



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103658** (13) **U**  
(51) МПК (2015.01)

**B01J 37/08** (2006.01)

**B01J 29/04** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**C01B 39/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2015 06056</b>	(72) Винахідник(и): <b>Щербань Наталія Дмитрівна (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>18.06.2015</b>	(73) Власник(и): <b>ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, пр. Науки, 31, м. Київ, 03028 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.12.2015</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.12.2015, Бюл.№ 24</b>	

## (54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЦЕОЛІТВІСНИХ МІКРОМЕЗОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

### (57) Реферат:

Спосіб виготовлення цеолітвмісних мікрomezопористих матеріалів включає синтез золю-прекурсору цеоліту ВЕА, його змішування з темплатом, гідротермальну обробку одержаної суміші, сушіння та прожарювання. Як темплат використовують розчин міцелярного триблокспівполімеру Р123 та солюбілізатора. Після стадії прожарювання виконують додаткову стадію іонного обміну на катіони амонію та подальше прожарювання з отриманням водневих форм цеолітвмісних мікрomezопористих матеріалів.

UA 103658 U



Корисна модель належить до галузі хімічної технології виготовлення цеолітвмісних мікрomezопористих матеріалів на основі цеоліту BEA та мезопористої ячеїстої піни MCF, які можуть бути використані як сорбенти, каталізатори кислотно-основних процесів, а також екзотемплати для матричного синтезу різних наноструктурованих та мезопористих систем.

В останні роки привертає увагу створення мезопористих чи ієрархічних цеолітів, які містять принаймні два рівні пористості [Chen, L.H., et al, Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications // Journal of Materials Chemistry. 2012. 22. 34. P. 17381-17403; Le Hua Z., et al, Recent advances in hierarchically structured zeolites: synthesis and material performances //Chemical Communications. 2011. 47. 38. P. 10536-10547; Na K., et al, Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites //Microporous and Mesoporous Materials. 2013. 166. P. 3-19; Moller K., et al, Mesoporosity-a new dimension for zeolites //Chemical Society Reviews. 2013. 42. 9. P. 3689-3707; Serrano D. P., et al., Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites //Chemical Society Reviews. 2013. 42. 9. P. 4004-4035]. Мезопористі цеоліти виявляють підвищену доступність до молекул реагентів, що призводить до підвищення каталітичної активності та/чи продуктивності в реакціях, що відбуваються в цеолітах із стеричними або дифузійними обмеженнями чи не відбуваються взагалі. Крім того, вторинна пористість робить можливим введення додаткових активних фаз та функціоналізацію органічними групами. Тобто наявність вторинної пористості надає мезопористим цеолітам нові функції і, як наслідок, відкриває нові галузі використання.

Для генерування вторинної пористості в цеолітах розроблено багато підходів. Різні способи синтезу мезопористих цеолітів можна розділити на шість категорій: видалення частки каркасних атомів, темплатний синтез за участі ПАР, жорстке темплатування, цеолітизація ММС алюмосилікатів та підходи з використанням як будівельних одиниць органосиланів, змішані підходи [Serrano D. P., et al, Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites //Chemical Society Reviews. 2013. 42. 9. P. 4004-4035].

Є відомості про формування мікрomezопористих алюмосилікатів при цеолітизації в неводних розчинниках мезопористих молекулярних сит та ксерогелів-прекурсорів цеолітів, одержаних вакуумним висушуванням золів-прекурсорів цеолітів [Han W., et al., Synthesis of hierarchical porous materials with ZSM-5 structures via templatefree sol-gel method //Science and Technology of Advanced materials. 2007. 8. 1. P. 101-105], або при термопаровій обробці вуглець-кремнеземних композитів, що містять молекулярний темплат для утворення цеоліту [Xue C, et al., Vapor assisted "in situ" transformation of mesoporous carbon-silica composite for hierarchically porous zeolites //Microporous and Mesoporous Materials. 2012. 151. P. 495-500]. Мезопористий цеоліт ZSM-5 одержували методом термопарової обробки ксерогелю, отриманого в результаті висушування алюмосилікатного гелю, що містить молекулярний темплат (TPA<sup>+</sup>) і темплат для формування мезопор (триблокспівполімер Pluronic F-127) [Zhou J., et al, Direct synthetic strategy of mesoporous ZSM-5 zeolites by using conventional block copolymer templates and the improved catalytic properties //Acs Catalysis. 2011. 1. 4. P. 287-291]. Описано використання подібного підходу (термообробка квазітвердих фаз) для формування ієрархічних цеолітів з орієнтованими нанокристаллами [Wang, X., et al, Direct synthesis of hierarchical zeolites with oriented nanocrystals without adding extra templates //RSC Advances. 2013. 3. 18. P. 6295-6298].

