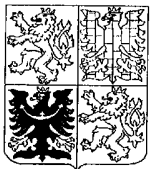


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.05.1998**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.05.1998**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/US9810087**
(33) Země priority: **WO**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.08.2001**
(Věstník č. 8/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/US98/10087**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/59720**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4239

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 29/06
B 01 J 29/40
C 10 G 11/02
C 10 G 11/05

(71) Přihlašovatel:

INTERCAT-SAVANNAH, INC. A GEORGIA
CORPORATION, New Jersey, NJ, US;

(72) Původce:

Demmel Edward J., Newport Beach, CA, US;
Vierheilig Albert A., Richmond Hill, GA, US;

(74) Zástupce:

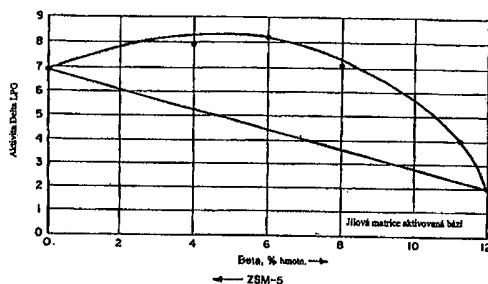
Guttman Michal JUDr. Ing., Nad Štolou 12, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Alkalické katalyzátory jílu a zeolitu, aktivované
fosfátem**

(57) Anotace:

Katalyzátory zeolit - jíl - fosfát se připravují způsobem, kde kompozice zeolit - jíl - fosfát se uvede na úroveň pH od 7,0 do 14,0. Výsledná řídká kaše se pak vystaví stárnutí po dobu od 0,5 do asi 24 hodin. Nato se řídká kaše suší k vytvoření částic katalyzátoru zeolit -jíl -fosfát, které obsahují 0,5 až 40 % hmotn. zeolitu, 50 až 94,5 % hmotn. jílu a 5 až 25 % hmotn. fosfátu. Zeolitem je např. beta - zeolit nebo zeolit ZSM-5. Jílovou složkou je např. kaolinový jíl. Fosfátem je např. dihydrogenfosforečnan amonný, hydrogenfosforečnan amonný nebo fosforečnan amonný.



a

Alkalické katalyzátory z jíluřzeolitu, aktivované fosfátem

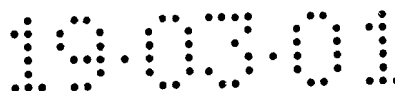
Oblast techniky

Tento vynález se všeobecně týká stabilizace katalytické aktivity těch zeolitových katalyzátorů, které se používají: (1) ve fluidně katalytickém krakování, reformování, atd., postupů, využívaných v ropném průmyslu (ale také v různých chemických, továrně využívaných, procesech, které se nemusí týkat ropných produktů), (2) v katalytických procesech s fixním ložem (zahrnujících ropné produkty nebo neropné produkty, (3) v katalytických procesech s fluidním ložem (zahrnujících ropné produkty nebo neropné produkty) nebo (4) při tak zvaném hlubokém katalytickém krakování ("DCC") (zahrnujícím ropné nebo neropné produkty). Taková zeolitová "stabilizace" zahrnuje redukcí rychlosti, při které daná katalytická zeolitová aktivita je ztrátová působením takových faktorů jako termálně indukované poškození molekulární struktury zeolitu, tak jako akumulace sedliny kyselého oleje, síry a/nebo nežádoucích kovů, na jeho katalyticky aktivních místech. Přesněji, tento vynález se týká stabilizace zeolitů proti těmto škodlivým jevům při chemických reakcích jílových materiálů (spíše než pouze jejich fyzikálního směšování s takovými materiály) použitím určitých alkalických, fosfor obsahujících sloučenin, určitých podmínek pH a určitých parametrů reakční doby.

Dosavadní stav techniky

Vlastnosti zeolitů

Termín "zeolit", jak se používá v tomto popisu vynálezu, má zahrnovat některý krystalický silikát, mající zeolitovou krystalickou strukturu. Podrobné popisy takových krystalických struktur se dají najít v dokumentech D.W. Breck, Zeolitová molekulární síta, John Wiley and Sons, New York, 1974, viz též: Society of Chemical Engineering (London), Monograph Molecular Sieves, str. 186 (1968) od C. V. McDaniel a P. K. Maher; obě z těchto referovaných prací jsou zde začleněny jako odkazy. Hydrotermálně a/nebo chemicky modifikované verze různých zeolitů, takových jako tak zvaných



"ultrastabilních" zeolitů (např. těch, které jsou popsány v pat. US 3 293 192 a pat. US 3 506 400) na ně by se také mělo hledět jako na zeolity pro účely tohoto popisu patentu.

Nejvíce zeolitů má částice velikostí v rozmezí od asi 2 do asi 10 mikrometrů, a proto jsou příliš malé pro přímé použití jako katalyzátory takové jako (FCC) částice (které jsou běžně ve velikostech asi 60 až 80 mikrometrů). Z toho vyplývá, že skoro všechny zeolitické krystalické hlinitokřemičitany, které se používají jako katalyzátory jsou fyzikálně "vlozeny" do základní hmoty nebo vazebního materiálu z důvodu vytvoření částice kompozitu zeolitu s vazebným materiálem, mající vhodnější velikosti. Typicky, větší složka nebo složky těchto základních nebo vazebných materiálů, používaných k vytvoření katalyzátorů, obsahujících zeolity jsou: oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid hořečnatý, oxid zirkoničitý, oxid boritý, chlorid hlinitý a různé neiontové jíly. Oxid hlinitý, oxid křemičitý a oxid křemičitohlinitý jsou výhodnější materiály, protože všeobecně slouží k propůjčení kvalit odolnosti a rezistence vůči odírání katalytickým materiálům zeolitu s pojivem.

