



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 116061

(13) C2

(51) МПК

C01B 33/26 (2006.01)

C01B 39/02 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(21)** Номер заявки: **а 2016 10704****(22)** Дата подання заявки: **25.10.2016****(24)** Дата, з якої є чинними права на винахід: **25.01.2018****(41)** Публікація відомостей про заявку: **25.04.2017, Бюл.№ 8****(46)** Публікація відомостей про видачу патенту: **25.01.2018, Бюл.№ 2****(72)** Винахідник(и):**Бараков Роман Юрійович (UA),
Щербань Наталія Дмитрівна (UA),
Яремов Павло Степанович (UA),
Циріна Валентина Василівна (UA),
Ільїн Володимир Георгійович (UA)****(73)** Власник(и):**ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В.
ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,
просп. Науки, 31, м. Київ, 03028 (UA)****(56)** Перелік документів, взятих до уваги експертизою:

Zhuopeng Wang. Direct, single-step synthesis of hierarchical zeolites without secondary templating / Zhuopeng Wang, Chao Li, Hong Je Cho [et al] // Journal of materials chemistry A. – 2012. – N 1-3

Kim K. Spatial distribution, strength, and dealumination behavior of acid sites in nanocrystalline MFI zeolites and their catalytic consequences / K. Kim, R. Ryoo [et al] // Journal of Catalysis. - 2012. – Vol. 288. – P. 115-123

Бараков Р.Ю. Влияние условий битемплатного синтеза на структурно-сорбционные свойства и кислотность микро-мезопористые свойства алюмосиликатов типа ZSM-5/MCM-41 / Р.Ю. Бараков, Н.Д. Щербань, П.С. Яремов [и др.] // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2013. – Т.49. - №4. – С. 247-254

US 20160137517 A1, 19.05.2016

US 20160176720 A1, 23.06.2016

FR 2920756 A1, 13.03.2009

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МІКРО-МЕЗОПОРИСТИХ АЛЮМОСИЛІКАТІВ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТУ ZSM-5**(57)** Реферат:

Винахід належить до хімічної галузі промисловості та стосується способу одержання мікро-мезопористих алюмосилікатів на основі цеоліту ZSM-5, які можуть бути використані як каталізатори кислотно-основних процесів органічного синтезу, нафтопереробки та нафтохімії, а також як адсорбенти та іонообмінники. Розроблений спосіб синтезу передбачає використання біфункціонального темплату $[C_8H_{17}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_8H_{17}](Br)_2$ та силіказолу - 40%-ної

UA 116061 C2

суспензії SiO_2 у воді, стабілізованої катіонами Na як джерела кремнію, дозволяє одержувати мікро-мезопористі алюмосилікати, що складаються з агломератів сконденсованих наночастинок цеоліту ZSM-5. Одержані алюмосилікати містять мікропори та мезопори, а також характеризуються вищою концентрацією кислотних центрів Бренстеда і Льюїса, доступних для об'ємних молекул органічних речовин, у порівнянні з цеолітом ZSM-5.

Винахід належить до галузі хімічної технології одержання мікро-мезопористих матеріалів на основі цеоліту (Цт) ZSM-5, які можуть бути використані як каталізатори кислотно-основних процесів органічного синтезу, нафтопереробки та нафтохімії, а також як адсорбенти та іонообмінники.

Одним з напрямків досліджень в області хімії цеолітних каталізаторів, що інтенсивно розвивається, є пошук і розробка способів одержання мікро-мезопористих матеріалів (або так званих ієрархічно-пористих матеріалів), у тому числі мікро-мезопористих алюмосилікатів (ММАС) [Schwieger W., et al, Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity // Chem. Soc. Rev. 2016. 45. 12. P. 3353-3376]. Ці матеріали характеризуються розвиненою поверхнею та мезопористістю, кислотністю, яку можна порівняти з цеолітною, та, як наслідок, каталітичною активністю в реакціях за участі об'ємних молекул, для яких недоступний адсорбційний простір звичайних Цт [Zhu J., et al, Mesoporous zeolites as efficient catalysts for oil refining and natural gas conversion // Front. Chem. Sci. Eng. 2013. 7. 2. P. 233-248].