Мікрomezопористі матеріали також можуть бути сформовані за підходом "ядро-оболонка", де як ядро може бути використано наночастинку цеоліту (Y, ZSM-5), а оболонки - мезопористий (алюмо)силікат [Lv, Y., et al, Generalized synthesis of core-shell structured nano-zeolite@ ordered mesoporous silica composites //Catalysis Today. 2013. 204. P. 2-7; Zhao, J., et al, Direct fabrication of mesoporous zeolite with a hollow capsular structure //Chem. Commun. 2009. 48. P. 7578-7580]. Композитні мікрomezопористі матеріали на основі наночастинок цеоліту BEA одержано без додавання структуроспрямовуючих агентів [Van Oers, C. J., et al, Formation of a combined micro- and mesoporous material using zeolite Beta nanoparticles //Microporous and Mesoporous Materials. 2009. 120. 1. P. 29-34.], проте такі дослідження наразі лише розпочинаються.

Відомим аналогом є спосіб синтезу ієрархічного мезопористого цеоліту Y шляхом самоорганізації міцел катіонної поверхнево-активної речовини цетилтриметиламоній броміду (СТАВ) із співрозчинником третбутиловим спиртом (ТВА) та добавкою 1,3,5-триметилбензолу (ТМБ) [Gu, F. N., et al, New strategy to synthesis of hierarchical mesoporous zeolites //Chemistry of Materials. 2010. 22. 8. P. 2442-2450].

Відомим аналогом є спосіб одержання екстремезопористого цеоліту Y ("ЕМУ"), що характеризується підвищеною мезопористістю в порівнянні з класичним цеолітом Y [US 8513150 B2]. Для оцінки мезопористості синтезованих зразків автори використовують співвідношення піків на кривих розподілу пор за розмірами для великих та малих мезопор. Для одержаних цеолітів таке співвідношення досягає 5, максимум на кривій розподіл пор за

розмірами для малих мезопор менше  $0,13 \text{ см}^3/\text{г}$ , великих -  $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ . Недоліком наведеного способу є відсутність даних щодо загальної пористості та кислотних властивостей одержаних матеріалів.

Відомим аналогом є спосіб підвищення мезопористості цеолітвмісних матеріалів (US20140213432). Спосіб передбачає: (а) формування композита, що містить принаймні одну цеолітну та одну нецеолітну фазу; (б) забезпечення контакту між фазами, що забезпечується регулюванням pH суміші, а також використанням темплатів - поверхнево-активних речовин для створення мезопористості (композити на основі цеолітів MOR, Y та мезопористих молекулярних сит MCM-41, 48, 50). Недоліком наведеного способу є невисокі сорбційні характеристики синтезованих матеріалів, а також їх суто композитний характер.

Зерна цеоліту Y було також використано для одержання гідролітично стабільних алюмосилікатних пін та мезопористих силікатів (SBA-15) [Liu Y., et al, Assembly of hydrothermally stable aluminosilicate foams and large-pore hexagonal mesostructures from zeolite seeds under strongly acidic conditions //Chemistry of materials. 2002. 14. 1. P. 3-5].

Відомим аналогом є спосіб одержання просторово впорядкованих мезопористих алюмосилікатів кубічної  $1a3d$  та гексагональної  $p6mm$  симетрії шляхом гідротермальної обробки попередньо синтезованого прекурсору цеоліту BEA в присутності сурфактанту СТАВ через двостадійний процес кристалізації [Huang, J., et al, Synthesis, characterization and catalytic activity of cubic  $1a3d$  and hexagonal  $p6mm$  mesoporous aluminosilicates with enhanced acidity //Journal of materials chemistry. 2005. 15. 10. P. 1055-1060].

