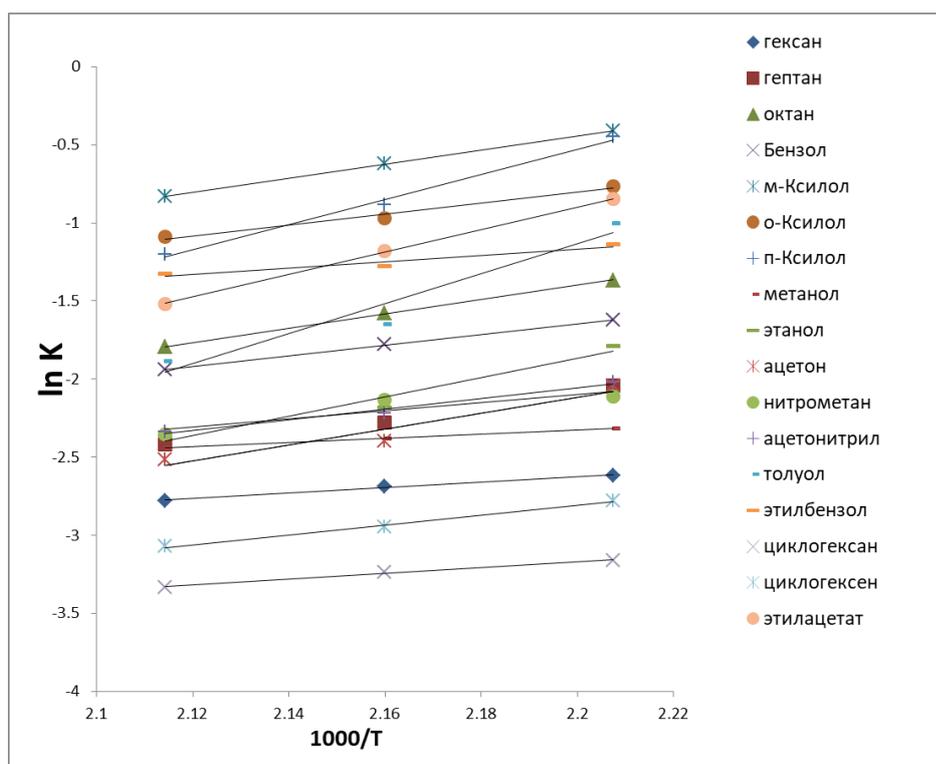


Рис.4.2. Температурная зависимость логарифма константы Генри для тестовых адсорбатов на Tb-Ag/МС.

Ароматические углеводороды на силикагелях сорбируются за счёт двух основных типов взаимодействий: дисперсионных и взаимодействий между квадрупольными молекулами углеводородов и диполями гидроксильных групп [164,165]. На дегидроксилированной поверхности такие углеводороды сорбируются подобно n-алканам с аналогичным числом атомов углерода. Если удалить гидроксилы с поверхности адсорбента, то теплота сорбции бензола снизится до уровня теплоты сорбции n-гексана, что можно наблюдать на образце Tb-Ni/МС [166].

Хотя концентрация гидроксильных групп на поверхности силикагеля образца Tb-Ag/МС значительно снижена после прокаливания при 650°C и модификации металлами, теплота адсорбции бензола всё равно остаётся выше, чем у гексана. По всей видимости, основными силами, влияющими на адсорбцию бензола на силикагеле, модифицированном серебром, являются те же самые, что и для n-гексана, а именно дисперсионные и индукционные электростатические взаимодействия. Разница в характеристиках сорбции

гексана и бензола, вероятно, обусловлена более выгодным расположением молекулы ароматического углеводорода относительно поверхности. Скорее всего, адсорбция на поверхностях силикагеля зависит не только от характеристик самой молекулы, но и от её формы, а также способа расположения относительно поверхности [167].

При сорбции n-алканов на модифицированных образцах силикагеля наряду с дисперсионными силами действуют неспецифические индукционные электростатические силы, величина которых также зависит от поляризуемости. На рисунках 4.3–4.4 видно, что наибольшая зависимость теплоты адсорбции от полярности проявляется на адсорбенте Tb-Ag/MC. Теплоты адсорбции ксилолов существенно различаются на образце Tb-Ag/MC, поэтому можно предположить, что этот образец подходит для разделения смеси ксилолов.

В отличие от Tb-Ni/MC на образце Tb-Ag/MC не наблюдается инверсия теплот адсорбции спиртов: этанола и метанола, что можно объяснить большим диаметром микропор образца Tb-Ag/MC (табл.4.2).

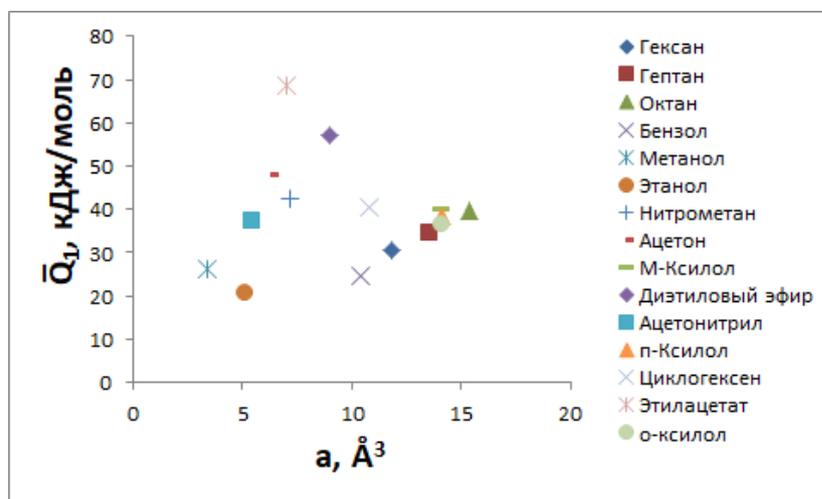


Рис.4.3. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости исследуемых соединений на Tb-Ni/MC.

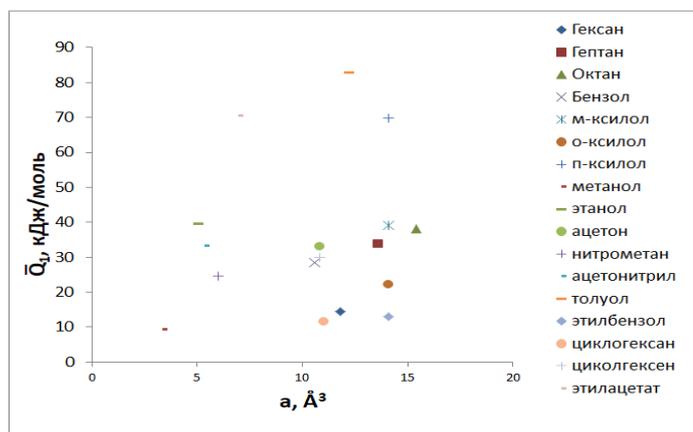
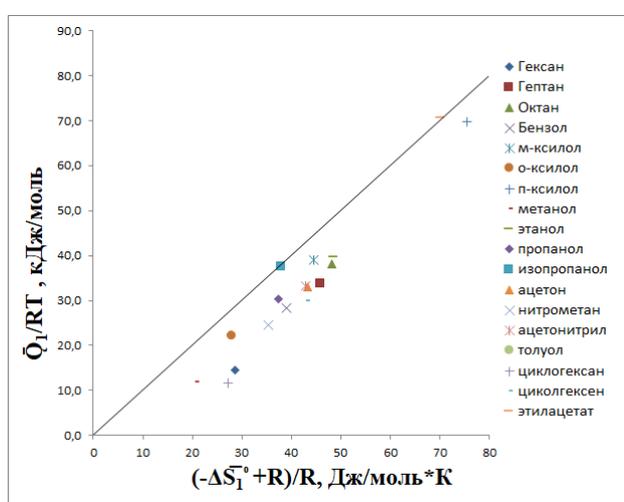
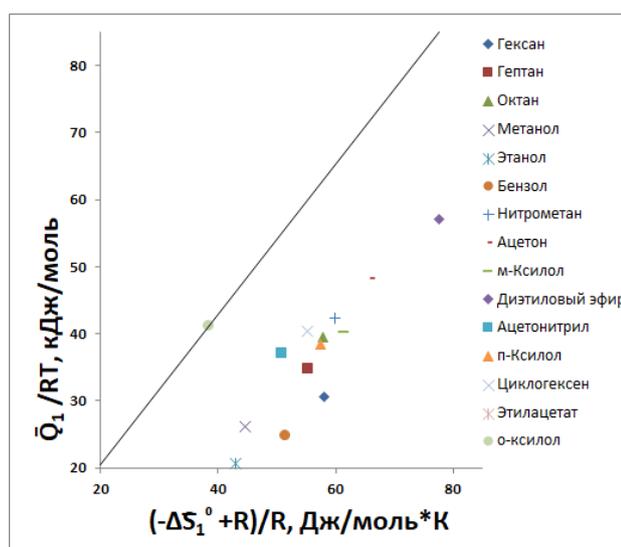


Рис. 4.4. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости исследуемых соединений на Tb-Ag/МС.



а



б

Рис. 4.5. Корреляция между теплотой и энтропией адсорбции на а) Tb-Ag/МС, б) Tb-Ni/МС.

Для оценки сорбционных свойств адсорбентов по отношению к различным сорбентам важно знать физико-химию процесса. Из корреляции между теплотой и энтропией адсорбции можно выяснить, какой из этих термодинамических факторов определяет процесс. На рис.4.5 показана корреляция между теплотой и энтропией адсорбции для тестовых сорбатов на синтезированном МС. Из рис. 4.5 видно, что энтропийный фактор играет доминирующую роль в адсорбции тестовых адсорбатов на обоих образцах.

4.2. Адсорбция на мезопористом силикагеле, допированном церием, модифицированном никелем и серебром

На рисунках 4.6-4.7 представлены температурные зависимости констант Генри для модельных адсорбатов на Ce-Ni/МС и Ce-Ag/МС, из которых были рассчитаны значения теплот адсорбции (\bar{Q}_1), изменения дифференциальных энтропий адсорбции ($\Delta\bar{S}_1^0$) (рис. 4.8-4.10).

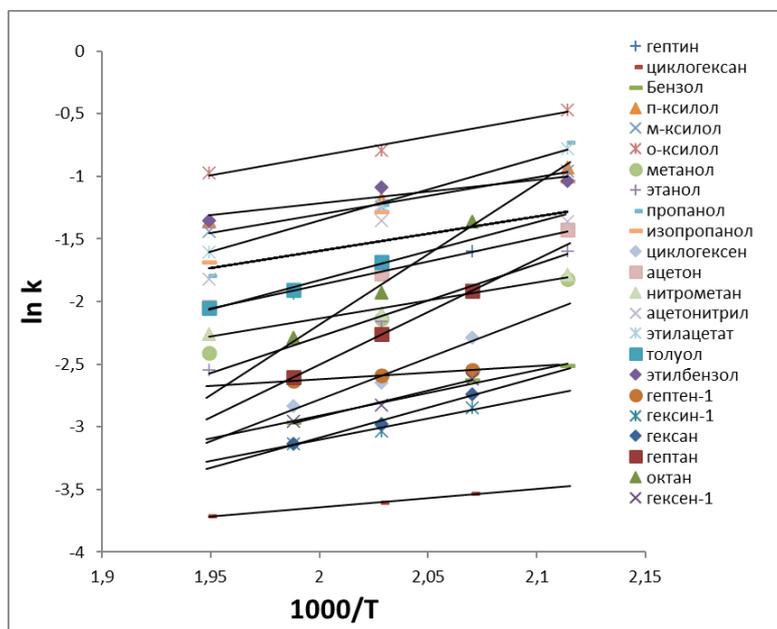


Рис.4.6. Температурная зависимость логарифма константы Генри для тестовых адсорбатов на Ce-Ni/МС.

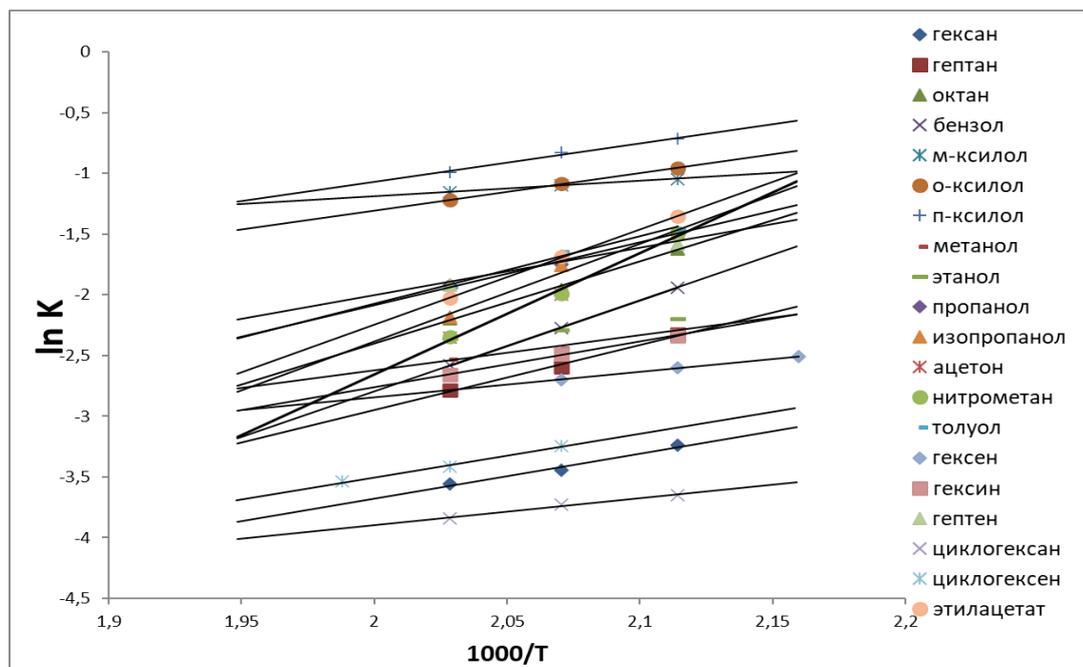


Рис.4.7. Температурная зависимость логарифма константы Генри для тестовых адсорбатов на Ce-Ag/МС.

Для большинства соединений значения молярной стандартной энтропии выше на Ce-Ag/МС (от -189 Дж/(моль * К) (для нитрометана) до -31.0 Дж/(моль * К) (для м-ксилола)). Для Ce-Ni/МС значения энтропии находятся в диапазоне от -197 Дж/(моль * К) (для октана) до -41.2 Дж/(моль*К) (для этилбензола). Сравнивая полученные данные с образцами Tb-Ni/МС и Tb-Ag/МС, можно сделать вывод, что влияние оказывает не только d-металл, но и природа допанта.

Благодаря своей высокой полярности, спирты активно притягиваются к поверхности гидроксильированного силикагеля, образуя водородные связи с гидроксильными группами на ней. Спирты сорбируются на силикагелях гораздо эффективнее, чем n-алканы с той же температурой кипения, причём вода сорбируется почти полностью. Но после удаления гидроксильных групп с поверхности кремнезёмного адсорбента в процессе модифицирования металлами способность удерживать спирты снижается [168, 169]. Когда мезопористый силикагель модифицируют серебром, его поверхность становится менее гидрофильной, и спирты начинают вести себя как обычные

алканы. Вероятно, спирты в основном сорбируются на оставшиеся гидроксильные группы на поверхности силикагеля. На образце Се-Ni/МС не наблюдается инверсии теплот адсорбции спиртов (например, этанола и метанола), что происходило на Се-Ag/МС, что может быть связано с присутствием микропор в данном образце.

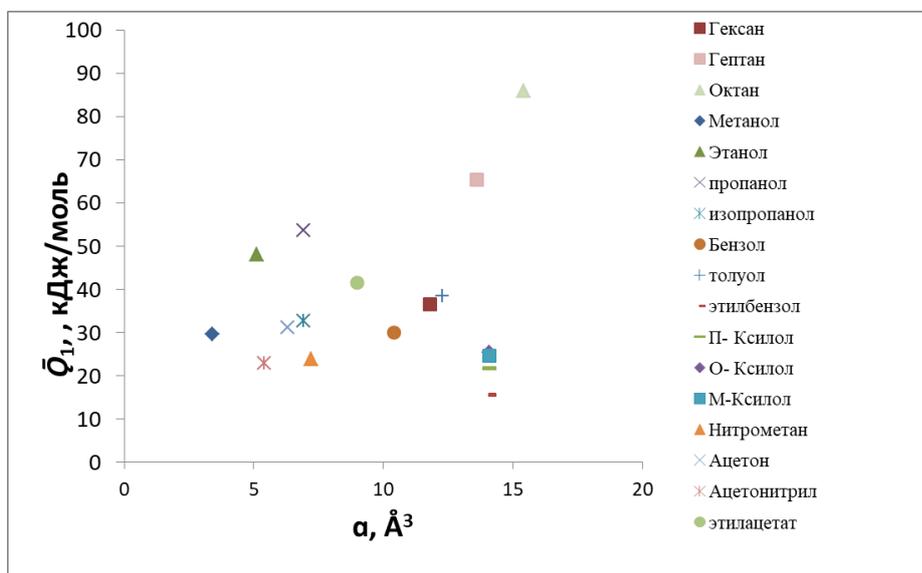


Рис. 4.8. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости исследуемых соединений на Се-Ni/МС.