Найбільш перспективним підходом для одержання ММАС цеолітного типу (що не містять аморфної фази), які являють собою Цт з морфологією ультратонких наночастинок, наностержнів або нанощарів, є використання біфункціональних темплатів (поліамонійних поверхнево-активних речовин (ПАР) і симетричних поліамонійних сполук, що не утворюють міцел), здатних формувати одночасно цеолітну та мезопористу структури [Choi M., et al., Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts // Nature. 2009. 461. 7261. P. 246-249]. Гідрофільна головна група поліамонійної ПАР, що містить кілька четвертинних атомів азоту, виступає в ролі структуропрямуючого агента для утворення Цт, у той час як гідрофобні "хвости" обмежують ріст кристалів Цт і формують мезоструктуру [US 20120165558 A1, C07D 311/32, 28.06.2012; US 20130184147 A1, B01J 29/89, 18.07.2013]. Наявність в симетричних поліамонійних сполуках декількох четвертинних атомів азоту сприяє формуванню більшої кількості зародків Цт, у порівнянні з молекулярними темплатами - тетраалкіламонійними солями або гідроксидами, які зазвичай використовуються для синтезу висококремнеземних Цт. Присутність великої кількості зародків Цт у реакційній суміші (РС), а також стабілізуюча дія алкіламонійних полікатионів (компенсують негативний заряд на зовнішній поверхні частинок, перешкоджають їх агрегації і, таким чином, уповільнюють ріст кристалів) дає можливість одержати ультратонкі кристали Цт з міжчастинковими мезопорами, які відповідають простору між частинками Цт) [US 20150298981 A1, C01B 39/38, 22.10.1015]. Використання, спільно з біфункціональним темплатом, добавок молекулярного та мицелярного темплатів відкриває можливість додаткового, більш тонкого, регулювання фазового складу ММАС, характеристик їх пористої структури та кислотності, які значною мірою визначають каталітичну активність цих матеріалів.

Відомим аналогом запропонованого способу одержання ММАС є синтез ієрархічно-пористих матеріалів на основі Цт ZSM-5 з використанням симетричних діамонійних сполук - N, N,N',N'-тетраметил-1,8-діазатетрадекан диброміду и N, N,N',N'-тетраметил-N, N'-дипропіл-1,6-діамонійгексан диброміду [WO2010087633 A2, C01B39/02, 05.08.2010; Na K., et al, Cyclic diquaternary ammoniums for nanocrystalline BEA, MTW and MFI zeolites with intercrystalline mesoporosity // J. Mater. Chem. 2009. 19. 37. P. 6713-6719; Kim W., et al, Probing the catalytic function of external acid sites located on the MFI nanosheet for conversion of methanol to hydrocarbons // Catal Letters. 2014. 144. 7. P. 1164-1169]. У присутності першого темплату, в умовах ГТО РС при 150 °С протягом 3 діб, утворюються матеріали, що складаються з агрегатів зрощених між собою голчастих частинок Цт товщиною 10-20 нм, другого - хаотично агрегеровані наночастинок Цт розміром 25-30 нм. Недоліком цього способу є невеликі значення об'єму мезопор ($V_{\text{мезо}}=0,29-0,48 \text{ см}^3/\text{г}$, середній діаметр $D_{\text{мезо}}$ - від 5,0 до 19,0 нм) в одержаних матеріалах (об'єм мікропор $V_{\text{мікро}}=0,12-0,13 \text{ см}^3/\text{г}$, загальна питома поверхня $S_{\text{ВЕТ}}=495-550 \text{ м}^2/\text{г}$). До того ж, матеріал з морфологією наночастинок характеризується невисоким коефіцієнтом доступності кислотних центрів (к.ц.) Бренстеда для об'ємних молекул (відношення концентрації к.ц. Бренстеда на поверхні мезопор до їх сумарної концентрації, 0,12).

Відомий спосіб [Zhu X., et al., Synthesis of hierarchical zeolites using an inexpensive mono-quaternary ammonium surfactant as mesoporegen // Chem. Commun. 2014. 50. 93. P. 14658-14661], який в залежності від природи молекулярного темплату дозволяє одержувати (ГТО РС 160 °С, 4 доби) ієрархічно-пористі матеріали на основі ZSM-5 з різною морфологією - нанощарів (молекулярний темплат - 1,6-діаміногексан, мицелярний - $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+\text{[N}^+\text{-метилпіперидин]Br}$) або наногубок, що складаються з наночастинок Цт розміром 20-25 нм (молекулярний темплат - діетиламін, мольне відношення молекулярний темплат/мицелярний темплат в обох випадках становить 4). Недоліками цього способу є невисокий об'єм мезопор в одержаних матеріалах

($V_{\text{мезо}}=0,22-0,24 \text{ см}^3/\text{г}$, середній діаметр $D_{\text{мезо}}$ - від 3,0 до 5,5 нм, $V_{\text{мікро}}=0,09-0,11 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{BET}}=395-420 \text{ см}^2/\text{г}$).

