



KAPITEL 1 / CHAPTER 1 ¹ POROUS MATERIALS AS A BASIS FOR CATALYTIC ORGANIC SYNTHESIS

DOI: 10.30890/2709-2313.2024-32-00-047

Вступ

В останні роки основні синтетичні зусилля були зосереджені на створення ієрархічних систем пор у різних матеріалах, таких як матеріалах, таких як цеоліти, вуглеці, силікати та силікати, кераміка, оксиди, целюлоза, глини, МОФ, гібридні шаруваті та стовпчасті гібридних шаруватих і стовпчастих структур. Матеріали з мережею пор з ієрархічною організацією, виявилися більш активними у широкому спектрі застосувань, включаючи, але не обмежуючись ними, гетерогенний каталіз, фільтрація/секвестрація технології, контрольовану і стійку доставку ліків, хроматографію, батареї/енергетичні пристрої та фотоніку. Ця підвищена активність може бути безпосередньо пов'язана з перевагами ієрархічних структур, найбільш помітними з яких є:

- покращення швидкості масопереносу та дифузії в цілому що призводить до кращої доступності ділянки та коротшого шляху дифузії;
- зменшення стерильних обмежень;
- полегшення транспортування гостей видів всередині і зовні пористої структури і, отже, зниження структури, нижча дезактивація і краща швидкість обороту швидкості дезактивації та кращої оборотності.

Однак слід зазначити, що створення ієрархічних пористих структур може несприятливо вплинути на початкові властивості матеріалу. Мезопористі або ієрархічні цеоліти є типовими прикладами де додавання нового рівня пористості може помітно вплинути на об'єм мікропор, міцність і розподіл кислотних ділянок, гідрофобність та гідротермальну стабільність. [1]

Поняття ієрархії в матеріалі повинно включати більше ніж одну шкалу довжини, а також взаємодоповнюючі або взаємопов'язані аспекти. Дійсно, лише наявність різних типів пор або в матеріалі недостатньо для того, щоб

¹*Authors: Prymyska Svitlana*



кваліфікувати його як ієрархічну структуру. Необхідно досягти чіткої взаємодії між усіма порами, що утворюють має бути досягнута чітка взаємодія між усіма порами, що утворюють мережу. Крім того, було запропоновано класифікувати ієрархічну пористість на основі розподілу потоку розподілу потоку в межах взаємопов'язаної системи пор, і було визначено два типи ієрархії (тобто, типи I і II). [2] Ієрархія виявляється для матеріалів з унікальною системою пор де кожен рівень більших пор поділяється на менші, тоді як ієрархія типу II спостерігається для взаємопов'язаних порових систем, де менші пори де менші пори походять від безперервної більшої пори, а тип II ієрархії характерний для взаємопов'язаних більшої пори. Так звана «зворотна ієрархія» відображає в цьому контексті порову систему, в якій сукупність дрібних пор зливається разом в більшу пору, щоб отримати швидший вихід. Приклади таких типів ієрархічних систем ієрархічних систем були нещодавно розглянуті, зокрема для мезопористих цеолітів. [3] Хоча можливість додавання мезопор в цеолітах була продемонстрована наприкінці 1960-х років, важливість такого висновку не була дійсно підкреслена до початку 2000-х років, з тих пір цим матеріалам приділяється величезна увагу, оскільки було показано, що введення мезо- і макропористості в мікропористі структури є особливо корисним для прикладних застосувань, оскільки введення мезо- та мікропористості в мікропористий.

1.1. Особливості процесу сорбції

Фізiosорбція дозволяє оцінити розміри пор від діапазону мікропор і мезопор, ієрархічно структурованих пористі матеріали часто містять макропори, а загальноприйнятій і широко використовуваним методом для текстурного аналізу акропористих матеріалів є ртутна порозиметрія, що також підкреслено в технічному звіті IUPAC 2012 року, присвяченому аналізу макропор методом проникнення рідини та альтернативним методам. [4]

Основна привабливість цього методу полягає в тому, що він дозволяє



проводити аналіз розміру пор в широкому діапазоні мезо-макропори, ширини пор (зазвичай, від приблизно 0,04 мм до приблизно 400 мм) у швидкий і високо відтворюваний спосіб. Найбільш часто використовуваними методами для фізичного адсорбційного аналізу є об'ємний (манометричний) та гравіметричний методи. Гравіметричний метод ґрунтується на використанні чутливих мікроваг і манометра. Цей метод зручно використовувати для дослідження адсорбції не дуже далеко від кімнатної температури, але має недоліки для вимірювання адсорбції при криогенних температурах, таких як температури кипіння азоту та аргону (77 К і 87 К відповідно), які в основному використовуються для вимірювання адсорбції, відповідно), які в основному використовуються для визначення площі поверхні та розміру пор, які в основному використовуються для визначення площі поверхні та розміру пор. Отже, манометричний метод рекомендується для визначення фізіосорбційних характеристик.

Перед проведенням експерименту з адсорбції необхідно видалити весь фізично адсорбований матеріал з поверхні адсорбенту уникаючи при цьому незворотних змін. В принципі, це можна зробити за допомогою вакуумного відкачування або продування інертним газом (проточний метод) при підвищених температурах. Вакуумування під вакууму є рекомендованим методом для твердих матеріалів, що містять мікропори твердих речовин (наприклад, мезопористих або шаруватих цеолітів) [5]:

- вакуумна дегазація готує поверхню за тих самих умов, які необхідні для початку статичного об'ємного адсорбційного експерименту (дегазація в турбомолекулярному вакуумі необхідна і для досліджень фізичної адсорбції на матеріалах з ультрамікропорами тому що адсорбційні експерименти починаються при відносних низьких тисках;

- простий «газовий тест» може бути виконаний для того, щоб перевірити, чи була застосована процедура виділення газів успішною, тобто, дегазація зразка була завершена;

- були розроблені чітко визначені за останні десятиліття були розроблені чітко визначені протоколи для газів, що виділяються, для вакуумної дегазації



різних типів адсорбентів, включаючи нанопористий вуглець, цеоліти і MOFs;

- процедури нагрівання під контролем тиску можуть бути застосовані до зразків.

Процедури нагрівання під контролем тиску можна застосовуватись для зразків, де агресивні швидкість нагріву можуть пошкодити крихкі структури через інтенсивне виділення пари.

У більшості випадків, в основному, фізіосорбована вода повинна бути видалена з поверхні адсорбенту перед проведенням експерименту з адсорбції.

Фісорбована вода в непористих або мезопористих матеріалах буде втрачається при відносно низьких температурах (473 К) під впливом вакууму, але якщо вона адсорбується у вузьких мікропорах, високі температури (до 673 К) і тривалі періоди газовиділення (часто понад 8 годин). Для (ієрархічних) цеолітів часто потрібна спеціальна програма нагрівання, яка дозволяє повільно видалити більшу частину попередньо адсорбованої води при температурі нижче 373 К, що супроводжується поступовим підвищенням температури до досягнення кінцевої температури газовиділення. Це робиться для того, щоб уникнути потенційного структурного пошкодження зразка через ефекти поверхневого натягу і гідротермальних гідротермальних змін. Зокрема, цеолітні архітектури чутливі до пропарювання, де можливість випаровування і повторної конденсації всередині пор може призвести до структурних змін. Процедура нагрівання під контролем тиску, згадана вище, в поєднанні з спеціальною програмою нагріву ефективно запобігає пароутворенню.

1.1.1. Вибір адсорбенту

Правильний вибір адсорбенту має вирішальне значення для надійного аналізу поверхні та структурного аналізу пор. Протягом багатьох років адсорбція азоту при 77 К була загальноприйнятою як стандартний метод для аналізу розмірів мікропор і мезопор, але з кількох причин зараз стає очевидним, що азот не є цілком задовільним адсорбентом для оцінки розподілу мікропор за розмірами. Добре відомо, що квадруполь молекули азоту молекули азоту



значною мірою відповідає за специфічну взаємодію з різноманітними поверхневими функціональними групами та іонами. Це не тільки впливає на орієнтацію адсорбованої молекули азоту на поверхні адсорбенту, але також сильно впливає на тиск заповнення мікропор. Наприклад, для багатьох цеолітів і МОФ початкова стадія фізіосорбції зміщена до надзвичайно низьких відносних тисків де швидкість дифузії швидкість дифузії є надзвичайно повільною, що ускладнює вимірювання рівноважних ізотерм адсорбції. Специфічні взаємодії з поверхневими функціональними групами призводять до того, що тиск заповнення пор не корелює з розміром пор прямолінійною залежністю. На відміну від азоту при 77 К, аргон при (температура рідкого аргону) не виявляє специфічної взаємодії з поверхневими функціональними групами. Як наслідок цього аргон при 87 К заповнює мікропори розмірами 0.5-1 нм при значно вищих відносних тисках у порівнянні з азотом при 77 К, що призводить до прискореної дифузії і швидшого встановлення рівноваги дифузії та прискоренню часу рівноваги. Тиск заповнення пор аргонем (87 К) часто зміщується на 1-1,5 декади у відносному тиску порівняно з азотом для цеолітів та інших мікропористих матеріалів з полярними поверхнями.) [6]

Дійсно, було показано, що адсорбція при 87 К дозволяє усунути невеликі відмінності в розмірах пор (на рівні 0,1 нм). На жаль, багато переваг адсорбції аргону при 87 К не будуть присутні при температурі рідкого азоту (77 К), тому що

✓ комбінований і повний аналіз розмірів мікро- і мезопор аналіз за допомогою аргону неможливий при 77 К (що приблизно на 6,5 К нижче температури потрійної точки об'ємного аргону) і обмежений діаметром пор, меншим за 18 нм;

✓ хоча ізотерма адсорбції аргону при 77 К все ще зміщена в бік вищих відносних тисків порівняно з адсорбції азоту, зсув у бік вищих абсолютних тисків є менш виражений порівняно з адсорбцією аргону при 87 К і адсорбція у вузькі мікропори все ще відбувається при дуже низьких тисках де кінетика адсорбції дуже повільна.