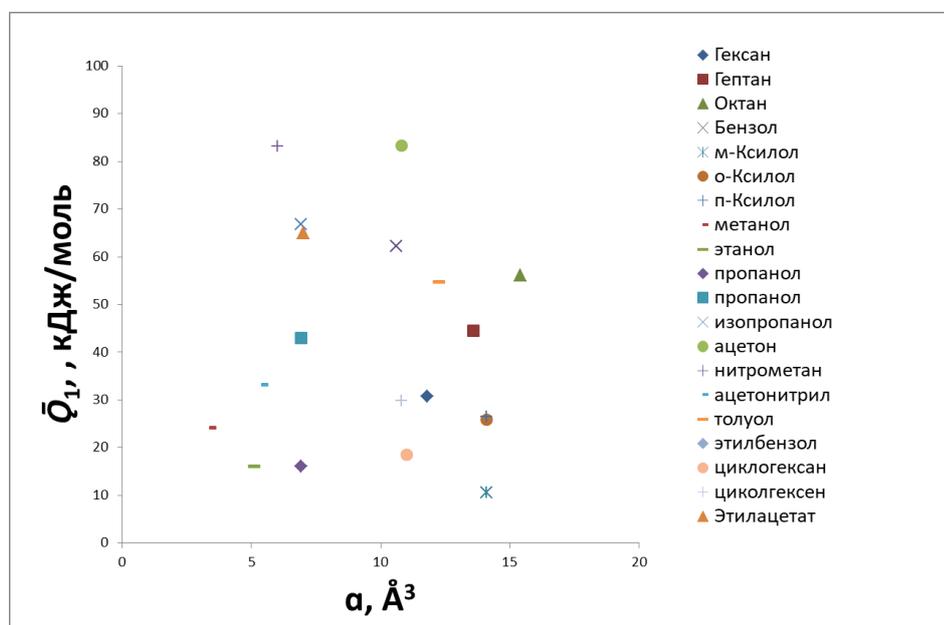
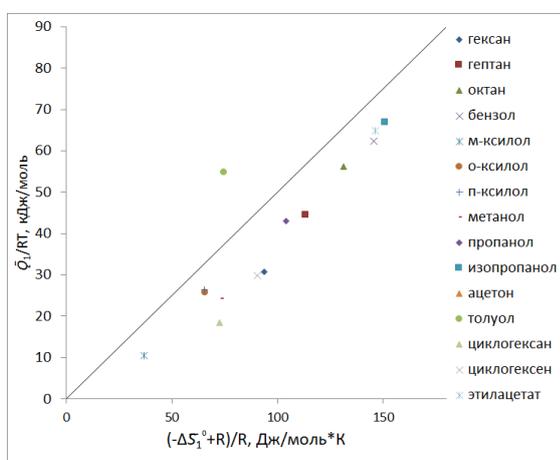


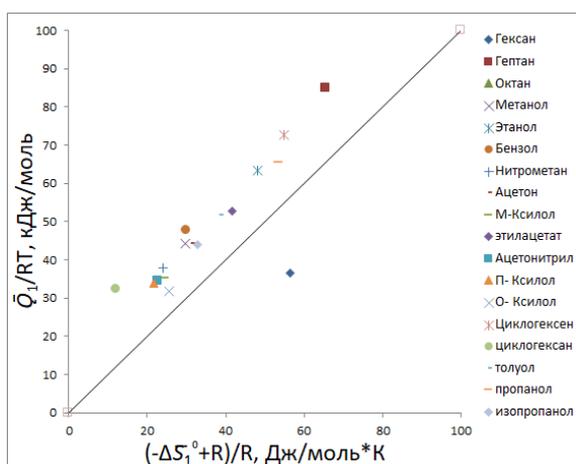
Рис. 4.9 Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости исследуемых соединений на Се-Ag/МС.

На рисунках 4.8-4.9 видно, что больше всего теплоты адсорбции зависят от полярности на адсорбенте Се-Ag/МС. Теплоты адсорбции ксилолов в большей степени различаются на образце Се-Ag/МС: теплоты адсорбции п- и о-ксилолов близки, для м-ксилола значительно ниже. Вероятно, можно предположить, что данный адсорбент можно использовать для разделения смеси ксилолов.

Как видно из рисунка 4.10, энтропийный фактор является доминирующим в процессе адсорбции тестовых адсорбатов на Се-Ag/МС. В случае адсорбции на Се-Ni/МС большее значение имеет теплота адсорбции.



а



б

Рис. 4.10. Корреляция между теплотой и энтропией адсорбции для тестовых сорбатов на а) Се-Ag/МС, б) Се-Ni/МС.

4.3. Влияние природы редкоземельного металла на адсорбционные свойства полученных материалов

Допирование пористой поверхности наноструктурированного силикагеля редкоземельными металлами в значительной степени улучшает физические и химические свойства этих материалов, не обязательно изменяя механические свойства подложки. Тербий (Tb) имеет электронную конфигурацию $[Xe]4f^96s^2$, церий (Ce) - $[Xe]4f^15d^16s^2$ и является наиболее распространенным элементом семейства редкоземельных лантаноидов. Таким образом, ожидается, что материалы на основе церия и кремния будут весьма экономически эффективными, что позволит использовать их в различных технологических областях, включая адсорбцию [170].

Из данных, приведенных в табл. 4.1-4.2 установлено, что на теплоты адсорбции и дифференциальную энтропию оказывает влияние природа металла – допанта. Значения теплот адсорбции выше на образце Ce-Ag/МС (рис.4.11-4.12).

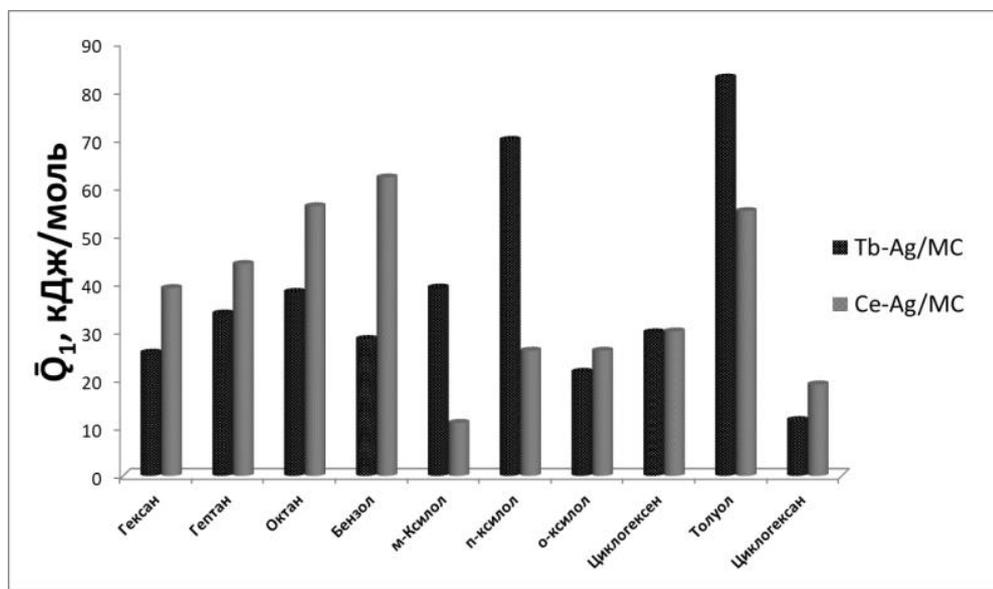


Рис.4.11. Влияние природы допанта на величины теплот (\bar{Q}_1) адсорбции углеводородов на адсорбентах Tb-Ag/МС и Ce-Ag/МС.

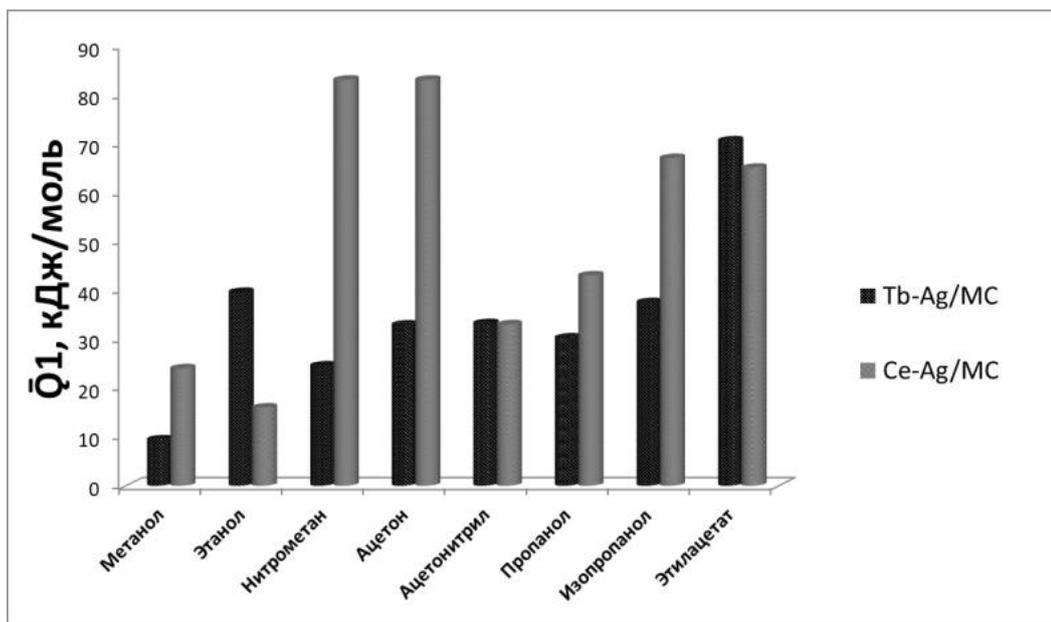


Рис.4.12. Влияние природы допанта на величины теплот (\bar{Q}_1) адсорбции полярных соединений на адсорбентах Tb-Ag/MC и Ce-Ag/MC.

Теплота адсорбции циклогексана и бензола на катализаторе Ce-Ag/MC выше, однако, для циклогексана она одинакова на обоих катализаторах (Ce-Ag/MC и Tb-Ag/MC). Тем не менее, дифференциальная энтропия адсорбции циклогексана выше на Tb-Ag/MC. Введение церия усиливает взаимодействие неполярных углеводородов с поверхностью адсорбента. Заместители в ароматическом кольце повышают теплоту адсорбции на Tb-Ag/MC, скорее всего, благодаря текстурным характеристикам и стерическому фактору, который способствует лучшему удерживанию крупных молекул гомологов.

Для спиртов теплота адсорбции на Ce-Ag/MC выше, чем на Tb-Ag/MC; на Ce-Ag/MC наблюдается инверсия теплот адсорбции этанола и метанола, что, вероятно, связано с особенностями пористой структуры адсорбентов: Ce-Ag/MC характеризуется меньшей объемной пористостью и большей площадью микропор, что облегчает проникновение небольших молекул, таких как метанол, внутрь пор, увеличивая интенсивность их адсорбции.

Теплоты адсорбции для нитрометана, ацетона на образце Ce-Ag/MC выше, чем на образце Tb-Ag/MC. Можно предположить, что допированный церием, модифицированный серебром мезопористый силикагель, более

склонен к диполь-дипольным и донорно-акцепторным взаимодействиям. Теплота адсорбции объемной молекулы этилацетата выше на Tb-Ag/МС, что также может быть связано с текстурными характеристиками образца, обладающего большим объемом пор, чем Ce-Ag/МС.

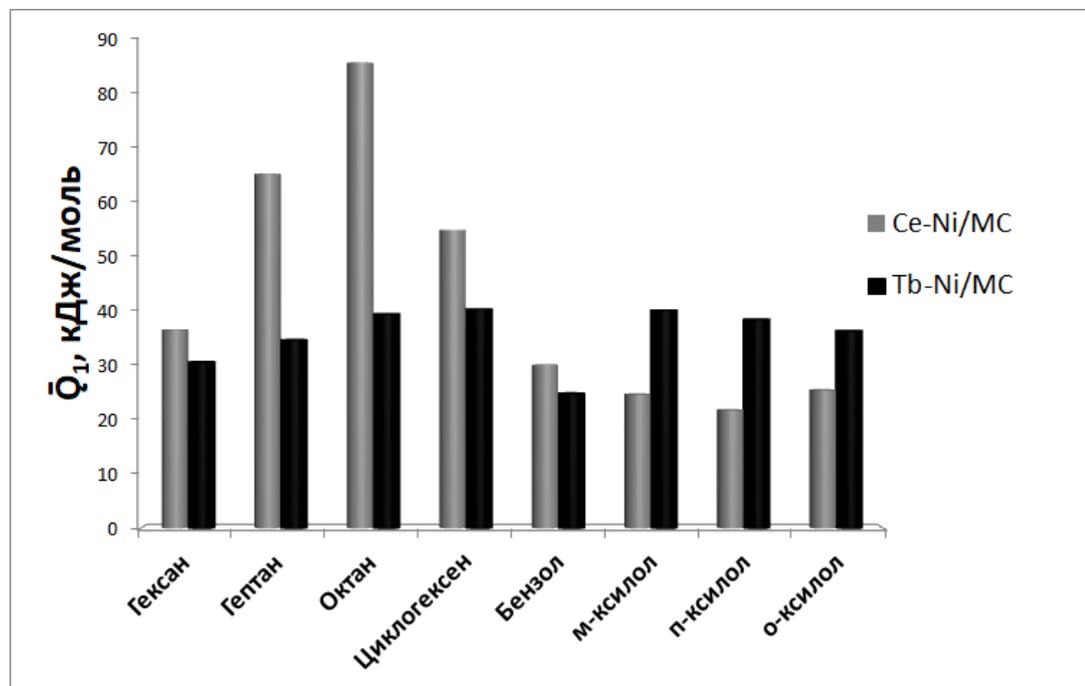


Рис. 4.13. Влияние природы допанта на величины теплот (\bar{Q}_1) адсорбции углеводородов на адсорбентах Tb-Ni/МС и Ce-Ni/МС.

При изучении теплот адсорбции силикагелей, модифицированных никелем, обнаружено, что для линейных углеводородов теплоты адсорбции выше на Ce-Ni/МС. Циклизация углеродной цепи и ароматизация приводят к снижению теплот адсорбции, причем для циклогексена они выше, чем для бензола. Вероятно, помимо структуры адсорбента, важную роль играют ориентационные взаимодействия между силикагелем и π -электронами адсорбата. Наличие заместителей в ароматическом углеводороде снижает теплоту адсорбции на Ce-Ni/МС по сравнению с Tb-Ni/МС, возможно, из-за влияния стерического фактора и наличия микропор в образце, содержащем церий и модифицированный никелем.

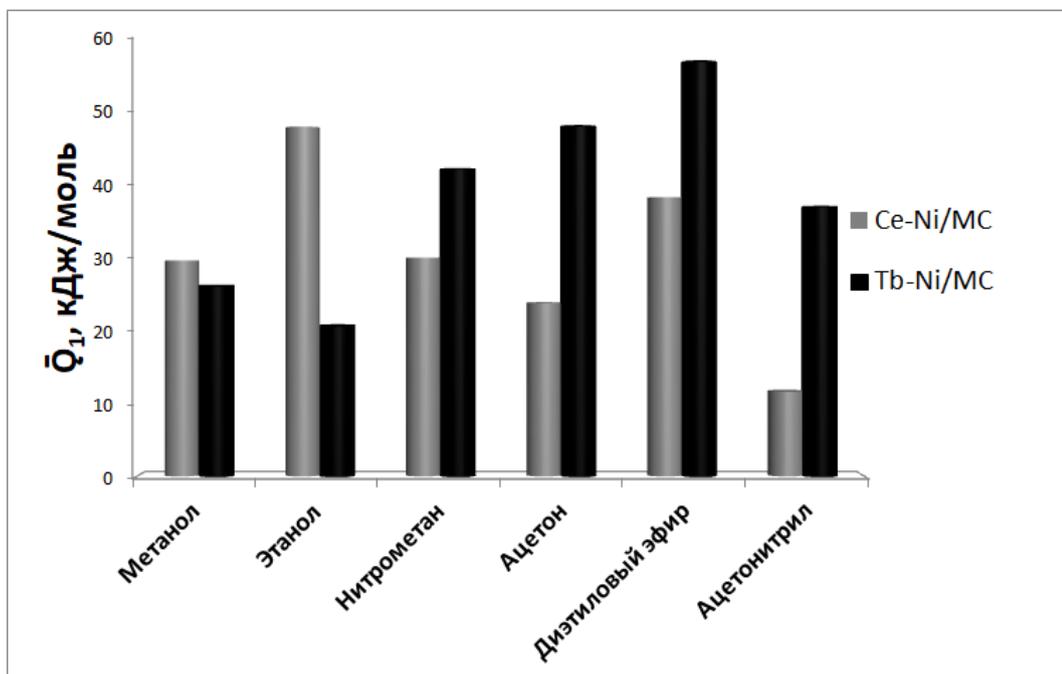


Рис.4.14. Влияние природы допанта на величины теплот (\bar{Q}_1) адсорбции полярных соединений на адсорбентах Tb-Ni/MC и Ce-Ni/MC.

Теплоты адсорбции большинства полярных соединений выше на Tb-Ni/MC (рис. 4.14), что может быть связано с возникновением ориентационных взаимодействий. На Tb-Ni/MC наблюдается инверсия теплот адсорбции метанола и этанола, что связано с большим объемом пор образца. При увеличении полярности теплоты адсорбции также возрастают на обоих адсорбентах.

На основе полученных данных (рис.4.11-4.14) можно сделать вывод, что теплоты адсорбции углеводородов и соединений, склонных к различным видам специфических взаимодействий в большей степени различаются между собой для образца, допированного тербием.