Запропоновано спосіб одержання ієрархічно-пористих матеріалів на основі Цт ZSM-5, що складаються з агломератів зрощених між собою наночастинок Цт розміром 20-30 нм, в якому
 5 були використані симетрична діамонійна ПАР $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_2\text{-N}^+\text{-C}_3\text{H}_6\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}](\text{Cl})_2$ ($\text{C}_{18-3-18}\text{Cl}_2$) і молекулярний темплат - тетрапропіламоній бромід ТРАВ (ГТО РС при 120-150 °С протягом 12-120 год., оптимальні відношення $\text{C}_{18-3-18}\text{Cl}_2/\text{ТРАВ}=0,4-0,6$) [Wang Q., et al, Synthesis of mesoporous ZSM-5 using a new gemini surfactant as a mesoporous directing agent: A crystallization transformation process // Chinese J. Catal. 2014. 35. 10. 1727-1739]. Ці матеріали
 10 характеризуються високими значеннями об'єму та питомої поверхні мезопор ($V_{\text{мезо}}=0,61-0,78 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{мезо}}=390-405 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{BET}}=490-515 \text{ м}^2/\text{г}$). Однак одержані матеріали містять аморфну фазу (за даними скануючої електронної мікроскопії, СЕМ) і мають неоднорідні за розміром мезопори ($D_{\text{мезо}}=2-30 \text{ нм}$).

Найбільш близьким аналогом до винаходу є спосіб одержання ієрархічно-пористого
 15 матеріалу на основі Цт ZSM-5 з використанням біфункціонального темплату - N, N'-діоктил-N, N,N',N'-тетраметил-1,6-діамонійгексан дибромід $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_8\text{H}_{17}](\text{Br})_2$ ($\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$) [Кіт К., et al, Spatial distribution, strength, and dealumination behavior of acid sites in nanocrystalline MFI zeolites and their catalytic consequences // J. Catal. 2012. 288. 115-123]. Даний спосіб був вибраний як прототип. Для одержання $\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$ розраховані кількості 1-бромоктану
 20 (0,12 моль) і N, N,N',N'-тетраметил-1,6-діаміногексану (0,06 моль) розчиняли в ацетонітрилі та перемішували суміш у круглодонній колбі зі зворотним холодильником при 60 °С протягом 6 год. Після охолодження до кімнатної температури осаджений продукт відфільтровували, промивали діетиловим ефіром і сушили у вакуумі при 50 °С. Для синтезу ММАС готували РС складу: $1,0\text{SiO}_2:0,0125\text{Al}_2\text{O}_3:0,3\text{Na}_2\text{O}:0,1\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2:0,24\text{H}_2\text{SO}_4:40\text{H}_2\text{O}$, де як джерело кремнію
 25 використовували рідке скло (водний лужний розчин силікату натрію, $\text{Si}/\text{Na}=1,75$; 29 % мас. SiO_2 , 8,6 % мас. Na_2O), алюмінію - октадекагідрат сульфату алюмінію. Одержану суміш перемішували протягом 1 год. при температурі 60 °С і піддавали ГТО при 130 °С протягом 6 діб при обертанні автоклаву (60 об/хв). Одержаний продукт промивали дистильованою водою, сушили при температурі 120 °С і детемплатували при 550 °С протягом 4 год. Потім зразок піддавали 3-х
 30 кратному іонному обміну з 1 М розчином NH_4NO_3 при кімнатній температурі протягом 24 годин

для одержання NH_4^+ -форми та переводили в Н-форму за стандартною методикою (нагрівання до 550 °С, витримка 4 год.). Одержаний матеріал складається з хаотично орієнтованих
 пластинчастих частинок, які являють собою шари Цт ZSM-5 товщиною 2-6 нм (дані СЕМ і ПЕМ). Пориста структура цього матеріалу включає мікропори ($V_{\text{мікро}}=0,13 \text{ см}^3/\text{г}$, діаметр $D_{\text{мікро}}=0,55 \text{ нм}$)
 35 і, на відміну від традиційного Цт ZSM-5, міжчастинкові мезопори ($V_{\text{мезо}}=0,28 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{мезо}}=2,0 \text{ нм}$, $S_{\text{мезо}}=100 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{BET}}=540 \text{ м}^2/\text{г}$). Відповідно до результатів вимірювань ад(де)сорбції піридину, ієрархічно-пористий матеріал ($\text{Si}/\text{Al}=32$) має сильні к.ц. Бренстеда (концентрація - 270 мкмоль $\text{Py}/\text{г}$), подібно Цт ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=30$) з розміром кристалітів 0,3 мкм (концентрація - 340 мкмоль $\text{Py}/\text{г}$).