Це пов'язано з тим, що низьким тиском насичення аргону при 77 К, тобто в багатьох випадках можна вважати, що аргон, обмежений вузькими порами, перебуває в переохолодженому стані. Однак, незважаючи на переваги аргону (87 К) для аналізу мікророзмірів пор, все ще існує відома проблема кінетичного обмеження при криогенних температурах, що перешкоджає як аргону, так і азоту при 87 К і 77 К, відповідно, проникати в найвужчі мікропори. Для подолання цієї проблеми було запропоновано використання CO_2 як адсорбенту при температурах, близьких до кімнатної (273 К) було запропоновано. Отже, через відносно високим абсолютним температурам і тиску порівняно з адсорбцією азоту і аргону при криогенній температурі, CO_2 може легше проникати в ультрамікропори, чому також сприяє дещо менший кінетичний діаметр молекули CO_2 (0,33 нм) у порівнянні з азотом (0,36 нм) та аргону (0,34 нм). [7] Крім того, експериментальна установка, необхідна для проведення мікропорового аналізу за допомогою CO_2 набагато простіша, ніж відповідна експериментальна установка для мікропорового аналізу аргону або азоту, оскільки турбомолекулярний насос і датчики низького тиску не потрібні. Завдяки покращеній кінетиці, використання адсорбції CO_2 при 273 К дозволяє проводити характеристику розміру мікропор (для пор шириною 1 нм) за кілька годин; набагато швидше, ніж експерименти з адсорбції при криогенних температурах. У поєднанні з передовими методами DFT і методами комп'ютерного моделювання (наприклад, велике канонічне моделювання Монте Карло) він вважається стандартним методом для визначення розміру пор нанопористих вуглецевих матеріалів. Однак, подібно до азоту, CO_2 має квадрупольний момент, який впливає на адсорбційну поведінку на твердих тілах, що містять мікропори з полярними поверхневими функціями, такими як мезопористі цеоліти, кремнеземи, MOFs і деякі нанопористі вуглеці з високим вмістом кисню. Таким чином, аналіз розміру пор за допомогою CO_2 не є прямим для мікропор, що мають значну кількість полярних функціональних груп.



Незважаючи на квадрупольний момент, адсорбція CO_2 все ще може бути корисною для оцінки об'єму мікропор і мікропористості матеріалів з полярними поверхневими функціями, якщо ці ієрархічні матеріали мають пори, які не можуть бути оцінені азотом або аргоном (наприклад, мезопористі матеріали на основі цеоліту 4A). Молекули N_2 не можуть проникнути в не можуть проникнути в пористість цеоліту 4A (принаймні в межах часу типового адсорбційного експерименту). Натомість навпаки, CO_2 адсорбується при 273 K в мікропорах цеоліту 4A і об'єм мікропор, розрахований за даними адсорбції CO_2 , добре узгоджується зі значеннями отриманими за допомогою рентгенівської дифракції. Таким чином, адсорбція CO_2 надійно забезпечує вимірювання об'єму вузьких мікропор, але слід ще раз підкреслити, що її використання для аналізу розміру пор ієрархічних адсорбентів з полярними поверхнями обмежене через специфічних взаємодій, спричинених великим квадрупольним моментом.

Іншою альтернативою для визначення об'єму мікропор є використання води як адсорбенту. Вода є дуже мала молекула (кінетичний діаметр 0,27 нм) і тому може проникати в дуже малі пори, такі як содалітові комірки в цеоліті NaA, які є недоступними для азоту та аргону при криогенних температурах. [8] Але через його сильний диполь і, як наслідок, специфічної взаємодії з поверхнями, використання лише води як зонда для аналізу розміру пор не є простим. Однак, поєднання її з іншими адсорбентами дозволяє отримати важливу, взаємодоповнюючу інформацію про структуру пор і пористість, яка виявилася корисною для поглибленої характеристики ієрархічних вуглецевих і періодичних мезопористих органокремнеземів. [9]

Адсорбція води також була показана як корисний інструмент для оцінки хімії поверхні в ієрархічних цеолітах. Відомо, що існує кореляція між поглинанням води та вмістом каркасного алюмінію в цеолітах МФО. [10] Хімія поверхні ієрархічних цеолітів типу МФО зрізними співвідношеннями Si/Al була охарактеризована адсорбцією води при 298 K шляхом визначення «індексу гідрофільності». [11] Така концепція може бути поширена на мікро-мезопористі або ієрархічні матеріалів загалом.



Удосконалені експерименти з адсорбції з азотом та аргоном в якості адсорбентів дозволяють визначати площі поверхні на рівні 0,5-1 м². Для аналізу матеріалів з ще меншою питомою поверхнею або для аналізу тонких плівок, адсорбція криптоні при 77 К стала стандартним інструментом для оцінки площі поверхні. Емпіричний метод, заснований на адсорбції криптоні при 87 К, був також був розроблений і застосований для аналізу розміру пор тонких мезопористих оксидних плівок. Хоча температура криптоні при 87 К на 30 К

нижче температури потрійної точки об'єму, якщо він обмежений окисними порами, є вказівки на те, що криптон при цій температурі все ще існує в переохолодженому рідкому стані до діаметра пор близько 9 нм, що робить його важливим інструментом для визначення розміру/об'єму пор для визначення розміру/об'єму пор цього класу матеріалів.

1.1.2. Механізм адсорбції

Форма ізотерми адсорбції залежить від взаємодії між силою взаємодії рідина-рідина і рідина-стінка, а також ефектів обмеженої геометрії в поєднанні зі станом пор і об'ємної рідини. IUPAC опублікував у 2015 року оновлену класифікацію типів ізотерм фізіосорбції ізотерм фізіосорбції, яку наведено на рис. 1.1.

Ізотерми типу III і типу V, які вказують на дуже малі адсорбовані кількості при низьких тисках, є окремими випадками, коли взаємодія між адсорбатом і адсорбентом є відносно слабкою, тобто адсорбат не повністю змочує поверхню. Такі типи ізотерм часто спостерігаються для адсорбції води, що виходить за рамки цього огляду. Ізотерми типу II зазвичай отримують на непористих або макропористих матеріалах, де моно-, а потім багатошарові відбувається на поверхні. Таке багатошарове утворення також спостерігається в рідкісній ізотермі типу VI, де кожна сходинка вказує на утворення нового шару адсорбату на гладкій непористій поверхні, непористій поверхні. Ізотерми типу I та I зустрічаються для мікропористих матеріалів; різниця між ними полягає в розмірі мікропор, тобто ізотерми типу I(a)

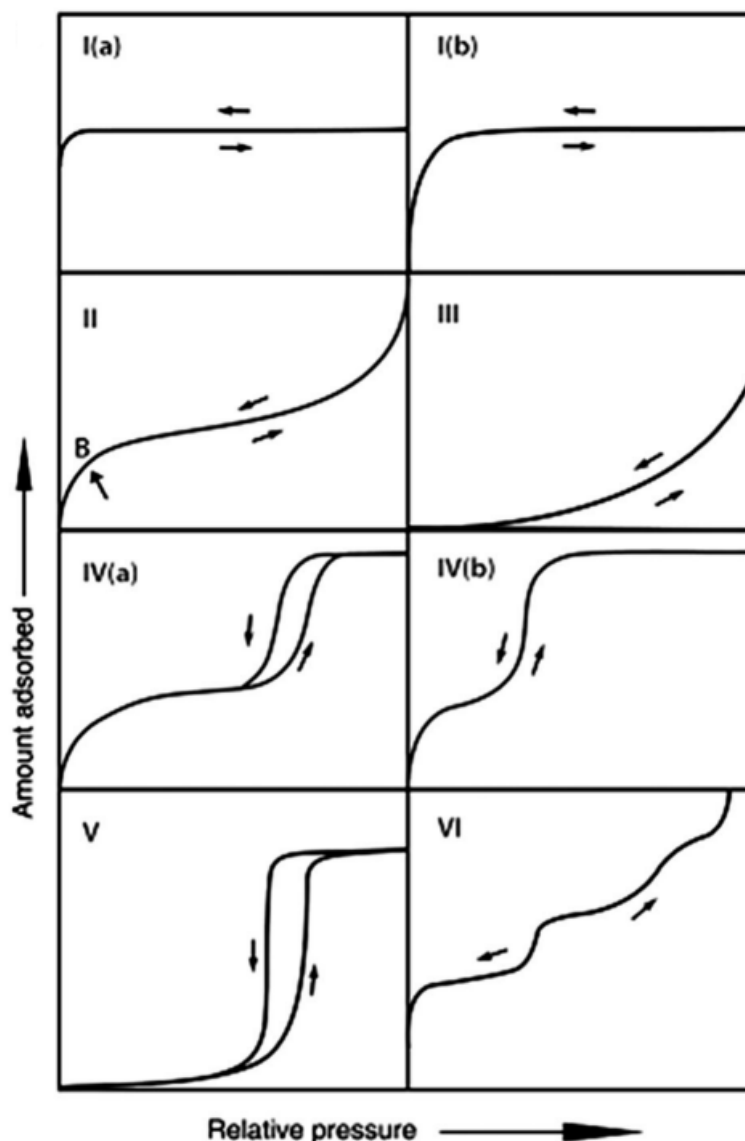


Рисунок 1.1 - Класифікація ізотерм фізіосорбції за ІЮПАК

спостерігаються спостерігаються при заповненні ультрамікропор (пори шириною 7 нм), тоді як ізотерми типу I(b) отримують при заповненні супермікропор (пори шириною 0,7-2 нм). Заповнення мікропор у більшості випадків є безперервним процесом. Базове розуміння процесу заповнення мікропор вже було досягнуто Дубініним. [12] Заповнення ультрамікропор шириною не більше двох-трьох молекулярних діаметрів відбувається при низьких відносних тисках (P/P_0 0.01) і повністю визначається посиленою газо-твердотільними взаємодіями. Однак, на додаток до сильного адсорбційного потенціалу адсорбційного потенціалу, кооперативний механізм відіграє певну роль у процесі заповнення пор супермікропор, який відбувається в діапазоні високих відносних тисків



(наприклад, $P/P_0 = 0,01-0,15$). Відносний тиск відносний тиск, при якому відбувається заповнення мікропор, залежить від ряду факторів, включаючи розмір і природу адсорбційних молекул, форми пор та ефективної ширини пор.