Чтобы повысить эффективность и селективность адсорбента на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием, был синтезирован материал, содержащий в качестве модификаторов одновременно никель и серебро, и исследованы его адсорбционные свойства (раздел 4.4).

4.4 Адсорбционные свойства биметаллического адсорбента на основе допированного мезопористого силикагеля, модифицированного никелем и серебром

Адсорбционные свойства исследуемых адсорбентов оценивали по теплоте адсорбции углеводородов, которую вычисляли на основании зависимости констант Генри сорбционного равновесия от температуры (рисунок 4.15).

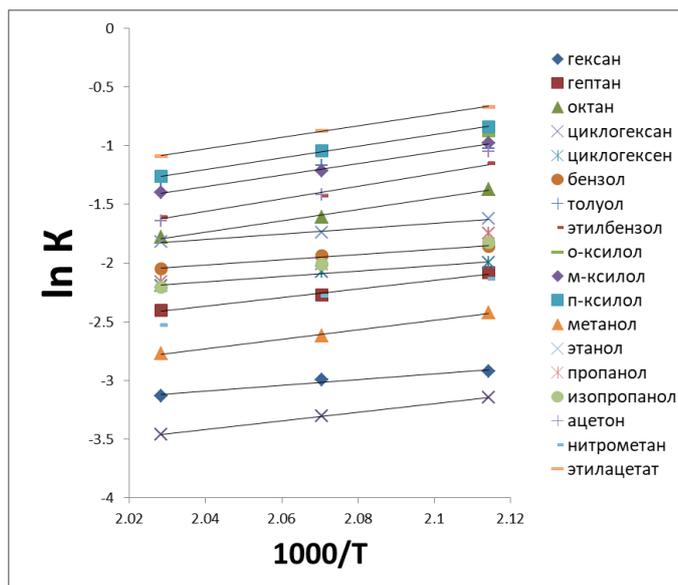


Рис.4.15. Температурная зависимость логарифма константы Генри для тестовых органических соединений на Ni-Ag/Tb-МС.

Для линейных алканов в гомологическом ряду теплоты адсорбции закономерно увеличиваются (рис. 4.16).

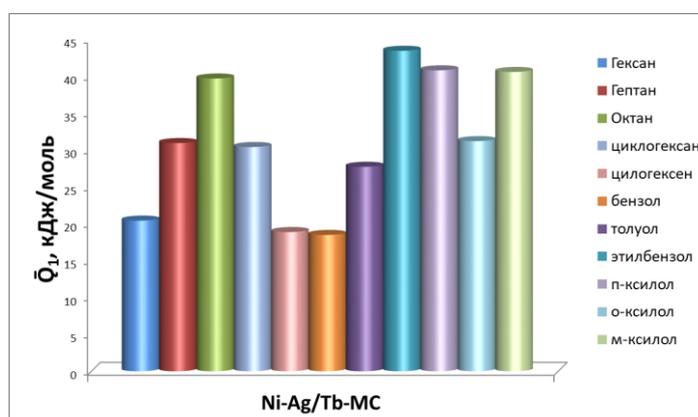


Рис. 4.16. Теплоты (\bar{Q}_1) адсорбции углеводородов на адсорбенте Ni-Ag/Tb-МС.

Для циклических углеводородов появление одной или трёх кратных связей в структуре ведёт к уменьшению теплоты адсорбции: средняя теплота адсорбции циклогексана выше, чем у циклогексена, которая, в свою очередь, выше, чем у бензола: $\overline{Q}_{1\text{циклогексан}} > \overline{Q}_{1\text{циклогексен}} > \overline{Q}_{1\text{бензол}}$. Присутствие заместителей в ароматическом кольце бензола увеличивает теплоту адсорбции: теплота адсорбции этилбензола заметно выше, чем у толуола. Можно предположить, что на влияние оказывает стерический фактор — молекулы гомологов крупнее и удерживаются прочнее.

Теплоты адсорбции ксилолов выше, чем для бензола и толуола, что также может быть связано со стерическим фактором. В ряду ксилолов наименьшей теплотой адсорбции характеризуется о-ксилол, теплоты адсорбции м- и п-ксилола близки по значению: $\overline{Q}_{1\text{п-ксилол}} > \overline{Q}_{1\text{м-ксилол}} > \overline{Q}_{1\text{о-ксилол}}$.

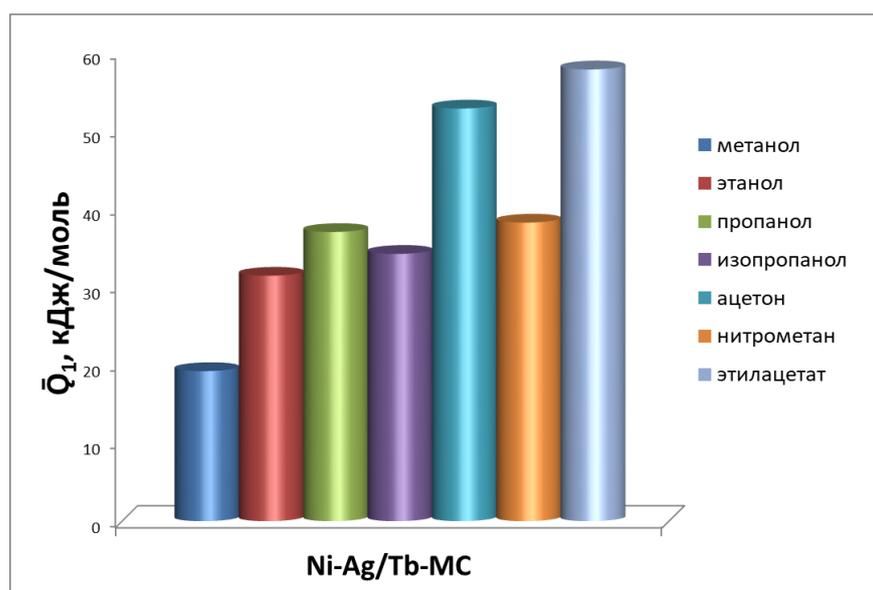


Рис. 4.17. Теплоты (\overline{Q}_1) адсорбции полярных соединений на адсорбенте Ni-Ag/Tb-МС.

Теплоты адсорбции спиртов увеличиваются при удлинении углеводородного радикала (рис. 4.17); изопропанол обладает меньшей теплотой адсорбции, чем пропанол, что может быть связано со стерическим фактором. Для молекул ацетона и этилацетата теплоты адсорбции значительно возрастают по сравнению с теплотами адсорбции спиртов, что может быть связано с изменением химического состава адсорбата за счет

отщепления атомов водорода и образования соответствующих радикалов, ионы металлов стимулируют процесс взаимодействия компонентов системы, играя координирующую роль [171].

4.5. Связь адсорбционных свойств с селективностью в реакции гидрирования гексена-1, гексина-1, гептена-1, гептина-1

Для нефтеперерабатывающих предприятий важной и актуальной задачей является гидрирование алкенов и алкинов, являющихся каталитическими ядами, которые снижают качество нефти за счет их быстрого окисления. Кроме того, их склонность откладываться на поверхности катализатора, образуя смолы, приводит к снижению активности катализатора, сокращая его продолжительность цикла жизни [172-175].

Первой стадией катализа является адсорбция, поэтому важно понять влияние природы металла и структурных характеристик материала на адсорбционные свойства гексена-1, гексина-1, гептена-1 и гептина-1, для возможности предсказания их селективности в реакции гидрирования смесей непредельных углеводородов (пункт 5.1). На рис.4.18 представлены гистограммы теплот адсорбции исследуемых соединений на полученных катализаторах.

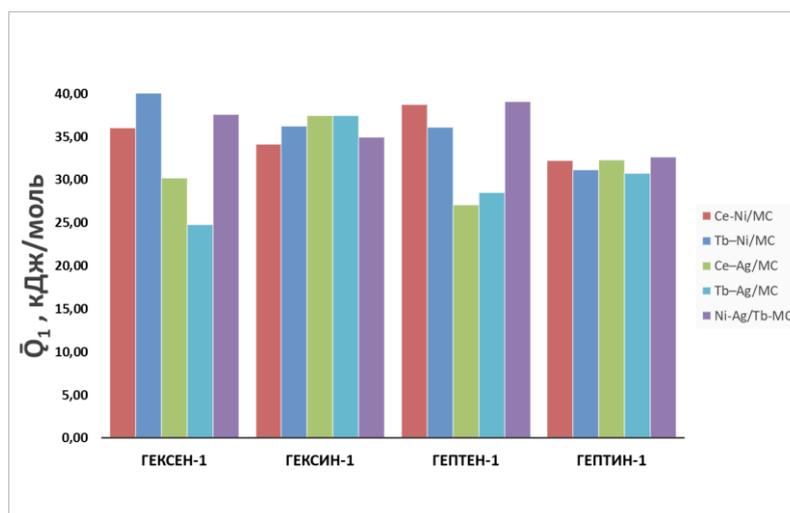


Рис. 4.18. Величины теплот (\bar{Q}_1) адсорбции гексена-1, гексина-1, гептена-1 и гептина-1 на синтезированных адсорбентах.

Первоначально открытые активные центры металла (никеля или серебра) доступны для конкурентной адсорбции алкина и алкена. Из рис. 4.18 видно, что для Tb-Ag/МС и Се-Ag/МС алкины имеют большие значения теплот адсорбции по сравнению с алкенами, для Tb-Ni/МС и Се-Ni/МС - выше теплоты адсорбции алкенов. Влияние может оказывать стерический фактор: молекула гексина-1 или гептина-1 обладает меньшим размером, чем гексена-1 и гептена-1, адсорбция алкина происходит легче, чем алкена, заставляя его вытесняться с поверхности после образования, улучшая селективность при гидрировании. На теплоты адсорбции также влияют текстурные характеристики образцов - в меньшем объеме пор образца Се-Ag/МС алкен десорбируется с поверхности в момент его образования из-за диффузионных ограничений, связанных с адсорбцией водорода и алкина.

Сравнивая полученные данные по теплотам адсорбции (рис. 4.18) и экспериментальные данные по селективности гидрирования смесей непредельных углеводородов, представленных в пункте 5.1, можно предположить, что более селективными являются материалы, модифицированные серебром. Серебро имеет низкое сродство к водороду из-за заполненной d-зоны, в отличие от никеля. Таким образом, 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, можно предположить, 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

Допирование пористых поверхностей наноструктурированного силикагеля редкоземельными металлами значительно улучшает физические и химические свойства материала без изменения механических свойств силикагеля. Теплоты адсорбции для большинства адсорбатов выше на образце Ce-Ag/МС, что указывает на усиление дисперсионных взаимодействий неполярных углеводородов с поверхностью адсорбента при введении церия

С целью увеличения эффективности и селективности полученного адсорбента на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием, был получен материал, содержащий одновременно в качестве модификаторов никель и серебро, и изучены его адсорбционные свойства. Для циклических углеводородов с появлением в структуре одной или трех кратных связей теплота адсорбции снижается: $\overline{Q}_{1\text{циклогексан}} > \overline{Q}_{1\text{циклогексен}} > \overline{Q}_{1\text{бензол}}$. Теплоты адсорбции ксилолов выше, чем для бензола и толуола, что также может быть связано со стерическим фактором. В ряду ксилолов наименьшей теплотой адсорбции характеризуется о-ксилол, теплоты адсорбции м- и п-ксилола близки по значению.

Первой стадией катализа является адсорбция, поэтому важно понять влияние природы металла и структурных характеристик материала на адсорбционные свойства гексена-1, гексина-1, гептена-1 и гептина-1, для возможности предсказания их селективности в реакции гидрирования смесей непредельных углеводородов. Установлено, что для Tb-Ag/МС и Ce-Ag/МС теплоты адсорбции алкинов больше, чем у алкенов. Исходя из полученных значений теплот адсорбции, можно предположить, что более селективными являются материалы, модифицированные серебром, так оно имеет низкое сродство к водороду из-за заполненной d-зоны, в отличие от никеля. Таким образом, слабое взаимодействие водорода с наночастицами серебра препятствует образованию алканов из-за ограниченного насыщения поверхности водородом. На основе полученных данных высказано

предположение, что более селективно реакция гидрирования протекает на материалах, вне зависимости от природы модификатора, на которых теплоты адсорбции алкинов выше, чем алкенов. Также, можно предположить, что синтезированные образцы Tb-Ag/МС и Се-Ag/МС будут проявлять большую селективность в реакции гидрирования непредельных углеводородом. Адсорбент Ni-Ag/Tb-МС (Ni -1%масс., Ag – 6%масс.) сохранит высокую эффективность в реакции гидрирования углеводородов с двойными и тройными связями, но хорошую для Tb-Ni и Се-Ni селективность. Полученное предположение получило подтверждение и представление в главе 5.

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ И СЕЛЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

Наличие алкинов ухудшает качество исходного сырья в нефтеперерабатывающей промышленности, снижает активность катализатора, сокращает длительность рабочего цикла, закупоривает входы в поры катализатора или увеличивает накопление углерода [176]. Алкины с тройной связью на конце могут давать альфа-алкены, также имеющие большое промышленное значение. Таким образом, селективное гидрирование алкинов в алкены имеет важное значение.

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

Гидрирование на Tb-Ni/МС, Ce-Ni/МС, Ni-Ag/Tb-МС

Во время гидрирования гексина-1 и гептина-1 на катализаторах Tb-Ni/МС и Ce-Ni/МС через пять минут после начала реакции отмечается полная конверсия алкина (рисунок 5.1). При гидрировании гексина-1 в качестве продукта реакции получается только гексан на обоих катализаторах. При гидрировании гептина-1 на Tb-Ni/МС в продуктах реакции образуются гептан и гептен-1, селективность по алкену не превышает 6%. На Ce-Ni/МС также среди продуктов образуется гептен-1, селективность по алкену при конверсии гептина-1 составляет 9%. Большую селективность катализаторов при гидрировании гептина-1 можно объяснить меньшей скоростью реакции гидрирования, по сравнению со скоростью гидрирования гексина-1.

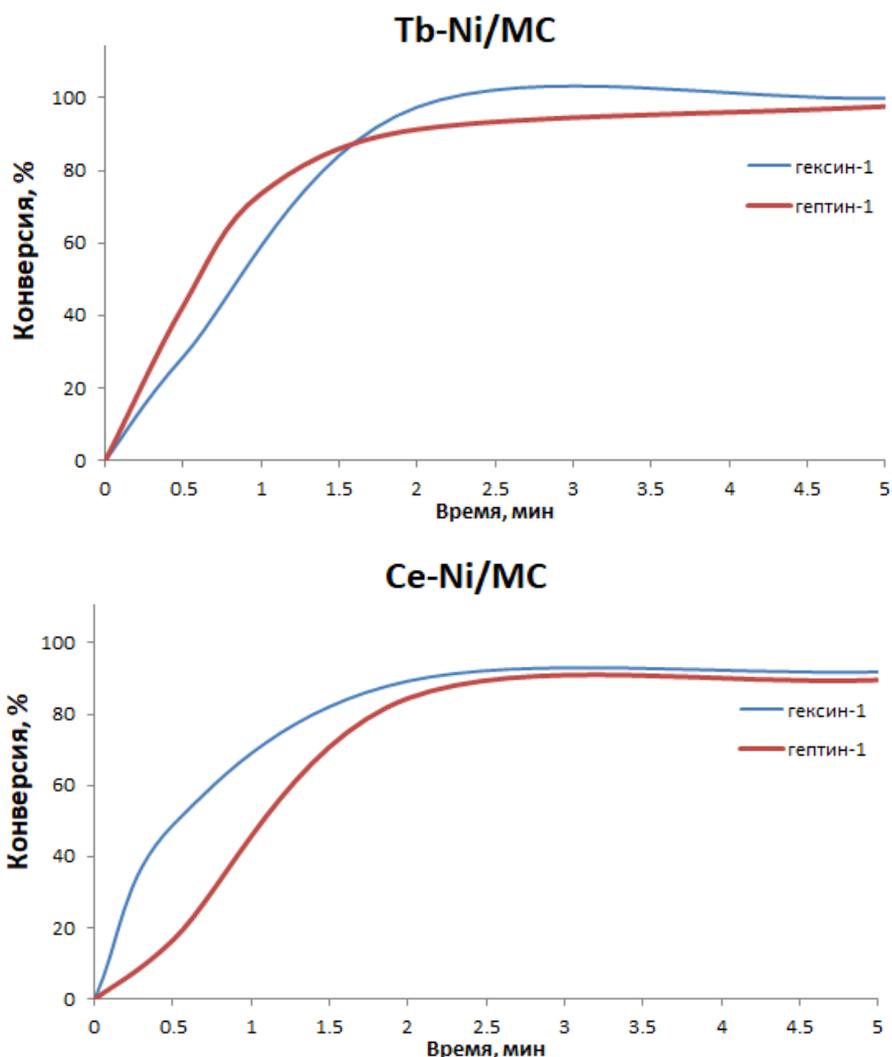


Рис.5.1. Конверсии гексина-1 и гептина-1 на Tb-Ni/МС, Ce-Ni/МС при 100 °С.

Исследование кинетики гидрирования на синтезированном образце мезопористого силикагеля, допированного тербием, модифицированного серебром (6%) и никелем (1%) проводили в интервале температур 110-130 °С и давлении водорода 3 атм. Аналогично с образцами Tb-Ni/МС и Ce-Ni/МС (рис.5.1), катализатор Ni-Ag/Tb-МС является эффективным катализатором гидрирования непредельных углеводородов. Наличие серебра в качестве модификатора ведет к повышению температуры, при которой достигается максимальная конверсия алкинов (рис.5.2) по сравнению с Tb-Ni/МС и Ce-Ni/МС, а также к увеличению селективности по алкену. Полное гидрирование гексина-1 на Ni-Ag/Tb-МС происходит при 120 °С за 7 мин, конверсия гексена-1 за это время достигает 85%, смесь этих непредельных углеводородов гидрируется неселективно.