40 Недоліком способу за прототипом є одержання ММАС з невисоким об'ємом та питомою поверхнею мезопор.

В основу винаходу поставлена задача розробки способу одержання ММАС цеолітного типу, що мають розвинену поверхню та мезопористість, а також сильні к.ц. Бренстеда, доступні для
 об'ємних молекул органічних речовин.

45 Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання мікро-мезопористих алюмосилікатів на основі цеоліту ZSM-5 включає приготування реакційної суміші, що містить біфункціональний темплат N, N'-діоктил-N, N,N',N'-тетраметил-1,6-діамонійгексан дибромід $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_8\text{H}_{17}](\text{Br})_2$ ($\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$), джерела кремнію - силіказоль (40 %-на суспензія SiO_2 у воді, стабілізована катіонами Na, $\text{pH}=9,2-9,9$, масове відношення $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=89-101$, розмір частинок - 12 нм) [Product Specification: PRD.0.ZQ5.10000063467, Sigma-Aldrich; Ludox® Colloidal Silica in Coatings, Grace Davison Engineered Materials, Technical Information] та
 50 алюмінію - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, старіння одержаної суміші (при перемішуванні) протягом 0,5-1,5 год. при температурі 50-70 °С, гідротермальну обробку при 120-140 °С протягом 5-7 діб, фільтрування, промивання, висушування та детемплатування свіжесинтезованого зразка,
 55 декатонування зразка для переведення в Н-форму. В одному з варіантів запропонованого способу одержання мікро-мезопористих алюмосилікатів разом з біфункціональним темплатом ($\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$) використовують добавку мицелярного темплату цетилтриметиламоній бромід (СТАВ, мольне відношення $\text{СТАВ}/\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2=1,1 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-3}$). Відповідно до винаходу як добавку до $\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$ використовують також молекулярний темплат - тетрапропіламоній гідроксид (ТРАОН, мольне відношення $\text{ТРАОН}/\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2=0,5 \cdot 10^{-1} - 1,5 \cdot 10^{-1}$).
 60

Запропонований спосіб дозволяє одержувати ММАС цеолітного типу, що складаються з наночастинок ZSM-5 розміром 20-35 нм. Одержані алюмосилікати характеризуються вищими значеннями об'єму та питомої поверхні мезопор ($V_{\text{мезо}}$ до 0,51 см³/г, середній діаметр $D_{\text{мезо}}$ - від 5,6 до 25,0 нм, $S_{\text{мезо}}$ до 250 м²/г, $S_{\text{БЕТ}}$ до 540 м²/г), у порівнянні зі зразком аналога ($V_{\text{мезо}}=0,28$ см³/г, $D_{\text{мезо}}=2,0$ нм, $S_{\text{мезо}}=100$ м²/г, $S_{\text{БЕТ}}=540$ м²/г). Збільшення цих параметрів мезопор обумовлено зміною морфології частинок ZSM-5 при використанні для синтезу ММАС силіказолу з розміром частинок ~12 нм (утворюються наночастинки Цт), замість водного лужного розчину силікату натрію - рідкого скла (у присутності цього джерела утворюються пластинчасті частинки, що складаються з шарів Цт). Синтез ММАС цеолітного типу з морфологією наночастинок, у присутності в РС біфункціонального темплату, передбачає утворення проміжної рентгеноаморфної фази алюмосилікатного гелю на стадії старіння РС, подальшу його кристалізацію та формування шаруватої мезоструктури в процесі ГТО [Na K., et al, Pillared MFI zeolite nanosheets of a single-unit-cell thickness // J. Am. Chem. Soc. 2010. 132. 12. 4169-4177]. Уповільнений процес розчинення/деполіконденсації силіказолу з утворенням мономерних силікатних аніонів ускладнює формування об'ємної алюмосилікатної фази на стадії старіння РС. В результаті цього гідрофобні алкільні "хвости" темплату $C_{8-6-8}Br_2$ виступають в ролі стеричних бар'єрів і уповільнюють утворення та ріст кристалів Цт ZSM-5, сприяють формуванню в процесі ГТО РС агломератів сконденсованих наночастинок з високою зовнішньою поверхнею.