Kaolin, montmorillonit a bentonit mají nejširší použití jako neiontové jílové pojivové materiály (viz například patenty US 3 252 757, 3 252 889 a 3 743 594). Ty se užívají především proto, že jsou mnohem méně nákladné než oxid hlinitý, oxid křemičitý a podobné sloučeniny, a mohou je nahradit v systémech zeolitu s pojivem. Takové neiontové jíly se však musí používat omezeně. To je, že příliš vysoký obsah katalytických částic neiontového jílu (např. při obsahu větším než 20 % hmotn. jílu) vyvolává nedostatek kvality "odolnosti" nebo "rezistence vůči odírání". Tento nedostatek odolnosti nebo rezistence vůči odírání vede eventuálně k tvoření menších katalytických částic. To zase na oplátku vede k nepřijatelným ztrátám vyplavováním těchto velmi nákladných materiálů.

V patentové literatuře jsou popsány různé způsoby začleňování zeolitových částic do pojivových materiálů, jílu. Například patenty US 3 609 103, 3 676 330, 3 835 031, 4 240 899, 4 740 292, 4 898 846, 4 911 823, 5 102 530, 5 219 536 a 5 270 272 uvádějí různé způsoby začleňování zeolitových částic do systémů s pojivem, obsahující jíly. Složky se zeolitovými částicemi výsledných katalyzátorů z jílu a zeolitu jsou obvykle samostatnými jednotkami - tj. zeolitové částice jsou fyzikálně zapuštěny do

jinak kontinuální fáze pojivového materiálu. V dosavadním stavu techniky se také došlo k poznání, že se mohou použít určité odlišné zeolity v kombinaci k vyvolání synergických efektů. Například mezinárodní patentová přihláška číslo PCT/US 94/07865 uvádí katalyzátory, obsahující zeolit beta a tvar selektivního krakovacího katalyzátoru jako ZSM-5 (stejně jako jiný katalyzátor, jako zeolit Y). Tyto zeolitové směsi se mohou použít ve formě smíšených částic nebo jako oddělené a odlišné ZSM-5 částice a zeolitové beta částice - všechny, z nichž se tvoří použitím některý vhodný, vazbu tvořící, materiál. S ohledem na takový základní materiál vyjadřuje tato PCT patentová přihláška, že: "může být žádoucí včlenit zeolity (některý z nich, při postupu v řadě od konvenčního zeolitu Y k zeolitu beta nebo ZSM-5) do konvenční základní hmoty. Takové základní materiály zahrnují syntetické a v přírodě se vyskytující substance, jako anorganické materiály, např. jíly, oxid křemičitý a kovové oxidy jako oxid hlinitý, oxid křemičitohlinitý, oxid křemičitohorečnatý atd. Základní hmota může být ve formě ko-gelu nebo solu. Základní hmota může obsahovat fosfor, který je odvozen ze sloučeniny ve vodě rozpustného fosforu, zahrnující kyselinu fosforečnou dihydrogenfosforečnan amonný, hydrogenfosforečnan amonný, fosforečnan amonný, difosforičitan amonný, fosfit amonný, hypofosfit amonný a dihydrogenfosfit amonný."

Použití jílu zpracovaných fosfátem

Jíly zpracované fosfátem byly použity v různých katalyzačních systémech zeolitů s pojivem. Prostřednictvím například pat. US 5 190 902 (" '902 patent") a 5 288 739 (" '739 patent") se uvádí, že pojivové materiály rezistentní k otěru pro různé případy katalyzátorů (včetně zeolitů) se mohou připravovat postupem, v němž řídká kaše jílových částic se přivádí buď při nízké hodnotě pH (např. 1,0 až 3,0) nebo při vysoké hodnotě pH (např. 14,0 až 10,0) a mísí se se směsí, obsahující fosfát. Výsledná řídká kaše se pak suší rozstříkem a meziproducty se kalcinují k produkci částic, rezistentních vůči odírání. Z důvodů, které se v dalších částech tohoto popisu patentu více ozřejmí, jsou tyto dva patenty obzvláště relevantní pro poznatky tohoto popisu patentu; proto zde byly začleněny jako odkazy.

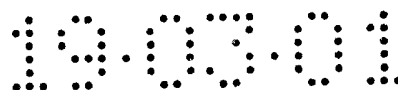
Patent US 5 521 133 uvádí výrobu katalyzátorů postupem, při němž se kyselina fosforečná injektuje do neutrální až mírně alkalické kaolinové řídké kaše bezprostředně



před sušením rozstříkem. To se provádí proto, aby se zlepšily vlastnosti rezistence výsledných katalyzátorů vůči odírání. Patenty US 5 231 064 a 5 348 643 uvádějí postupy pro konverzi surových směsí uhlovodíků prostřednictvím použití katalyzátorů z jílu a zeolitu jejichž složky byly zpracovány se směsí, obsahující fosfor, například jako dihydrogenfosforečnan amonný nebo kyselinu fosforečnou, přičemž se řídka kaše zeolitu s jílem, používaná k výrobě těchto katalyzátorů suší rozstříkem při nízkém pH, např. výhodně při pH nižším než 3. Tento postup je také charakterizován svou, poměrně krátkou, dobou stárnutí (např. kratší než 30 minut). Patent US 3 932 268 uvádí složení katalyzátorů, obsahující iontoměničový krystalický faujasit a amorfni zbytek oxidu hlinitého a oxidu křemičitého z kausticky louženého kalcinovaného kaolinového jílu, který byl podroben kaolinové exotermické reakci během předchozí procedury kalcinace. Patent US 4 235 753 popisuje krystalické zeolitové hlinitokřemičitanové katalyzátory vyrobené kalcinovaného kaolinového jílu, který byl zpracován s vodnou alkalickou kapalinou. Patent US 5 312 792 uvádí způsob přípravy extrémně stabilní Y zeolit s obsahem fosforu, který zahrnuje (a) iontovou výměnu a vypírání sodného Y zeolitu roztokem amonné soli a vodou k získání Y zeolitu, (b) spojení vypraného Y zeolitu s vodným roztokem sloučeniny fosforu, vybrané ze skupiny, tvořené H_3PO_4 , $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ a NaH_2PO_4 k získání Y zeolitu, který obsahuje asi 0,1 až 5 hmotnostních procent P_2O_5 , (c) zahřívání, fosfor obsahujícího, Y zeolitu z kroku (b) v přítomnosti páry k získání, fosfor obsahujícího, extrémně stabilního, Y zeolitu a (d) vypírání, fosfor obsahujícího, extrémně stabilního, Y zeolitu k odstranění sodíkových iontů.

