



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103757** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)
C01B 37/00
C01B 39/00
B01J 29/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2010 07312</p> <p>(22) Дата подання заявки: 03.12.2008</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.11.2013</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: MI2007A002342</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 14.12.2007</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: ІТ</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.08.2010, Бюл.№ 15</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2013, Бюл.№ 22</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2008/010290, 03.12.2008</p>	<p>(72) Винахідник(и): Караті Анжела (ІТ), Берті Донателла (ІТ), Мілліні Роберто (ІТ), Ріветті Франко (ІТ), Мантегацца Марія Анжела (ІТ), Джиротті Джіанні (ІТ)</p> <p>(73) Власник(и): ПОЛІМЕРІ ЕВРОПА С.П.А., Piazza Boldrini 1, I-20097 San Donato Milanese, Milan, Italy (ІТ)</p> <p>(74) Представник: Крилова Надія Іванівна, реєстр. №30</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: FR 2471950 A, 26.06.1981 US 2007/059237 A1, 15.03.2007 Zhang G et al. Preparation of colloidal suspensions of discrete ts-1 crystals // Chemistry of materials, American Chemical Society, Washington, US. - 1997. - Vol. 9, no. 1. - P. 210-217 JP 2007145687 A, 14.06.2007 JP 2000185912 A, 04.07.2000 US 5958369 A, 28.09.1999 JP 08253314 A, 01.10.1996 EP 1106576 A, 13.06.2001</p>
---	---

(54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ ЦЕОЛІТІВ TS-1

(57) Реферат:

Винахід стосується нового способу приготування цеолітів TS-1 у чистій фазі з кристалічністю вище 95 %, який потребує знижених реакційних об'ємів і забезпечує високу продуктивність і надзвичайно високий вихід кристалізації. Описано конкретну кристалічну форму цеоліту TS-1, приготовленого у такий спосіб.

UA 103757 C2

Винахід стосується нового процесу, який з високим виходом кристалізації, високою продуктивністю і з використанням менших реакційних об'ємів забезпечує приготування цеолітів TS-1 у чистій фазі і з кристалічністю вище 95 %. Винахід також стосується конкретної кристалічної форми цеолітів TS-1, приготовлених у такий спосіб.

5 Взагалі гідротермальний синтез цеолітів включає такі операції:

- a) приготування реакційної суміші;
- b) гідротермальна кристалізаційна обробка;
- c) сепарація кристалічної фази від кристалізаційного маточного розчину;
- d) сушіння.

10 Отриманий продукт потім піддають подальшій термічній обробці і, можливо, додатковій обробці залежно від кінцевого призначення. У випадку цеоліту TS-1, описаного вперше у US 4 410 501, реакційна суміш, що використовується в операції a), має такий склад у молярних відношеннях:

Si/Ti=5-200

15 TPA-OH/Si=0,1-2

H₂/Si=20-2005.

Цеоліт TS-1 характеризується у його кальцинованій і безводній формі такою формулою:

$x \text{TiO}_2 - (1-x) \text{SiO}_2$, де x лежить у межах 0,0005-0,04, бажано, від 0,01 до 0,025.

20 Цей цеоліт має відмінні каталітичні характеристики у реакціях окислення, наприклад, епоксидзації олефінів, гідроксилюванні ароматичних сполук, оксимації кетонів і окисленні спиртів.

Згідно з US 4 410 501, відношення H₂O/Ti може бути обчислене з прикладів, що ілюструють умови розрідження, при яких проходить процес приготування цеоліту TS-1, тобто приблизно 1050 (приклад 1) і приблизно 505 (приклад 2). Синтез проводять при температурі від 130 до 200 °C протягом 6-30 днів.

25 У заявці на патент EP 906784 описано новий синтез, при більших концентраціях стосовно відношення H₂O/Si. Зокрема, склад реакційної суміші, використаної у цьому випадку, становить:

Si/Ti=35-2,000

TPA-OH/Si=0,2-0,5 H₂O/Si = 10-35

30 Відношення H₂O/Ti, яке може бути обчислене з прикладу 1, становить 679,5. Синтез проводять при температурі від 190 до 230 °C протягом 0,5-10 год. Цей синтез, порівняно з попередніми результатами дозволяє отримати вихід кристалізації цеоліту до 100 %, наприклад, від 98 до 100 %. Вихід кристалізації відповідає проценту отриманого твердого продукту, якщо вважати за 100 % масу, яка була б отримана, якби всі титан і кремній у реакційній суміші відклались у формі оксидів. Вихід кристалізації 100 % відповідає повному отриманні у цеоліті всього кремнезему і титану з реакційної суміші.