Одержані ММАС цеолітного типу (Si/Al в зразках 34-42) мають сильні к.ц. Бренстеда (концентрація 74-148 мкмоль Ру/г, піридин повністю десорбується з цих центрів при 450 °С) подібно ZSM-5 (концентрація - 113 мкмоль Ру/г, температура повної десорбції 450 °С; Si/Al=40) і зразкам прототипу. Ці ММАС також характеризуються вищою концентрацією кислотних центрів Бренстеда (7-24 мкмоль DTBPy/г, за ад(де)сорбцією 2,6-ди-трет-бутилпіридину DTBPy з ІЧ-спектроскопічним контролем), доступних для об'ємних молекул органічних речовин, порівняно з ММАС за прототипом та традиційним Цт ZSM-5 (3 мкмоль DTBPy/г).

Використання $C_{8-6-8}Br_2$ і добавки СТАВ (при концентрації СТАВ у РС в 4-6 разів менше першої критичної концентрації міцелоутворення, при якій утворюються сферичні міцели, ККМ₁ СТАВ - 0,90·10⁻³ моль/л, мольне відношення СТАВ/ $C_{8-6-8}Br_2=1,1\cdot10^{-3}-1,7\cdot10^{-3}$), яка додатково обмежує ріст цеолітних кристалів, призводить до зменшення розміру наночастинок ZSM-5 (від 36 до 27 нм) в одержаному алюмосилікаті. Це сприяє збільшенню його загальної питомої поверхні (500 → 540 м²/г), питомої поверхні мезопор (175 → 250 м²/г) і підвищенню однорідності розмірів мезопор (з добавкою - 5,6±0,6 нм, без добавки - 11,0±2,0 нм), а також збільшенню концентрації кислотних центрів Бренстеда, локалізованих на поверхні мезопор алюмосилікату (19 → 24 мкмоль DTBPy/г).

Додавання молекулярного темплату ТРАОН в РС ($TRAON/C_{8-6-8}Br_2=0,5\cdot10^{-1}-1,5\cdot10^{-1}$) сприяє підвищенню відношення концентрацій кислотних центрів Бренстеда та Льюїса (C_B/C_L) для ММАС (2,9 → 5,0), що пов'язано з проявом високої Цт-утворюючої активності ТРАОН в реакційному середовищі (при концентрації $>>0,9\cdot10^{-3}$ моль/л) та, як наслідок, зменшенням кількості дефектів (трикоординованих атомів Al) у цеолітній структурі одержаного алюмосилікату.

Використання біфункціонального темплату $C_{8-6-8}Br_2$ та добавок міцелярного СТАВ і молекулярного ТРАОН темплатів дає можливість в широких межах регулювати пористу структуру і кислотність ММАС. Одержано зразки з широким діапазоном структурно-сорбційних характеристик ($V_{\text{мікро}}$ - від 0,12 до 0,17 см³/г, $D_{\text{мікро}}$ - 0,55 нм, $V_{\text{мезо}}$ - від 0,08 до 0,51 см³/г, $D_{\text{мезо}}$ - від 5,6 до 25,0 нм, $S_{\text{БЕТ}}$ - від 410 до 540 м²/г, $S_{\text{мезо}}$ - від 50 до 250 м²/г) і кислотності (концентрація сильних кислотних центрів Бренстеда - від 70 до 150 мкмоль Ру/г, сильних кислотних центрів Льюїса - від 20 до 52 мкмоль Ру/г, $C_B/C_L=2,6-5,0$).

Винахід пояснюється із залученням креслень, де

на Фіг. 1 показані дифрактограми зразків 1 (одержаний з використанням $C_{8-6-8}Br_2$), 2 ($C_{8-6-8}Br_2$ і СТАВ), 3 ($C_{8-6-8}Br_2$ і ТРАОН) та ZSM-5 в малокутовій (а) та середньокуютовій (б) областях (зірочками відмічені недетемплатовані зразки). Номер зразка відповідає номеру прикладу;

на Фіг. 2 показані ПЕМ-мікрофотографії зразків 1 (а) та 2 (б).

Експериментальні зразки ММАС одержували наступним чином.