Композитні мікро- та мезопористі матеріали були одержані в результаті використання наночастинок цеоліту BEA без додавання структуронаправляючих агентів [Van Oers, C. J., et al, Formation of a combined micro-and mesoporous material using zeolite Beta nanoparticles //Microporous and Mesoporous Materials. 2009. 120. 1. P. 29-34].

Відомим аналогом є спосіб одержання мезопористого цеоліту Y [Liu Y., et al., Assembly of hydrothermally stable aluminosilicate foams and large-pore hexagonal mesostructures from zeolite seeds under strongly acidic conditions //Chemistry of materials. 2002. 14. 1. P. 3-5]. На першій стадії гідротермальною обробкою при  $100^\circ\text{C}$  одержували прекурсори цеолітних структур FAU, MFI та BEA, потім до них додавали неіоногенний темплат P123, а також 1,3,5-триметилбензол і піддавали FTO при  $100^\circ\text{C}$  протягом 24 год. Синтезовані матеріали характеризуються високими сорбційними характеристиками (об'єм пор до  $2 \text{ см}^3/\text{г}$ ) та значною гідролітичною стабільністю, однак нічого не повідомляється про їх кислотні властивості.

Найближчим аналогом до корисної моделі є спосіб одержання мезопористих алюмосилікатів шляхом бітемплатного синтезу із золю-прекурсору цеоліту BEA в присутності ПАР СТАВ [Huang, J., et al., Synthesis, characterization and catalytic activity of cubic  $1a3d$  and hexagonal  $p6mm$  mesoporous aluminosilicates with enhanced acidity //Journal of materials chemistry. 2005. 15. 10. P. 1055-1060]. ГТО реакційної суміші цеоліту BEA на першому етапі здійснюють при температурі  $140^\circ\text{C}$ , бітемплатну реакційну суміш піддають подальшій кристалізації при такій самій температурі  $140^\circ\text{C}$ . Недоліком таких матеріалів є порівняно невисокий об'єм пор ( $0,75 \text{ см}^3/\text{г}$ ), а також невеликий діаметр мезопор ( $2,85 \text{ нм}$ ), що ускладнює застосування зазначених систем для каталітичних процесів за участю об'ємних молекул.

В основу корисної моделі поставлена задача шляхом підбору умов та реагентів, вдосконалити технологію одержання цеолітоподібних мікрomezопористих матеріалів з усуненням згаданих недоліків.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб виготовлення цеолітвмісних мікрomezопористих матеріалів включає синтез золю-прекурсору цеоліту BEA, його змішування з темплатом, гідротермальну обробку одержаної суміші, сушіння та прожарювання, згідно з корисною моделлю, як темплат використовують розчин міцелярного триблокспівполімеру P123 та солюбілізатора та після стадії прожарювання виконують додаткову стадію іонного обміну на катіони амонію та подальше прожарювання з отриманням водневих форм цеолітвмісних мікрomezопористих матеріалів.

Згідно з корисною моделлю, як солюбілізатор використовують 1,3,5-триметилбензол.

Корисна модель дозволяє одержати мікрomezопористі матеріали зі структурою, подібною до коміркової пін, і розвиненою пористістю ( $V_{\text{заг.}}$  до  $1,48 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_{\text{ВЕТ}}$  до  $690 \text{ м}^2/\text{г}$ , діаметр пор 22-68 нм). При цьому одержані зразки характеризуються підвищеною концентрацією кислотних центрів (в перерахунку на ступінь кристалічності).

Формування мезопористої структури із золю-прекурсору відбувається в кислому середовищі, що інгібує ріст цеолітних наночастинок. Використання солюбілізатора дозволяє одержати із цеолітних прекурсорів мікрomezопористий матеріал зі структурою мезокомірчастої піни.

Вирішення поставленої задачі дає такі переваги:

- підвищення об'єму та розмірів пор у синтезованих мікрomezопористих матеріалах порівняно з аналогами;
- підвищення концентрації кислотних центрів (з розрахунку на кристалічність) у матеріалів, виготовлених по розробленій технології;
- запропонований спосіб синтезу дозволить одержати подібні матеріали на основі цеолітів інших структурних типів;
- розроблена методика дасть можливість отримати каталізатори реакцій кислотного-основного типу за участю об'ємних молекул.

Експериментальні зразки каталізаторів одержували наступним чином.