Крім того, у заявці EP 1106576, проміж іншим, описано синтез цеолітів, вибраних з групи, яку складають цеоліти MFI, MEL і MFI/MEL. Цеоліти бажано вибирати з такої групи:

- цеоліти MFI формули $\text{rHMO}_2\text{-qTiO}_2\text{-SiO}_2$, де M - метал, вибраний з алюмінію, галію і заліза, r дорівнює від 0 до 0,04 і q дорівнює від 0,0005 до 0,03;
- цеоліти MFI формули $\text{Al}_2\text{O}_3 - (1-a)\text{SiO}_2$, де a дорівнює від 0 до 0,02, 5;
- цеоліти MEL або MFI/MEL формули $x\text{TiO}_2 - (1-x) \text{SiO}_2$, де x дорівнює 0,0005-0,03.

40 Це приготування може бути проведене при навіть більших концентраціях, ніж описані у попередньому документі з урахуванням відношення H₂O/Si. Зокрема, використана композиція має такий склад:

Ti/Si=0-0,03;

M/Si=0-0,04, де M може бути вибраний з Al, Fe і Ga;

TPA-OH/Si=0,2-0,5 H₂O/Si=4-35

50 Синтез проводять при температурі від 150 до 230° протягом 0,5-48 год., за відсутності лужних металів.

Було винайдено новий спосіб, який, зокрема, при низькому розрідженні і при придатних молярних відношеннях між водою і титан у реакційній суміші, забезпечує виготовлення цеоліту TS-1 у чистій фазі з кристалічністю вище 95 %, з високою продуктивністю і високим виходом кристалізації. Цеоліт TS-1, приготовлений у такий спосіб, має певну кристалічну форму.

55 Отже задачею в винаході є створення способу приготування цеолітів TS-1, який включає піддання суміші, що містить джерело кремнію, джерело титану і гідроксид тетрапропіламонію з такими молярними відношеннями:

Si/Ti=35-150,

TPA-OH/Si=0,2-0,5, де TPA - тетрапропіламоній,

60 $4 \leq \text{H}_2\text{O/Si} < 10$,

$H_2O/Ti \geq 320$

гідротермічний обробці під автогенним тиском при температурі від 190 до 230 °C протягом від 0,5 до 10 год., за відсутності лужних металів. Зокрема, бажаним аспектом є використання молярного відношення $320 \leq H_2O/Ti \leq 600$.

5 Джерело кремнію може бути вибрано з силікагелю, колоїдних оксидів кремнію або тетраалкіл ортосилікатів, бажано, тетра - етил ортосилікатів.

Джерело титану може бути вибрано з здатних до гідролізу титанових сполук, наприклад, галогенідів і тетраалкіл ортотитанатів, бажано, тетра - етил ортотитанату.

Реакційна суміш може кристалізуватись як у статичних умовах, так і при перемішуванні.

10 Наприкінці кристалізації, кристали ізолюють, наприклад, центрифугою, потім сушать при температур від 100 до 150 °C протягом від 1 to 15 год. Після сушіння матеріал може бути кальцинований при температурах від 500 до 600 °C протягом від 2 до 10 год.

Матеріал, отриманий після кальцинації, аналізують з а допомогою рентгенівської порошкової дифракції (XRD) на вертикальному гоніометрі, обладнаному системою відліку електронних імпульсів з використанням опромінювання $CuK\alpha$ ($\lambda=1,54178$ Å). Аналіз XRD показує, що кристалічна фаза складається з фази з структурою чистого типу MFI тип і має кристалічність вище 95 %, бажано, вище 98 %, найкраще 100 %. Кристалічність оцінюють через відношення між сукупними інтенсивностями деяких сильних відбитків у спектрі XRD зразка TS-1 (I_x), що досліджується, і відповідними відбитками у спектрі XRD стандартного зразка TS-1 (I_{std}) згідно з співвідношенням:

кристалічність % = $(I_x/I_{std}) \times 100$

Відбитки, що звичайно використовуються для цього, лежать у кутових межах 22-25,5° 2 тета.