Розраховану кількість біфункціонального темплату $C_{8-6-8}Br_2$ (одержаний відповідно до методики, наведеної у прототипі) розчиняли в певній кількості водного розчину NaOH (Lach-Ner, 99 %). Потім по краплях, при інтенсивному перемішуванні, додавали необхідну кількість підкисленого (H₂SO₄) розчину сульфату алюмінію (Al₂(SO₄)₃·18H₂O, Sigma-Aldrich, 98 %). Перемішували одержану суміш протягом 0,5-1,5 год. при температурі 50-70 °С. Після охолодження розчину до кімнатної температури до нього швидко додавали розраховану

кількість силіказолу (40 %-на суспензія SiO_2 у воді) і перемішували при 50-70 °C ще 0,5-1,5 год. Потім вихідну PC піддавали ГТО при 120-140 °C протягом 5-7 діб при обертанні автоклаву. Для одержання ММАС з використанням біфункціонального темплату та міцелярного темплату розчиняли $\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$ та СТАВ (Sigma, 98 %) в розчині луку (відношення $\text{СТАВ}/\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2=1,1 \cdot 10^{-3}$ - $1,7 \cdot 10^{-3}$) і далі проводили синтез відповідно до вищеописаного способу. Як добавку використовували також молекулярний темплат ТРАОН (20 %-ний водний розчин, Sigma-Aldrich), відношення $\text{ТРАОН}/\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2=0,5 \cdot 10^{-1}$ - $1,5 \cdot 10^{-1}$.

Для одержання зразків порівняння Цт ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=50$ - у вихідній PC) використовували методику, наведену в роботі [Laugel G., et al., Methanol dehydration into dimethylether over ZSM-5 type zeolites: Raise in the operational temperature range // Appl. Catal. A Gen. 2011. 402. 1-2. P. 139-145].

Одержані зразки промивали дистильованою водою, висушували при кімнатній температурі, детемплатували при 550 °C протягом 5 год. (швидкість нагрівання 2 °C/хв). Потім Na-форми зразків переводили в H-форму за допомогою іонного обміну з 1 М розчином NH_4Cl і подальшого прожарювання (550 °C, 5 год.).

Фазовий склад одержаних зразків аналізували, використовуючи рентгенівський дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker AXS) з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням. Середній розмір кристалітів ZSM-5 розраховували за рівнянням Шерера. Мікрофотографії зразків одержані на скануючому електронному мікроскопі MIRA-3 (Tescan) і просвічуючому електронному мікроскопі JEM-2100 (JEOL). Вміст Si та Al в одержаних зразках визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (приставка до CEM). Адсорбцію азоту вимірювали об'ємометричним методом (77 K, до 1 атм) на аналізаторі пористих матеріалів Sorptomatic-1990 (Thermo Electron Corp.). Зразки попередньо вакуумували ($p \leq 0,7$ Па) при 350 °C протягом 5 год. Загальну питому поверхню (S_{bet}) оцінювали за рівнянням BET; розмір мікропор розраховували за методом Saito-Foley, розмір мезопор - за методом BJH; об'єм мікропор і мезопор, а також питому поверхню мезопор (включає також зовнішню питому поверхню) визначали порівняльним методом t-plot. Об'єм мікропор цеоліту ZSM-5 визначали за рівнянням Дубініна-Радускевича. Для характеристики природи, сили та концентрації к.ц. використовували метод ад(де)сорбції піридину з ІЧ-спектроскопічним контролем. Для визначення природи, сили та концентрації к.ц., локалізованих на поверхні мезопор або на зовнішній поверхні зразків, використовували метод ад(де)сорбції 2,6-ди-трет-бутилпіридину (DTBPy) з ІЧ-спектроскопічним контролем.

Далі наводяться приклади, які підтверджують можливість здійснення способу.

Приклад 1. Одержання ММАС з використанням біфункціонального темплату $\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$.

Біфункціональний темплат $\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$ (1,21 г) розчиняли в розчині луку (0,71 г NaOH у 11 мл H_2O), по краплях, при інтенсивному перемішуванні, додавали підкислений розчин сульфату алюмінію (0,12 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 0,36 мл 80 %-ної H_2SO_4 і 2,2 мл води). Перемішували одержану суміш протягом 1 год. при температурі 60 °C. Після охолодження розчину до кімнатної температури до нього швидко додавали 2,5 мл силіказолу (40 %-на суспензія SiO_2 у воді) і перемішували при 60 °C ще 1 год. Потім вихідну PC (склад: $1,0\text{SiO}_2:0,01\text{Al}_2\text{O}_3:0,3\text{Na}_2\text{O}:0,1\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2:0,24\text{H}_2\text{SO}_4:40\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=11,0$) піддавали ГТО при 130 °C протягом 6 діб при обертанні автоклаву. Одержаний зразок промивали дистильованою водою, висушували при кімнатній температурі, детемплатували при 550 °C протягом 5 год. (швидкість нагрівання 2 °C/хв). Потім зразок (в Na-формі) піддавали 3 кратному іонному обміну з 1 М розчином NH_4Cl при кімнатній

температурі протягом 24 год. для одержання NH_4^+ -форми та переводили в H-форму за стандартною методикою (нагрівання до 550 °C зі швидкістю 2 °C/хв, витримка 5 ч).