Здатність до заповнення пор залежить від доступності пор для молекул зонда, яка визначається розміром молекул і вибраними умовами експерименту. Ізотерми типу IV і IV є типовими для мезопористих матеріалів, де знову ж таки різниця між ними пов'язана з розміром мезопор. У випадку ізотерми типу IV капілярна конденсація супроводжується гістерезисом. Це відбувається, коли діаметр пор перевищує певну критичну ширину, яка залежить від адсорбційної системи та температури; наприклад, для адсорбції азоту і аргону в циліндричних порах при 77 K і 87 K відповідно, гістерезис починає проявлятися для пор ширше 4 нм і, отже, для адсорбентів, що мають мезопори меншої ширини, спостерігаються повністю оборотні ізотерми типу IV. В принципі, ізотерми типу IV також дають конічні та циліндричні мезопори, які закриті конічними і циліндричними мезопорами, які закриті на конічному кінці. Характерною особливістю ізотерм типу IV є плато кінцевого насичення, змінної довжини (іноді зводиться до простої точки перегину). Мезопори заповнюються за рахунок порової конденсації, яка являє собою фазовий перехід газ-рідина. Порова конденсація це явище, при якому газ конденсується в рідиноподібну фазу в порах при тиску, меншому за тиск насичення, P_0 , об'ємної рідини. Це є прикладом зміщеного об'ємного переходу під впливом притягальної взаємодії між рідиною і стінкою. Порова конденсація дуже часто супроводжується гістерезисом, який спостерігається як в поодиноких порах, так і в мережах пор (рис 1.2).

На відміну від підходу Кельвіна підхід Брухоффа та де Бура, а також теорія Саама-Коула дають більш точний опис механізмів порової конденсації та гістерезису. [13-15] Однак, всі ці класичні методи не в змозі коректно описати особливості критичної області, індукованих утриманням зсувів фазових фаз, діаграму стану конденсованої рідини та поведінку гістерезису, а саме зникнення гістерезису зі зменшенням розміру пор (при заданій температурі) або зі збільшенням температури (для заданого розміру пор). На противагу цьому, було

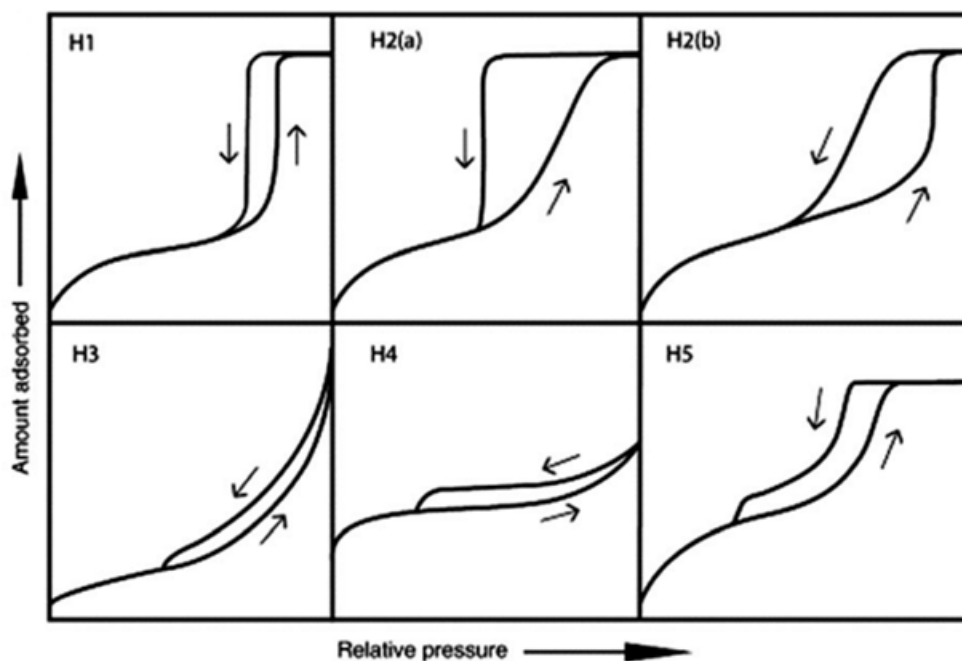


Рисунок 1.2 - Класифікація петель гістерезису

показано, що сучасні мікроскопічні підходи, такі як DFT (NLDFТ і QSDFT) і молекулярне моделювання (GCMC) здатні якісно і кількісно прогнозувати поведінку пор конденсацію та гістерезисну поведінку флюїдів у високоупорядкованих модельних матеріалах (нещодавні огляди див.

Досягнуто також прогресу в розумінні основ внутрішньої динаміки гістерезису в неупорядкованих пористих системах.

Широко визнано, що існує кореляція між формою петлі гістерезису ізотерми типу IV і текстурою адсорбенту. Уточнена класифікація петель гістерезису на типи H1, H2, H2, H3, H4 і H5 була надана IUPAC у 2015 році (рис. 1.1). Класичний сценарій капілярної конденсації передбачає що перехід пара-рідина затримується через існування метастабільних адсорбційних плівок метастабільних адсорбційних плівок та утрудненого зародження рідинних містків. У відкритій порі, заповненій рідиноподібним конденсатом, поверхня розділу рідина-пара вже присутня і випаровування/десорбція відбувається без зародження десорбція відбувається без зародження, через меніск, що відступає.

Тобто, процес десорбції пов'язаний з рівноважним переходом пара-рідина



Цей механізм призводить до гістерезису типу Н1 (рис. 1.2), який домінує в упорядкованих мезопористих матеріалах з рівномірними циліндричними порами (наприклад, кремнеземи MCM-41, SBA-15), впорядкованими тривимірними мережами пор (наприклад, кремнеземи MCM-48 та KIT-6), і навіть деякі скла з контрольованими порами (CPG).

У матеріалах які демонструють більш складні порові системи, такі як порові мережі з порами у формі чорнильної пляшки, випаровування з пор також

затримується, і широке тіло пори залишається заповненим до тих пір, поки шийка пори залишається заповненою до тих пір, поки не випарується при нижчому тиску пари. Це призводить до типів Н2 і Н2-гістерезису. Для деяких неупорядкованих матеріалів десорбційна гілка петлі гістерезису може бути значно крутішою за адсорбційну гілку через те, що блокування пор блокування індукованого випаровування являє собою перколяційний перехід (рис. 1.2). У цьому випадку обмежена рідина випаровується з порової системи, коли випаровується рідина з найбільшої горловини.

Це призводить до виникнення петлі гістерезису типу Н2, яка також спостерігається у випадку, коли розподіл розмірів порових порожнин є відносно широким порівняно з розподілом розмірів шийок(рис. 1.2). Для опису гістерезисних явищ у більш неупорядкованих адсорбентів були розроблені мережеві моделі.

За відсутності перколяційних ефектів та у випадку вузького розподілу порових порожнин за розмірами спостерігається гістерезис типу Н2. У цьому випадку аналіз десорбційної гілки дозволяє отримати розподіл пор за розмірами входів у пори. Нещодавні дослідження з використанням модельних матеріалів, що містять чітко визначені пори типу «чорнильна пляшка», таких як пори, такі як SBA-16, ієрархічно структуровані пористі матеріали таких як KLE, серед інших [14, 15], показали, що якщо діаметр шийки пори менший за певний критичний розмір при заданій температурі і є адсорбційним, десорбція відбувається через кавітацію, або спонтанного зародження бульбашки в порі. У цьому випадку тіло пори спорожнюється, тоді як шийка пори залишається



заповненою (рис. 1.2). Для адсорбції азоту та аргону при 77 К і 87 К відповідно, критична ширина шийки лежить на рівні 5-6 нм. Отже, для заданої температури і адсорбції, розмір шийки диктує механізм десорбції. диктує механізм десорбції. Відповідно, змінюючи розмір шийки або входів в основну систему пор, можна спостерігати перехід від кавітації випаровування до блокування пор. Такі результати були отримані для силікатів SBA-16, 102 FDU-1 та KIT [16]. Більше того, не тільки ширина шийки пори впливає на перехід від блокування пор до кавітації, але й температура і розмір пор також можуть впливати на кавітацію. В [17] було показано, що кавітаційний перехід зміщується до нижчих відносних тисків зі зниженням температури. Крім того, відносно слабкий вплив розміру пор на кавітацію спостерігається в мезопористих зразках кремнезему; кавітація зміщується до більш високого відносного тиску (в діапазоні відносного тиску від 0,41-0,49 для азоту при 77 К) зі збільшенням діаметра пор. Однак, не було виявлено жодного впливу розміру пор на кавітацію для пор розміром більше для N₂ при 77 К у сферичних порах кремнезему з розмірами більше ніж 12 нм для азоту при 77 К.

Відповідно до досліджень молекулярного моделювання, ці результати вказують на наступне:

(1) зі зменшенням ширини пор (нижче характерного розміру, який повинен залежати від пари адсорбент/адсорбент і геометрії пор), рідинний спінодал обмеженої рідини, який визначає межу метастабільності та умови для індукованого кавітацією випаровування зміщується в область більш низьких тисків;

(2) в порах з шириною, більшою за характерний розмір, умови для утворення бульбашок (кавітації) наближаються до умов зародження в об'ємній рідині. У випадку гістерезису типу Н3 кавітація знову впливає на десорбційну гілку і спостерігається для агрегатів пластинчастих частинок, а також у системах, що складаються з макропор які не повністю заповнені адсорбатом при атмосферному тиску. Гістерезис типу Н4 подібний, але спричинений матеріалами що містять мікро-, мезо- або макропористість, такі як ієрархічні



вуглеці або мезопористі цеоліти. Гістерезис типу H5 також містить крутий спуск через кавітацію, але відрізняється тим, що він викликаний матеріалом, що складається як з відкритих, так і з частково заблокованих мезопористість; таким чином, дві різні сходинки на десорбційній гілці. Отже, для того, щоб повністю охарактеризувати порову структуру мікро-мезопористого матеріалу, необхідне всебічне розуміння спостережуваної петлі гістерезису, тобто необхідно розрізняти рівноважну десорбцію, блокування порта кавітаційними механізмами для даних десорбції. У випадку блокування пор або перколяції, інформація про розміри шийки пор може бути отримана з шийки пор можна отримати з гілки десорбції, що є неможливим у випадку кавітації. З іншого боку, виникнення індукованого кавітацією випаровування свідчить про те, що мезо- і мікропори в конкретному матеріалі пов'язані між собою таким чином, що таким чином, що більші мезопори доступні тільки через вужчі шийки пор діаметром 5-6 нм. У цьому контексті було запропоновано три різні процедури [18] , які дозволяють однозначно диференціювати, який з цих різних механізмів призводить до гістерезису:

- вимірювання адсорбції із заданим адсорбентом при різних температурах;
- вимірювання адсорбції з різними адсорбентами (наприклад, аргон, азот) і порівняння «псевдорозподілу розмірів пор», отриманого на десорбційній гілці;
- сканування петель гістерезису.