25 Молярне відношення між оксидом кремнію і титаном у цеолітному каркасі можна обчислити, використовуючи спектр XRD, на основі параметрів і об'єму елементарних комірок, як це описано у патенті США 4 410 501 (1983).

Отриманий у такий спосіб TS-1 взагалі має молярне відношення SiO_2/TiO_2 цеолітного каркасу у межах від приблизно 40 до приблизно 200.

30 Новий спосіб синтезу дозволяє виготовляти TS-1 з дуже високим виходом кристалізації, а саме, вище 90 %, бажано, вище 95 %. Продуктивність, яку забезпечує спосіб згідно з винаходом, визначена як процент (за масою) твердого продукту, отриманого з реакційної суміші, становить від приблизно 12 % до приблизно 18 %.

Цеоліт TS-1, приготовлений цим способом синтезу, має кристали подовженої шестикутної форми з головною віссю у межах 400-50 нм.

TS-1 з такою кристалічною формою є новим і тому є одним з об'єктів винаходу.

35 Після сепарації кристалічної фази у будь - якій з подальших операцій приготування кристалічна фаза може бути змішана з зв'язуючою фазою або з попередником зв'язуючої фази і потім піддана формувальній обробці, вибраній фахівцем залежно від бажаного застосування.

40 Згідно з бажаним аспектом винаходу, приготують мікросфери, що містять олігомерний оксид кремнію і цеоліт TS-1, приготовлений згідно з способом винаходу, піддаючи суспензії, що містить кристали цеоліту, безпосередньо отримані з гідротермічного синтезу, швидкому сушінню, як описано у EP 906 784 і у EP 1 106 576. Зокрема, згідно з EP 906 784, до суспензії, що містить кристали цеоліту, отримані способом винаходу, додають тетраалкіл ортосилікат перед операцією швидкого сушіння. Тетраалкіл ортосилікат бажано додавати у кількості від 0,08 до 0,50 моль на 100 г цеоліту, що міститься у зазначеній суспензії. Отримані мікросфери кальцинують.

45 Згідно з EP 1 106 576, золь олігомерного оксиду кремнію, отриманий гідролізом тетраалкіл ортосилікат у присутності гідроксиду тетраалкіл амонію, додають до суспензії кристалів цеоліту TS-1, отриманих способом винаходу, перед подачею їх на швидке сушіння. Олігомерний оксид кремнію бажано приготувати гідролізом (при температурі від 20 до 120 °C протягом від 0,2 до 24 год.) суміші, що включає джерело оксиду кремнію, можливо, джерело алюмінію, гідроксид тетраалкіл амонію (TAA-OH) у таких молярних відношеннях:

$TAA-OH/SiO_2=0,04-0,40$

$H_2O/SiO_2=10-40$

55 $Al_2O_3/SiO_2=0-0,02$

60 Золь олігомерного оксиду кремнію і суспензію з синтезу цеоліту бажано змішувати у відношенні олігомерний оксид кремнію/цеоліт (за масою) від 0,05 до 0,70. Отриману суміш обробляють з перемішуванням при температурі від 25 °C до точки кипіння суміші протягом від 1 до 48 год., потім піддають швидкому сушінню розпилювальним сушильним пристроєм і отримані мікросфери кальцинують.

Бажано, щоб мікросфери, приготовлені описаним способом, мали діаметр у межах від 5 300 нм. Вони містять олігомерний оксид кремнію і кристали цеоліту подовженої шестикутної форми, описаної вище, бажано, у масовому відношенні від 0,05 до 0,70, більш бажано, від 0,05 до 0,30.

Цеоліт, приготовлений згідно з способом винаходу і каталізатори, що містять його, бажано, у формі мікросфер, можуть бути використані, наприклад, для перетворення олефінів в епоксиди, для гідроксилування ароматичних продуктів і для оксимації кетонів.

