

EDN: NSWXJ

УДК 543.429.23: 544.034.54

Study of the Molecular Transport of Benzene and Cyclohexane in SBA-15 by Diffusion NMR

**Evgeny V. Morozov^{*a, b}, Yulia N. Zaitseva^a,
Svetlana A. Novikova^a and Sergei D. Kirik^{a, c}**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^bKirensky Institute of Physics SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^cSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 14.10.2024, received in revised form 25.10.2024, accepted 18.11.2024

Abstract. Study of the molecular transport of benzene and cyclohexane in mesoporous mesostructured powders of SBA-15 was carried out using the diffusion NMR method. An isotropic character of the translational motion of hydrocarbon molecules was observed on a length scale of 35–80 μm . It was found that at low content of hydrocarbons ($\varphi < 0.3$, where φ is a mass content), the mobility of their molecules is 2–3 times higher than those typical for a liquid media. It was also shown that for benzene molecules, unlike to cyclohexane, in the range of $0.4 < \varphi < 0.6$ the hindering of translational motion is observed as compared to those in liquid state, which can potentially lead to a shift of the equilibrium in the benzene/cyclohexane mixture at the outlet of the porous material sample.

Keywords: diffusion NMR, molecular transport, benzene, cyclohexane, SBA-15.

Acknowledgements. The work was performed within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS (project 121031500209–6) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of the FRC KSC SB RAS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: morozov_if@mail.ru ; morozovev@iph.krasn.ru

Citation: Morozov E. V., Zaitseva Yu. N., Novikova S. A., Kirik S. D. Study of the molecular transport of benzene and cyclohexane in SBA-15 by diffusion NMR. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(4), 618–627. EDN: NSWNXJ



Исследование молекулярного транспорта бензола и циклогексана в SBA-15 методом ЯМР-диффузометрии

Е. В. Морозов^{а, б}, Ю. Н. Зайцева^а,
С. А. Новикова^а, С. Д. Кирик^{а, в}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут физики им. Л. В. Киренского СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск

^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Методом ЯМР-диффузометрии проведено исследование процессов молекулярного транспорта бензола и циклогексана в мезопористых мезоструктурированных порошках SBA-15 в зависимости от массового содержания углеводов. Обнаружен изотропный характер трансляционного движения молекул углеводов в масштабах 35–80 мкм. Найдено, что при малых значениях содержания углеводов ($\varphi < 0,3$, где φ – массовая доля) мобильность их молекул в 2–3 раза превышает значения, характерные для жидкой среды. Для молекул бензола, в отличие от циклогексана, в концентрационном диапазоне $0,4 < \varphi < 0,6$ наблюдается торможение скорости трансляционного перемещения по сравнению с жидкой средой, что может приводить к изменению равновесного содержания одного из компонентов в смеси на выходе из объема материала.

Ключевые слова: ЯМР-диффузометрия, молекулярный транспорт, бензол, циклогексан, SBA-15.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 121031500209–6) при использовании оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Морозов Е. В., Зайцева Ю. Н., Новикова С. А., Кирик С. Д. Исследование молекулярного транспорта бензола и циклогексана в SBA-15 методом ЯМР-диффузометрии. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(4). С. 618–627. EDN: NSWNXJ

Введение

Структурированные мезопористые материалы представляют собой одну из самых интенсивно развиваемых областей материаловедения, чему свидетельствует большое число исследований, посвященных применению их в сорбции, разделении, гетерогенном катализе, точечной доставке лекарств и газовых сенсорах и др. [1–4]. Одним из наиболее популярных мезоструктурированных силикатов является SBA-15, обладающий регулярной упорядоченной гексагональной геометрией мезопор (4–12 нм), огромной удельной поверхностью (600–1000 м²/г), высокой гидротермальной и механической стабильностью [5, 6].

Очевидно, что эффективность применения мезопористых силикатов в обозначенных приложениях во многом определяется возможностью поддерживать заданные параметры массопереноса, которые зависят, в свою очередь, от архитектуры порового пространства материала [7]. В частности, скорость подвода реагентов и скорость отвода продуктов реакции зависит от размера пор, их геометрии, наличия функциональных групп на поверхности и других факторов [8]. Также эффективность разделения смеси жидких углеводородов в пористом материале определяется скоростью молекулярной диффузии отдельных компонентов в меж- и внутричастичном пространстве. Как следствие, для более глубокого понимания взаимосвязи структуры материала и процессов массопереноса необходимо изучение как текстурных характеристик (размер пор, удельная поверхность, микроструктура и др.) силикатной матрицы, так и процессов транспорта флюидов в ней (в первую очередь измерение коэффициентов молекулярной диффузии). Однако, несмотря на большие усилия исследователей, направленные на решение этой проблемы [9–11], многие аспекты, связанные с процессами массопереноса в мезопористых силикатах, остаются слабо изученными.