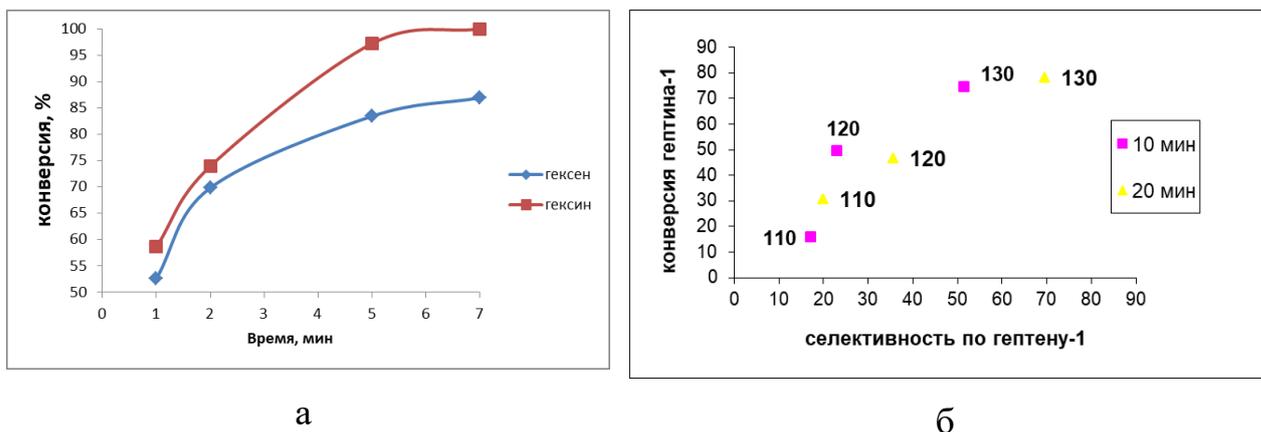


Рис. 5.2. Гидрирование предельных углеводородов на Ni-Ag/Tb-МС: а) изменение конверсии от времени при 120 °С; б) значения конверсии и селективности по гептену-1 при гидрировании смеси гептен-1/гептин-1

При гидрировании смеси гептен-1/гептин-1 при увеличении температуры реакции до 130°С конверсия достигает 78%, при этом селективность по гептену-1 составляет 69%.

Анализируя полученные данные, видно, что катализаторы на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием, церием и модифицированного никелем, являются эффективными, но не селективными катализаторами гидрирования смесей непредельных углеводородов (Рис. 5.1, 5.2).

К металлам, проявляющим активность в реакции селективного гидрирования относят серебро [177-179]. Серебро имеет низкое сродство к водороду из-за заполненной d-зоны, в отличие от металлов, таких как никель, палладий и платина. Таким образом, можно предположить, что катализаторы на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием, церием и модифицированного серебром, проявят большую селективность при гидрировании смесей непредельных углеводородов.

Кинетика гидрирования на Tb-Ag/МС, Ce-Ag/МС

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 5.1.

Энергии активации реакции гидрирования гексена-1 и гептена-1 значительно выше на Ce-Ag/МС — 52 и 83 кДж·моль⁻¹, а на Tb-Ag/МС — 21 и 12 кДж·моль⁻¹ соответственно. На образце Ce-Ag/МС энергия активации реакции гидрирования алкина ниже, чем у гидрирования алкена, поэтому можно предположить, что реакция гидрирования гексина-1 и гептина-1 является энергетически более выгодной, что подтверждается высокой селективностью данного катализатора по алкену (рисунок 5.5).

На катализаторе Tb-Ag/МС наоборот энергии активации гидрирования алкенов ниже, чем алкинов, однако, катализатор также проявляет высокую селективность по алкену (рис.5.4). Высокие значения энергии активации можно связать с тем, что алкины имеют более высокие теплоты адсорбции по сравнению с алкенами. Сохранение селективности по алкену на катализаторе Tb-Ag/МС даже при высокой энергии активации алкина можно объяснить более высокими скоростями реакции. Молекулы гексина-1 и гептина-1 имеют меньший размер по сравнению с молекулами гексена-1 и гептена-1, что позволяет им легче проникать в поры катализатора.

Селективность при гидрировании на образцах Tb-Ag/МС, Ce-Ag/МС изучалась в интервале температур 130-160°C через 5, 10 и 20 минут. На рис.5.3 видно, что с увеличением температуры конверсия гексина-1 и селективность по гексену-1 возрастают. Оптимальным временем для проведения процесса гидрирования 30%-ной смеси выбрали 20 мин.

Таблица 5.1

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	196	47
		140	0.0807		
		150	0.141		
	Ce-Ag/МС	140	0.0277	203	48
		150	0.0378		
		160	0.0531		
Гидрирование гексена-1	Tb-Ag/МС	130	0.0333	266	21
		140	0.0375		
		150	0.0449		
	Ce-Ag/МС	140	0.0133	201	52
		150	0.0205		
		160	0.0238		
Гидрирование гептина-1	Tb-Ag/МС	130	0.0416	128	76
		140	0.0573		
		150	0.1216		
	Ce-Ag/МС	140	0.0619	134	74
		150	0.1080		
		160	0.1679		
Гидрирование гептена-1	Tb-Ag/МС	130	0.0381	287	12
		140	0.0424		
		150	0.0453		
	Ce-Ag/МС	140	0.0149	124	83
		150	0.0248		
		160	0.0455		

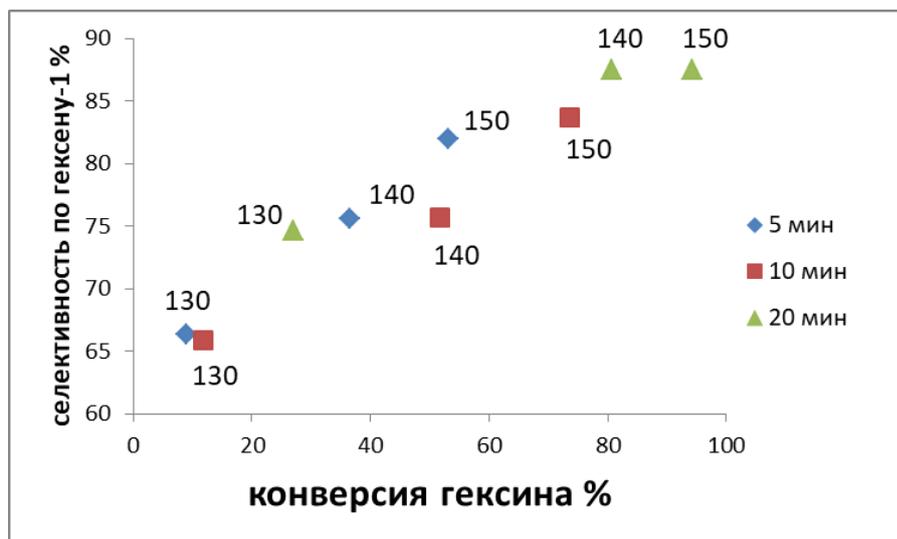


Рис.5.3. Значение селективности по гексену-1 и конверсии гексина-1 при различных температурах на Tb-Ag/МС (3 атм , 5, 10, и 20 минут от начала реакции).

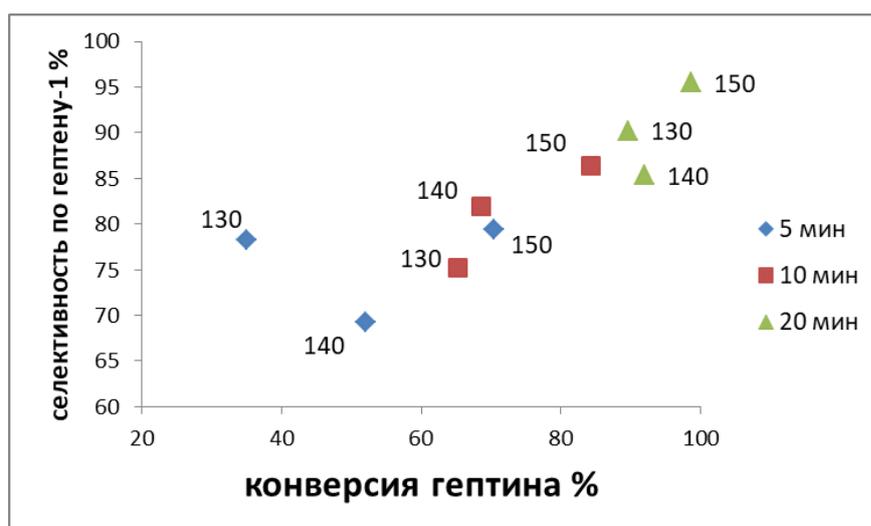


Рис. 5.4. Значение селективности по гептену-1 и конверсии гептина-1 при различных температурах Tb-Ag/МС (3 атм , 5, 10, и 20 минут от начала реакции).

При гидрировании смеси гептин-1/гептен-1 на катализаторе Tb-Ag/МС было установлено, что с увеличением температуры конверсия алкина возрастает. Через 5 и 20 минут от начала реакции гидрирования при повышении температуры со 130 °С до 140 °С наблюдалось понижение селективности по гептену-1. При дальнейшем увеличении температуры до 150°С селективность возрастала. Наибольшие конверсия гептина-1 и

селективность по гептену-1 наблюдались при 150 °С через 20 минут от начала гидрирования, эти параметры и были выбраны в качестве оптимальных.

Аналогичные исследования проводились на образце Се -Ag/МС (рис. 5.5-5.6).

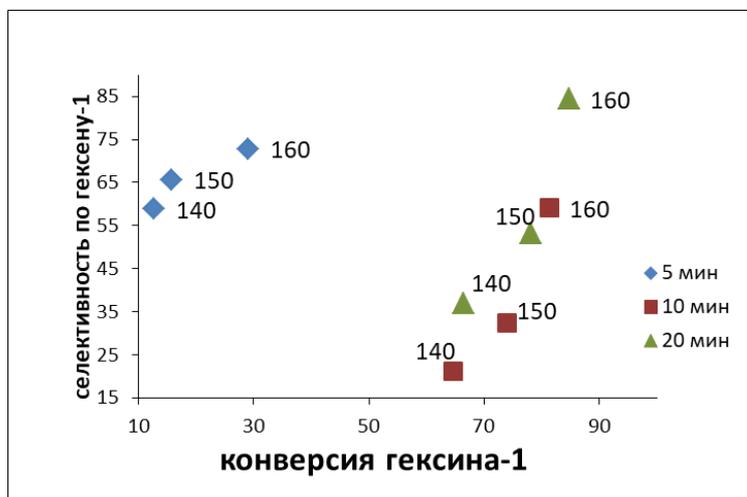


Рис.5.5. Значение селективности по гексену-1 и конверсии гексина-1 при различных температурах Се-Ag/МС (3 атм , 5, 10, и 20 минут от начала реакции).

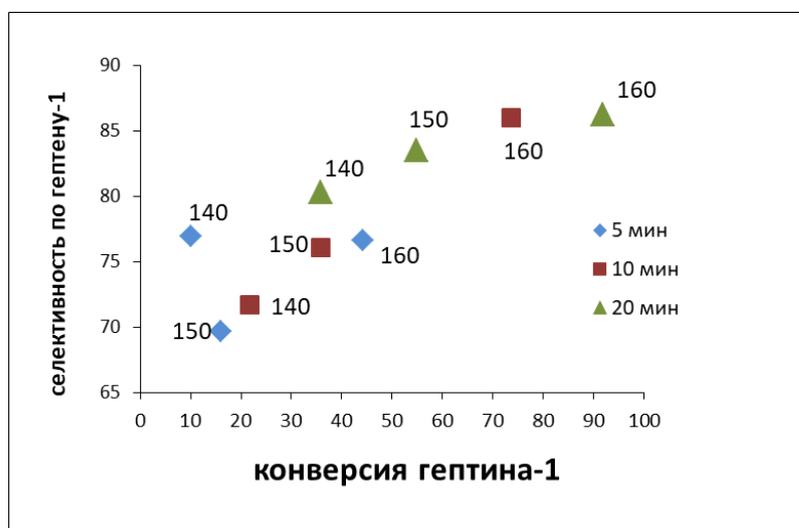


Рис. 5.6. Значение селективности по гептену-1 и конверсии гептина-1 при различных температурах Се-Ag/МС (3 атм , 5, 10, и 20 минут от начала реакции).

Из рис.5.5-5.6 видно, что увеличение температуры оказывает большее влияние на эффективность и селективность на катализаторе Се-Ag/МС, чем

на Tb-Ag/MC. Кроме того, эффективность гидрирования смесей ниже на катализаторе Ce-Ag/MC: конверсии гексина-1 и гептина-1 за то же время ниже при больших температурах.

При увеличении времени гидрирования с 5 до 10 минут конверсия гексина-1 значительно увеличивается (рис. 5.5), дальнейшее увеличение времени эксперимента ведет к закономерному увеличению конверсии, но с меньшей интенсивностью.

При гидрировании смеси гептин-1/гептен-1 на Ce-Ag/MC через 5 от начала реакции при повышении температуры со 140 °C до 150 °C наблюдалось понижение селективности по гептену-1 как на Tb-Ag/MC. Дальнейшее увеличение температуры и времени проведения реакции ведет к повышению конверсии и селективности по гептену-1.

Сопоставляя данные, представленные на графиках, можно заключить, что оба катализатора проявляют селективность по алкену при гидрировании смесей ненасыщенных углеводородов, хотя Tb-Ag/MC демонстрирует большую эффективность.

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 полученных катализаторах образуются гексан, 1-гексен, цис-2-гексен, транс-2-гексен, цис-3-гексен и транс-3-гексен (рис. 5.7).

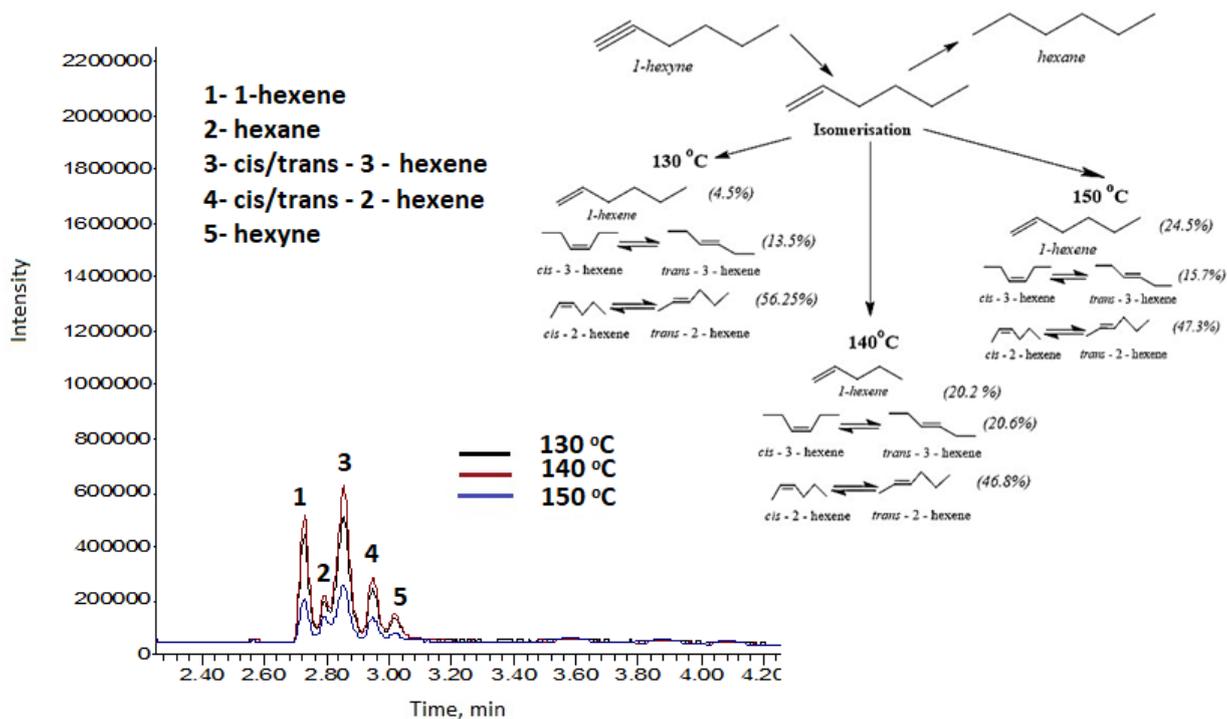


Рис. 5.7. Продукты реакции гидрирования смеси гексин-1/гексен-1 с 30% содержанием гексина-1 на Tb-Ag/MC через 20 минут от начала реакции.