Для одержання мікрomezопористих матеріалів із золю цеоліту BEA, приготувану реакційну суміш BEA піддавали короткотривалій ГТ-обробці (20 год) при температурі 140 °С. Після цього золь-прекурсор цеоліту вводили в розчин, що містив неіоногенний темплат - P123, а також 1,3,5-триметилбензол (як солюбілізатор), після чого піддавали ГТ-обробці при температурі 100-120 °С протягом 1-3 діб.

Типова методика синтезу цеолітоподібних мезокомірчастих пін була такою. У скляному стакані змішували 5,872 мл гідроксиду тетраетиламонію (30 % водний розчин), 0,35 мл концентрованої хлоридної кислоти і 0,79 мл дистильованої води, потім при швидкому перемішуванні додавали 1,2 г аеросилу. Через 30 хв. додавали джерело алюмінію (0,466 г 12,16 % гідроксиду алюмінію та 0,045 г гідроксиду натрію розчиняли в 0,98 мл дистильованої води), реакційну суміш перемішували до одержання гомогенного гелю (приблизно 30 хв.). Мольне співвідношення компонентів у вихідному гелі були такі:  $\text{SiO}_2$ : 0,02  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,028  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,6 TEAOH: 0,2 HCl: 20  $\text{H}_2\text{O}$ . Гель піддавали старінню в автоклаві при температурі 140 °С протягом 20 год., в результаті чого одержували прекурсор цеоліту BEA. Потім одержаний золь-прекурсор додавали до розчину, необхідного для синтезу мезопористих комірчастих пін MCF (2,52 г триблокспівполімеру P123 розчиняли в розчині 6,5 мл концентрованої HCl та 40,7 мл дистильованої води при 40 °С, після чого додавали 2,9 мл 1,3,5-триметилбензолу (TMB) і перемішували 2 год при 40 °С) та перемішували при 40 °С протягом 24 год. Після перемішування реакційну суміш помішували в автоклав і нагрівали при температурі 100 °С (ZF-100) або 120 °С (ZF-120) протягом 24 год. Після охолодження до кімнатної температури осад відфільтровували, промивали дистильованою водою і сушили на повітрі при 100 °С. Органічний темплат видаляли прожарюванням зразків на повітрі при 550 °С (швидкість нагрівання 2 °С/хв..) протягом 5 год. Водневі форми зразків одержували шляхом іонного обміну з розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , з наступним прожарюванням при 550 °С протягом 4 год.

Вихідні золі BEA, одержані гідротермальною обробкою при 140 °С протягом 20 год., згідно з даними РФА, є рентгеноаморфними. Проте ІЧ-спектр зразка ZF-120 містить смуги поглинання при 620, 575 і 520  $\text{cm}^{-1}$ , які є характеристичними для повністю окристалізованого цеоліту BEA через наявність 5- та 6-членних кілець кремній або алюмоокисневих тетраедрів ( $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_{4/2}$ ) в його структурі. Всі ІЧ-спектри мають широкую смугу поглинання при 1100  $\text{cm}^{-1}$  та смугу при 1230  $\text{cm}^{-1}$  причому інтенсивність останньої корелює із ступенем цеолітизації синтезованих зразків. Наявність смуги поглинання при 1230  $\text{cm}^{-1}$  вказує на те, що структура одержаних зразків сформована переважно силоксановими зв'язками, близькими до зв'язків у цеоліті BEA.

Підвищення температури гідротермальної обробки бітемплатної реакційної суміші BEA та розчину міцелярного темплату від 100 до 120 °С приводить до формування зразків (ZF-120) з вищим ступенем цеолітизації (близько 0.4). Подальше підвищення температури та тривалості ГТО не приводить до збільшення ступеня кристалічності зразків, що, очевидно, може пояснюватись несприятливим рН реакційної суміші.

Згідно з даними РФА в малокутовій області, одержані зразки мають неупорядковану мезоструктуру, що, імовірно, зумовлене формуванням каркаса з відносно великих частинок.