Возможным решением проблемы установления параметров массопереноса в мезопористых силикатах может быть применение метода ЯМР-диффузометрии (ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, ЯМР ИГМП). Этот метод позволяет измерять коэффициенты самодиффузии флюидов в материалах, включая трансляционное движение молекул внутри пористого пространства отдельных частиц, ограничение транспорта внешней поверхностью частиц и скорость молекулярной миграции через весь объем системы [12]. В частности, метод ЯМР-диффузометрии доказал свою эффективность при исследовании процессов транспорта жидких сред в отдельных микро-, мезо- и макропористых материалах [13–16]. Однако применение метода к исследованию мезопористых силикатов до сих пор было ограничено изучением архитектуры порового пространства и установлением корреляций структура-транспорт в масштабах микро- и мезопор [9, 17–19], оставляя макроскопический транспорт в масштабах, значительно превышающих 5–50 нм, практически неизученным.

В данной работе проведены сравнительные исследования процессов молекулярного транспорта в SBA-15 бензола и циклогексана методом ЯМР-диффузометрии. Используемые углеводороды имеют очень широкое промышленное применение и на практике обычно формируют трудно разделяемую смесь. Дело в том, что для разделения смесей бензола и циклогексана, имеющих близкие значения температур кипения, до сих пор используются энергозатратные методы дистилляции [20], в то время как методы разделения, основанные на сорбционных процессах, являются более эффективными и рациональными. В связи с этим актуальным является исследование процессов транспорта углеводородов в мезопористых силикатах SBA-15, способ-

ных выступать в качестве наполнителя сепарационных мембран в процессах сорбционного разделения.

Экспериментальная часть

Синтез SBA-15

Исходные реагенты: тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ (TEOS), ТУ 6–09–3687–74; триблоксополимер P123 $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$, Aldrich Cat:43,546–5, CAS 9003–11–6, $M=5800$; 2М HCl ($\rho=1,035/\text{см}^3$); NH_4F (ОСЧ 5–4) ТУ 6–09–827–76; дистиллированная вода.

Синтез осуществляли по модифицированной методике [21]. Для синтеза 1 г SBA-15 4 г P123 растворяли в 30 г воды и 120 г 2М хлороводородной кислоты при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке на водяной бане при температуре 40–45 °С до прозрачного раствора. Затем к раствору добавляли 8 г TEOS. Смесь оставляли при интенсивном перемешивании и температуре 40–45 °С на 24 ч. Перед окончанием стадии первичного осаждения в раствор добавляли фторид аммония в виде сухой соли в количестве $F: \text{Si}$ (моль) = 0,1. Далее раствор с образовавшейся взвесью выдерживался в течение 24 ч при температуре 80 °С без перемешивания. Твердый осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 100 °С, 24 ч и прокаливали при 550 °С в течение 3 ч (скорость подъема температуры 1 °С/мин).

Образцы были охарактеризованы методами порошковой рентгенографии, низкотемпературной адсорбцией азота, сканирующей электронной микроскопии.

Порошковые дифракционные данные получены с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения (1,5406 Å) на дифрактометре X'Pert PRO с детектором PIXcel (PANalytical), снабженным графитовым монохроматором. Образец подготавливали методом присыпки. Съёмки проводили при комнатной температуре в малоугловом диапазоне от 0,5 до 5° по шкале 2θ , шагом 0,026°, $\Delta t = 200$ с. Текстульные свойства образцов изучены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на газовом анализаторе ASAP 2420 (Micromeritics). Изотермы использовали для расчета следующих текстурных характеристик: удельную поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) рассчитывали методом БЭТ с коррекцией по Рукеролю [22], общий объем пор – методом SinglePoint (V_{SP}). Распределение пор по размерам рассчитывали по методу ВЈН. Диаметр мезопор (D) соответствует максимуму распределения пор по размерам для адсорбционной ветви изотермы. Расчеты производили с использованием программного обеспечения фирмы Micromeritics. Анализ морфологической структуры образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi HT7700 и на сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Hitachi S 5500, входящих в КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН.