Одержаний алюмосилікат містить агломерати, що складаються з наночастинок Цт ZSM-5 (Фіг. 1) розміром - 35 нм (за рівнянням Шерерата даними ПЕМ, Фіг. 2а). Наявність малокутового рефлексу на дифрактограмі цього зразка (Фіг. 1а) свідчить про високу однорідність за формою та розміром наночастинок Цт. Зразок містить мікропори ($V_{\text{мікро}}=0,14$ см³/г, $D_{\text{мікро}}=0,55$ нм), характерні для Цт ZSM-5, і відносно однорідні за розміром міжчастинкові мезопори ($V_{\text{мезо}}=0,51$ см³/г, $D_{\text{мезо}}=11,0 \pm 2,0$ нм, $S_{\text{мезо}}=175$ м²/г, $S_{\text{BET}}=500$ м²/г), утворені агломерованими між собою наночастинками. Одержаний ММАС (Si/Al в зразку - 34) містить сильні к.ц. Бренстеда (концентрація - 148 мкмоль Ру/г, піридин повністю десорбується при 450 °C) подібно ZSM-5. Для нього характерні вища концентрація к.ц. Льюїса (52 мкмоль Ру/г) і менше відношення концентрації к.ц. Бренстеда та Льюїса ($\text{C}_\text{Б}/\text{C}_\text{Л}=2,9$), у порівнянні з ZSM-5 (концентрація к.ц. Льюїса - 14 мкмоль Ру/г, $\text{C}_\text{Б}/\text{C}_\text{Л}=8,1$). Відношення концентрацій к.ц. Бренстеда, визначених за ад(де)сорбцією DTBPy і піридину (коефіцієнт доступності), для цього зразка становить 0,13.

Приклад 2. Одержання ММАС з використанням біфункціонального темплату $\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$ і добавки СТАВ.

Біфункціональний темплат $C_{8-6-8}Br_2$ (1,21 г) і СТАВ (0,001 г) додавали до розчину луку (0,71 г NaOH у 11 мл H_2O) і далі проводили синтез ММАС відповідно до прикладу 1. Концентрація СТАВ в РС $0,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л, що в 5 разів менше ККМ₁, мольне відношення СТАВ/ $C_{8-6-8}Br_2=1,3 \cdot 10^{-3}$.

Одержаний зразок містить подовжені, зрощені між собою частинки розміром $\sim 150 \times 40$ нм (за даними СЕМ), які складаються з наночастинок ZSM-5 (Фіг. 1) розміром ~ 27 нм (оцінка за рівнянням Шерера і даними ПЕМ, Фіг. 26). Зразок має мікропори ($V_{\text{мікро}}=0,12 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{мікро}}=0,55$ нм) та відносно однорідні за розміром мезопори ($V_{\text{мезо}}=0,32 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{мезо}}=5,6 \pm 0,6$ нм, $S_{\text{мезо}}=250 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{БЕТ}}=540 \text{ м}^2/\text{г}$). Одержаний ММАС (Si/Al в зразку - 36) характеризується наявністю сильних к.ц. Бренстеда (концентрація 74 мкмоль Ру/г, температура повної десорбції піридину 450 °С) та Льюїса (20 мкмоль Ру/г, піридин повністю десорбується з цих центрів при температурі >450 °С). Відповідно до результатів вимірювань ад(де)сорбції ДТВРу, одержаний алюмосилікат володіє вищою концентрацією к.ц. Бренстеда (24 мкмоль ДТВРу/г, температура повної десорбції ДТВРу 400 °С), у порівнянні зі зразком, одержаним у прикладі 1 (19 мкмоль ДТВРу/г, температура повної десорбції 400 °С). Коефіцієнт доступності к.ц. Бренстеда одержаного зразка становить 0,32.

Приклад 3. Одержання ММАС з використанням біфункціонального темплату $C_{8-6-8}Br_2$ і добавки ТРАОН.