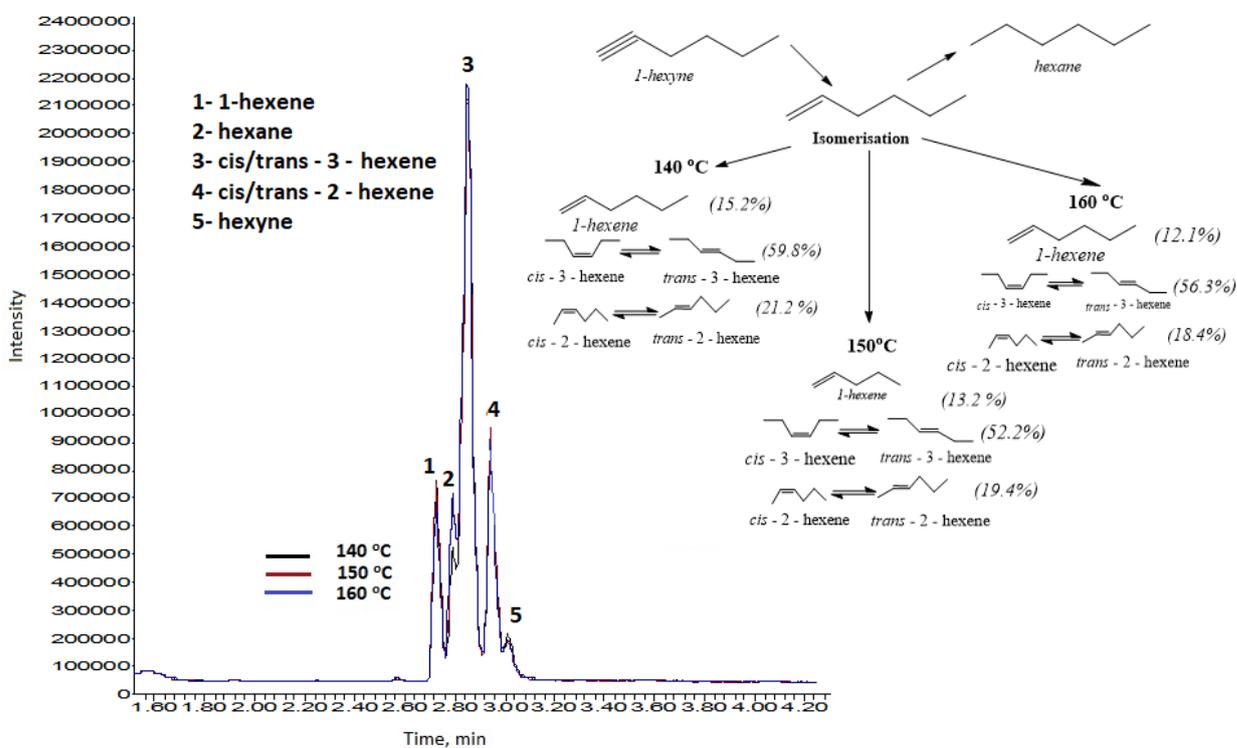


Рис. 5.8. Продукты реакции гидрирования смеси гексин-1/гексен-1 с 30% содержанием гексина-1 на Ce-Ag/MC через 20 минут от начала реакции.

Из рис. 5.7 видно, что 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 повышение температуры реакции приводит к увеличению общей селективности по алкенам, однако среди продуктов растет доля 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.5.9, 5.10).

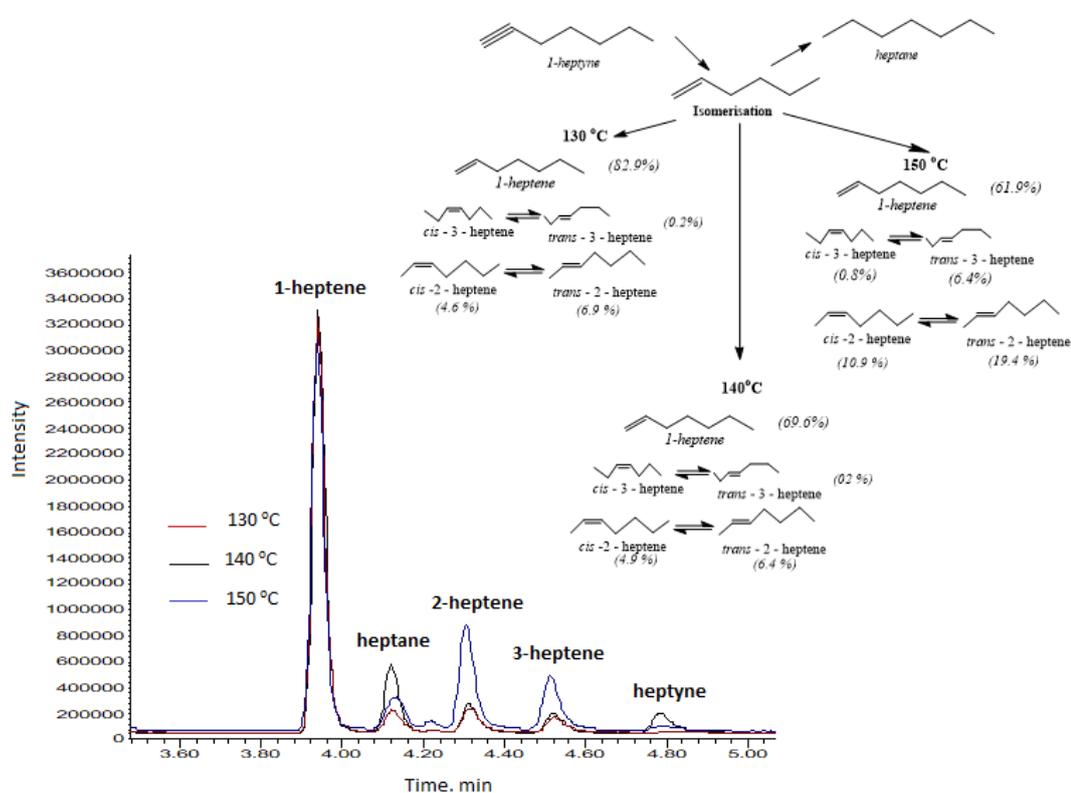


Рис.5.9. Продукты гидрирования смеси гептин-1/гептен-1 через 20 мин от начала реакции при различных температурах на катализаторе Tb-Ag/МС.

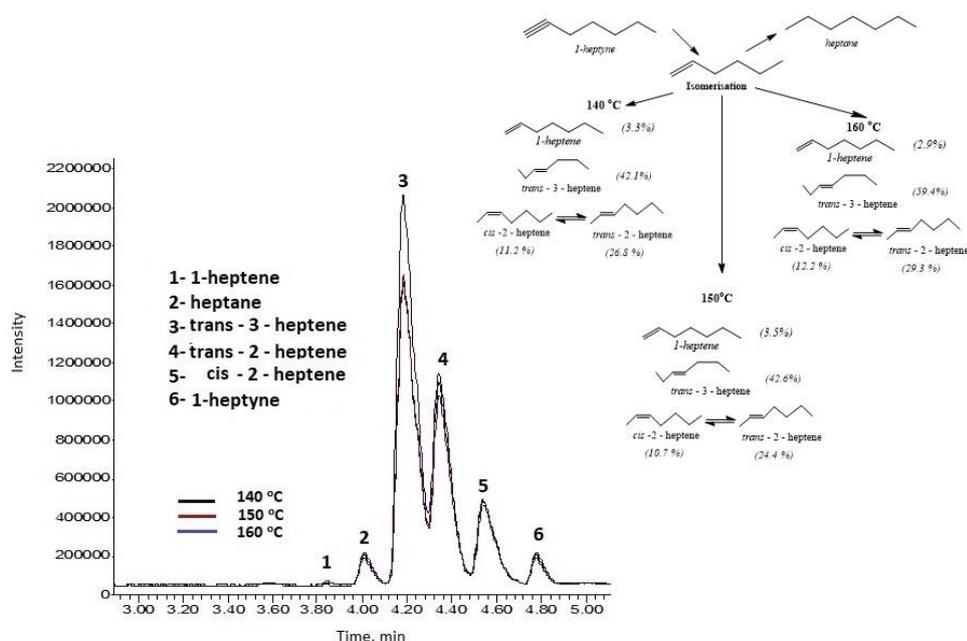


Рис. 5.10. Анализ продуктов гидрирования смеси гептин-1/гептен-1 через 20 мин от начала реакции при различных температурах на катализаторе Се-Аg/МС.

Больше всего гептана среди продуктов образуется при гидрировании на катализаторе ТЬ-Аg/МС при 140°С: конверсия гептина-1 достигает 92%, селективность по алкену – 85% (рис. 5.9). При 130 и 150 °С образуется практически одинаковое количество гептана, однако при 150 °С среди продуктов реакции большее наблюдается большее содержание геометрических 2-гептена и 3-гептена. На катализаторе Се-Аg/МС среди алкенов в продуктах реакции содержится менее 5% гептена-1, при этом преобладает транс-3-гептен. Это может быть обусловлено тем, что при повышенных температурах гептин-1 быстрее расходуется в реакции гидрирования, и начинается образование геометрических изомеров гептена, что согласуется с литературными данными [177].

Сравнивая данные по гидрированию смесей непредельных углеводородов на образцах Ду-Аg/МС, La-Аg/МС, полученные ранее и опубликованные в статьях [180, 181], можно сделать вывод, что природа

редкоземельного металла оказывает влияние не только на эффективность, но и на селективность процесса.

При гидрировании на La-Ag/МС смесей гексин-1/гексен-1 и гептин-1/гептен-1 с увеличением температуры наблюдалось уменьшение селективности по алкену, поэтому оптимальными для этого катализатора были выбраны минимальные значения температур: при 140 °С конверсия гексина-1 составляла 60 %, селективность по гексену-1 -67%, конверсия гептина-1 – 98%, селективность – 84%.

При гидрировании на Dy-Ag/МС оптимальной температурой реакции при гидрировании смеси гексин-1/гексен-1 являлась 150 °С. При этом через 15 минут от начала реакции наблюдалась полная конверсия гексина-1, селективность по гексену-1 – 97%. При гидрировании смеси гептин-1/гептен-1 с увеличением температуры селективность по алкену возрастала, наибольшая конверсия гептина-1 наблюдалась при 160°С – 95%, при этом селективность по гептену-1 составляла 84%. При сравнении каталитических свойств Dy-Ag/МС с La-Ag/МС в реакции гидрирования смеси гептин-1/гептен-1[182], установлено, что наилучшей эффективностью обладает образец, допированный лантаном, что вероятно, связано с текстурными характеристиками образцов и распределением наночастиц серебра на поверхности катализатора [183].

Для представленного в данной работе образца Ce-Ag/МС оптимальной температурой при гидрировании обеих смесей является 160 °С (рис. 5.8). Для катализатора Tb-Ag/МС при гидрировании обеих смесей наибольшие эффективность и селективность наблюдаются при 150 °С.

Анализируя все полученные на катализаторах Dy-Ag/МС, La-Ag/МС, Tb-Ag/МС, Ce-Ag/МС результаты можно сделать вывод, что катализаторы, содержащие тербий и диспрозий являются наиболее эффективными и селективными из всех 4 образцов. Имеющиеся литературные данные подтверждают, что при введении редкоземельного металла чаще всего

наблюдают наибольшую эффективность у тех металлов, которые имеют большее число электронов на f-подуровне, чем лантан [160, 183].

Катализатор Tb-Ag/MC остается селективным при повышении температуры и показывает высокую эффективность при 150 °C в реакции гидрирования обеих смесей. Образец Dy-Ag/MC также показывает высокую селективность по алкену при гидрировании обеих смесей, однако, при гидрировании смеси гептин-1/гептен-1 при 150 °C, наблюдается меньшая конверсия гептина-1 чем на Tb-Ag/MC. Такая же конверсия на Dy-Ag/MC достигается только при повышении температуры реакции до 160 °C. Можно предположить, что атом редкоземельного металла, имеющий меньший радиус, легче встраивается, меньше нарушая упорядоченную структуру мезопористого силикагеля, при этом образец будет обладать большими значениями объема пор и эффективного диаметра, что оказывает влияние на процесс адсорбции. В меньшем объеме пор образца молекула алкена, большая по размеру, чем алкина, десорбируется с поверхности в момент его образования из-за диффузионных ограничений, связанных с адсорбцией водорода и алкина, что приведет к увеличению селективности.

5.2. Гидрирование ароматических углеводородов

Изучена кинетика гидрирования бензола и ксилолов на мезопористых силикагелях, модифицированных никелем и серебром, с включением тербия и церия. Катализаторы, содержащие тербий и модифицированные никелем, показали высокую эффективность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов.

На графике 5.11 показаны кривые изменения конверсии исследуемых ароматических соединений на катализаторах Ni/MC и Tb-Ni/MC, Ni-Ag/Tb-MC, Ag/MC и Tb-Ag/MC для бензола при температуре гидрирования 150 °C и давлении водорода 3 атмосферы.

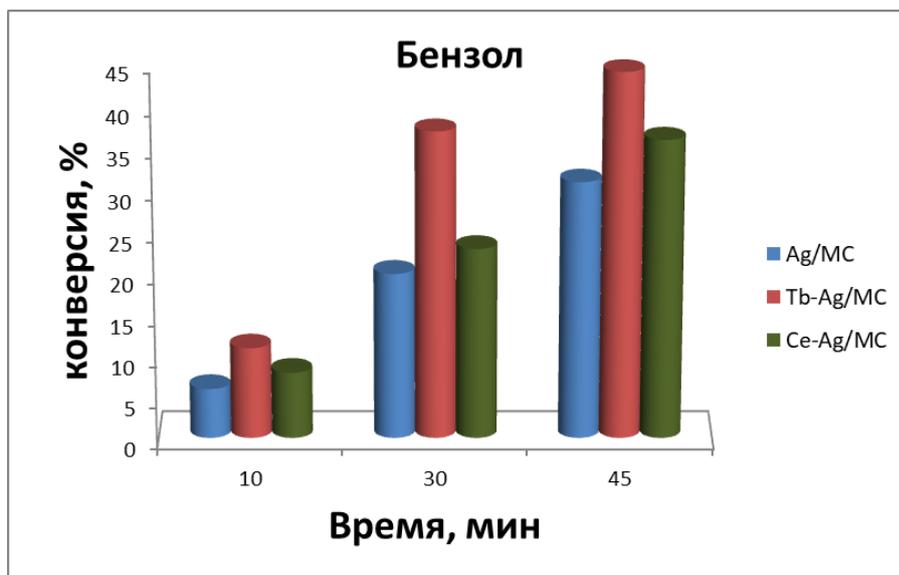
Выяснено, что введение никеля и серебра в состав мезопористого кремнезема усиливает каталитическую активность катализатора в реакции

гидрирования бензола по сравнению с немодифицированными образцами. Конверсия бензола выше на образцах, модифицированных никелем.

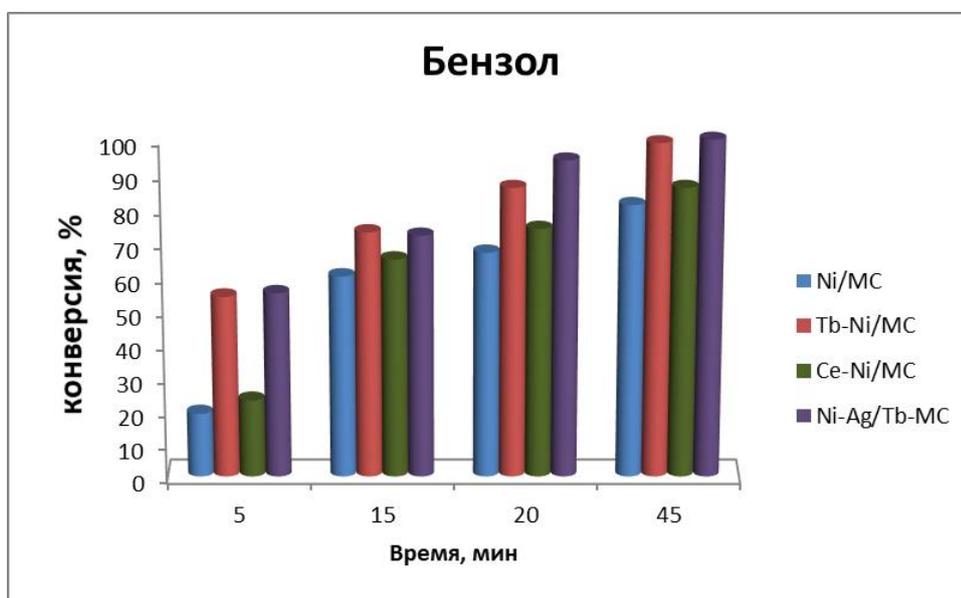
Через 45 минут после начала реакции на катализаторе Tb-Ag/МС удается гидрировать менее половины бензола (45%), а при увеличении температуры до 170°C конверсия повышается до 67%. Через 45 минут после старта реакции на Ce-Ag/МС конверсия составляет 36%.

При 150°C конверсия бензола на катализаторе Tb-Ni/МС через 20 минут после начала гидрирования достигает 90%. Повышение температуры до 170°C ускоряет процесс, и максимальная конверсия достигается уже через 5 минут. Конверсия бензола на Ce-Ni/МС сопоставима с показателями для Ni/МС. Биметаллический катализатор Ni-Ag/Tb-МС оказался более эффективен, чем Tb-Ni/МС: через 20 минут после начала реакции конверсия достигает 94%. Полная конверсия бензола на Ni-Ag/Tb-МС была достигнута через 30 минут (график 5.12).

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. 5.11 б), однако через 20 и 30 минут конверсии на этих катализаторах близки. Экономически более выгодно использование Tb-Ni/МС.



а



б

Рис. 5.11. Конверсия бензола при $T=150^{\circ}\text{C}$, давлении водорода 3 атм на катализаторах а) Ag/MC и Tb-Ag/MC, Ce-Ag/MC, б) Ni/MC и Tb-Ni/MC, Ce-Ni/MC, Ni-Ag/Tb-MC.