Синтезовані на основі продуктів часткової цеолітизації зразки являють собою переважно мезопористі матеріали ( $V_{\text{meso}} \sim 1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $S_{\text{meso}} = 150-330 \text{ m}^2/\text{g}$ ), що містять також мікропори, об'єм яких нижче (0,13 та 0,15  $\text{cm}^3/\text{g}$  для ZF-100 та ZF-120 відповідно) порівняно з цеолітом BEA (0,23  $\text{cm}^3/\text{g}$ ), що узгоджується із зниженням ступеня кристалічності цеолітної фази за даними РФА.

Присутність міцелярного темплату P123 в реакційній суміші на основі продуктів часткової цеолітизації приводить до формування мезопористої структури в одержаних зразках. Виходячи з розподілу мезопор за розмірами, зразки ZF-100 та ZF-120 мають порівняно однорідну мезопористість. Середній розмір мезопор складає 22-68 нм. Можна сказати, що самоорганізація мезопористих зразків із золю-прекурсору цеоліту в присутності міцелярного темплату (та 1,3,5-триметилбензолу) супроводжується збільшенням розміру мезопор та зменшенням їх геометричної однорідності.

Одержані зразки характеризуються помітно вищою питомою поверхнею (зокрема, для ZF-120  $S_{\text{ВЕТ}}$  дорівнює  $690 \text{ м}^2/\text{г}$ ), ніж MCF ( $\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$ ), імовірно, завдяки вбудовуванню наночасток цеоліту BEA в стінки каркаса коміркових пін та відповідного вищому об'єму мікропор).

Аналіз значень початкового адсорбційного потенціалу ( $|\Delta\mu_0|$ ) свідчить про суттєве підвищення енергії адсорбції азоту для зразків на основі прекурсорів цеоліту BEA (більше  $40 \text{ кДж/моль}$  проти  $14 \text{ кДж/моль}$  для MCF). Зазначений ефект не можна пояснити тільки наявністю мікропор, оскільки для MCM типу SBA-15 та KIT-6, для яких характерні такі самі об'єми мікропор ( $\sim 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ ) адсорбційний потенціал не перевищує  $15 \text{ кДж/моль}$ . Можна припустити, що відмічене підвищення  $|\Delta\mu_0|$  зумовлене також зміною стану матеріалу стінок мезопор комірчастих пін, що сформовані на основі прекурсорів цеоліту BEA та містять сильні кислотні центри.

Таблиця 1

## Текстурні характеристики одержаних зразків

Зразок	$V_{\text{мікро}}^a$ $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{мікро}}^b$ нм	$E_o^d$ кДж/ моль	$V_{\text{мезо}}^d$ $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{мезо}}^a$ $\text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{мезо}}^e$ нм	$ \Delta\mu_0 ^f$ , кДж/ моль	$S_{\text{ВЕТ}}^g$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{заг}}^h$ $\text{см}^3/\text{г}$
ZF-100	0,13	0,91 (1,38) <sup>c</sup>	3,0	1,11	190	52,0 <sup>c</sup>	46,7	490	1,24
ZF-120	0,15	0,86 (1,36) <sup>c</sup>	3,0	1,33	330	22,0 <sup>c</sup>	42,6	690	1,48
BEA	0,23	0,86 (0,94) <sup>c</sup>	4,5	0,08	20	-	-	615	0,31
MCF	0,04	-	2,3	1,70	360	14,5 $\pm$ 1,5	13,5	470	1,74

$V_{\text{мікро}}^a$   $S_{\text{мезо}}$  - діаметр мікропор та питома поверхня мезопор, розраховані за методом t-plot;  $D_{\text{мікро}}^b$  - діаметр мікропор (максимуми розподілу об'єму мікропор за розмірами);  $D_{\text{мікро}}^c$  - діаметр мікропор (усереднений діаметр);  $E_o^d$  - характеристична енергія адсорбції;  $V_{\text{мезо}}^d$  - об'єм мезопор ( $V_{\text{заг}} - V_{\text{мікро}}$ );  $D_{\text{мезо}}^e$  - діаметр мезопор ( $D_{\text{мікро}}^c$  - усереднений діаметр);  $|\Delta\mu_0|^f$  - початковий потенціал адсорбції;  $S_{\text{ВЕТ}}^g$  - загальна питома поверхня;  $V_{\text{заг}}^h$  - загальний об'єм пор.