Omezení dosavadního stavu techniky na výběr zeolitových katalyzátorů

Odborníci v tomto oboru jsou si vědomi, že ačkoli existuje přes 100 známých struktur zeolitových molekulárních sít s více než 200 různých strukturálních složení, jen hrstka těchto materiálů je ve skutečnosti extensivně využívána jako katalyzátory. Například v katalytickém krakování, hydrokrakování a v postupech izomerizace lehkého parafinu, tytéž dva zeolity, (zeolit Y a mordenit) byly stěžejními katalyzátory přes třicet roků. Podobně se obvykle využívá zeolitů ve skeletové izomerizaci olefinů, výrobních procesech zbavování vosku a dehydrocyklizace sloučenin (např. ZSM-5 a beta zeolitů),



objevených více než před dvaceti roky. Převaha a dlouhá životnost těchto zeolitů je alespoň částečně vysvětlena skutečností, že poskytují řadu porézních molekulárních sít.

Odborníci v tomto oboru jsou si také vědomi, že nepříjemný problém, spojený dokonce s nejlepšími katalyzátory, je jejich všeobecná neschopnost udržet svou stabilitu z hlediska jejich škodlivých jevů, působených tepelným poškozením a/nebo kontaminací sírou, koksem a kovem jejich kyselých stran. Poškození zeolitů vysokou teplotou je všeobecně považováno za způsobené dehydroxylací a/nebo dealuminizací jejich kyselých stran. A tato mínění jsou oprávněná zejména v případě těch zeolitů, které mají nízký poměr oxid křemičitý : oxid hlinitý. V každém případě se takové poškození obvykle prokazuje samo o sobě jistým poklesem výkonu, jako poklesem schopnosti daného zeolitu konvertovat větší molekuly uhlovodíku na menší.

Takové termální poškození se může sledovat u vysokých teplot, spojených s mnoha chemickými reakcemi, prováděnými takovými katalyzátory a/nebo u různých zpracování, užívaných k jeho regeneraci. Například operace krakování ropy se obvykle provádějí při teplotách v rozmezí od asi 900 °F do asi 1450 °F, a použití přehřáté páry k vyhánění pohlcených uhlovodíkových směsí z takových zeolitových katalyzátorů za účelem jejich regenerace. Naneštěstí, škodlivé účinky, jak vysoké teploty při chemických reakcích, tak i operací stripováním parou, se kumulují, a ve spojení s nárazy částic, které se při použití stětavají, celkově destabilizují a pak destruuji katalytický materiál.

Některé zeolitové katalyzátory (např. ZSM-5) jsou také známé jako obzvlášť náchylné k deaktivaci pro jejich obzvlášť silné sklony zadržovat síru. To je pravděpodobně následek skutečnosti, že místo eliminace chemicky vázané síry jako oxid siřičitý, styk při vysoké teplotě těchto jednotlivých zeolitů s plyny, obsahujícími kyslík, způsobuje konverzi určitých materiálů, obsahujících síru na síranové anionty, které mají sklon být v jejich struktuře krystalové mřížce. Tyto síranové anionty jsou pravděpodobně zadržovány jednoduše proto, že mají poměrně velké molekuly. V některém případě má jejich zadržování tendenci způsobit podstatnou redukci porézního objemu těchto zeolitů. To působí střídavě průvodní redukci plochy povrchu, přístupnou těm molekulám uhlovodíků, které mají být krakovány. Kontaminace sírany tohoto druhu se často

projevuje sama o sobě ve ztrátě určitých obzvláště žádoucích katalytických aktivit, např. ztráta schopnosti ZSM - 5 katalyzátoru produkovat molekuly kapalného ropného plynu ("LPG").

Tedy je možno oprávněně říci, že jakýkoliv postup, který je způsobilý lépe stabilizovat katalytickou aktivitu některého daného zeolitu by byl vítaným příspěvkem k chemickým technikám. Pokud je takový postup způsobilý dodat stabilitu širokému spektru variant zeolitů, platí, že čím více tím lépe. A pokud se při takovém postupu může použít méně nákladných, ale do této doby nepoužitelných zeolitů, je to dokonce ještě lepší.

Podstata vynálezu

Tento vynález se všeobecně týká stabilizace katalyzátorů, obsahujících zeolity s ohledem na jejich schopnost katalyzovat široké spektrum variant chemických a/nebo petrochemických reakcí, týká se nicméně hlavně stabilizace těch katalyzátorů s obsahem zeolitů, které se používají v reakcích krakování a reformování uhlovodíků, využívaných v provozech rafinace ropy. Přihlašovatelé dosahují této stabilizace chemickými reakcemi takových zeolitových katalyzátorů s jílovými pojivými materiály v dosud nedosaženém a/nebo nedoceneném stupni. Do takových reakcí vstupují určité složky alkalických fosfátů a reakční doby jsou neobvykle dlouhé, aby se vytvořily katalyzátory složení zeolitu s jílem a fosfátem, v nichž složky zeolitu a jílu vzájemně spolu chemicky reagují - oproti postupům dosavadního stavu techniky - kde se zeolitové částice pouze fyzikálně mísí s jílovitým, základní hmotu tvořícím materiálem, nebo - oproti postupům dosavadního stavu techniky - kde zeolity, jíly a fosfáty chemicky reagují (např. popsány v patentu '902 a patentu '739), ale které chemicky nereagují blízce rozsahu, dosahovaného postupy podle popisu tohoto patentu.