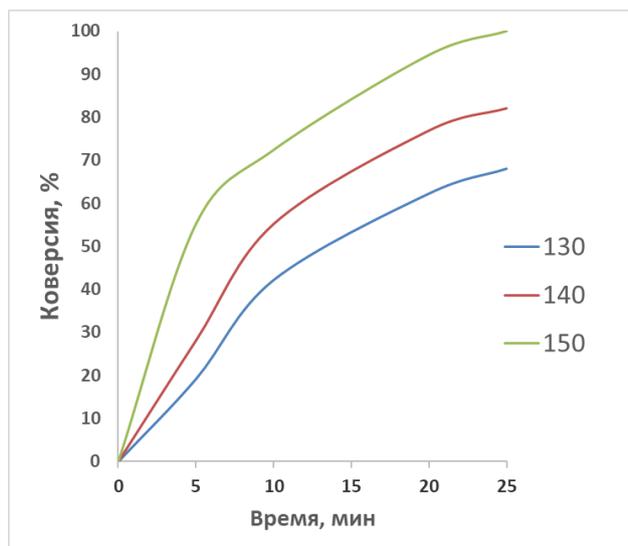


Рис.5.12. Конверсия бензола на катализаторе Ni-Ag/Tb-МС в интервале температур 130-150 °С.

Кинетика гидрирования ксилолов на катализаторе Tb-Ni/МС исследовалась при температурах 100–150°С и давлении водорода 3 атм. Полученные результаты выявили разницу в активности гидрирования м- и о-ксилолов на двух катализаторах Tb-Ni/МС и Ni/МС через 15 минут после начала реакции (рисунок 5.13): на Tb-Ni/МС конверсия м- и о-ксилолов составила 68% и 70% соответственно, тогда как на Ni/МС эти показатели равнялись 45% и 35%. Минимальные различия в конверсиях наблюдались при гидрировании п-ксилола, что, вероятно, объясняется стерическими факторами.

Константы скорости реакций гидрирования бензола и ксилолов на катализаторе Tb-Ni/МС закономерно растут с увеличением температуры (таблица 5.2). Сравнение констант скоростей (таблица 5.2) показывает, что наибольшую каталитическую активность Tb-Ni/МС проявляет в отношении бензола, при этом энергия активации данной реакции гидрирования максимальна, что делает энтропийный фактор ключевым. Константы скорости гидрирования ксилолов схожи по величине. Каталитическая активность в отношении ксилолов падает в таком порядке: п-ксилол, м-

ксилол и о-ксилол. Основной вклад в гидрирование этих соединений вносит энергия активации.

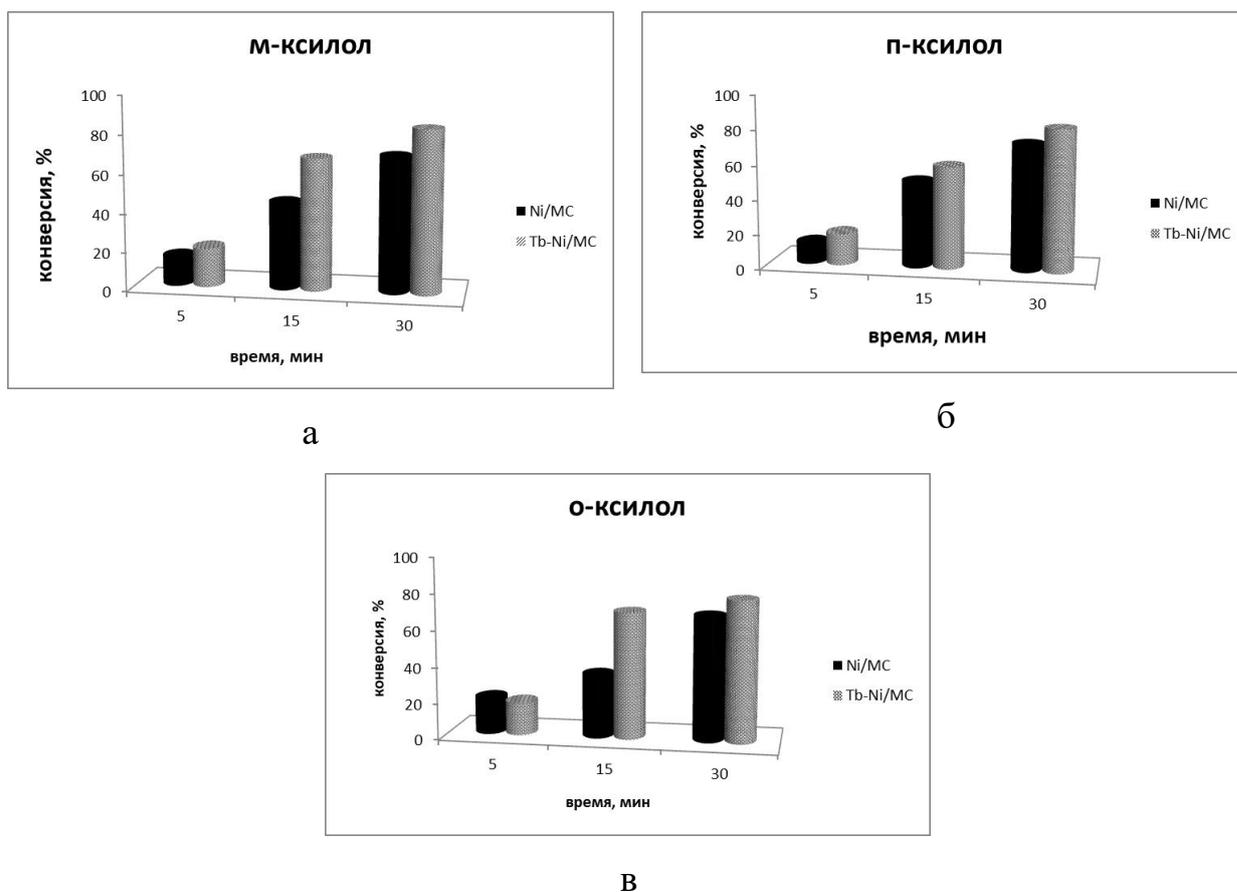


Рис. 5.13. Зависимости конверсии ароматических углеводородов от времени (150 °С и 3 атм) на катализаторах Ni/MC и Tb-Ni/MC: а) м-ксилол; б) п-ксилол; в) о-ксилол.

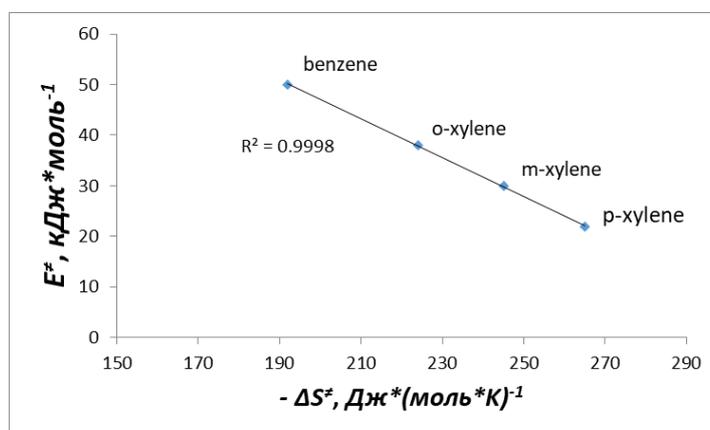


Рис.5.14. Компенсационная зависимость между энергией активации и энтропией реакции гидрирования бензола и ксилолов на катализаторе Tb-Ni/MC.

Таблица 5.2

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}	$-\Delta S^{\ddagger},$ $\text{Дж}^*(\text{моль}^*K)^{-1}$	$E^{\ddagger},$ $\text{кДж}^*\text{моль}^{-1}$
m-ксилол	100	0.0141±0.0004	245	30
	130	0.0309±0.0012		
	150	0.0428±0.0017		
o-ксилол	100	0.0102±0.0012	224	38
	130	0.0291±0.3535		
	150	0.0430±0.0015		
n-ксилол	100	0.0138±0.0005	265	22
	130	0.0258±0.0009		
	150	0.0315±0.0005		
бензол	100	0.0142±0.0003	192	50
	130	0.0572±0.0011		
	150	0.1069±0.0035		

Линейные зависимости между энергией активации и энтропией встречаются достаточно часто, особенно в ситуациях, когда изменения в структуре соединений слабо влияют на реакционный центр либо происходят на значительном расстоянии от него. Это говорит о том, что механизмы реакций остаются похожими и не зависят от изменений в структуре исходных веществ, условий окружающей среды и прочих факторов [184].

Линейность зависимости на рис.5.14 ($R^2=0,9998$) доказывает идентичность механизмов гидрирования бензола и ксилолов на катализаторе Tb-Ni/МС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5

Алкены представляют собой важное сырье, широко применяемое в промышленном органическом синтезе. Селективное гидрирование активно используется для получения разнообразных соединений и удаления ацетиленовых примесей, которые могут негативно влиять на конечный продукт. Чтобы снизить количество таких примесей до минимума, применяют методы, такие как фракционная перегонка, которая требует значительных энергозатрат. Однако селективное гидрирование остается наиболее эффективным способом очистки алкенов от примесей алкинов.

Гидрирование алкинов в алкены предпочтительнее, чем гидрирование алкенов в алканы, поскольку коэффициент адсорбции алкинов выше, чем у алкенов. Для устранения примесей ацетилена и диенов применяется селективное гидрирование олефиновых фракций на катализаторах, содержащих металлы VIII группы, такие как никель. Серебро также проявляет активность в этой реакции.

Показано, что катализаторы на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием, церием и модифицированного никелем, являются эффективными, но не селективными катализаторами гидрирования смесей непредельных углеводородов.

Установлено, что оба катализатора на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием, церием, модифицированного серебром, являются селективными по алкену при гидрировании смесей непредельных углеводородов, однако, Tb-Ag/МС является более эффективным. Однако, полученные катализаторы не являются эффективными при гидрировании бензола и его гомологов.

Наибольшей эффективностью обладает катализатор Tb-Ni/МС через 20 минут от начала гидрирования составляет 90% при 150 °С. Повышение эффективности катализатора при модифицировании поверхности допированного образца двумя металлами – никелем и серебром (через 20 минут от начала реакции конверсия достигает 94%) 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, однако через 20 и 30 минут конверсии на этих катализаторах близки, поэтому экономически более выгодно использование Tb-Ni/МС в качестве эффективного катализатора гидрирование бензола.

7. 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato The Preparation of Alkyltriethylammonium–Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. Vol. 63(4). P. 988-992.

2. Гидротермостабильность и объемные свойства мезопористых органонеорганических композитных материалов на основе МСМ-41 по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и рентгеноструктурного анализа / С. И. Карпов, Ф. Ресснер, А. Инаят, О.О. Крижановская, И.В. Недосекина. – Текст: непосредственный // Журнал Воронежского государственного университета: Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 5. – 240 с.

3. Дейко, Г. С. Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа: специальность 1.4.4. «Физическая химия»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Дейко Григорий Сергеевич; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук. – Москва, 2023. – 21 с. – Место защиты: Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. – Текст: непосредственный.

4. Вышегородцева, Е. В. Синтез мезопористого упорядоченного силикагеля со структурой МСМ-41 / Е. В. Вышегородцева, А. С. Горбунова. – Текст: непосредственный // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 25–28 апреля 2017 года / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Том 2. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2017. – 78-80 с.

5. N. Zucchetto, M.J. Reber, L. Pestalozzi, R. Schmid, A. Neels, D. Brühwiler The structure of mesoporous silica obtained by pseudomorphic transformation of SBA-15 and SBA-16 // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 257. P. 232–240.

6. Y. Liu, W. Feng, T. Li, H. He, W. Dai, W. Huang, K. Fan Structure and catalytic properties of vanadium oxide supported on mesocellulose silica foams (MCF) for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene // *J. Cat.* 2016. V. 239(1). P. 125–136.

7. H.B. Bradl, *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation* // *J. Coll. Inter. Sci.* 2005. V. 291(1). P. 307.

8. Тегина О. Я. Влияние строения привитого слоя и структурных параметров носителей на адсорбционные свойства полифторалкилкремнеземов: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Тегина Ольга Яковлевна; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. – Москва, 2015. – 10 с. – Место защиты: МГУ им. М. В. Ломоносова. – Текст: непосредственный.

9. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature.* 1992. Vol. 359(6397). P. 710-712.

10. M.R. Oliveira, J.A. Cecilia, J.F. De Conto Rapid synthesis of MCM-41 and SBA-15 by microwave irradiation: promising adsorbents for CO₂ adsorption // *J Sol-Gel Sci Technol.* 2023. V. 105. P. 370–387.

11. T.J. Pinnavaia, W. Zhang Catalytic properties of mesoporous molecular sieves prepared by neutral surfactant assembly // *Stud. Surf. Science and catalysis.* 1998. V. 117. P. 23-36.

12. H. Javadian, B.B. Koutenaeei, E. Shekarian, F.Z. Sorkhrodi, R. Khatti, M. Toosi Application of functionalized nano HMS type mesoporous silica with N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyldimethoxysilane as a suitable adsorbent for removal of Pb (II) from aqueous media and industrial wastewater // *J. Saudi Chem. Soc.* 2017. V. 21. P. 219-230.

13. Zhu D, Surface functionalized mesoporous silicas as adsorbents for aromatic contaminants in aqueous solution / D Zhu, H Zhang, Q Tao, Z Xu, S Zheng // *Environmental Toxicology and Chemistry.* – 2009. – P.421-431. – DOI: 10.1897/08-579.1. – Текст: непосредственный.

14. Остроумова, В. А. Гидроизомеризация высших n-алканов и дизельных фракций на бифункциональных катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты: специальность 02.00.13 "Нефтехимия": автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Остроумова Вера Александровна; Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова – Москва, 2012. – 14-20 с. – Текст: непосредственный.
15. D.F. Enache, E. Vasile, C.M. Simonescu, D. Culita, E. Vasile, O. Oprea, G. Nechifor Schiff base-functionalized mesoporous silicas (MCM-41, HMS) as Pb(II) adsorbents // RSC Advances. 2018. V. 8(1). P.176–189.
16. D. Zhao Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores // Science. 1998. V. 279(5350). P. 548–552.
17. S. Kumar, M.M. Malik, R. Purohit Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4(2). P. 350–357.
18. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120(24). P. 6024–6036.
19. A.A. Tokranov, E.O. Tokranova, R.V. Shagifulin, L.V. Pavlova, A.V. Bulanova, I.A. Platonov, I.M. Mukhanova Selective hydrogenation of 1-hexyne/1-hexene mixture on mesoporous silica gel doped with dysprosium, lanthanum, and modified with silver // J. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2023. V. 136(1). P. 217-231.
20. T.L.R. Mota, A.L.M. Gomes, H.G. Palhares, E.H.M. Nunes, M. Houmard Influence of the synthesis parameters on the mesoporous structure and adsorption behavior of silica xerogels fabricated by sol–gel technique // J. Sol-Gel Sci. and Technol. 2019. V. 92. P. 681-894.
21. Z.V. Faustova, Y.G. Slizhov Effect of solution pH on the surface morphology of sol–gel derived silica gel // In. Mat. 2017. V. 53(3). P. 287-291.
22. Е.В. Саенко, Н.Б. Кондрашова, И.И. Лебедева, В.А. Вальцифер Управляемый синтез мезопористого диоксида кремния / Актуальные проблемы

порошкового материаловедения. Всероссийская конференция. 26-28 ноября 2018 г., Пермь: сб. тез. Издат.: Пермский национальный исследовательский политехнический университет. 2018. С. 488-491.

23. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114(27). P. 10834–10843.

24. C.T. Kresge, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004. V. 148. P. 53–72.

25. A.-M. Putz, L. Almásy, A. Len, C. Ianăși Functionalized silica materials synthesized via co-condensation and post-grafting methods // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2019. V. 27(4). P. 1–14.

26. S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia Microwave Synthesis of MCM-41 and Its Application in CO₂ Absorption by Nanofluids // *J. Science.* 1995. V. 269(5228). P. 1242–1244.

27. A. Mehmood, H. Ghafar, S. Yaqoob, U.F. Gohar, B. Ahmad Mesoporous Silica Nanoparticles: A Review // *J. Dev. Drug.* 2017. V. 6(2). P. 15-24.

28. W. Li, D. Xie, B. Song, L. Feng, X. Pei, Z. Cui Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica using rosin-based Gemini surfactants // *J. Mat. Sci.* 2017. V. 53(4). P. 2434-2442.

29. M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C.H. Ko Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction // *J. Ph. Chem. B.* 2000. V. 104(2). P. 292-301.

30. Е.В. Вышегородцева, А.С. Горбунова Синтез мезопористого упорядоченного силикагеля со структурой МСМ-41 / Отв. ред. И.А. Курзина, Г.В. Воронова. Сб. науч. тр., Томск: Издат. дом Томск. политех. ун-та. 2013. С. 78-80.

31. Z. Allothman A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials // *Materials.* 2012. V. 5(12). P. 2874–2902.