ЯМР-диффузометрия

Для проведения диффузионных ЯМР-измерений порошкообразные образцы SBA-15 массой 75 мг засыпали в 10 мм стеклянную ЯМР-ампулу и слегка уплотняли таким образом, чтобы их насыпная плотность достигала 1 г/см³. Введение углеводов в порошковые образцы производили добавлением заданного объема жидкости в ампулу, после чего герметично закрывали и выдерживали не менее двух суток для равномерного распределения углеводов по всему объему образца. Гомогенность распределения жидкой фазы в образце подтверждали МРТ-визуализацией, продемонстрировавшей однородное распределение сигнала протонов

на изображениях. Для повышения точности и надежности определения значений загрузки в образцах реальную массовую долю углеводов (ϕ) оценивали путем измерения соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов в ЯМР-спектре.

^1H ЯМР-диффузионные измерения выполнены с помощью ЯМР-спектрометра Bruker AVANCE DPX 200 с величиной магнитного поля 4,7 Тл (что соответствует частоте протонного резонанса 200,13 МГц), оборудованного градиентной системой GREAT 3/60, датчиком Diff50, способным производить короткие мощные градиентные импульсы (амплитудой до 1800 Гс/см), а также 10 мм протонной РЧ катушкой. Для измерения коэффициентов диффузии использовали импульсную последовательность стимулированного эхо (STE) с длительностью градиентных импульсов (δ) 1.0 мс и временем между импульсами (время диффузии, Δ) 50 мс. Амплитуду импульсного градиента магнитного поля (g) варьировали в диапазоне от 0 до 50 Гс/см для достижения значительного (более чем в 100 раз) затухания сигнала стимулированного эхо. Для получения кривой затухания амплитуды сигнала использовали 16 линейных градиентных шагов с числом накоплений для каждого значения g, дающим оптимальное отношение сигнал/шум. Длительность релаксационной задержки (d_1) составляла 22 с, что соответствует соотношению $d_1 \geq 5T_1$, где $T_1 = 0,9\text{--}4,2$ с для изучаемых систем во всем диапазоне загрузки. Выбор оптимальных значений параметров δ и Δ был обусловлен сочетанием высоких значений времен релаксации бензола и циклогексана в порошковом материале, достаточной амплитудой генерируемых датчиком градиентных импульсов, а также установленным предварительно фактом независимости измеряемого значения коэффициента диффузии от параметра Δ .

Амплитуда импульсного градиента магнитного поля откалибрована с использованием известных значений коэффициента диффузии воды в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Внутри датчика установлено значение температуры 23 ± 1 °С, которое поддерживалось водяным контуром термостата ЯМР-спектрометра (Bruker Cooling Unit, BCU 20), что обеспечивает высокооднородное распределение температуры внутри ампулы с образцом. Перед проведением диффузионного измерения образец выдерживали не менее 30 мин в датчике спектрометра для достижения температурного равновесия.

Результаты и обсуждение

Данные рентгеновской дифракции подтвердили наличие упорядоченной двумерной (2D) мезоструктуры (гексагональная симметрия P6mm). Параметр ячейки 11,0 нм (рис. 1).

Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота образцов относятся к IV типу. Вертикальные ступени капиллярной конденсации и испарения обусловлены спонтанными процессами заполнения и освобождения пор одного типа и размера (рис. 2). Тип гистерезиса (H1) подтверждает однородную упаковку близких по размеру пор, представляющих собой обособленные сквозные цилиндрические капилляры. Удельная поверхность составляет 834 $\text{m}^2/\text{г}$, удельная поверхность микропор – 300 $\text{m}^2/\text{г}$, объем пор – 0,98 $\text{cm}^3/\text{г}$. Распределение пор по размерам указывает на узкий диапазон со средним размером мезопор $\sim 9,4$ нм.

Микрофотографии подтверждают упорядоченную гексагональную структуру материала (рис. 3).