Daleko větší rozsah chemických reakcí mezi širokým spektrem variant ingrediencí zeolitu a jílu, využívaných v postupech popisu tohoto vynálezu je doložen velmi dramatickým vzrůstem (např. alespoň až 10% a někdy dokonce dvojnásobným až čtyřnásobným vzrůstem), v jistých schopnostech katalýzy uhlovodíků, v tomto dokumentu popsanych alkalických, fosfátem aktivovaných katalyzátorů z jílu a zeolitu vzhledem k těm, které jsou vyráběny způsoby dosavadního stavu techniky, a zejména

ze souvisejících patentů spolupřihlašovatelů Demela '902 a '739. Tyto schopnosti katalýzy uhlovodíků mohou zahrnovat zvýšené: konverzi obj. LPG, C5 + benzín obj., C3 obj., celkový alkylát obj., výzkumné oktanové číslo (RON), RON surového benzínu, atd. Tedy dané katalyzátory tohoto popisu patentu mohou být dále charakterizovány svou schopností vytvořit alespoň 10% zvýšení dané katalytické aktivity ve vztahu k analogickému katalyzátoru, vyrobenému z týchž složek zeolitu, jílu a fosfátu, ale jehož jílové a fosfátové složky nebyly vystaveny reakci stárnutí po dobu 0,5 až 24 hodin a jejichž zeolitová složky nebyla vystavena reakci stárnutí alespoň 0,25 hodiny.

Tyto nárůsty ukazují, že na složení, vytvářená postupy podle tohoto popisu vynálezu, má být nahlíženo jako složení odlišná od hmot, popsanych v patentech '902 a '739, neodporujících skutečnosti, že jejich počáteční složky jsou, v některých případech, tytéž. Z toho vyplývá, že velká část tohoto popisu patentu bude věnována popisu srovnatelných výhod, vznikajících užitím těch speciálních parametrů (zejména reakčních dob), které se musí uplatnit při chemických reakčních systémech tohoto popisu vynálezu.

Postupy přihlašovatelů mají dvě všeobecná provedení. Vyjádřeno v širších termínech první provedení zahrnuje: (1) přípravu kompozice, složené ze zeolitu, jílu a fosfátu jako řídké kaše nebo pasty nebo jiné plastické hmoty, jako suchého lisovatelného složení, majícího pH od asi 7,0 do asi 14,0; (2) použití složek zeolitu, jílu a fosfátu v takových množstvích, že konečný suchý produkt vyrobený z složek kompozice zeolitu, jílu a fosfátu bude mít složení od asi 0,5 do asi 40 hmotnostních procent zeolitu, od asi 50 do asi 94,5 hmotnostních procent jílu a od asi 5 do asi 25 procent hmotnostních fosfátu; (3) reakce stárnutí výsledné kompozice zeolitu, jílu a fosfátu od asi 0,5 do asi 24 hodin (při teplotách, pohybujících se v rozmezí od 15 °C do 95 °C); sušení této kompozice zeolitu, jílu a fosfátu pro výrobu pevné, alkalické, fosfátem aktivované kompozice jílu a zeolitu.

Na tuto kompozici je také možno hledět jako na "sloučeninu", protože experimentální data přihlašovatelů ukazují, že docházelo mezi složkami k chemické reakci (v protikladu pouhého "mísení" těchto složek). V některých výhodných provedeních tohoto vynálezu, takové materiály vystavené reakci stárnutím se mohou sušit různými postupy sušení, lisování a/nebo kalcinace. Například řídká kaše materiálu vystavená

reakci stárnutím se může sušit rozprašováním na mikrosferoidální částice, které se pak kalcinují kalcinačními postupy, které jsou známy v oborech výroby katalyzátorů. V některém případě použití těchto složek, podílů, podmínek pH a reakčních dob povede k produkci produktů ze zeolitu-jílu-fosfátu, jejichž zeolitové a jílové složky chemicky reagují (spíše než by tvořily pouze směsi v pevném stavu), a které ukazují dramaticky vyšší úroveň stability zeolitů s ohledem na katalýzu širokého spektra variant chemických reakcí.

První provedení tohoto vynálezu se může modifikovat k vytvoření druhého provedení, kde zeolitová složky se zavádí do kompozice jílu s fosfátem poté se zmíněná kompozice vystaví reakci stárnutím po dobu asi 0,5 až asi 24 hodin při srovnatelných podmínkách pH a teploty. Potom se přidává zeolit ke kompozici vystavené reakci stárnutím; výsledná kompozice zeolitu s jílem a fosfátem se pak dále vystavení reakci stárnutím po dobu asi 0,25 až asi 24 hodin. Výhodně tento druhý krok reakce stárnutím se také uskutečňuje za podmínek pH a teploty, srovnatelných s těmi, které byly použity v prvním kroku dlouhodobé reakce. Skutečnost, že toto druhé provedení vytváří katalyzátory, s aktivitami, srovnatelnými s těmi, jež byly vytvořeny při prvním provedení nabízí, že reakce stárnutí jílu s fosfátem je nejdůležitější částí celkového reakčního schématu obou provedení tohoto vynálezu. Jinými slovy, experimentální práce přihlašovatele ukazuje, že jíl s fosfátem by měl mít možnost stárnout asi 0,5 až asi 24 hodin, za účelem, aby se připravil na plnou reakci se zeolitem - a je-li to pravdivé nebo není, že zeolit je přítomen, zatímco jíl s fosfátem stárne nebo je následně přidáván k již stárnutím reagující kompozici jílu s fosfátem.

Nejvýhodněji, alkalické podmínky (pH 7,0 až 14,0 pH a výhodně 8,0 až 9,0 pH), které by se měly použít v postupech při reakci stárnutím těchto dvou provedení, by se měly využívat buď ve větší části, nebo v podstatě ve všech, v prvních 0,5 až 4 hodinách ze širší periody 1 až 24 hod. při reakci stárnutím. Například, přihlašovatelé zjistili, že pokud kompozice jílu a fosfátu jako řídká kaše (jež v sobě buď má nebo nemá inkorporovaný zeolit) není v rozmezí stanoveného pH po většinu prvních 0,5 až 4 hodin celkové doby stárnutí, jsou potřebné kvality stabilizace zeolitu v libovolných výsledných částicích ze zeolitu-fosfátu-jílu poněkud sníženy.