Приклад 1

Приготовляють два розчини:

Розчин А: 50 г демінералізованої H_2O , змішаної з 200,3 г ТРАОН при 40 % (за масою) (Sachem)

Розчин В: 3,96 г тетра - етил - ортотитанату (Fluka), змішаний з 360,4 г тетра - етил - ортосилікату (Dynasil 5 Nobel).

Молярні відношення у реакційній суміші:

$Si/Ti=99,6$

$TPAON/Si=0,23$

$H_2O/Si=5,5$

$H_2O/Ti=547,8$

Розчин А вносять у 1 - літровий автоклав, обладнаний анкерним перемішувачем, і перемішують з периферійною швидкістю 10 м/хвил. Додають розчин В і автоклав нагрівають до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 год. Наприкінці кристалізації молочну суспензію вивантажують, центрифугують, тверду фракцію промивають демінералізованою водою, сушать при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год. і кальцинують при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ у повітрі протягом 5 год. Отримують 102 г твердого продукту, що відповідає виходу кристалізації 97 % і з продуктивністю 17 %.

Аналіз XRD проводять на дифрактомері Philips X'PERT обладнаному пропорційним лічильником імпульсів і вторинним монохроматором з графітовим кривим кристалом. Дані збирають у спектральних межах $20 < 2\theta < 50^{\circ}$ з кроком $0,02^{\circ} 2\theta$ і часами накопичення 30 сек./крок; випромінювання $CuK\alpha$ ($\lambda=1,54178\text{ \AA}$). зразок складається з чистої фази MFI з кристалічністю 100 %.

Для візуального УФ - аналізу використовують спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 9, обладнаний відбивною сферою. Зразок мав сигнал з максимумом при 200 нм, що є типовим для ізолюваного титану у чотирикутній координації. Зразок має молярне відношення $SiO_2/TiO_2=109$, визначене, базуючись на розширенні ретикулярних параметрів. оціненому засобами XRD.

Фіг. 1 містить зображення TEM, отримане трансмісійним електронним мікроскопом Philips EM420, при потенціалі прискорення електронів 120 кВ. Можна бачити кристали подовженої шестикутної форми з головною віссю приблизно 300 нм.

Приклад 2

Приготовляють два розчини:

Розчин А: 93,4 г демінералізованої H_2O , змішаної з 200,3 г ТРАОН при 40 % (за масою) (Sachem)

Розчин В: 7,9 г тетра - етил - ортотитанату (Fluka), змішаного з 360,3 г тетра - етил - ортосилікату (Dynasil 5 Nobel).

Молярні відношення у реакційній суміші:

$Si/Ti=49,9$

$TPAON/Si=0,23$

$H_2O/Si=6,9$

$H_2O/Ti=344,3$

Розчин А вносять у 1 - літровий автоклав, обладнаний анкерним перемішувачем, і перемішують з периферійною швидкістю 10 м/хвил. Додають розчин В і автоклав нагрівають до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 год. Наприкінці кристалізації молочну суспензію вивантажують, центрифугують, тверду фракцію промивають демінералізованою водою, сушать при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год. і кальцинують при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ у повітрі протягом 5 год. Отримують 101 г твердого продукту, що відповідає виходу кристалізації 96 % і з продуктивністю 14 %.

Аналіз XRD показує, що зразок складається з фази структури чистої MFI з кристалічністю 100 %.

Візуальний УФ - аналіз показує, що зразок має сигнал з максимумом 200 нм, що є типовим для ізолюваного титану у чотирикутній координації

Зразок має молярне відношення $SiO_2/TiO_2=54$, визначене, базуючись на розширенні ретикулярних параметрів. оціненому засобами XRD.

Фіг. 2 містить зображення ТЕМ, на якому можна бачити кристали подовженої шестикутної форми з головною віссю приблизно 300 нм.

Приклад 3 (порівняння)

Приготовляють два розчини:

5 Розчин А: 128,7 г демінералізованої H_2O , змішаної з 200,3 г ТРАОН при 40 % (за масою) (Sachem)

Розчин В: 9,9 г тетра - етил - ортотитанату (Fluka), змішаного з 360,3 г тетра - етил - ортосилікату (Dynasil 5 Nobel).