Результаты ЯМР-диффузионных исследований процессов транспорта бензола и циклогексана в SBA-15 при различном массовом содержании (загрузке, ϕ) явным образом продемон-

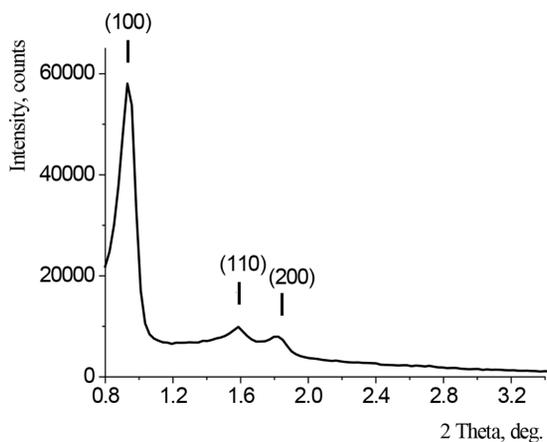


Рис. 1. Рентгенограмма SBA-15 (ближняя область)
 Fig. 1. X-ray diffractogram of SBA-15 (low-angle region)

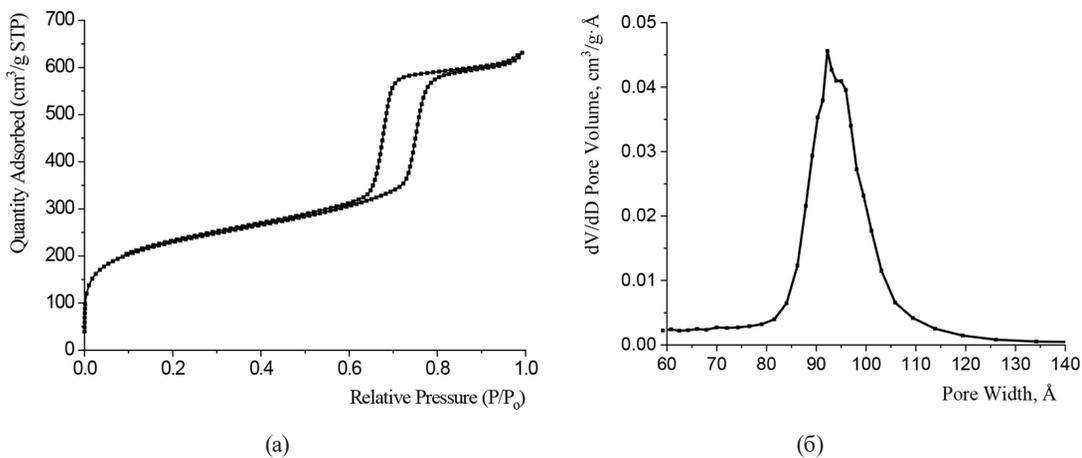


Рис. 2. Изотермы адсорбции (а) и распределение пор по размерам (б) для SBA-15
 Fig. 2. Adsorption isotherm (a) and pore size distribution (b) for SBA-15

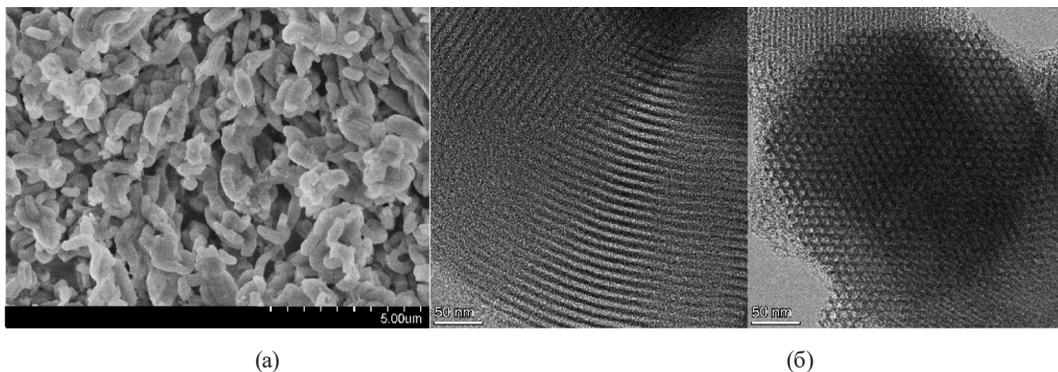


Рис. 3. Изображение SBA-15: (а) сканирующая электронная микроскопия; (б) просвечивающая электронная микроскопия

Fig. 3. The images of SBA-15: (a) scanning electron microscopy; (b) transmission electron microscopy