Для заданої порової системи з фіксованими розмірами шийки та порової порожнини, очікується перехід від блокування пор до кавітації при підвищенні температури. Це свідчить про можливість отримання більш детальної інформації про порову мережу, підбираючи експериментальну температуру, Як простий тест для виявлення механізму випаровування (блокування пор/перколяція або кавітація), було запропоновано виміряти ізотерми адсорбції різних адсорбентів (тобто, простих рідин, таких як аргон і азот) у поєднанні з відповідним методом для розрахунку розподілу пор за розмірами.

Якщо блокування пор/перколяція є домінуючим механізмом, тиск випаровування контролюється тиск випаровування контролюється розміром



шийок (або з'єднувальних пор). Отже, «розподіл пор за розмірами розрахований на основі десорбційної гілки, повинен бути незалежним від вибору адсорбенту і температури, і можна було б очікувати хорошого узгодження між кривими розподілу пор за розмірами, отриманими для різних адсорбентів. На противагу цьому, якщо випаровування відбувається за допомогою кавітації, то положення сходинок випаровування не корелює з розміром шийки. У такому випадку, штучний «розподіл пор за розмірами, визначений на основі гілки десорбції

має залежати від вибору адсорбенту і результатів PSD, розрахованих за десорбційними гілками ізотерм з використанням різних адсорбентів повинні суттєво відрізнятися [19].

1.2. Теоретичне та експериментальне дослідження cross-coupling реакцій

Пористі матеріали-носії, функціоналізовані органокатализаторами, мають суттєві переваги порівняно з гомогенними катализаторами, наприклад, легке відокремлення катализатора, масштабованість та покращене застосування в безперервних операціях. Функціоналізація пористих неорганічних матеріалів каталітично активними центрами дає змогу підвищити придатність катализаторів до багаторазового використання, а також полегшити їх розробку та очищення. Мезо-макропористі моноліти кремнезему є потенційною альтернативою упакованим частинкам SiO_2 [20]. Однак, незважаючи на потенціал таких мезо-макропористих монолітів SiO_2 , кількість досліджень, присвячених іммобілізації органокатализаторів, невелика, частково через складний синтез самого матеріалу та його функціоналізацію (рис. 2).

Алюмосилікати - це тверді кислоти, що знаходять промислове застосування в іонному обміні, газорозділенні та каталізі. Між ними цеоліти є найбільш використовуваними катализаторами в усьому світі, що мають важливе значення як у нафтохімічній, так і в тонкій хімічній промисловості, але їх використання в передових органічних процесах для молекул середнього розміру з молекулярною

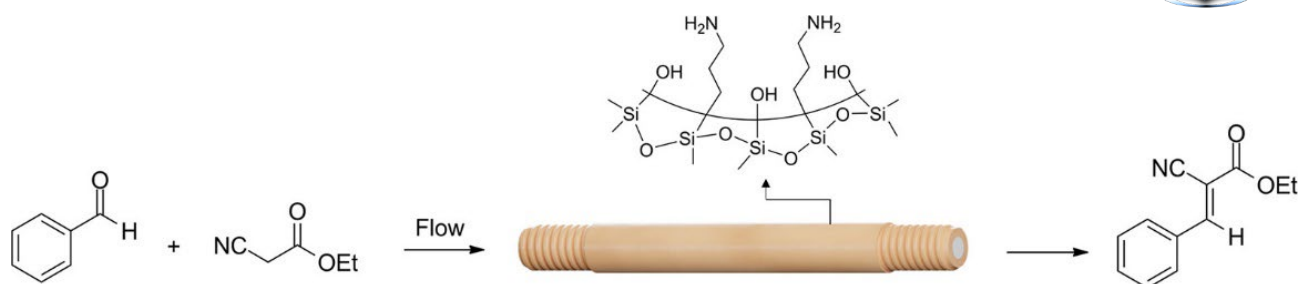


Рисунок 2 - Схематичне зображення плакованого та функціоналізованого монолітного кремнеземного реактора та його застосування в якості гетерогенного каталізатора для безперервної конденсації Кневенагеля з роботи [21].

масою >300 Да все ще обмежене через обмеження розміру пор і відносно низьку кислотну силу. Однак цеоліти можуть стабілізувати карбокати завдяки високому ступеню делокалізації негативного заряду по всьому каркасу цеоліту, тому, якщо цеоліт з більшою площею зовнішньої поверхні зможе ефективно утворювати і стабілізувати на поверхні карбокати, що представляють синтетичний інтерес, кількість каталітичних перетворень для передового органічного синтезу з використанням цеолітів значно зросте. Такі добре стабілізовані карбокатионні проміжні продукти також зустрічаються в деяких реакціях, що каталізуються перехідними металами, де каталітично активними є кислоти, що генеруються *in situ*. Розмір молекул, що перетворюються або синтезуються, обмежується розмірами пор цеолітів. Цеоліти, леговані металами, можуть діяти як каталізатори різних перетворень. Деякі циклоприєднання, включаючи добре відому реакцію «клік», і приєднання, особливо реакції, що каталізуються купрумом. Цей новий тип гетерогенних каталізаторів можна переробляти і використовувати повторно, на відміну від звичайних гомогенних каталізаторів. [22]

На першому етапі проекту ми пропонуємо підготувати: цеоліти на основі Pd, цеоліти на основі заліза, цеоліти на основі міді, цеоліти на основі кобальту, цеоліти на основі нікелю. Функціонізація пористих неорганічних матеріалів за допомогою органокаталізаторів забезпечує покращене повторне використання



каталізаторів і легку обробку та очищення, оскільки не потрібно відокремлювати каталізатор від реакційної суміші. Крім того, ці гетерогенні каталізатори можна легко використовувати як безперервні проточні реактори. З'єднавши декілька реакторів із наповненим шаром із різними каталізаторами, можна отримати кінцевий продукт із хорошим виходом і високим енантіомерним надлишком. [23]

Наступним етапом є вивчення фактора впливу розміру пор та алівалентних/ізовалентних іонів на каталітичну стабільність абсорбенту. Щоб отримати детальний огляд простору нанопор, який демонструє мікро-, мезо- та макропори, буде використовуватися метод дейтерованого п-ксилолу (DPX), який використовується як контрастний агент у процесі розсіювання нейтронів. В ідеальному випадку, тобто якби DPX заповнив усі пори, контраст розсіювання дорівнював би нулю, а інтенсивність SANS зникла б. У цьому дослідженні ми порівнюємо мережу пор різних вуглецевих монолітів у порожньому та заповненому стані. Дані SANS були проаналізовані кількісно з точки зору розміру пор, пористості, товщини стінки та кутової форми пор. Крім того, буде використано підхід розподілу довжини хорди (CLD). Мікроструктура всіх пористих матеріалів буде досліджена за допомогою передового підходу ширококутного рентгенівського розсіювання. У цьому дослідженні передові методи структурної характеристики будуть використані для кількісного визначення мікроструктури та структури пор вуглецевих монолітів на основі різних видів вуглецевих прекурсорів. [24]

Завершеним етапом є перевірка можливості застосування нового матеріалу в галузі каталітичної органічної та неорганічної хімії:

- Перехресні муфти з металевим каталізатором
- СН-окислення
- Гідрування
- Знешкодження NO_x
- СО-окислення

Cross-couplings Гетерогенні каталізатори, що містять метали з одним центром (комплекс Pd з N-вмісним або P-вмісним) є ефективними



каталізаторами для різноманітних реакцій перехресного сполучення. Натхненний каталітичним механізмом в гомогенних системах гідрокарбонілювання кінцевих алкінів. Хоча існує багато варіацій, базову модель реакцій можна спростити так:

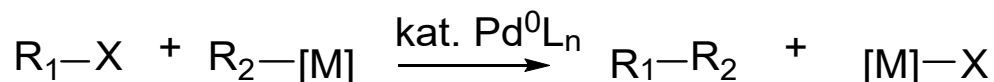


Схема 1: Базова модель перехресного зв'язку, каталізованого паладієм

Можливість селективного формулювання за допомогою перехресного зчеплення викликала великий інтерес. Особливо дослідницькі групи навколо Хека, Соногасіри, Сузукі та Хіями детально вивчали карбонілятивні реакції за участю паладію. [25]

Першим кроком до синтезу об'ємних несиметричних імінів був пошук аналога карбонільної групи, який можна було б використовувати для реакції формілювання. Ізонітрильна функціональність є ізоелектронною по відношенню до карбонільної групи, і ми припустили, що ці молекули будуть реагувати подібним чином. Значною перевагою використання ізонітрилів є те, що вони, як правило, є рідинами, і з ними набагато легше працювати, ніж СО. Крім того, замісники ізонітрилу можна використовувати для ініціювання швидкості реакції введення. У такий спосіб можна використовувати багаті й бідні на електрони стабілізовані або об'ємні ізонітрили. Невеликий вибір можливих ізонітрилів: Запропонований механізм перехресного зв'язку з введенням ізонітрилу включає трансметалізацію літійдіалкілкупритом з подальшою цис/транс ізомеризацією та відновним елімінуванням [26]:

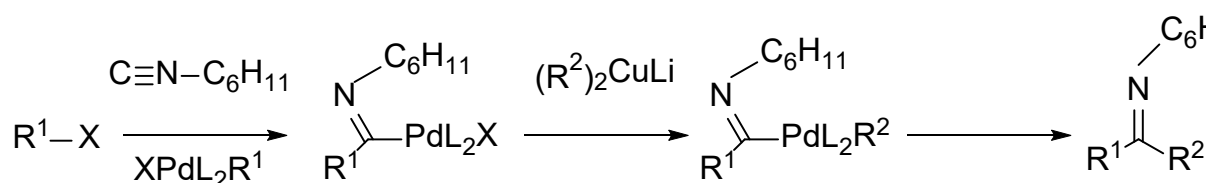
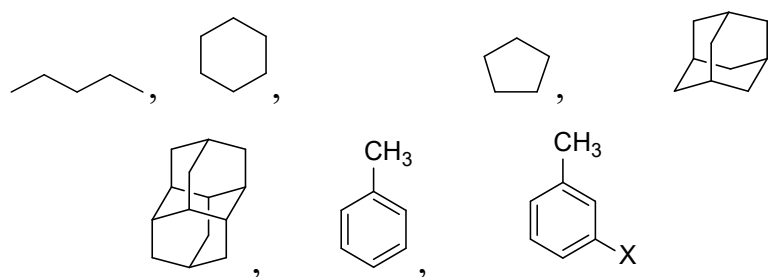


Схема 4: Можливий механізм перехресного зв'язку з введенням ізонітрилу

Оптимізація умов реакцій сполучення відіграє велику роль в отриманні

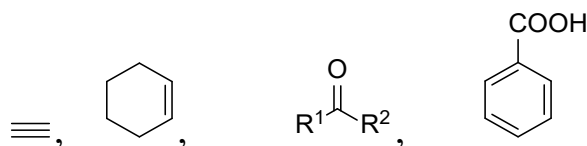


найкращих результатів. Отже, математичні методи будуть використані для прогнозування найкращих умов реакції. Окислення зв'язків С–Н (xxx) є багатообіцяючою зеленою стратегією для отримання функціональних продуктів із великої кількості сировини. Наприклад, пряме окислення CH_4 до CH_3OH є реакцією мрії для валоризації природного газу. У природі ферменти, що містять двомідні центри, можуть каталізувати це перетворення при кімнатній температурі. На початку 21-го століття фокус змінився з каталізаторів на основі оксиду ванадію та молібдену на цеоліти, що містять залізо та мідь. Ця зміна парадигми була заснована на висновках про те, що цеоліти, такі як ZSM-5 і морденіт, стабілізують двоядерні центри заліза та міді у формі, аналогічній тій, що міститься в ферментах метан-монооксигенази (ММО). Окрім алканів планується перевірити окислення циклоалканів і поліциклічних вуглеводнів:



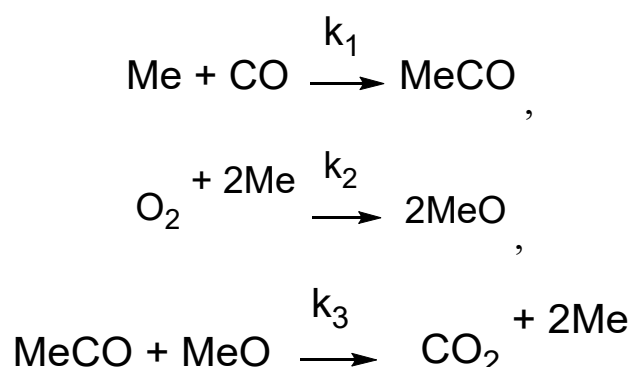
Гідрування

Селективне гідрування алкінів до алкенів є важливий тип органічних перетворень з великомасштабним промисловим програми. Ефективність структури нікелевих центрів на каталітичні характеристики різних нікельвмісних цеолітів демонструє надзвичайно високу селективність гідрування ацетилену до етилену (для найкращого каталізатора Na-Ni@CHA було досягнуто 100% перетворення ацетилену з високою селективністю етилену до 97%). досягається при 453 K). [27] Для цього перетворення потрібні ефективні каталізатори з точністю контроль селективності, цеоліти на основі Co , Ni будуть застосовані як альтернатива паладієвим каталізаторам для селективного гідрування:



СО- окислення

Окислення СО є чудовим тестом реакції для обговорення подібності та відмінностей між одноатомними та субнанометричними кластерами різних металів. Оскільки багато роботи над механізмом реакції вже було проведено, представляє інтерес використовувати окислення СО як пробну реакцію, щоб дослідити, як розмір металевих частин і потенційна роль опори впливають на активність. Слід враховувати, що електронні характеристики металів мають бути ключовими для пояснення їхньої каталітичної поведінки. Окислення СО на цеолітних катализаторах Pd демонструє надзвичайно багату динамічну поведінку. Загальновідомий механізм окиснення СО на Pd-катализаторах базується на механізмі Ленгмюра–Хіншельвуда і включає наступні етапи:



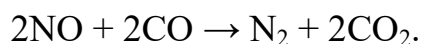
Me позначає вакантні місця на поверхні металу, MeCO і MeO адсорбовані атоми СО та кисню відповідно.

Знешкодження NOx

Металеві катализатори Pt-групи (включаючи Pt, Pd і Rh) є основними активними компонентами промислових трикомпонентних катализаторів. Оскільки металеві компоненти в основному існують у вигляді наночастинок, розробка нових катализаторів із меншим розміром кристалів металу та вищою активністю, а також впровадження неблагородних металів для економії



використання благородних металів є активною областю досліджень. Як модель реакції для реакції deNO_x Heiz et al. [28] взяли:



Було запропоновано, що адсорбція та дисоціація NO можуть бути етапом, що визначає швидкість у цій реакції. Згідно з результатами дослідження FT-IR, автори запропонували два різні механізми реакції для температур реакції 140 і 300 K відповідно. При вищій температурі NO може бути дисоційований на атомарний N і O, зв'язаний з кластерами Pd. CO може бути окислений до CO₂ атомарним киснем. Однак при низькій температурі окислення CO може відбуватися лише через адсорбований молекулярний NO. Для кластерів Pd з атомністю нижче 20 адсорбція NO є несприятливою, що призводить до їх низької активності нижче 300 K. Каталізатори на основі Ag дуже добре працюють для селективного каталітичного відновлення NO вуглеводнями (HC-SCR) і можуть служити як замітник дорогих каталізаторів Pt-групи. [29]

1.3. Аналіз критерію Weisz–Prater

Дуже добре відомий критерій Weisz і Prater (1954) дозволяє оцінити відносну важливість обмежень дифузійного масопереносу в пористих частинках каталізатора, які можна безпосередньо визначити в лабораторних експериментах, якщо відома низка параметрів. Підхід Вайса-Пратера використовувався для визначення чистої власної кінетичної константи лише в каталітичних системах з кінетикою першого порядку та лінійною рівноважною адсорбцією. Хоча він використовувався для випадків стаціонарних профілів концентрації, він також застосовний до випадків перехідних профілів концентрації. Однак не розроблено жодного методу, який би дозволив визначити кінетичні та адсорбційні параметри, які характеризують ці реагуючі системи, на



основі кількох лабораторних експериментів. Метою цієї роботи є запропонувати метод одночасного визначення хімічної кінетики та рівноважної константи адсорбції за допомогою експериментальних вимірювань, заснованих на підході Вайса-Пратера, у частинках каталізатора, де хімічні реакції, що слідує за кінетикою LHHW, відбуваються за одночасного існування дифузійної маси. обмеження передачі. Отже, необхідно ретельно проаналізувати вплив адсорбції на профілі концентрації та швидкості реакції, а також на фактори каталітичної ефективності.

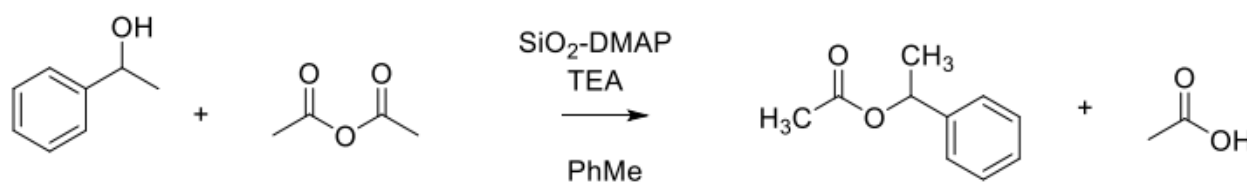
Критерій Вайса-Пратера (CWP) використовується для перевірки, чи є реакція обмежена внутрішньою дифузією [30].

обмежений. Параметр Вайса-Пратера було розраховано за допомогою наступного рівняння:

$$C_{WP} = \frac{-r'_{GLY} \cdot \rho_s \cdot R^2}{D_e \cdot C_{AS}}$$

Експериментальне дослідження

Імобілізація 4-диметиламінопіридину (DMAP) органокаталізатор для стерично вимогливих тестових реакцій етерифікації 1-фенілетанол з ангідридом оцтової кислоти як тестову реакцію для дослідження продуктивність каталізатора на комерційно доступному мезопористому кремнеземі частинок (LiChrospher Si 60/100/300 5 мкм).