Молярні відношення у реакційній суміші:

10 $Si/Ti=39,8$

$TPAON/Si=0,23$

$H_2O/Si=8,0$

$H_2O/Ti=318,4$

15 Розчин А вносять у 1 - літровий автоклав, обладнаний анкерним перемішувачем, і перемішують з периферійною швидкістю 10 м/хвил. Додають розчин В і автоклав нагрівають до 200 °C 2 год. Наприкінці кристалізації молочну суспензію вивантажують, центрифугують, тверду фракцію промивають демінералізованою водою, сушать при 150 °C протягом 1 год. і кальцинують при 550 °C у повітрі протягом 5 год. Отримують 101 г твердого продукту, що відповідає виходу кристалізації 96 % і з продуктивністю 14 %.

20 Аналіз XRD показує кристалічність зразка 91 %.

Приклад 4

Приготовляють два розчини:

Розчин А: 134,9 г демінералізованої H_2O , змішаної з 200,4 г ТРАОН при 40 % (за масою) (Sachem)

25 Розчин В: 10,0 г тетра - етил - ортотитанату (Fluka), змішаного з 360,4 г тетра - етил - ортосилікату (Dynasil 5 Nobel).

Молярні відношення у реакційній суміші:

$Si/Ti=39,5$

$TPAON/Si=0,23$

30 $H_2O/Si=8,2$

$H_2O/Ti=323,9$

$Si/Ti=39,5$ 15 $TPAON/Si=0,23$

35 Розчин А вносять у 1 - літровий автоклав, обладнаний анкерним перемішувачем, і перемішують з периферійною швидкістю 10 м/хвил. Додають розчин В і автоклав нагрівають до 200 °C 2 год. Наприкінці кристалізації молочну суспензію вивантажують, центрифугують, тверду фракцію промивають демінералізованою водою, сушать при 150 °C протягом 1 год. і кальцинують при 550 °C у повітрі протягом 5 год. Отримують 103 г твердого продукту, що відповідає виходу кристалізації 97 % і з продуктивністю 15 %.

40 Аналіз XRD показує, що зразок складається з фази структури чистої MFI з кристалічністю 100 %.

Візуальний УФ - аналіз показує, що зразок має сигнал з максимумом 200 нм, що є типовим для ізолюваного титану у чотирикутній координації

Зразок має молярне відношення $SiO_2/TiO_2=45$, визначене, базуючись на розширенні ретикулярних параметрів. оціненому засобами XRD.

45 Фіг 3 містить зображення ТЕМ, на якому можна бачити кристали подовженої шестикутної форми з головною віссю приблизно 120 нм.

Приклад 5

Цеоліт TS-1, приготовлений у прикладі 4 був випробуваний у реакції амоксимації циклогексанону з циклогексанон - оксимом. 0,43 г каталізатора, синтезованого, як описано у прикладі 4, 25 мл водного амонію (15 % (за масою)), 25 мл t - бутанолу і 9,74 г циклогексанону вносять в інертній атмосфері у захищений скляний реактор, обладнаний механічним перемішувачем. Суспензію нагрівають до 78 °C і додають 11,84 г водного розчину H_2O_2 (30,81 % (за масою)) з перемішуванням протягом 50 хвил. Після завершення реакції суспензію фільтрують і розчин аналізують газовою хроматографією.

55 Спостерігається перетворення циклогексанону (52,5 % моль) і селективність до оксиму (36,3 %). Вихід H_2O_2 17,6 %.

Наприкінці реакції спостерігається перетворення циклогексанону (58,9 %) з молярною селективністю до оксиму (64,3 %), базованій на перетвореному циклогексаноні і молярному виходу до оксиму, базованому на циклогексаноні, що прореагував (37,9 %).