стрировали, что диффузионное затухание амплитуды сигнала стимулированного эхо имеет простой двухкомпонентный вид (рис. 4). Необходимо отметить, что в случае мезопористых силикатов молекулярная миграция внутри пористого пространства является анизотропной вследствие неодинаковой вероятности трансляционного движения молекул сорбата вдоль и поперек выделенного направления (оси канала) [9]. Это приводит к тому, что диффузионное затухание амплитуды сигнала стимулированного эхо приобретает сложный нелинейный вид и описывается тензорным выражением [9, 14]. Однако высокая скорость молекулярной миграции углеводородов в изучаемых порошковых образцах обеспечивает трансляционное перемещение за время измерения $\sim 35\text{--}80$ мкм ($\langle z^2 \rangle = 2D\Delta$), что существенно больше размеров мезопор и соизмеримо с размерами отдельных частиц порошкового материала. В результате затухание амплитуды сигнала приобретает изотропный вид, описываемый простой суммой экспонент [23]:

$$I / I_0 = \sum_{i=1}^n p_i \exp(-bD_i), \quad (1)$$

где I/I_0 – амплитуда сигнала, D_i – коэффициент самодиффузии i -компоненты, p_i – парциальный вес i -компоненты, $b = \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$. В рассматриваемом случае кривые затухания амплитуды сигнала представлены суммой быстрой (D_1) и медленной (D_2) компонент, причем p_1 (85–95 %) $\gg p_2$ (5–15 %). Наличие двух изотропных диффузионных компонент обусловлено неоднородностью гранулометрического состава твердого образца. Поскольку быстрая компонента является доминирующей, в дальнейшем рассматривается только она.

Диффузионные измерения показали, что при малых значениях $\varphi < 0,3$ мобильность молекул углеводородов в образцах в 2–3 раза превышает значения, характерные для жидкой среды, рис. 5 (пунктирными линиями представлены измеренные значения коэффициентов диффузии бензола и циклогексана в жидком состоянии). Это объясняется тем, что транспорт молекул при низких значениях загрузки протекает преимущественно в газовой фазе через свободное

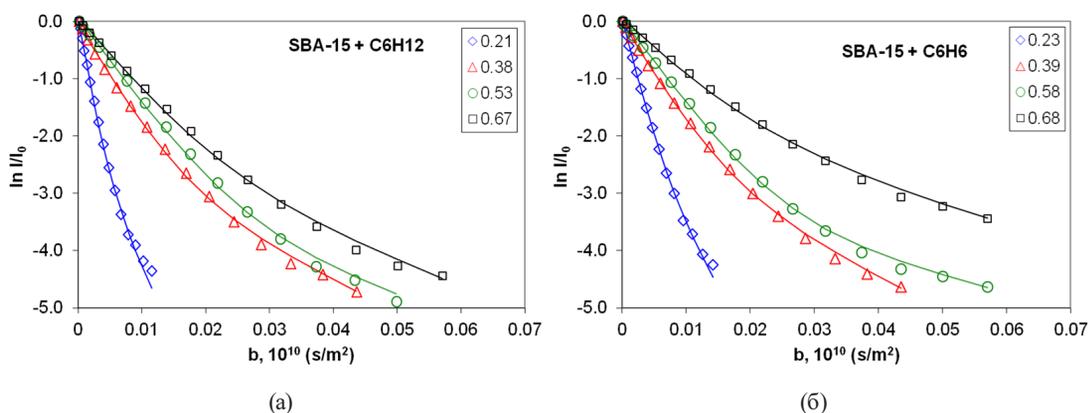


Рис. 4. Диффузионные кривые затухания амплитуды сигнала стимулированного эхо циклогексана (а) и бензола (б) в порошке SBA-15 для различных значений загрузки; линиями показаны модельные двухкомпонентные кривые

Fig. 4. Diffusion curves of signal attenuation for cyclohexane (a) and benzene (б) in SBA-15 powder for different loading values; the lines are the model two-component fit