Властивості частинок мезопористого кремнезему:

d_{meso} , nm 11

V_{meso} , mL/g 1,2

ϵ_{meso} 0,72

Перетворення 1-фенілетанолу в 1-фенілетилацетат за допомогою реактори з



наповненим шаром (300 мг) кремнезему, функціоналізованого DMAP (60, 100, 300) з початковою швидкістю реакції для початкових концентрацій 0,3 М розчин фенілетанолу (PE) в толуолі (розчинником обрано толуол після попередніх однорідних випробувань з різними розчинниками) з 1,5 екв. оцтовий ангідрид (Ac_2O) і триметиламін. Активність каталізаторів характеризувалася перетворенням 1- фенілетанолу до 1-фенілетила (X , %)

$$X = \frac{n_{phet}^0 - n_{phet}}{n_{phet}} \times 100\%$$

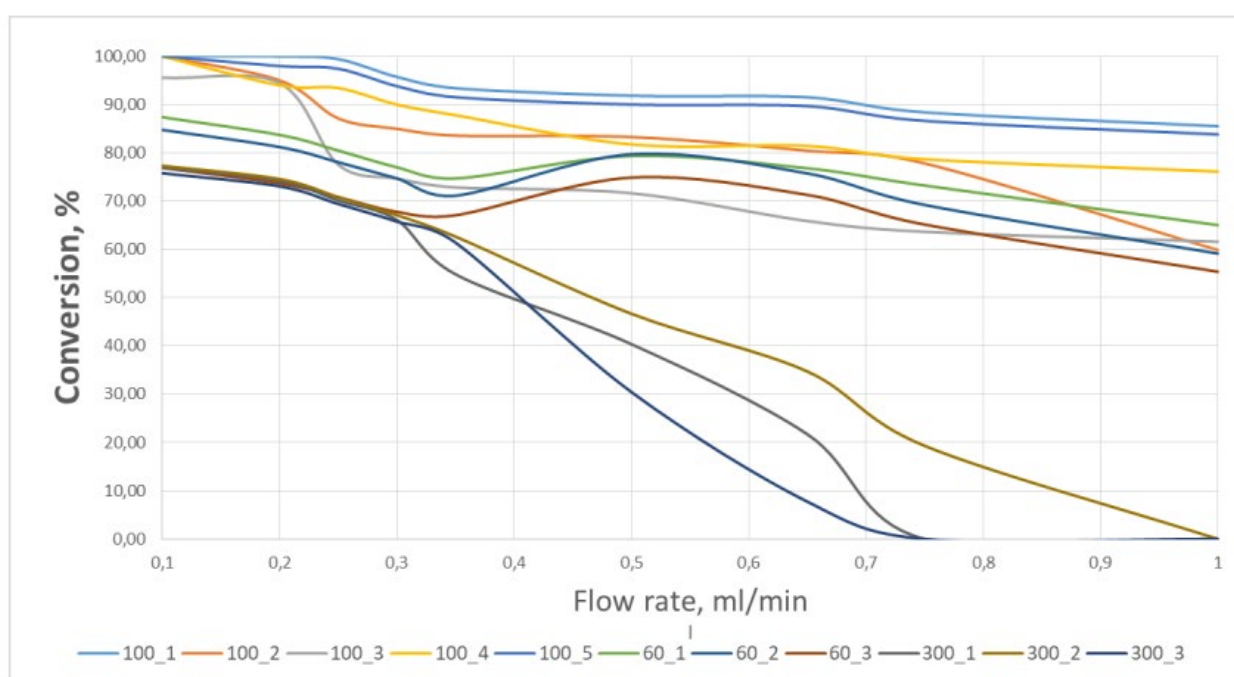


Рисунок 3 - Перетворення 1-фенілетанолу в 1-фенілетилацетат за допомогою реактори з наповненим шаром DMAP-функціоналізованого кремнезему 60, 100, 300 А (1,2,...5- кількість дослідів)

Найкращі результати отримано при швидкості потоку 0,1 мл/хв. Максимальний Перетворення фенілетанолу в фенілетілацетат відбувається в реакторах DMAP-функціоналізований діоксид кремнію 100 А. Одним з цікавих факторів є стрибок конверсії, який спостерігався на DMAP-функціоналізованому кремнеземі 60 при швидкості потоку 0,5-0,6 мл на хвилину. Фактичний розподіл розмірів пор, отриманий за допомогою фізичної сорбції, показує а переважна

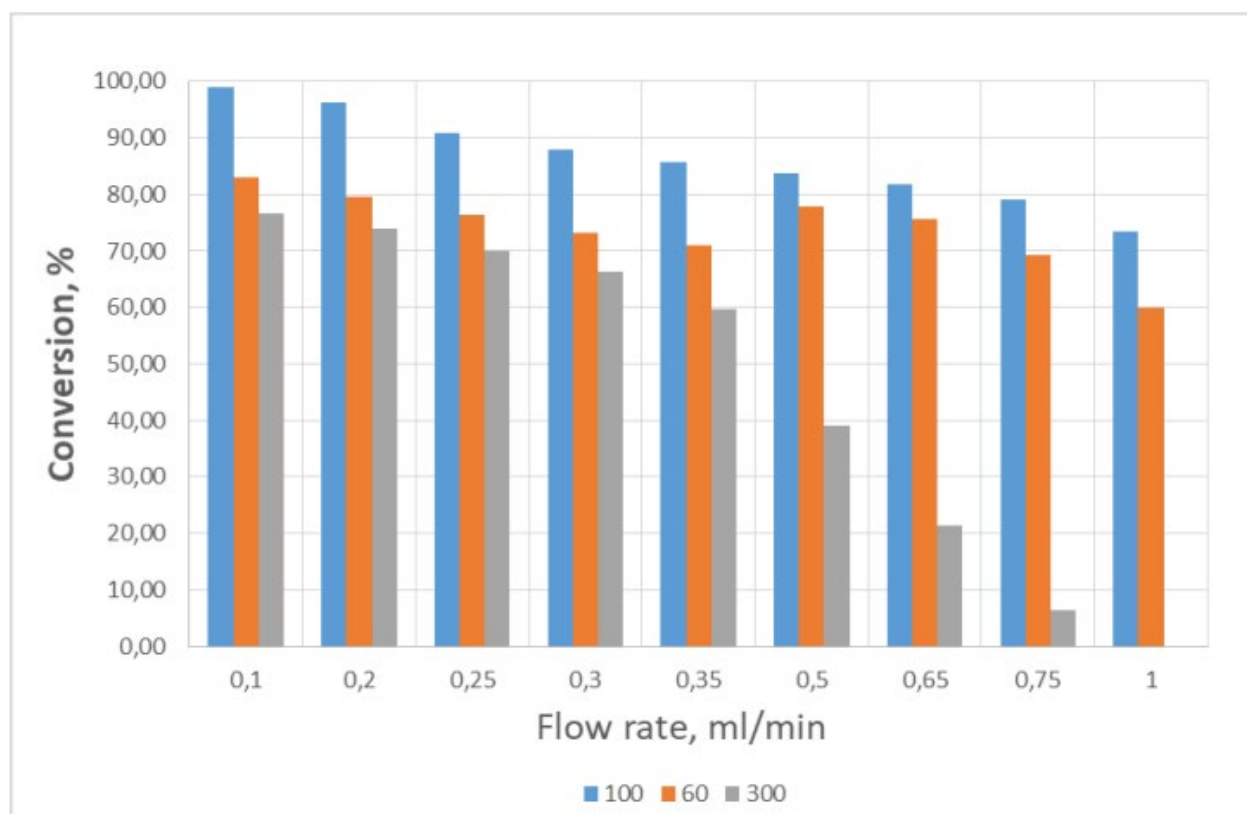


Рисунок 4 - Конверсія 1-фенілетанолю в 1-фенілетилацетат з використанням реакторів із наповненим шаром кремнезему, функціоналізованого ДМАП, 60, 100, 300 А

функціоналізація мезопор 10 нм. Мезопористість матеріалів перевіряли за допомогою азоту фізісорбція. Вимірювання проводили за допомогою Quadrasorb evo (Quantachrome Instruments) при 77 К.

Критерій Вайса-Пратера менше 0,16: система не обмежена дифузією пор. Загальна геометрія частинок і їх внутрішня структура порівняно з ефективними. Важливу роль може відігравати діаметр адсорбованих частинок. Дифузія в пористих каталізаторах. У просторі, що містить пористі частинки каталізатора, транспортування кожної молекули до частинок каталізатора через проміжний простір і через нього має бути виконано шляхом механічний потік. Для кожної частинки каталізатора необхідно враховувати транспортування молекул з його зовнішньої поверхні до всієї площі каталітичної поверхні, що міститься в цій пористій частинці.



	Silica 60	Silica 100	Silica 300
mass cat, g	0,04	0,03	0,025
tortuosity	2,1	1,1	1,12
porosity	0,41	0,72	0,635
particle radius, μm	5	5	5
V Pore, cm ³ /g	0,75	1,194	0,792
reaction rate, mol/(s cm ³)	0,00878408	0,007538785	0,005348785
Deff, cm ² /s	0,00293597	0,0245826	0,016846683
Knudsen-P	4,9031E-13	4,10529E-12	2,8134E-12
WP	0,00249324	0,00025556	0,000264581

Загальний об'єм мезопор можна було визначити за Гурвичем рівняння[31]:

$$V_n = x_s / d_a,$$

- густина адсорбату в рідкому стані, г/см³ ; x - кількість адсорбована рідина, г/г; V_n - об'єм пор, см³ /Г.

Максимальний вільний об'єм визначається рівнянням:

$$V_{a^3e} = x_s d_n / d_a,$$

згідно з кількість води в цеоліті при $p/p_0 = 1$.

Частка вільного об'єму може бути розраховується таким чином:

$$V_n' = V_{a^3e} V,$$

де V_{a^3e} – частка вільного об'єму в кристалі; d_n це щільність LiChrospher Si.

Кількість адсорбованих молекул N_A на клітинку розраховується:

$$N_A = \frac{x_s M_Z}{M_A},$$

Потенціал адсорбції в точці поблизу адсорбенту можна розрахувати як



робота, яку виконують сили адсорбції при переміщенні молекули з рідини фази до цієї точки. Цю роботу можна розглядати як роботу стиснення, і такою вона може бути виражається математично за допомогою так званого гідростатичного рівняння:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} + \delta \frac{\partial C_{si}}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{pi} \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right) + R_{pi}, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_{Li} \frac{\partial^2 C_{di}}{\partial x^2} + \frac{V_r}{\varepsilon} \frac{\partial C_{di}}{\partial x} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3}{r_0} K_{ri} (C_{pi}|_{r=r_0} - C_{di}) + R_{di}, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

де ε адсорбційний потенціал у точці, $\infty \delta$, δ і — щільність речовина в рідкій фазі. Вважається, що адсорбційний потенціал, подібний до гравітаційного, на i -й поверхні завжди дорівнює ε , незалежно від кількості та виду молекули між i -ю поверхнею та адсорбентом або рідкою фазою. Припускаючи, що адсорбційний потенціал не змінюється з температурою: * але перш ніж зробити таке припущення, варто провести експериментальні дослідження і визначення впливу температури на конверсію Крива, що представляє розподіл потенціалу в адсорбційному просторі, має вигляд однакової для всіх температур і може розглядатися як еквівалент ізотермічне рівняння адсорбції.