32. T. Jiang, L. Qi, M. Ji, H. Ding, Y. Li, Z. Tao, Q. Zhao Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property // *Appl. Clay Sci.* 2012. V. 62. P. 32–40.
33. Zapelini, L. Silva, D. Cardoso Effect of Hydrothermal Treatment on Structural and Catalytic Properties of [CTA]-MCM-41 Silica // *Materials*. 2018. V. 11(5). P. 860.
34. S.Y. Cheng, Y.Z. Liu, G.S. Qi Microwave Synthesis of MCM-41 and Its Application in CO₂ Absorption by Nanofluids // *J. Nanomaterials*. 2020. V. 2020. P. 1-13.
35. M.-G. Song, J.-Y. Kim, S.-H. Cho, J.-D. Kim Rapid synthesis of mesoporous silica by an accelerated microwave radiation method // *Korean J. Chem. Eng.* 2014. V. 21. P. 1224–1230.
36. B.L. Newalkar, S. Komarneni, H. Katsuki Rapid synthesis of mesoporous SBA-15 molecular sieve by a microwave–hydrothermal process // *Chem. Comm.* 2000. V. 23. P. 2389–2390.
37. Y. Yao, M. Zhang, J. Shi, M. Gong, H. Zhang, Y. Yang Encapsulation of fluorescein into MCM-41 mesoporous molecular sieve by a sol–gel method // *Materials Letters*. 2001. V. 48(1). P. 44–48.
38. M. Mozetič Surface Modification to Improve Properties of Materials // *Materials*. 2019. V. 12(3). P. 441.
39. E. Blasco, M.B. Sims, A.S. Goldmann, B.S. Sumerlin, C. Barner-Kowollik 50th Anniversary Perspective: Polymer Functionalization // *Macromolecules*. 2017. V. 50(14). P. 5215–5252.
40. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии: учебное пособие / Г. В. Лисичкин, Г. В. Кудрявцев, А. А. Сердан, С. М. Староверов, А. Я. Юффа / под ред. Г. В. Лисичкина. – Москва: Химия, 1986. – 248 с. – Текст: непосредственный.
41. Черкасов, Д. В. Портландцементы с добавкой модифицированных диатомитов и композиты на их основе: специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Черкасов Дмитрий Васильевич; Мордовский

государственный университет им. Н.П. Огарёва. – Саранск, 2014. – 29 с. – Место защиты: Пензенский государственный университет архитектуры и строительства – Текст: непосредственный.

42. E. Da'na Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. V. 247. P. 145-157.

43. M. Kalantari, M. Yu, Y. Yang, E. Strounina, Z. Gu, X. Huang, C. Yu Tailoring mesoporous-silica nanoparticles for robust immobilization of lipase and biocatalysis // *Nano Research*. 2016. V. 10(2). P. 605–617.

44. K.B. Seljak, P. Kocbek, M. Gašperlin Mesoporous silica nanoparticles as delivery carriers: An overview of drug loading techniques // *J. Dr. Del. Sci. and Technol*. 2020. V. 59. P. 101906.

45. J.A.S. Costa, A.C.F.S. Garcia, D.O. Santos, V.H. V Sarmiento, A.L.M. Porto, M.E. De Mesquita, L.P.C. Romão A new functionalized MCM-41 mesoporous material for use in environmental applications // *J. Braz. Chem. Soc*. 2014. V. 25. P. 197–207.

46. Е.О. Филиппова, К.Ю. Виноградов, Р.В. Шафигулин, А.В. Буланова Сравнение адсорбционных свойств мезопористых кремнеземов, допированных диспрозием, модифицированных медью и серебром, методом обращенной газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20, №6. С. 696-706.

47. Z. Pan, J. Zeng, B. Lan, L. Li Catalytic Activity of Argentum-loaded MCM-41 for Ozonation of p- Chlorobenzoic Acid (p-CBA) in Aqueous Solution // *J. Adv. Oxid Technol*. 2015. V. 18(1). P. 139-146.

48. A.M. Brezoiu, M. Deaconu, I. Nicu, E. Vasile, R.A. Mitran, C. Matei, D. Berger Heteroatom modified MCM-41-silica carriers for Lomefloxacin delivery systems // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V. 275. P. 214–222.

49. S. Montalvo-Quirós, S. Gómez-Graña, M. Vallet-Regí, R.C. Prados-Rosales, B. González, J.L. Luque-Garcia Mesoporous silica nanoparticles containing silver as novel antimycobacterial agents against *Mycobacterium tuberculosis* // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2021. V. 197.

50. C. Cao, W. Ge, J. Yin, D. Yang, W. Wang, X. Song, X. Dong Mesoporous Silica Supported Silver–Bismuth Nanoparticles as Photothermal Agents for Skin Infection Synergistic Antibacterial Therapy // *Small*. 2020. V. 16(24).
51. R.N. Bhargava Doped nanocrystalline materials — Physics and applications // *J. Lumin.* 1996. V. 70(1). P. 85–94.
52. E. Fanizza, N. Depalo, S. Fedorenko, R.M. Iacobazzi, A. Mukhametshina, R. Zairov, A. Salatino, F. Vischio, A. Panniello, V. Laquintana, M.L. Curri, A. Mustafina, N. Denora, M. Striccoli Green Fluorescent Terbium (III) Complex Doped Silica Nanoparticles // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20(13). P. 3139.
53. N. Pal, E.-B. Cho, A.K. Patra, D. Kim Ceria-Containing Ordered Mesoporous Silica: Synthesis, Properties, and Applications // *ChemCatChem*. 2015. V. 8(2). P. 285-303.
54. C.H. Giles Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface areas of solids // *J. Chem. Soc.* 1960. V. 786. P. 3973-3994.
55. C.H. Giles A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental interpretation // *J. colloid and interface sci.* 1974. V. 47(3). P. 755-765.
56. Шаров, А. В. Термическая стабильность и протолитические свойства силикагелей, модифицированных некоторыми аминокислотами / А. В. Шаров, О. В. Филистеев, Б. С. Воронцов. – Текст: непосредственный // *Научное обозрение. Химические науки.* – 2014. – 2-3 с.
57. Cestari, A. R. Thiol-anchored silica and its oxidized form – some divalent cations chemisorbed in aqueous and non-aqueous solvents / A. R. Cestari, C. Airoidi // *Journal of the Brazilian Chemical Society.* – 1995. – V.6. – №3. – P.291–296. – Текст: непосредственный.
58. Колб Б. Газовая хроматография с примерами и иллюстрациями / Под ред. Л. А. Онучак. Издательство: Самарский университет. 2007. 247 с.
59. K.S.W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems

with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure and Applied Chemistry*. 1985. V. 57(4). P. 603-619.

60. В.Ю. Гуськов, М.В. Гуськова, А.И. Зарипова, Г.А. Рамазанова Адсорбционные и хроматографические характеристики графитированной термической сажи по отношению к ряду органических соединений // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94, №6. С. 903-909.

61. В.В. Щербаков, С.В. Прокопов, С.В. Курбатова Сорбционная активность модифицированных углеродных сит / *Кинетика и динамика обменных процессов. Роль хроматографии в separation science. Всероссийский симпозиум. 28 октября-5 ноября 2018 г., Самара: сб. тез. Издательский дом «Граница»*. 2018. С. 144.

62. Е.П. Мещеряков, И.С. Гирник, А.В. Ливанова, И.А. Курзина Высокоэффективные материалы-адсорбенты на основе оксида алюминия для использования в экологии и энергетике / *Высокоэнергетические и специальные материалы. NEMS-2018. Международная конференция. 3-5 сентября 2018 г., Томск: сб. тез. Нац. исслед. Томский гос. ун-т*. 2018. С. 175.

63. Х.Х.А. Сааведра, М.Г. Приходько Перспективы использования цеолитов в промышленности // *Журн. вестник научных конференций*. 2017. Т. 2, №18. С. 96-99.

64. Ю.Г. Кураева, Э.А. Караханов, Т.С. Капралова, Е.А. Фролова, Л.А. Онучак, М.Ю. Парийчук Исследование композиционного адсорбента на основе пористого ароматического каркаса PAF-20 методом газовой хроматографии / *Кинетика и динамика обменных процессов. Роль хроматографии в separation science. Всероссийский симпозиум. 28 октября-5 ноября 2018 г., Самара: сб. тез. Издательский дом «Граница»*. 2018. С. 140-141.

65. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Я.И. Яшин. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.

66. X.P. Kong, B.H. Zhang, J. Wang Multiple Roles of Mesoporous Silica in Safe Pesticide Application by Nanotechnology: A Review // *J. Agric. Food Chem.* 2021. V. 69(24). P. 6735–6754.

67. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 135 с.
68. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
69. E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J.V. Flores-Cano Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays // *Chem. Engineering J.* 2013. V. 225(1). P. 535-546.
70. K. Swayampakula, V.M. Boddu, S.K. Nadalava, K. Abburi Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent // *J. Haz. Mat.* 2009. V. 170(2-3). P. 680-689.
71. H.M.F. Freundlich Over the adsorption in solution // *J. Phys. Chem.* 1906. V. 57. P. 385-471.
72. F. Raji, M. Pakizeh Kinetic and thermodynamic studies of Hg(II) adsorption onto MCM-41 modified by ZnCl₂ // *App. Surf. Sci.* 2014. Vol. 301. P. 568-575.
73. S. Lagergren About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances // *Kungl. Sven. Vetenskapsakad. Handlingar.* 1898. Vol. 24(4). P. 1-39.
74. A.F. Cronstedt Natural zeolite and minerals // *Sv. Vet. Akad. Handlingar* Stockholm. 1756. V. 27. P. 120.
75. X. Yan, J. Meng, X. Hu, R. Feng, M. Zhou Synthesis of thiol-functionalized mesoporous silica nanoparticles for adsorption of Hg²⁺ from aqueous solution // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 89. P. 617–622.
76. N. Karkhanei, H. Sepehrian, R. Cheraghali Preparation, characterization, and iodide sorption performance of silver-loaded mesoporous MCM-41 // *Desalination and Water Treatment.* 2015. V. 56(11). P. 3096–3105.
77. Md.A. Bari, W.B. Kindzierski, A.J. Wheeler, M.-E.Hérroux, L.A. Wallace, L.A. Source Apportionment of Indoor and Outdoor Volatile Organic Compounds at Homes in Edmonton // *Build. Environ.* 2015. V. 90. P. 114–124.
78. T. Ncube, K.S.K. Reddy, A.A. Shoaibi, C. Srinivasakannan Benzene, Toluene, m-Xylene Adsorption on Silica-Based Adsorbents // *Energy Fuels.* 2017. V. 31(2). P. 1882–1888.

79. J. Chen, Y. Sheng, Y. Song, M. Chang, X. Zhang, L. Cui, D. Meng, H. Zou, H. Zhu, Z. Shi, H. Zou Multimorphology Mesoporous Silica Nanoparticles for Dye Adsorption and Multicolor Luminescence Applications // *ACS Sust. Chem. & Eng.* 2018. V. 6(3). P. 3533–3545.
80. J.-Y. Lee, C.-H. Chen, S. Cheng, H.-Y. Li Adsorption of Pb(II) and Cu(II) metal ions on functionalized large-pore mesoporous silica // *Inter. J. Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 13. P. 65–76.
81. Y. Shiraishi, G. Nishimura, T. Hirai, I. Komasa Separation of Transition Metals Using Inorganic Adsorbents Modified with Chelating Ligands // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41(20). P. 5065–5070.
82. M. Mureseanu, A. Reiss, I. Stefanescu, E. David, V. Parvulescu, G. Renard, V. Hulea Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation // *Chemosphere.* 2008. V. 73(9). P. 1499–1504.
83. H. Boojari, M.P. Chenar, M. Pakizeh Experimental Investigation of Arsenic (III, V) Removal from Aqueous Solution Using Synthesized α -Fe₂O₃/MCM-41 Nanocomposite Adsorbent // *Water Air Soil Pollut.* 2016. V. 227. P. 290.
84. D. Pérez-Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra Preparation of 2-mercaptobenzothiazole-derivatized mesoporous silica and removal of Hg(ii) from aqueous solution // *J. Environ. Monit.* 2006. V. 8. P. 214–222.
85. A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D.Y Zhao A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions // *Chem. Commun.* 2000. V. 13. P. 1145–1146.
86. W. Yantasee, Y. Lin, G.E. Fryxell, B.J. Busche, J.C. Birnbaum Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution Using Novel Nanoengineered Sorbents: Self-Assembled Carbamoylphosphonic Acids on Mesoporous Silica // *Separ. Sci. and Technol.* 2003. V. 38(15). P. 3809–3825.
87. S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, S. Brandès, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, A. Walcarius Factors Affecting Copper(II) Binding to Multiarmed Cyclam-Grafted Mesoporous Silica in Aqueous Solution // *Langmuir.* 2009. V. 25(17). P. 9804–9813.

88. Y. Zhao, Y. Xu, D. Wu, W. Wei, Y. Sun, A.S.N. Al-Arifi, T. Aouak, Z.A. Al-Othman Hydrophobic mesoporous silica applied in GC separation of hexene isomers // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2010. V. 56. P. 93–98.
89. U. von Gunten Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine // *Water Res.* 2003. V. 37(7). P. 1469–1487.
90. D.F. Sava, M.A. Rodriguez, K.W. Chapman, P.J. Chupas, J.A. Greathouse, P.S. Crozier, T.M. Nenoff capture of volatile iodine, a gaseous fission product, by zeolitic imidazolate framework-8 // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133(32). P. 12398–12401.
91. E.P. Krasavina, S.A. Kulyukhin, L.V. Mizina, N.A. Konovalova, I.A. Rumer New composite materials containing fine particles of D-elements for localization of molecular radioactive iodine in water coolants of nuclear power plants // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2012. V. 3. P. 342–346.
92. N. Karkhanei, H. Sepehrian, R. Cheraghali Preparation, characterization, and iodide sorption performance of silver-loaded mesoporous MCM-41 // *Desalination and Water Treatment.* 2015. V. 56(11). P. 3096–3105.
93. Md.A. Bari, W.B. Kindzierski, A.J. Wheeler, M.-E.Héroux, L.A. Wallace, L.A. Source Apportionment of Indoor and Outdoor Volatile Organic Compounds at Homes in Edmonton // *Build. Environ.* 2015. V. 90. P. 114–124.
94. Е.Г. Тюлькова Комплексное влияние летучих органических соединений на содержание фотосинтетических пигментов различных видов растений // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем. Международная конференция. 17-19 июня 2020 г., Минск: сб. тез. Белорусский государственный ун-т. 2020. С. 194.
95. I.-K. Shim, J. Kim, J.K. Lee, J.-M. Oh, J.K. Park. Surface-Modified Wrinkled Mesoporous Nanosilica as an Effective Adsorbent for Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene in Indoor Air // *ACS Applied Nano Materials.* 2023. V. 5(12). P. 18138-18148.
96. A.A. Tokranov, E.O. Tokranova, R.V. Shafigulin, A.V. Bulanova Study of the Adsorption Properties of Lanthanum-Doped Mesoporous Silica Gels, Modified

with Nickel and Silver, by the Method of Gas Chromatography // *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2022. V. 58(6). P. 1164-1170.

97. Z. Li, Y. Liu, X. Yang, Y. Xing, Q. Yang, R.T. Yang Adsorption thermodynamics and desorption properties of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons on mesoporous adsorbents // *Adsorption*. 2017. V. 23. P. 361–371.

98. R.S. Araújo, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. V. 108(1-3). P. 213–222.

99. Y. Liu, J. Liao, L. Chang, W. Bao Ag modification of SBA-15 and MCM-41 mesoporous materials as sorbents of thiophene // *Fuel*. 2022. V. 311. P. 122537.

100. K. Takehira, Y. Ohishi, T. Shishido, T. Kawabata, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO₂ // *J. Cat.* 2004. V. 224(2). P. 404-416.

101. R. Al-Oweini, H.El-Rassy Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ precursors // *J. Mol. Struct.* 2009. V. 919(1). P. 140-145.

102. Колесников, И. М. Катализ в газонефтяной отрасли. Теория и практика: учебное пособие / И.М. Колесников; Министерство образования и науки Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина. – Москва: изд. Центр РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2012. – 61-62 с., 383-384 с. – ISBN 5–93969–021–1. – Текст: непосредственный.

103. Стекловолокно – носитель для катализатора / И.В. Исаков, Е.Ю. Перих // Сборник трудов Четвертой Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», Кемерово, 27–28 ноября 2018 года. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, 2018. – 133.1 с. – Текст: непосредственный.

104. Чукин, Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема: монография / Г. Д. Чукин. – Москва: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 119-140 с. – Текст: непосредственный.

105. Бурцев, А. А. Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Бурцев Александр Алексеевич; Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2021. – 15 с. – Место защиты ИОНХ РАН. – Текст: непосредственный.

106. Патент на полезную модель № 2669201 С1 Российская Федерация, МПК В01J 37/18, В01J 37/08, В01J 25/02. Способ получения скелетного катализатора для гидрирования непредельных органических соединений: № 2018109168: заявл. 12.03.2018: опубл. 09.10.2018 / А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Я.П. Сухачев, М.Д. Чельшева, К.А. Никитин, М.А. Жилин; патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет". – Текст: непосредственный.

107. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материал / Издательство: Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 2015, 55 с.

108. Бутов, Г. М. Изучение активности модифицированных скелетных никелевых катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования альдегидов / Г. М. Бутов, Г. И. Зорина, Г. М. Курунина // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 5. – С. 10-13. – Текст: непосредственный.

109. Зорина, Г. И. Жидкофазное гидрирование альдегидов на скелетном никелевом катализаторе / Г. И. Зорина, Г. М. Курунина, Г. М. Бутов // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 5. – С. 87-89. – Текст: непосредственный.

110. Нұрлан, Ә. Сравнительное гидрирование бензола нанесенных родиевых и платиновых катализаторах / Ә. Нұрлан, С.Р. Конуспаев, Қ. Тоштай, Т.С. Абильдин. – Текст: непосредственный // Нефть и газ (Алматы). – 2023. - № 3. – 180-182 с.