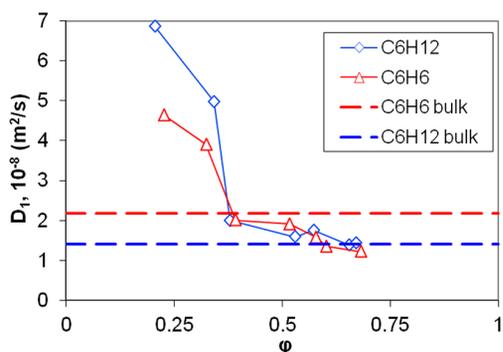


Рис. 5. Зависимость изотропного коэффициента диффузии молекул бензола и циклогексана в образце SBA-15 от загрузки

Fig. 5. Dependence of the isotropic diffusion coefficient of benzene and cyclohexane molecules in the SBA-15 sample on loading value

пространство пористой матрицы. По мере увеличения количества углеводородов в поровом пространстве молекулы начинают испытывать большее количество соударений на своем пути, вследствие чего D постепенно уменьшается. Обнаружено, что трансляционная подвижность молекул бензола и циклогексана в пористой матрице становится соизмеримой при величинах загрузки $\varphi > 0,4$. Можно видеть, что в диапазоне $0,4 < \varphi < 0,6$ коэффициенты диффузии углеводородов в порошковом материале практически совпадают, в то время как соответствующая подвижность молекул в жидкой фазе заметно отличается (рис. 5).

Исходя из полученных данных, заметное отличие в коэффициентах диффузии молекул бензола и циклогексана наблюдается только при малых значениях загрузки $< 0,3$. Соответственно, при использовании порошка SBA-15 в качестве сепарационной мембраны непосредственное разделение бензола и циклогексана можно только в газовой фазе, но выход целевого продукта разделения (циклогексан) в таком случае будет невелик вследствие малого соотношения флюидов и порошкового материала. Однако в случае смешанной системы, когда помимо газовой фазы в материале присутствует фаза жидкой среды, в диапазоне загрузки $> 0,4$ может наблюдаться суммарное снижение молекулярной подвижности циклогексана, поскольку в порошке коэффициенты диффузии обоих флюидов близки, а в областях жидкой среды скорость диффузии молекул бензола будет выше. Таким образом, при реализации непрерывного потока смеси бензола и циклогексана через порошок SBA-15 с поддержанием загрузки $0,4–0,6$ равновесие на выходе может смещаться в сторону увеличения содержания бензола. Это согласуется с недавними результатами, полученными с использованием композитных материалов на основе мезопористых и микропористых матриц [24], где была обнаружена интенсификация процессов разделения бензола и циклогексана в условиях непрерывного потока.

Заключение

В работе синтезирован мезопористый мезоструктурированный силикат SBA-15 и охарактеризован комплексом физических методов: порошковой рентгенографией, низкотемпературной адсорбцией азота, сканирующей электронной микроскопией. Выполнены сравнительные исследования процессов молекулярного транспорта жидких углеводородов (бензола и цикло-

гексана) в пористой среде методом ЯМР-диффузометрии. Обнаружено, что кривые затухания амплитуды сигнала спинового эхо являются двухкомпонентными и описываются простой суммой экспонент, что свидетельствует об изотропном характере трансляционного движения молекул углеводородов в масштабах 35–80 мкм. Измерение коэффициентов диффузии бензола и циклогексана в пористом материале в зависимости от загрузки показало, что при малых значениях содержания углеводородов ($\varphi < 0,3$) мобильность их молекул в 2–3 раза превышает значения, характерные для жидкой среды, при этом скорость диффузии молекул циклогексана существенно превышает таковую для бензола. Однако в диапазоне загрузок $0,4 < \varphi < 0,6$ коэффициенты диффузии углеводородов практически совпадают. Сделано предположение, что в случае смешанной системы «порошок SBA-15 + объемная жидкая среда» в диапазоне загрузки $> 0,4$ может наблюдаться смещение равновесного содержания одного из компонентов на выходе из системы вследствие разности скоростей диффузии углеводородов в объеме жидкости при сохранении равенства скоростей внутри пористого пространства порошка. Полученные результаты могут представлять интерес для разработки новых сепарационных мембран в процессах сорбционного разделения углеводородов, а также моделирования процессов транспорта в мезопористых материалах в условиях каталитических превращений.