Přihlašovatelé se domnívají, že zásadní požadavky pro výše uvedené alkalické podmínky pH v reakční kompozici jílu a fosfátu vyplývá ze skutečnosti, že krystalické struktury mřížky jílových částic, použité v těchto postupech obsahují hlinité složky, které jsou iontově vázány na kyslík. Experimentální práce přihlašovatelů ukazuje, že výše popsané podmínky alkalického pH slouží ke změně tohoto uspořádání vazeb na takové, v němž hlinité složky jílu jsou v mocenství tři plus (tj. kde rezultující Al^{3+} není nadále vázán s kyslíkem, jako je tomu ve stavu nezpracovaném s jíly). Objevuje se, že dosažení tohoto valenčního stavu činí alespoň některé z hlinitých složek jílu schopné tvořit chemické komplexy s alespoň některou z hlinitých složek zeolitu - a že tato podmínka pomáhá přinést ohledně tvoření těchto komplexních jednotek, které jsou nakonec odpovědné za provedení zde popsaných chemických reakcí mezi zeolitem a jílem. Jinými slovy experimentální práce přihlašovatelů ukazují, že podmínky alkality, uvedené ve známosti v tomto popisu vynálezu navrhuje změnu vazeb mezi hliníkem a kyslíkem, zjištěných ve většině jílu (přírodních nebo syntetických) na kationtovou formu, tj. Al^{3+} , která je pak schopná vytvořit jednotky komplexu jílu s fosfátem, které jsou obzvláště dobře vhodné chemicky reagovat se zeolitem způsobem, který značně stabilizuje výsledný katalytický materiál zeolitu s jílem a fosfátem. Avšak experimentální práce přihlašovatelů také jasně ukazují, že toto trvá od asi 0,5 do asi 4 hodin a až od 0,5 do asi 24 hodin pro tuto jednotku komplexu jílu s fosfátem k tomu, aby se stala plně aktivovanou - je třeba říci, že složky fosfátu a jílu tohoto popisu patentu potřebují asi 0,5 až 24 hodin (při podmínkách okolí) k vytvoření těchto komplexních jednotek, jež mají neobvykle vysokou chemickou reaktivitu, které jim umožní tak silně reagovat při setkání s některými zeolitovými materiály. Přihlašovatelé opakovaně zjistili, že v řídkých kaších jílu s fosfátem při okolních podmínkách není umožněna reakce stárnutím alespoň po dobu 0,5 hodiny; přičemž chemické reakce mezi zeolitem a jílem, jak uvažuje tento popis vynálezu, buď nenastanou nebo budou probíhat jen do stupně, při němž mají výsledné katalyzátory rozhodně menší kvality stability zeolitů. Přihlašovatelé také zjistili, že reakční doby od asi 0,5 do asi 4 hodin jsou obvykle výhodnější s hlediska účinnosti, protože větší část (např. 50 až 90 %) zisku aktivity se dá dosáhnout asi během 4 hodin. Přihlašovatelé také zjistili, že podél stejných čar, zvyšování teplot, při kterých tyto dlouhodobé reakce probíhají, urychlují tyto procesy do jistého stupně, ale dokonce při teplotách v rozmezí od 70 °C do 95 °C,

přičemž k získání katalyzátorů s vysokou stabilitou zeolitu, uvažovaných v tomto popisu přihlášky je třeba doba reakce stárnutím od asi 0,25 do 4 hodin.

Složky katalyzátorů

Zeolity

Zeolity jsou široce využívány v chemickém průmyslu a zejména v rafinaci ropy. K takovým účelům se používaly zeolity obojího druhu, jak přírodní, tak i široké spektrum variant syntetických zeolitů. Tento vynález může využívat buď celkové kategorie zeolitů, ale i syntetické formy, které jsou celkově poněkud výhodnější. Syntetické zeolity se často připravují s užitím organických šablon, které mění krystalový habitus zeolitového krystalitu za účelem poskytnout výslednému materiálu různé požadované katalytické vlastnosti. Snad nejznámější příklad je využití syntetického zeolitu ZSM-5 při rafinaci ropy. Avšak existuje dobře přes sto jiných zeolitů. Ty krystalické zeolitové materiály, označované jako "mordenity" a jako "beta zeolity" také mají nějaký komerční význam. Je také nutno poznamenat, že mordenity a beta zeolity se ukazují jako obzvláště vhodné k produkci alkalických jílo-zeolitových katalyzátorů, aktivovaných fosfátem, přihlašovateli. Odborníkům v oboru je známo, že v daném typu krystalického zeolitu mohou existovat další rozdíly, založené na střídání poměrů oxidu křemičitého k oxidu hlinitému nebo jiných parametrech, které ovlivňují katalytické aktivity daného zeolitu.

Syntetické faujazity

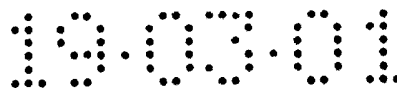
Syntetické faujazity jsou obzvláště výhodným typem zeolitu pro užití v alkalických katalyzátorech ze zeolitu a jílu aktivovaných fosfátem přihlašovateli. Syntetické faujazity mají celkově poměry oxidu křemičitého k oxidu hlinitému v rozmezí od asi 3,0 do asi 100. Obvykle mají nižší poměry oxidu křemičitého k oxidu hlinitému (např. od asi 3,0 do asi 6,0) vytvořené přímou krystalizací. Ty s vyšším poměrem oxidu křemičitého k oxidu hlinitému se normálně tvoří odstraněním oxidu hlinitého z existující krystalové mřížky. Toto odstraňování se může uskutečnit propařováním takových zeolitů při zvýšených teplotách, nebo kyselým loužením, nebo chelatizací, nebo různými kombinacemi těchto postupů. V ještě jiných postupech výroby