111. Формирование малых металлических частиц родия на поверхности углеродного носителя / А. Ю. Стахеев, О. П. Ткаченко, К. В. Клементьев, В.

Грюнерт, Г. О. Брагина, И. С. Машковский, Л. М. Кустов // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46, № 1. – С. 122-130. – Текст: непосредственный.

112. Rhodium catalysts for the hydrogenation of benzene and its homologues in various solvents / S. R. Konuspayev, M. Shaimardan, D. R. Nurbaeva, A. B. Auezov, A. I. Boronin // Petroleum Chemistry. – 2010. – Vol. 50, No. 1. – P. 47-50. – DOI 10.1134/S0965544110010068. – Текст: непосредственный.

113. Mesoporous carbon-based rhodium catalysts for benzene hydrogenation / J. M. Jandosov, Z. A. Mansurov, M. A. Biisenbayev, Z. R. Ismagilov, N. V. Shikina, I. Z. Ismagilov, M. Shaymardan // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2012. – N 14(1). – P. 37-40. – Текст: непосредственный.

114. Рыбакова М. М. Синтез катализаторов метанирования / М.М. Рыбакова. – Текст: непосредственный // Инновационные процессы в химии, нефтехимии и нефтепереработке: сборник трудов Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 20–21 октября 2016 года / Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). – Санкт-Петербург: ИРСРО'16, 2016. – 9-10 с.

115. Голосман, Е. З. Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода / Е. З. Голосман, В. Н. Ефремов // Катализ в промышленности. – 2012. – № 5. – С. 36а-55. – Текст: непосредственный.

116. Wang, W. Methanation of carbon dioxide: An overview / W. Wang, J. Gong // Frontiers of Chemical Engineering in China. – 2011. – Vol. 5, No. 1. – P. 2-10. – DOI 10.1007/s11705-010-0528-3. – Текст: непосредственный.

117. Покусаева, Я. А. Гидрирование диоксида углерода на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах в газовой фазе и сверхкритических условиях: специальность 02.00.15 «Кинетика и катализ»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Покусаева Яна Андреевна; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук. – Москва, 2020. – 17-18 с. – Место защиты: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук. – Текст: непосредственный.

118. Pd/Сибунит как эффективный катализатор переноса водорода в реакции гидродехлорирования полихлорбифенилов / А. В. Мехаяев, Ф. Н. Бутин, М. Г. Первова, О. П. Таран, И. Л. Симакова, В. Н. Пармон // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 912-913. – Текст: непосредственный.

119. Белецкая, И. П. Наночастицы палладия, стабилизированные сополимером N–винилимидазола и N–винилкапролактвма, как эффективные рециклизуе-мый катализатор ароматического цианирования / И. П. Белецкая, А. В. Селиванова, В. С. Тюрин, В. В. Матвеев, А. Р. Хохлов. – Текст: непосредственный // Журнал органической химии. – 2010. – Т. 46, вып. 2. – 167-171 с.

120. Карбоксиэтилирование полихлорбифенилов / А. В. Мехаяев, А. В. Пестов, Ю. Г. Ятлук, М. Г. Первова, А. А. Панюкова // Журнал органической химии. – 2013. – Т. 49, № 5. – С. 709-713. – Текст: непосредственный.

121. Захарян, Е. М. Катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе поли-амидоаминных (РАМАМ) денримеров и наночастиц палладия и родия: специальность 02.00.13 «Нефтехимия»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Захарян Елена Михайловна; Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2015. – 4-30 с. – Место защиты: МГУ им. М. В. Ломоносова. – Текст: непосредственный.

122. Гидрирование алкенов в присутствии палладия, нанесенного на углерод-кремнеземный носитель / Т. И. Акчурин, Н. З. Байбулатова, С. А. Грабовский, Р. Р. Талипова, Е. Г. Галкин, В. А. Докичев // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57, № 5. – С. 592-597. – DOI 10.7868/S0453881116050026. – Текст: непосредственный.

123. Гидрирование алкенов и их производных в присутствии наноразмерного металлического иридия / А. В. Мехаяев, М. Г. Первова, А. С. Казаков, С.Ю. Братская, А.В. Пестов // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51, № 2. – С. 289-290. – Текст: непосредственный.

124. Шестеркина, А. А. Синтез и исследование железосодержащих катализаторов для селективного гидрирования тройных связей и нитрогрупп: специальность 02.00.15 «Кинетика и катализ»: диссертация на соискание учётной степени кандидата химических наук / Шестеркина Анастасия Алексеевна; Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук. – Москва, 2018. – 11-12 с. – Место защиты: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук. – Текст: непосредственный.

125. Жидкофазное гидрирование интернальных и терминальных алкинов на Pd–Ag/Al₂O₃-катализаторе / А. В. Рассолов, Г. О. Брагина, Г. Н. Баева, Н. С. Смирнова, А. В. Казаков, И. С. Машковский, А. Ю. Стахеев. – Текст: непосредственный // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, № 5. – 644-651 с. – DOI 10.1134/S0453881119050071.

126. Аксенов, И. А. Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов: специальность 02.00.13 «Нефтехимия»: диссертация на соискание учётной степени кандидата химических наук / Аксенов Иван Андреевич; Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – Москва 2014. – 17-66 с. – Место защиты: МГУ им. М. В. Ломоносова. – Текст: непосредственный.

127. Filippova, E. O., Shafigulin, R. V., Tokranov, A. A. et.al Study of adsorption properties of synthesized mesoporous silica doped with dysprosium and modified with nickel //Journal of the Chinese Chemical Society. – 2020. – Т. 67. – №. 7. – С. 1167-1173

128. Номенклатура в хроматографии. / Под ред. Онучак Л.А. Самара: Издво «Самарский университет», 1999. 36 с.

129. Shafigulin R. V. et al. Mesoporous silica doped with dysprosium and modified with nickel: A highly efficient and heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene, ethylbenzene and xylenes //Catalysis Letters. – 2019. – Т. 149. – С. 916-928.

130. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. – М. : Мир, 1984. – 306 с.

131. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
132. Березовская И. С. Мезопоритсы кремнезёмы: контроль морфологии и темплатный синтез в порах силикагеля / И. С. Березовская, В. В. Янишпольский, В. А. Тертых // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 9. – С. 1624-1628.
133. Jin G. Q., Guo X. Y. Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide //Microporous and mesoporous materials. – 2003. – Т. 60. – №. 1-3. – С. 207-212.
134. Martin J. E. et al. Synthesis of periodic mesoporous silica thin films //Langmuir. – 1997. – Т. 13. – №. 15. – С. 4133-4141
135. Falcón J. M., Otubo L. M., Aoki I. V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings //Surface and Coatings Technology. – 2016. – Т. 303. – С. 319-329.
136. U. Ciesla, F. Schüth Micropor. Mesopor. Mater., 27 (1999), p. 131
137. M. Patel, A. Karera, P. Prasanna, Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk, Journal of Materials Science 22 (1987) 2457–2464
138. Calles J. A., Carrero A., Vizcaíno A. J. Ce and La modification of mesoporous Cu–Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming //Microporous and mesoporous materials. – 2009. – Т. 119. – №. 1-3. – С. 200-207.
139. Wang, J. L., Marquina, C., Ibarra, M. R., & Wu, G. H. (2006). Structure and Magnetic Properties of $R Ni_2 Mn$ Compounds ($R= Tb, Dy, Ho, \text{ and } Er$). Physical Review B, 73(9), 094436.
140. Khanna P. K. et al. Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method //Materials chemistry and physics. – 2005. – Т. 93. – №. 1. – С. 117-121. Matar S., Hatch L.F. // Chemistry of Petrochemical Processes. Chapter nine: C4 Olefins and Diolefinsbased Chemicals. 2nd Edition. 2001. Elsevier Inc.P. 238–261

141. Khanna, P. K., Singh, N., Charan, S., Subbarao, V. V. V. S., Gokhale, R., Mulik, U. P. (2005). Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method. *Materials chemistry and physics*, 93(1), 117-121. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.029>
142. Mathew S., Ganguly P., Kumaravel V., Harrison J., Hinder J.S., Bartlett J., Pillai S.C. Effect of chalcogens (S, Se, Te) on the anatase phase stability and photocatalytic antimicrobial activity of TiO₂ // *Mater. Today: Proc.* 2020. V. 33. P. 2458-2464. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.336>
143. L. Kabir, A.R. Mandal, S.K. Mandal *J. Magn. Mater.*, 322 (2010), pp. 934-939
144. Ikuhara, Y.H.; Saito, T.; Takahashi, S.; Sasaki, Y.; Hirayama, T. Synthesis and microstructural analysis of homogeneously dispersed nickel nanoparticles in amorphous silica. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012, 95, 524–529. Yang, X.L.; Dai, W.L.; Chen, H.; Xu, J.H.; Cao, Y.; Li, H.X.; Fan, K.N. Novel tungsten-containing mesoporous HMS material: Its synthesis, characterization and catalytic application in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H₂O₂. *Appl. Catal. A* 2005, 283, 1–8
145. Al-Oweini R., El-Rassy H. // *J. Mol. Struct.* 2009.Vol. 919. P. 140
146. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич – МГУ имени М.В. Ломоносова. 2012. – 55 с.
147. Karpov S. I. Studies on functionalized mesoporous materials. Part I: characterization of silylized mesoporous material of type MCM-41 / S. I. Karpov, F. Roessner, V. F. Selemenev // *Journal of Porous Materials*. – 2014. – Vol. 21. – P. 449-457. – DOI : 10.1007/s10934-014-9791-x
148. Структура, гидрофобность и гидротермостабильность органо-неорганических мезопористых силикатов MCM-41, силилированных диметоксидиметилсиланом и дихлорометилфенилсиланом / С. И. Карпов, [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87, № 11. – С. 1917. DOI : 10.1134/S0036024413110125

149. Dai, W.L.; Chen, H.; Cao, Y.; Li, H.X.; Xie, S.H.; Fan, K.N. Novel economic and green approach to the synthesis of highly active W-MCM41 catalyst in oxidative cleavage of cyclopentene. *Chem. Commun.* 2003, 892–893 Shao, Y.F.; Wang, L.Z.; Zhang, J.L.; Anpo, M. Synthesis of hydrothermally stable and long-range ordered Ce-MCM-48 and Fe-MCM-48 materials. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 20835–20841.
150. Liu, Z.C.; Zhou, J.; Cao, K.; Yang, W.M.; Gao, H.X.; Wang, Y.D.; Li, H.X. Highly dispersed nickel loaded on mesoporous silica: One-spot synthesis strategy and high performance as catalysts for methane reforming with carbon dioxide. *Appl. Catal. B* 2012, 125, 324–330.
151. Tagaya M. et al. Synthesis and luminescence properties of Eu (III)-doped nanoporous silica spheres // *Journal of colloid and interface science.* – 2011. – T. 363. – №. 2. – C. 456-464.
152. Tokranov A. A., Tokranova E. O., Shafigulin R. V., Bulanova A. V. 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.* – 2022. – T. 59 (1), - C.41–49.
153. Tokranov, A. A., Tokranova, E. O., Shafigulin, R. V., Bulanova, A. V. 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.* -2022. – T.58. - №6. – P.1164-1170.
154. Wen J. et al. Diverse gatekeepers for mesoporous silica nanoparticle based drug delivery systems // *Chemical Society Reviews.* – 2017. – T. 46. – №. 19. – C. 6024-6045.
155. Uttamaprakrom W. et al. Development of Ni–Ce/Al-MCM-41 catalysts prepared from natural kaolin for CO₂ methanation // *Journal of Environmental Chemical Engineering.* – 2021. – T. 9. – №. 5. – C. 106150.
156. Saha B., Vedachalam S., Dalai A. K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization // *Fuel Processing Technology.* – 2021. – T. 214. – C. 106685.

157. Zhang Z. et al. Facile fabrication of efficient Cu (I)–Y zeolite adsorbent towards the adsorption desulfurization //Microporous and Mesoporous Materials. – 2023. – T. 350. – C. 112450.
158. Chen H. et al. Desulfurization of high-sulfur jet fuel by mesoporous π -complexation adsorbents //Chemical Engineering Science. – 2009. – T. 64. – №. 24. – C. 5240-5246.
159. Xiao Y. et al. Facile and controllable preparation of nanocrystalline ZSM-5 and Ag/ZSM-5 zeolite with enhanced performance of adsorptive desulfurization from fuel //Separation and Purification Technology. – 2022. – T. 288. – C. 120698.
160. Zykin M. A. et al. Tb-based silicate apatites showing slow magnetization relaxation with identical parameters for the Tb 3+ and Dy 3+ counter ions //RSC advances. – 2021. – T. 11. – №. 12. – C. 6926-6933.
161. Abdullah H., Kuo D. H., Gultom N. S. N= N bond cleavage of azobenzene via photocatalytic hydrogenation with Dy-doped Zn (O, S): the progress from hydrogen evolution to green chemical conversion //Catal. Sci. Technol. – 2019. – T. 9. – №. 10. – C. 2651-2663.
162. Dedov A. G. et al. Oxidative coupling of methane catalyzed by rare earth oxides: Unexpected synergistic effect of the oxide mixtures //Applied Catalysis A: General. – 2003. – T. 245. – №. 2. – C. 209-220.
163. Tokranov A. A. Tokranova, E. O., Shafigulin, R. V., & Bulanova, A. V. 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. – 2024. – C. 1-9.
164. Токранов А. А., Требунских К. А., Токранова Е. О., Шафигулин Р. В., Буланова А. В. Адсорбционные свойства мезопористого силикагеля, допированного тербием, модифицированного никелем и серебром. Бутлеровские сообщения. -2024. - Т.80. - №10. - С.26-31.
165. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.С.216.

166. Бабкин И.Ю., Киселев А.В., Королев А.Я. Теплоты и энтропии адсорбции паров гексана и бензола на аэросилах с поверхностью, химически модифицированной триметилсилильными группами // Доклады акад наук СССР. 1961. Т.136. №2. С.373-376.
167. Котельникова, Т. А., Кузнецов, Б. В., Муравьева, Г. П. (2009). Изостерические теплоты сорбции углеводородов, спиртов и воды на кремнеземе, импрегнированном серебром. Сорбционные и хроматографические процессы, 9(3), 399-407.
168. Киселев А.В., Котельникова Т.А., Никитин Ю.С., Цилипоткина М.В. Модифицирование поверхности макропористого силикагеля тонким слоем полимера // Коллоидный журнал. 1978. Т.40. №5. С.865-869.
169. 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. -2024. –Т. 33(2). – С.138-148.
170. Seo, J., Lee, J. W., Moon, J., Sigmund, W., Paik, U. (2014). Role of the surface chemistry of ceria surfaces on silicate adsorption. ACS applied materials & interfaces, 6(10), 7388-7394
171. Васильченко, Ю. М., Кодолов, В. И., Волкова, Е. Г. (2009). Исследование процесса адсорбции ацетона на поверхности углеродных металлсодержащих наноструктур. Химическая физика и мезоскопия, 11 (2), 208-222.
172. D'Agostino, C., Ryabenkova, Y., Miedziak, P. J., Taylor, S. H., Hutchings, G. J., Gladden, L. F., Mantle, M. D. (2014). Deactivation studies of a carbon supported AuPt nanoparticulate catalyst in the liquid-phase aerobic oxidation of 1, 2-propanediol. Catalysis Science & Technology, 4(5), 1313-1322.
173. Sheng, H., Zhang, H., Ma, H., Qian, W., Ying, W. An effective Cu-Ag/HMS bimetallic catalyst for hydrogenation of methyl acetate to ethanol. //Catalysis Today. 2020. Т. 358. С. 122-128.

174. Prakash, M. G., Mahalakshmy, R., Krishnamurthy, K. R., & Viswanathan, B. (2016). Studies on Ni–M (M= Cu, Ag, Au) bimetallic catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catalysis Today*, 263, 105-111.
175. Chanerika, R., Shozi, M. L., Friedrich, H. B. (2022). Synthesis and Characterization of Ag/Al₂O₃ Catalysts for the Hydrogenation of 1-Octyne and the Preferential Hydrogenation of 1-Octyne vs 1-Octene. *ACS omega*, 7(5), 4026-4040.
176. 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.
177. Tokranov, A. A., Tokranova, E. O., Shafigulin, R. V., Pavlova, L. V., Platonov, I. A., Bulanova, A. V. (2023). 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*, 1684-1693.
178. 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
179. 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.
180. Chanerika, R., Shozi, M. L., Prato, M., & Friedrich, H. B. (2022). The effect of organic modifiers on Ag/Al₂O₃ catalysts for the sequential hydrogenation of 1-octyne vs 1-octene. *Molecular Catalysis*, 525, 112344
181. Yang, X., Wei, Y., Jiang, Y., Wang, Y., Chen, L., Peng, L., Yan, Y. High Efficiency Phosphate Removal Was Achieved by Lanthanum-Modified Mesoporous Silica Aerogels with Cellulose-Guided Templates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021. 60(15), 5352-5363.

182. Wang, Z., Yu, S. Synthesis of high-stability acidic Ce³⁺(La³⁺ or Sm³⁺)~ β/Al-MCM-41 and the catalytic performance for the esterification of oleic acid. // Catalysis Communications. 2016. V.84. P. 108-111.

183. Costa, J. A. S., de Jesus, R. A., Dorst, D. D., Pinatti, I. M., Oliveira, L. M. D. R., de Mesquita, M. E., Paranhos, C. M. Photoluminescent properties of the europium and terbium complexes covalently bonded to functionalized mesoporous material PABA-MCM-41.// J. of Luminescence. 2017. V. 192. P. 1149

184. 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.