Біфункціональний темплат $C_{8-6-8}Br_2$ (1,21 г) і 20 %-ний розчин ТРАОН (0,22 мл) додавали до розчину луку (0,71 г NaOH у 11 мл H_2O) і далі проводили синтез ММАС відповідно до прикладу 1. Концентрація ТРАОН у РС $1,39 \cdot 10^{-2}$ моль/л (відношення ТРАОН/ $C_{8-6-8}Br_2=1,0 \cdot 10^{-1}$).

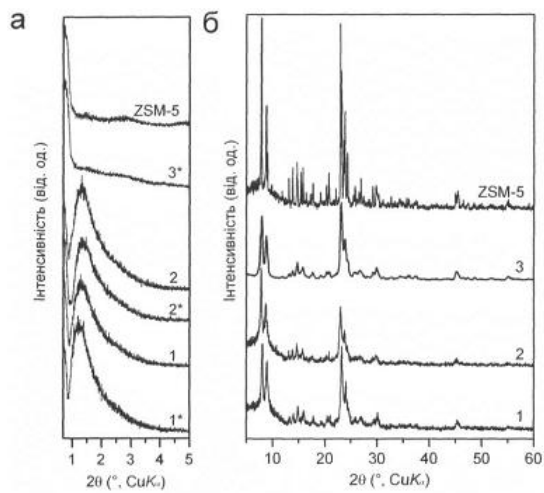
Утворюється ММАС, що має цеолітну структуру (Фіг. 1), розмір наночастинок якого становить 28 нм. Зразок містить мікропори ($V_{\text{мікро}}=0,14 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{мікро}}=0,55$ нм) і великі за розміром мезопори ($D_{\text{мезо}}=25 \pm 7,5$ нм, $V_{\text{мезо}}=0,34 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{мезо}}=75 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{БЕТ}}=410 \text{ м}^2/\text{г}$). Одержаний ММАС (Si/Al в зразку - 42) містить сильні к.ц. Бренстеда (концентрація - 100 мкмоль Ру/г, температура повної десорбції піридину 450 °С) і Льюїса (20 мкмоль Ру/г, піридин повністю десорбується з цих центрів при температурі >450 °С). Концентрація к.ц. Бренстеда, локалізованих на поверхні мезопор - 7 мкмоль ДТВРу/г. Молекули ДТВРу повністю десорбуються з цих центрів при 350 °С. Коефіцієнт доступності к.ц. Бренстеда одержаного зразка становить 0,07.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

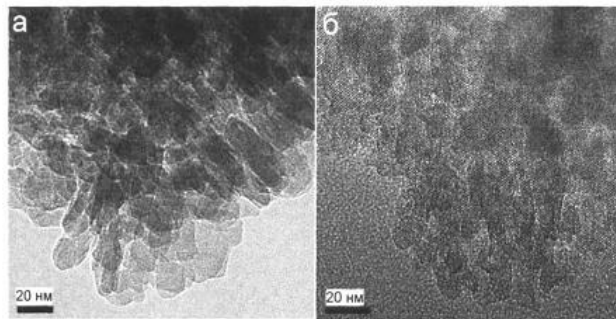
1. Спосіб одержання мікро-мезопористих алюмосилікатів на основі цеоліту ZSM-5, який включає приготування реакційної суміші, що містить біфункціональний темплат N,N' -діоктил- N,N,N',N' -тетраметил-1,6-діамонійгексан дибромід $[C_8H_{17}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_8H_{17}](Br^-)_2$ ($C_{8-6-8}Br_2$), джерела кремнію та алюмінію ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), старіння одержаної суміші при перемішуванні протягом 0,5-1,5 год. при температурі 50-70 °С, гідротермальну обробку при 120-140 °С протягом 5-7 діб, фільтрування, промивання, висушування та детемплатування свіжосинтезованого зразка, декатіонування зразка для переведення в Н-форму, який **відрізняється** тим, що як джерело кремнію використовують силіказоль - 40 % суспензію SiO_2 у воді, стабілізовану катіонами Na.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що разом з біфункціональним темплатом ($C_{8-6-8}Br_2$) використовують добавку міцелярного темплату цетилтриметиламоній броміду (СТАВ), мольне відношення СТАВ/ $C_{8-6-8}Br_2=1,1 \cdot 10^{-3}$ - $1,7 \cdot 10^{-3}$.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як добавку до темплату $C_{8-6-8}Br_2$ використовують молекулярний темплат - тетрапропіламоній гідроксид (ТРАОН), мольне відношення ТРАОН/ $C_{8-6-8}Br_2=0,5 \cdot 10^{-1}$ - $1,5 \cdot 10^{-1}$.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601