katalyzátorů na bázi syntetického faujazitu se oxid hlinitý z mřížek zeolitů odstraňuje a na jeho místo se vkládá oxid křemičitý. Termín "zeolit", jak se používá pro tyto tovární procedury pro účely tohoto popisu vynálezu, má zahrnovat (1) zeolity s velkými póry (např. ty, které mají otvory pórů větší než asi 7 angströmů), takové jako například USY, REY, křemičitoaluminofosfáty SAPO-5, SAPO-37, SAPO-40, MCM-9, metalloaluminofosfát MAPO-36, aluminofosfát VPI-5 nebo mesoporézní krystalický materiál MCM-41; REUSY, zeolit Z, zeolit Y, dealuminovaný zeolit Y, oxidem křemičitým obohacený dealuminovaný zeolit Y, zeolit Beta, ZSM-3 ZSM-4, ZSM-18 a ZSM-20, (2) zeolity se středními póry (např. ty, které mají otvory pórů od asi 4 angströmů do asi 7 angströmů), takové jako například ZSM-5, ZSM-11, intermediární (ZSM-5 + ZSM-11), ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-57, křemičitoaluminofosfát SAPO-31 a (3) zeolity s malými póry (např. ty, které mají otvory pórů menší než asi 4 angströmy) , takové jako například erionit a ZSM-34.

Ještě jiné materiály, mající zeolitové krystalické struktury, které se mohou s velkou výhodou použít v praktickém uplatnění tohoto vynálezu, by mohly zahrnovat zeolit A, zeolit B, zeolit F, zeolit H, zeolit K-G, zeolit L, zeolit M, zeolit Q, zeolit R, zeolit T, mordenit, erionit, offretit, ferierit, chabazit, clinoptilolit, gmelinit, phillipsit a faujazit. V praktickém uplatnění tohoto vynálezu se také mohou použít s velkou výhodou hydrotermálně a/nebo chemicky modifikované verze mnoha těchto zeolitů, jako tak zvaných "extrémně stabilních zeolitů". Navíc, mnohé ze zeolitů užívaných k výrobě všeobecně použitelných katalyzátorů podle tohoto popisu vynálezu se mohou používat jako směsi nebo kombinace materiálů zeolitů jak s velkými póry, s póry střední velikosti a/nebo s malými póry. Typický příklad takové směsi nebo kombinace by mohl zahrnovat (ale není míněno, že by tím měl být omezen) zeolit se středními póry takový jako ZSM-5 (např. takový, který má molární poměr $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ větší než asi 20 : 1) a zeolit s velkými póry, takový jako USY, REY, a/nebo REUSY.

Směsi, obsahující alkalický fosfát

V postupech podle tohoto popisu vynálezu se mohou použít rozmanité směsi, obsahující alkalický fosfát. Směsi s fosforečnanem amonným jsou však obzvlášť výhodné; a takové směsi jsou nejvýhodněji vybrány ze skupiny, složené z jinak nesubstituovaných



jednosytných fosfátových sloučenin, dvojsytných fosfátových sloučenin a trojsytných fosfátových sloučenin. Mělo by se také poznamenat, že pro jejich snadnou dostupnost s poměrně nízkými náklady je zejména výhodným členem této skupiny sloučenin dvojsytný fosforečnan amonný. Z toho všeho vychází, že lze říci, že přihlašovatelé zjistili, že v praktickém uplatnění tohoto vynálezu se mohou použít směsi ostatních alkalických fosfátů, ale pro největší část rozličných stupňů, jsou méně výhodné buď z technického hlediska nebo z hlediska nákladů. Směsice takových směsí s alkalickým fosfátem mohou také vést zejména k dobrým výsledkům. Například přihlašovatelé zjistili, že směsi dvojsytného fosforečnanu amonného a jednosytného fosforečnanu amonného jsou zejména velmi vhodné k tvorbě určitých výhodných podmínek pH k nižšímu (např. pH 7,0 až 10,5) konci a celkově v rozmezí pH 7,0 až 14,0, užívaného v postupech podle tohoto popisu vynálezu, a že použití těchto výhodných hodnot pH vede k produkci obzvláště účinných alkalických, fosfátem aktivovaných katalyzátorů z jílu a zeolitu, když zeolitová složka je, například, ZSM-5, nebo když je jílová složka například kaolin.

Jíly

Jílové složky, které se mohou použít v postupech přihlašovatelů, se mohou velmi odlišovat. Například to mohou být přirozeně se vyskytující jíly nebo to mohou být široké varianty syntetických jílů. Například různé kaolinitové jíly (např. kaolin, halloysit, rectorat atd.), montmorilonitové jíly (např. přírodní montmorilonit, stejně jako syntetické montmorilonitové jíly), sepiolitové jíly a atapulgitévé jíly se mohou použít v postupech podle tohoto popisu patentu. Z těchto, přirozeně se vyskytujících kaolinitových jílů (a nejvíce zejména kaolinového jílu) jsou nejvýhodnější - i když ne z jiného důvodu, než pro jejich poměrně nižší cenu.

Poměrné podíly složek

S uvážením přirozených vlastností složek, které se mohou využívat v postupech přihlašovatelů, je namístě pár slov o jejich poměrných podílech. Všeobecně řečeno katalyzátory na bázi zeolitu-jílu-fosfátu podle tohoto popisu vynálezu mohou obsahovat od asi 0,5 do asi 40 procent zeolitu, od asi 50 do asi 94,5 hmotnostních procent jílu a od