Список литературы / References

- [1] Su B.L., Sanchez C., Yang X.Y., eds. Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science. *Wiley Online Library*, 2011. DOI: 10.1002/9783527639588
- [2] Drenzo F., Cambon H., Dutartre R. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica. *Microporous Materials*, 1997, 10(4–6), 283–286. DOI: 10.1016/S 0927–6513(97)00028-X
- [3] Ciesla U., Schüth F. Ordered Mesoporous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999. 27(2–3), 131–149. DOI: 10.1016/S 1387–1811(98)00249–2
- [4] Porrang S., Davaran S., Rahemi N., Allahyari S., Mostafavi E. How Advancing are Mesoporous Silica Nanoparticles? A Comprehensive Review of the Literature. *Int J Nanomedicine*, 2022, 17, 1803–1827. DOI: 10.2147/IJN.S 353349
- [5] Kresge A. C., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, 359(6397), 710–712.
- [6] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 1998, 279(5350), 548–552.
- [7] Buch V., Devlin J. P. *Water in Confining Geometries*, Springer, Berlin, 2003.
- [8] Linck L. G., Ochoa S. A. M., Ceolín M., Corti H., Monti G. A., Chávez F. V., Acosta R. H. Limits imposed by liquid/surface interactions in the determination of tortuosity in mesopores. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 305, 110351. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110351
- [9] Naumov S., Valiullin R., Karger J., Pitchumani R., M.-O. Coppens. Tracing pore connectivity and architecture in nanostructured silica SBA-15 *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 110, 37–40. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.08.014
- [10] Karger J., Stallmach F., Vasenkov S. Structure-mobility relations of molecular diffusion in nanoporous materials. *Magnetic Resonance Imaging*, 2003, 21, 185–191.

- [11] Hochstrasser J., Svidrytski A., Holtzel A., Priamushko T., Kleitz F., Wang W., Kubel C., Tallarek U. Morphology–transport relationships for SBA-15 and KIT-6 ordered mesoporous silicas. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2020, 22, 11314. DOI: 10.1039/d0cp01861a
- [12] Price W.S. NMR Studies of Translational Motion. Principles and Applications, *Cambridge University Press*, 2009.
- [13] Karger J., Ruthven D.M. Diffusion in nanoporous materials: fundamental principles, insights and challenges. *New J. Chem.*, 2016, 40, 4027. DOI: 10.1039/c5nj02836a
- [14] Isaacs M.A., Robinson N., Barbero B., Durndell L.J., Manayil J.C., Parlett C.M.A., D’Agostino C., Wilson K., Lee A.F. Unravelling mass transport in hierarchically porous catalysts. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 11814. DOI: 10.1039/c9ta01867k
- [15] Rottreau T.J., Parlett C.M.A., Lee A.F., Evans R. Diffusion NMR Characterization of Catalytic Silica Supports: A Tortuous Path. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 16250–16256. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02929
- [16] Wehring M., Gascon J., Dubbeldam D., Kapteijn F., Snurr R.Q., Stallmach F. Self-Diffusion Studies in CuBTC by PFG NMR and MD Simulations. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 10527–10534. DOI: 10.1021/jp102212w
- [17] Stallmach F., Graser A., Karger J., Krause C. etc. Pulsed field gradient NMR studies of diffusion in MCM-41 mesoporous solids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44–45. 745–753.
- [18] Stallmach F., Karger J., Krause C., Jeschke M., Oberhagemann U. Evidence of Anisotropic Self-Diffusion of Guest Molecules in Nanoporous Materials of MCM-41 Type. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 9237–9242. DOI: 10.1021/ja001106x
- [19] Weigler M., Winter E., Kresse B., Brodrecht M., Buntkowsky G., Vogel M. Static field gradient NMR studies of water diffusion in mesoporous silica. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2020, 22, 13989. DOI: 10.1039/d0cp01290d
- [20] Eldridge R.B. Olefin/paraffin separation technology: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 2208–2212.
- [21] Parfenov V.A., Ponomarenko I.V., Novikova S.A. Structural consequences of the fluorides using in the synthesis of SBA-15 mesostructured silica *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 232, 193–199. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.04.087.
- [22] Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? in *Studies in surface science and catalysis*. 2007, Elsevier. 49–56.
- [23] Stejskal E.O., Tanner J.E. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time – dependent field gradient. *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 288–292.
- [24] Nuzhdin A.L., Shalygin A.S., Artiukha E.A., Chibiryayev A.M., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N. HKUST-1 silica aerogel composites: novel materials for the separation of saturated and unsaturated hydrocarbons by conventional liquid chromatography. *RSC Advances*, 2016, 6(67), 62501–62507.