Матеріальний баланс для кожного з компонентів в проточному потоці і в мезопорах можна записати в диференціальній формі[32]:

$$\frac{\partial C_{si}}{\partial t} = \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial f_i}{\partial C_{pi}} \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} \right), \quad i = 1, 2, \dots, m$$

$$C_{si} = f_i(C_{p1}, C_{p2}, \dots, C_{pm}), \quad i = 1, 2, \dots, m$$

де R_{di} і R_{pi} - швидкість утворення i компонента (іноді дорівнює нулю)



відповідно в проточному потоці та в потоці в порах; $\delta = 1$ якщо компонент i адсорбований і $\delta = 0$, 0 якщо компонент i не адсорбується на поверхню частинок адсорбенту; t - час; C_{di} - концентрація компонента i в рідкій фазі в шарі; C_{pi} - це концентрація компонента i в рідка фаза в порах; C_{si} - концентрація компонента i в твердій речовині фаза (на одиницю об'єму частинок); DL_i - коефіцієнт осьової дифузії компонент i ; x - координата висоти шару; ϵ - частка вільних простір у шарі; ϵ_p – частка вільного простору в частинках; V_f - це швидкість, віднесена до повного поперечного перерізу потоку; r_0 - радіус частки; K_{fi} – коефіцієнт масопередачі в плівці для компонента i . Умова локальної рівноваги між твердою та рідкою фазами в кожній точці всередині пор: в

функція рівноваги компонента i (рівноважна адсорбція ізотермічна. Для джерела (хімічного реактора) з урахуванням повного перемішування справедливе таке співвідношення:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{Q}{V} (C_{i,out} - C_{i,in}) + R_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

де – $C_{i,in}$ концентрація компонента i на вході в реактор; $C_{i,out}$ - концентрація i компонента на виході з реактора; R_i - швидкість утворення компоненти i ; Q - швидкість рециркуляції потоку; V - це об'єм реактора.

Тут варто враховувати, які саме реактори планується використовувати а потім продовжити математичний опис. можна представити адсорбційну систему з імітованим рухом твердої фази еквівалентною протитечійною системою режим передбачається для твердої фази та зміщення з осьовою дифузиею для рідини.

Основні диференціальні рівняння, що описують динамічну поведінку системи представлені таким чином: t q t в напр q и напр в v напр в DL

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) u \frac{\partial q}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \frac{\partial q}{\partial t}$$

де DL - коефіцієнт осьової дифузії; z - відстань; u - це еквівалентна швидкість протитечії твердої фази. Якщо співвідношення рівноваги та вираз для



рушійної сили масопередача вважається лінійною в усталеному стані:

$$q^* = Kc,$$

$$\frac{dq}{dt} = k(q^* - q) = k(Kc - q) = -u \frac{dq}{dz},$$

буде перетворено до вигляду:

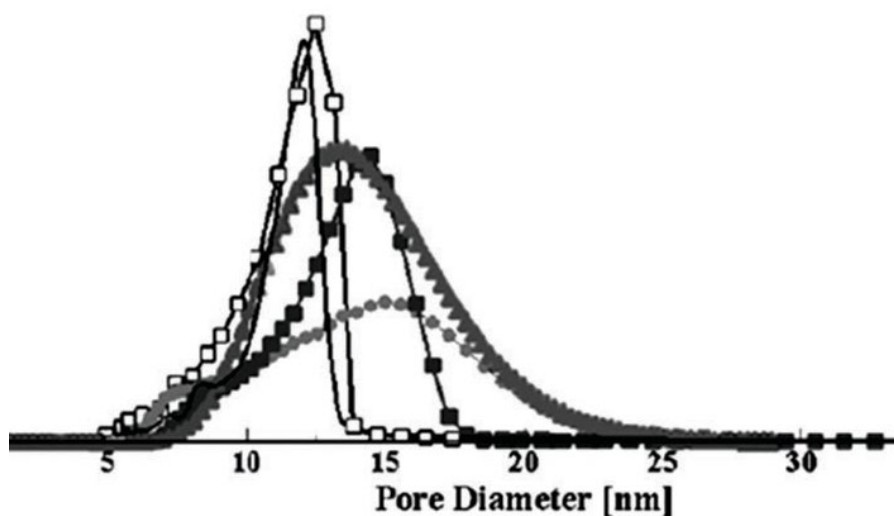
$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} - \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)k(Kc - q) = 0,$$

Хоча бімодальний характер цеолітів можна отримати з ізотерм адсорбції аргону, кількісна оцінка розподілу пор за розміром була неможливою (при 77 К азот та аргон при 87). Хоча більшість отриманих шаруватих матеріалів були в основному або повністю мікропористими, деякі з них показали помітну мезопористість (наприклад, ІРС-2, ІРС-1А та ІРС-1В), як продемонстровано їхнім гібридом типу I та ізотерми типу IV та їх петлі гістерезису типу Н3/Н4. Тут також можна легко помітити кавітаційний етап десорбції відділення, що узгоджується з існуванням мезопор, які доступні лише через пори розміром приблизно 5 нм розмір мезопор збільшений (тобто ІРС-1А має середню мезопору розміром з центром навколо 8 нм) такий крок зникає, як і очікувалося. Крім того, у таких 2D шаруватих цеолітах може бути важко досягти задовільної згоди між показниками адсорбційних газу та кристалографічної структури на розміри цеолітових кілець. Це в основному через надмірне спрощення геометрії пор (циліндричної). Позитронна анігіляційна спектроскопія виявили подібні обмеження, знову ж таки пов'язані з надто спрощеним модельні припущення. Різні інші приклади сучасного DFT аналіз розміру пор різних ієрархічних цеолітів за допомогою сучасного методу.

Систематичні експерименти з проникненням/екструзією матеріалів з чітко визначеними системами пор і молекулярним моделюванням дослідження підтвердили, що захоплення пов'язане з розривом містків у звуженнях пор під час екструзії що призводить до захоплення в порах, що свідчить про те, що захоплення газу спричинене зменшенням швидкості маси перенесення, пов'язане



з дробленням під час екструзії. Це призводить до конфігурації, за якої газ оточені паровою фазою. Фрагментація уповільнює швидкість масообміну з пор матеріалу. Як наслідок, було помічено, що зразки з малими порами, і дуже звивистою природою демонструють більшу кількість захоплення порівняно зі зразками з великими порами та високою пористістю. Структурована модель мезо/макропористих монолітів кремнезему нагадує ієрархія типу II з огляду, виявлено вторгнення/екструзію в мезопори без будь-якої помітної кількості захоплення.



Криві інтрузії/екструзії при нижчих тисках відповідають до заповнення/спорожнення макропористих наскрізних пор, при цьому криві інтрузії/екструзії при більш високих тисках відповідають заповнення/спорожнення мезопор. Гістерезис інтрузії/екструзії спостерігається для обох систем пір, але захоплення не пов'язане з циклами вторгнення/екструзії в мережу мезопор. Це служить показником того, що швидкість масообміну і виходить із мезопор досить швидко, щоб уникнути фрагментація під час екструзії (що призведе до пастки). Причина відсутності пастки корелює з унікальною текстурою цих ієрархічних пор мережі, що складаються з чітко визначеної системи мезопор, оточених макропористими наскрізними порами. Кількість спостережуваного захоплення пов'язані до вторгнення/екструзії в систему мезопор корелюється з характеристиками макропор (наскрізні пори),



безпосередньо демонструючи, як у справжній ієрархічній пористій структурі, пористість і розподіл пор за розміром сполучних макропор впливають на властивості масоперенесення від і до мезопор. На додаток до вторгнення, мережа розміру мезопор характеристики також були досліджені адсорбцією азоту ($N_2/77$ К ізотермічні умови), і доданий такий метод, як зворотня ексклюзійна хроматографія (ISEC). Отримані результати для розподілу мезопор за розмірами демонструють добру згоду в вигляді кривої розподілу пор за розміром (ISEC) і правильний NLDFT Метод застосований до ізотермічної гілки адсорбції, при цьому розподіл розмірів пор.

Дифузія в пористих каталізаторах.

У просторі, що містить пористі частинки каталізатора, транспортування кожної молекули до частинок каталізатора через проміжний простір і через нього має бути виконано шляхом механічний потік. Для рідин можна знехтувати будь-якими ефектами дифузії в основному рідинному просторі. Це необхідно розглянути для кожної частинки каталізатора транспорт молекул від її зовнішньої поверхні до всієї площі каталітичної поверхні, що міститься в цій пористій частинці.

Для сферичних частинок виникає функція подібного модуля ϕ , в якій характеристика довжина - радіус сферичної частинки R [33]: $\eta = 3 \phi (1 - \tan \phi - \phi)$
 $\phi = R \sqrt{k\vartheta / D_{eff}}$

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tan \phi} - \frac{1}{\phi} \right)$$

$$\phi = R \sqrt{\frac{k\vartheta}{D_{eff}}}$$

де $k\vartheta$ константа швидкості на одиницю об'єму та константа швидкості на одиницю поверхні kS , пов'язані як $k\vartheta = kS * S\vartheta$, $S\vartheta$ це площа поверхні на одиницю об'єму.