asi 5 do asi 25 hmotnostních procent fosfátu. Mělo by se specificky poznamenat, že tyto katalyzátory mohou mít - a výhodně musí mít - omezený podíl jílu daleko větší než 20 hmotnostních procent, existujícího ve většině dosavadních katalyzátorů, kde zeolity a jíly jsou pouze vzájemně fyzikálně smíseny. Skutečně, v mnohých případech může jílová složka těchto směsí zeolitu, jílu a fosfátu být složena do asi 94,5 hmotnostních procent z těchto směsí. Tyto neobvykle vysoké koncentrace jílu mají velké ekonomické důsledky, když uvažované jíly jsou značně méně nákladné než jiné široce používané pojivové materiály zeolitových katalyzátorů, jako oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid hořečnatý, oxid zirkoničitý, oxid boritý a hydrochlorid hlinitý. Je také nutno poznamenat, že relativní podíly těchto složek se v tomto popisu vynálezu vyjadřují jako hmotnostní procenta příspěvku k suchým pevným složkám definitivně obsaženým ve výsledných vytvořených částicích katalyzátoru přihlašovatelů ze zeolitu, jílu a fosfátu. Je třeba říci, že není-li řečeno jinak, relativní podíly v katalyzátoru jako výsledném produktu jsou vyjádřeny v hmotnostních podílech suchých součástí katalyzátoru jako výsledného produktu, a proto nemohou zahrnovat hmotnost složek jako: (i) kapalného média (např. vody, alkoholu, atd.), použitých k přípravě předběžných kompozic (ředkých kaší, past, atd.), v nichž materiály jílu se zeolitem a fosfátem původně reagovaly, nebo (ii) hmotnost nefosfátových složek některých alkalických fosfátových směsí, použitých v těchto postupech, nebo (iii) jiných těkavých materiálů, které byly použity do reakční řídké kaše (např. viskózních činidel), ale které odcházejí během kroku sušení, který tvoří část celkových výrobních postupů, užitých k výrobě těchto katalyzátorů. Toto sušení se může také zvýšit nebo provést různými kalcinačními kroky, které se mohou použít s přihlédnutím k těmto materiálům.

Relativní podíly "suchých" složek (např. zeolitových jílu, vytvrzujících činidel atd.), používaných k přípravě předběžných kompozic, ve kterých složky jílu s fosfátem a zeolitu s jílem a fosfátem chemicky reagují, mohou být také různě závislé na fyzikální formě konečného produktu, který se má vyrobit. Například pokud má být konečným produktem mikroskopická kulovitá částice, vhodná pro použití v jednotce PCC, pak bude nejvhodnější předběžnou kompozicí řídká kaše, vhodná pro sušení rozstříkem. Pokud má konečný produkt být ve formě pelety nebo hrudky pro použití při katalytických operacích v pohyblivém loži nebo v pevném loži nebo ve fluidním loži, pak bude prekurzorní kompozice výhodně ve formě pasty nebo suché směsi, vhodné pro

vytlačovací operace, prováděné postupy, známými těm, kteří jsou odborníky ve výrobě katalyzátorů dosavadního stavu techniky. Suché směsi jsou zejména velmi vhodné pro použití v tak zvaných postupech "suchého lisování".

Některé jiné složky v katalyzátorech přihlašovatelů, pokud se některé skutečně používají, budou všeobecně obsahovat jen poměrně malé podíly (např. od asi 1 do asi 20 (a výhodně od 1 do 10) hmotnostních procent z celkového výsledného katalyzátoru). Například se mohou použít v alkalických fosfátem aktivovaných katalyzátorech ze zeolitu aj, popsaných v tomto dokumentu, různá vytvrzující činidla jako křemičitan hlinitý, hlinitan hořečnatý, křemičitan hořečnatý, křemičitan hořečnatovápenatý a fosfát. V diskusi těchto relativních podílů s ohledem k takovým ostatním možným složkám se má rozumět, že všechny takové jiné složky (např. vytvrzující činidla), jsou výhodně zahrnuty namísto části jílo-fosfátové složky (jílo-fosfátových složek) spíše než na místo části zeolitové složky (zeolitových složek) nebo fosfátové složky (fosfátových složek).

Reprezentativní aplikace

Katalyzátory podle tohoto popisu vynálezu se mohou použít v širokém spektru variant chemických reakcí; jakkoli jsou užitečné zejména v katalýze uhlovodíkových reakcích se změnami molekul. Tyto reakce by měly určitě zahrnovat ty, kde poměrně větší uhlovodíkové molekuly (např. mající větší molekulové hmotnosti než 400) se rozpadají na poměrně menší molekuly, jako i ty reakce, kde poměrně menší molekuly uhlovodíků (např. C_1 až C_5) se podrobí reakcím spojování molekul, které vytvářejí větší molekuly.

Cestou několika málo specifických příkladů postupů, ve kterých je možno použít zeolitových katalyzátorů podle tohoto popisu vynálezu, vsázka plynového oleje (např. lehkého, středního nebo těžkého plynového oleje), s počátečním bodem varu nad asi 204 °C a 50% bod alespoň 260 °C a koncový bod alespoň 315 °C se může krakovat katalyzátorem ZSM-5 - kaolin jílo - fosfát podle poznatků tohoto vynálezu. Ostatní vsázky, které se také mohou krakovat katalyzátory, vyrobenými podle poznatků popisu tohoto patentu, zahrnují hluboce řezané plynové oleje, vakuové plynové oleje, termální oleje, zbytkové oleje, cyklické zásoby, kompletní vysokovroucí surovinu, dehtopískový olej, břidličný olej, syntetické palivo, těžké uhlovodíkové frakce získané z destruktivní