Згідно з даними ТПД аміаку зразок ZF-120 (ступінь кристалічності 0,38) містить кислотні центри середньої сили (максимум термодесорбції аміаку  $230^\circ\text{C}$ ), а також сильні кислотні центри ( $420^\circ\text{C}$ ). Сумарна концентрація кислотних центрів для цього зразка складає  $0,37 \text{ ммоль/г}$ . Зразок ZF-100 містить переважно кислотні центри середньої сили - плече на кривій термодесорбції аміаку при  $\sim 360^\circ\text{C}$ . Сумарна концентрація кислотних центрів у ZF-100 дорівнює  $0,17 \text{ ммоль/г}$ .

Найбільш інтенсивні смуги поглинання в ІЧ-спектрах зразків, записаних після вакуумування при  $400^\circ\text{C}$ , спостерігаються при  $3745$  та  $3735 \text{ см}^{-1}$ . Ці смуги відповідають валентним коливанням зв'язків О-Н в не кислотних силанольних групах, розміщених відповідно на зовнішній поверхні та в місцях структурних дефектів, обумовлених неповною конденсацією каркаса або видаленням каркасних атомів під час прожарювання. ІЧ-спектри цеоліту BEA також містять смугу поглинання при  $3610 \text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням зв'язку О-Н в кислотних місткових гідроксильних групах  $\text{SiOHAl}$  (к.ц. Бренстеда). Крім того, в ІЧ-спектрі низькокристалічного зразка ZF-100 спостерігається слабовиражене плече при  $3680\text{-}3550 \text{ см}^{-1}$ , яке також може бути віднесене до коливань цього типу. ІЧ-спектри всіх зразків, записаних після десорбції піридину при  $150^\circ\text{C}$ , мають смуги поглинання при  $1548 \text{ см}^{-1}$  та  $1456 \text{ см}^{-1}$ , що відповідають коливанням піридину, адсорбованого на місткових гідроксильних групах у формі йона піридинію (к.ц. Бренстеда) та адсорбованого на координаційно ненасичених іонах алюмінію (к.ц. Льюїса), відповідно.

Термічна стабільність к.ц. Бренстеда в зразках з вищим ступенем кристалічності (ZF-120) близька до звичайного цеоліту BEA: смуга поглинання при  $1548 \text{ см}^{-1}$  залишається і після десорбції піридину при  $400^\circ\text{C}$ , що також свідчить про порівняльну силу таких центрів. К.ц. Бренстеда низькокристалічного зразка ZF-120 стабільні до  $300^\circ\text{C}$ .

Таблиця 2

Концентрація кислотних центрів Бренстеда та Льюїса, розрахована за даними десорбції піридину з ІЧ-спектроскопічним контролем

Зразок	Кислотні центри Бренстеда, мкмоль/г				Кислотні центри Льюїса, мкмоль/г			
	150 °C	250 °C	350 °C	450 °C	150 °C	250 °C	350 °C	450 °C
BEA	256	219	187	125	140	82	43	25
ZF-100	50	30	15	0	80	35	15	0
ZF-120	133	89	69	33	130	57	23	3

Порівняння одержаних результатів свідчить про суттєві відхилення від адитивності характеристик синтезованих зразків. Так, при порівняно рівномірному росту ступеня кристалічності одержані значення кислотності (а саме концентрації кислотних центрів) значно перевищують величини, розраховані за умови, що кислотні центри містить лише цеолітна фаза: для низькокристалічного зразка ZF-100 це відхилення є найвищим різниця в 4 рази. Враховуючи одержані результати, можна припустити, що наявність цеолітних прекурсорів, які, ймовірно, мають високу поверхневу енергію, зумовлює ріст концентрації кислотних центрів, що не відповідає ступеню кристалічності.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб виготовлення цеолітвмісних мікрomezопористих матеріалів, що включає синтез золю-прекурсорів цеоліту BEA, його змішування з темплатом, гідротермальну обробку одержаної суміші, сушіння та прожарювання, який **відрізняється** тим, що як темплат використовують розчин міцелярного триблокспівполімеру P123 та солюбілізатора та після стадії прожарювання виконують додаткову стадію іонного обміну на катіони амонію та подальше прожарювання з отриманням водневих форм цеолітвмісних мікрomezопористих матеріалів.

2. Спосіб виготовлення цеолітвмісних мікрomezопористих матеріалів за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що як солюбілізатор використовують 1,3,5-триметилбензол.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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