Коли реакція наближається до кінетики нульового порядку, швидкість



реакції, за визначенням, не буде змінюється зміною концентрації реагентів. Початок ефекту дифузії на швидкість реакції буде, однак вони залежать від кінцевої глибини проникнення, на якій весь реагент вичерпується. Незалежність критеріїв дифузії та конкретної хімічної реакції. Важливо, щоб розуміти, що умови, які визначають наявність дифузійних обмежень, не характерні будь-якої конкретної хімічної реакції, але залежатиме, для даної структури каталізатора та даного розміру частинок, в основному від швидкості реакції, з якою працює каталізатор. Це часто означає, що це можливо працювати з одним і тим же каталізатором з ефектом дифузії або без нього в залежності від робочої температури, оскільки k , як правило, експоненціально змінюється з температурою і може бути обрано достатньо малим, щоб усунути ефект дифузії. Природа конкретного хімічного реагенту входить до критерію дифузійні ефекти лише через їхній коефіцієнт дифузії. Модуль (D змінюється тільки з квадратом однак корінь з $Deff$, а сам $Deff$ пропорційний квадратному кореню з молекулярної маси, таким чином роблячи залежність від молекулярних видів дуже незначною. Вимірювання коефіцієнта дифузії каталізатора Ефективний коефіцієнт дифузії пористої структури є очевидним важлива константа. Ця константа $Deff$ завжди менша за коефіцієнт дифузії рідини D , оскільки частина геометричного об'єму, про який йдеться, складається з твердого, а не вільного простору, і тому що газові канали можуть бути не «прямими» або можуть бути перекриті чи навіть заблоковані. спрощення припущень про геометрію пористої структури дає нам можливість легко провести розрахунки ефективної дифузії пористих каталізаторів Коли ми керуємо газами, ми беремо до уваги газоподібний розмір пористих каналів матимуть місце великі розміри порівняно з газоподібною дифузиею звичайного типу. Ефективний коефіцієнт дифузії екстраполюється на інші умови таким же чином коефіцієнт газового дифузора.

Коли розміри порового каналу малі порівняно з газоподібним довжиною вільного пробігу, однак дифузія має тип Кнудсері. У каталітичних матеріалах, що мають площі поверхні порядку $100 \text{ м}^2 / \text{см}$ або більше, розміри пор досить малі, щоб мати умови для Кнудсена дифузія. Для рідин ми можемо припустити



дифузію як функцію тиску. d_{eff} також можна врахувати, але лише для LiChrospher Si 60/100. Важливою особливістю мезопористого матеріалу є не тільки його функція поверхня каталізу, а також здатність вибірково концентрувати реакцію продукт. Первинну пористу структуру кремнезему можна проникнути та заповнити порожнини, тобто адсорбуються молекулами лише тих речовин, які за своїм розміром визначається «критичним діаметром» молекул, можуть проходити через вікна в порожнини кремнезему. Насправді діаметри вікон не мають строго збігаються зі значеннями діаметрів за даними рентгенівської дифракції; вони також залежать від природи каталізатора на іммобілізованому силікатному скелеті. Адсорбція в первинній пористій структурі гранул дуже вибіркова завдяки ефекту молекулярного сита, при адсорбції на зовнішній поверхні кремнезему, тобто у вторинній пористій структурі, не є вибірковою. Втім, специфіка Площа поверхні вторинних пор зазвичай не перевищує $10 \text{ м}^2/\text{г}$, а в більшості випадках неселективна складова адсорбції не має практичного значення. Щоб оцінити можливість потрапляння молекули в адсорбційну порожнину, діаметр вхідного вікна (d_0) порівнюється з критичним діаметром (d_c) самої молекули (критичний діаметр - це діаметр уздовж найменшої осі молекула)

1.4. Статистичний аналіз

Велика кількість експериментальних задач з хімії та хімічних речовин технології формулюються як екстремальні проблеми; вони включають визначення оптимальні умови процесу, оптимальний склад композиції тощо. Побудова експерименту для розв'язування таких задач дозволяє знайти оптимальну розташування точок у факторному просторі і виконати лінійне перетворення координатах, що дає змогу подолати недоліки класич регресійний аналіз, що включає кореляцію між коефіцієнтами в рівняння регресії.

Дані отримані в результаті експериментального дослідження



проаналізовано статистичним аналізом. Методом повнофакторного експерименту (одночасна зміна всіх факторів в дослідах), математична модель (рівняння регресії) у вигляді лінійного полінома було отримано і Останній досліджувався методами математичної статистики. Процес етерифікації 1-фенілетанолу оцтовою кислотою ангідрид як тестова реакція для перевірки каталітичної ефективності 4- Диметиламінопіридин (DMAP). Вибір змінної стану: стан змінною в рівнянні є концентрація фенілетилацетату, ммоль.

Таблиця 1 - Матриця для планування експерименту

Experiments no	Plan of the experiment							Experiments Dates			Calculation	
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	y_1	y_2	\bar{y}	S_u^2	\hat{y}_u
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,0297	0,0300	0,0299	0,0001	0,0295
2	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	0,0289	0,0275	0,0282	0,0001	0,0279
3	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	0,0273	0,0263	0,0268	0,0001	0,0272
4	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	0,0263	0,0252	0,0258	0,0001	0,0261
5	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	0,0257	0,0241	0,0249	0,0001	0,0260
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	0,0251	0,0234	0,0242	0,0001	0,0239
7	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	0,0240	0,0238	0,0239	0,0001	0,0228
8	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	0,0220	0,0195	0,0208	0,0001	0,0211

Перед обчисленням похибки експерименту необхідно переконатися, що розкид експериментів у кожній точці факторного простору не перевищує певного значення. Необхідно розрахувати порядкові дисперсії та перевірити їх однорідність.

Однорідність дисперсій перевіряли згідно з критерієм Кокрена (G). Його розрахункове значення G_p визначається як відношення:



$$G_P = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2}$$

де $S_{u \max}$ – максимум розрахованих порядкових дисперсій; Порядкові відхилення розраховуються за формулою і заносяться у відповідну колонку таблиці 1. Перевірка однорідності відхилень всіх відхилень з N рядка матриці планування.

Значущість коефіцієнтів оцінювали за:

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{bi}},$$

$$t_{ip} > t_T,$$

Таблиця 2 - Значення коефіцієнтів регресії та оцінка їх значущості

Coefficien	Value	The calculated value of the Student's criterion, t_p	The tabulated value of the Student's criterion, t_T	Conclusion
b_0	0,02555	4336,868	$t_T=3,36$ at $f_o=N(m-1)=8 \cdot (2-1)=8$ та $q=0,01$.	significant
b_1	0,000816	13,85375		significant
b_2	0,001252	21,25341		significant
b_3	0,002096	35,58406		significant
b_{12}	0,000119	2,024375		insignificant
b_{13}	-0,00014	2,407245		insignificant
b_{23}	-0,00022	3,812512		significant

Маємо:

$$\widehat{y}_x = 0,02555 + 0,000816x_1 + 0,001252x_2 + 0,002096x_3 - 0,00022x_{23}$$

Адекватність рівняння лінійної регресії реального процесу була перевірена шляхом порівняння дисперсій. Одна дисперсія характеризує розсіювання середні



експериментальні дані змінної стану відносно значен, прогнозується отриманими рівняннями лінійної регресії. Ця дисперсія називається дисперсією адекватності і розраховується за допомогою рівняння:

$$S_{ad}^2 = \frac{m}{N-1} \sum_{u=1}^N \left(\bar{y}_u - \hat{y}_u \right)^2,$$

За умовою: $F_p < F_T$, (1)

де F_p – розрахунковий критерій Фішера, F_T – Критерій таблиці Фішера становить 3,84 для кількості ступенів свободи. $f_1 = f_{ad} = N-1$; $f_2 = f_0 = N(m-1)$ і вибраний рівень значущості $q=0,05$. Оскільки умова (1) виконується, рівняння лінійної регресії є адекватним.

Отримане лінійне рівняння адекватно описує експериментальні дані. Перехід до значення факторів у натуральних одиницях виміру:

$$\hat{y}_x = 0,02555 + 0,000816 \frac{z_1 - z_{10}}{\Delta z_1} + 0,001252 \frac{z_2 - z_{20}}{\Delta z_2} + 0,002096 \frac{z_3 - z_{30}}{\Delta z_3} - 0,00022 \frac{z_{23} - z_{230}}{\Delta z_{23}}$$

Висновки

Пластинчасті цеоліти демонструють підвищені каталітичні властивості ієрархічних зразків порівняно з класичними цеолітами MFI. Застосування спеціального методу NLDFT на гілці адсорбції, враховуючи циліндричну та сферичну геометрію пор для мікро- та мезопори, відповідно, дозволили отримати точні розміри пори, які дуже добре узгоджувалися з результатами отриманими за допомогою розширеного аналізу SAXS і TEM.

Фізісорбція дозволяє зручно оцінювати розміри пор, діапазон мікропор через діапазон мезопор, і є широко використовуваним методом текстурного аналізу макропористих матеріалів. Значного прогресу досягнуто у фізичній адсорбції характеристик мікрomezопористих матеріалів з урахуванням площі



поверхні, розподілу пор за розміром і пористість за останні. Ключовий момент для виконання адсорбційних досліджень для точної характеристики поверхні та структурних характеристик пор є правильним вибором типу адсорбції. Зокрема, для мікропористих і мікрomezопористих матеріали, що демонструють полярну поверхневу функціональність, адсорбція аргону при 87 К (а не адсорбція азоту при 77 К). Визначення типу адсорбції ізотерми та петля гістерезису направлять до правильної поверхні і характеристика структури пор. Наприклад валідність аналізу площі поверхні (шляхом застосування методу BET) з точки зору площі поверхні дійсний лише для певних ізотермічних типів, тобто типу II та типу IV. Для багато ієрархічно структурованих мікрomezопористих матеріалів отримана площа BET представляє лише видиму площу поверхні яка служить корисним «відбитком» адсорбенту. Стосовно аналізу розміру пор, мікроскопічної обробки наприклад DFT і молекулярне моделювання, які можуть описати конфігурацію адсорбованої фази на молекулярному рівні, є перевершити класичні макроскопічні методи, забезпечивши точний підхід для аналізу розміру пор (повний діапазон нанопор), що є вирішальним для аналізу розмірів мікрomezопористих та/або ієрархічних матеріалів. Навпаки, неможливо отримати надійний комбінований мікро– розподіл мезопор за розмірами класичними методами.

Отримано адекватну статистичну математичну модель, яка дозволяє розрахувати вихід фенілетилацетату (ммоль) під час каталітичної етерифікації 1-фенілетанолу ангідридом оцтової кислоти на 4-диметиламінопіридин (DMAP) залежно від часу контакту, тиску, і швидкість потоку реакційної суміші. Важливо також відзначити, що більшість впливовим фактором є швидкість потоку реакційної суміші, час контакту менше впливають тривалість процесу та сукупний ефект часу контакту і швидкість потоку.