60

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Спосіб приготування цеолітів TS-1, який включає піддання суміші, що містить джерело кремнію, що є тетраалкіл ортосилікатами, джерело титану, що є тетраалкіл ортотитанатами, і гідроксид тетрапропіл амонію і має склад з молярними відношеннями:
Si/Ti=35-150,
TPA-OH/Si=0,2-0,5, де TPA=тетрапропіламоній,
- 10 $4 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{Si} < 10$ і
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} \geq 320$,
гідротермічній обробці під автогенним тиском при температурі від 190 до 230 °C протягом від 0,5 до 10 год., за відсутності лужних металів.
- 15 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що наприкінці гідротермічної обробки кристали цеоліту ізолюють, сушать і потім кальцинують.
3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що сушіння проводять при температурі від 100 до 150 °C протягом від 1 до 15 год., а кальцинацію проводять при температурі від 500 до 600 °C протягом від 2 до 10 год.
- 20 4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що молярне відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ становить не менше 320 і не більше 600.
5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що включає операцію ізоляції кристалів цеоліту, операцію змішування зі зв'язуючою фазою або попередником зв'язуючої фази і формувальну обробку.
- 25 6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що після гідротермічної обробки отриману суміш, яка містить тетраалкіл ортосилікат, піддають швидкому сушінню розпилюванням і отримані мікросфери кальцинують.
7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що золь олігомерного оксиду кремнію, отриманий гідролізом тетраалкіл ортосилікату у присутності гідроксиду тетраалкіл амонію, додають до суміші, отриманої в результаті гідротермічної обробки, яку витримують з перемішуванням при
- 30 температурі від 25 °C до точки кипіння протягом від 1 до 48 год., після чого піддають швидкому сушінню розпилюванням і отримані мікросфери кальцинують.
8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що олігомерний оксид кремнію приготавляють при температурі від 20 до 120 °C протягом від 0,2 до 24 год. гідролізом суміші, яка містить джерело оксиду кремнію, можливо, джерело алюмінію, гідроксид тетраалкіл амонію (TAA-OH) з такими
- 35 молярними відношеннями:
TAA-OH/SiO₂=0,04-0,40,
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=10-40$,
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0-0,02$.
9. Цеоліт TS-1, що отриманий способом згідно з п. 1, який **відрізняється** тим, що його кристали
- 40 мають подовжену шестикутну форму з головною віссю у межах від 400 до 50 нм.
10. Цеоліт за п. 9, який **відрізняється** тим, що молярне відношення SiO₂/TiO₂ у кристалічній решітці становить від 40 до 200.
11. Цеолітний каталізатор у формі мікросфер розміром від 5 до 300 мкм, який включає олігомерний оксид кремнію і цеоліт за п. 9.
- 45 12. Каталізатор за п. 11, який **відрізняється** тим, що масове відношення між олігомерним оксидом кремнію і цеолітом варіюється у межах від 0,05 до 0,70.
13. Каталізатор за п. 12, який **відрізняється** тим, що масове відношення між олігомерним оксидом кремнію і цеолітом варіюється у межах від 0,05 до 0,30.

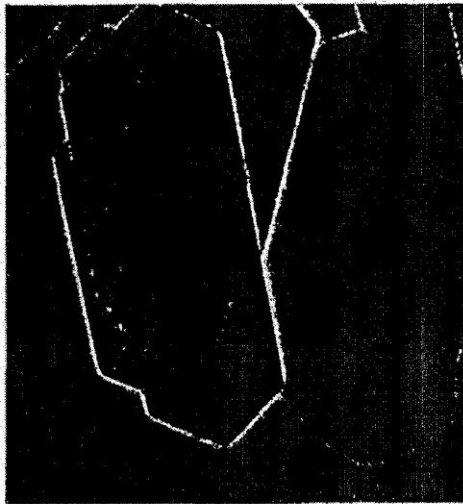


Fig. 1

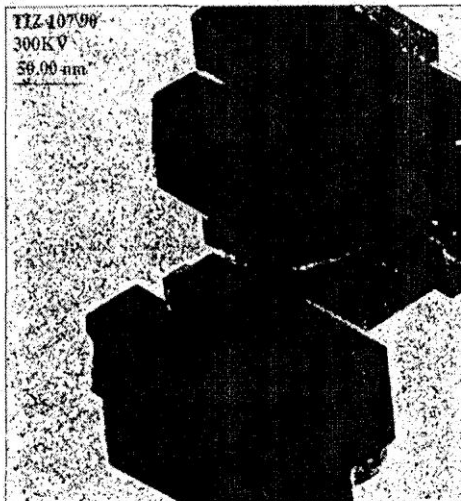


Fig. 2

TS1 107/159
200KV
50.00 nm



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

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

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