hydrogenace uhlí, dehet, smoly, asfalty a materiály vsázky, zpracované na mokré cestě. Pokud se spojování menších molekul účastní alkalické jílozeolitové katalyzátory aktivované fosfátem přihlašovatelů, mohou být použity ke katalýze různé alkylační postupy, použité k vytváření větších větvených uhlovodíků z menších uhlovodíkových molekul. Například použitím katalyzátorů přihlašovatelů se mohou produkovat zásoby směsného velmi rozvětveného parafinického benzínu alkylací olefinů C_3 a C_4 s izobutanem. Tedy některá z nejuvhodnějších provedení tohoto vynálezu budou všeobecně zahrnovat katalytický kontakt vsázky kompozice na bázi ropy s katalyzátorem pro změny uhlovodíků, kde zeolit a jíl vzájemně reagují v procesu, zahrnujícím: (1) přípravu řídké kaše zeolitu s jílem a fosfátem, s pH od asi 7,0 do asi 14,0, které se alespoň zčásti dosahuje přítomností alkalického fosfátu v této řídké kaši; (2) reakci stárnutím řídké kaše ze zeolitu, jílu a fosfátu, trvajícím od asi 0,5 do asi 24 hodin; (3) sušení řídké kaše k vytvoření směsi zeolitu s jílem a fosfátem, se složkou zeolitu, složkou jílu a se složkou fosfátu v takových množstvích, jako jsou v katalyzátoru jako výsledném produktu, vyrobeného z řídké kaše ze zeolitu, jílu a fosfátu, přičemž produkt bude obsahovat od asi 0,5 do asi 40 hmotnostních procent zeolitu, od asi 50 do asi 94,5 hmotnostních procent jílu a od asi 5 do asi 25 hmotnostních procent fosfátu.

Dále je třeba poznamenat, že jeden z hlavních záměrů tohoto vynálezu je získat katalyzátory, které budou mít alespoň o 10 % více nějak uvedené katalytické aktivity (např. produkce LPG, izomerizace, desulfurizace, atd.) ve vztahu k analogickému katalyzátoru, vyrobenému s totožnými složkami, ale který nebyl vystaven reakci stárnutím podle poznatků z tohoto popisu vynálezu. V mnohých případech budou zvýšení katalytické aktivity, vytvořená v těchto materiálech postupy tohoto popisu patentu, daleko větší než 10 %. Skutečně v některých případech získali přihlašovatelé 2 až 4 násobných zvýšení. Ostatní záměry a/nebo výhody katalyzátorů přihlašovatelů se stanou zřejmější z dále uvedených výkresů a podrobných popisů z pohledu experimentálních programů, uskutečněných k potvrzení účinnosti alkalických, fosfátem aktivovaných, jílo-zeolitových katalyzátorů tohoto popisu patentu.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 popisuje katalytickou aktivitu (Δ LPG) různých směsí zeolitu ZSM a beta zeolitu v alkalické základní jílové hmotě, aktivované fosfátem, vyrobené postupy podle tohoto popisu vynálezu.

Podrobný popis vynálezu

Alkalické fosfátem aktivované jílo-zeolitové katalyzátory podle tohoto popisu vynálezu jsou zejména charakterizovány faktem, že jejich zeolitové a jílové složky chemicky navzájem reagují způsobem, kterého nebylo dosud dosaženo. Ten se provádí za podmínek průběhu reakce v alkalické oblasti (tj. hodnoty pH od 7,0 do 14,0 a výhodněji od 8,0 do 9,0), které jsou především zajištěny materiálem alkalického fosfátu a dlouhou reakční dobou (tj. od asi 0,5 do asi 24 hodin, ale výhodně od asi 0,5 hodiny do asi 4 hodin). Tyto dlouhé reakční doby jsou občas spojovány s termíny „age-reacted“, „aging-reaction(s)“ nebo „age-reaktion(s)“ v tomto popisu vynálezu. Katalyzátory přihlašovatelů se mohou vyrábět dvěma všeobecnými postupy. V prvním postupu se složky zeolitu, jílu a alkalického fosfátu mísí a jsou dohromady vystaveny reakci stárnutím po dobu od alespoň asi půl hodiny a výhodně od asi 1 do asi 24 hodin za normálních okolních podmínek. V druhém postupu se mísí jíl a alkalický fosfát a jsou dohromady vystaveny reakci stárnutím v prvním časovém úseku reakce stárnutím, který také trvá od asi půl hodiny do asi dvacet čtyři hodin. Potom se zeolit přidává k alkalické, fosfátem aktivované, jílové řídké kaši vystavené reakci stárnutím. Výsledná řídká kaše je pak dále vystavena reakci stárnutím po dobu další čtvrt hodiny do dvaceti čtyř hodinové době stárnutí. Tato druhá dlouhodobá reakce výhodně trvá od asi jedné půlhodiny do asi čtyř hodin při okolních podmínkách.

Úvodní nahlédnutí do objevu přihlašovatelů

Časným zapojením mikroaktivního zkoušení (MAT) katalyzátorů ze zeolitu, jílu a fosfátu do experimentálního programu se přihlašovatelé snažili vyvinout způsob přípravy katalyzátorů, který by nezahrnoval sušení rozstříkem. To mělo velký praktický dosah, protože pro mikroaktivní zkoušení je třeba jen několika málo gramů vzorku katalyzátoru, zatímco pro operace sušení rozstříkem je zapotřebí minimálně asi 1 až 2 kg katalyzátoru. Proto za účelem vyhnout se tomuto nedostatku, přihlašovatelé usilovali

o techniku sušení řídké kaše některých vzorků katalyzátorů. Přihlašovatelé připravili řídkou kaši, podobnou těm, které byly podrobovány sušení rozstříkem a potom jednoduše umístili vzorek do sušárny při 275 °F, aby umožnili materiálu pomalu schnout (obvykle přes noc). To mělo být protipólem k téměř okamžitému sušení, ke kterému dochází při vysokých teplotách, používaných v operacích sušení rozstříkem. Pomalu sušené vzorky byly pak odpařovány a přemístěny do jednotky pro zkoušení mikroaktivity (jednotka MAT). K velkému překvapení přihlašovatelů materiály ze sušené řídké kaše byly shodně mnohem katalyticky aktivnější vzhledem k jinak identickým materiálům, které byly sušeny rozstříkem, dříve než byly formulovány. Skutečně nebylo neobvyklé zjistit, že katalytická aktivita vzorků ze sušené řídké kaše byla dvojnásobná a občas dokonce více než čtyřnásobná než u analogického materiálu, sušeného rozstříkem. Tato data naznačují, že chemická reakce, která probíhá mezi disponibilním zeolitem, jílem a fosfátem trvá mnohem déle než bylo uvažováno v dosavadním stavu techniky.

Experimentální následný program přihlašovatelů ověřil, že dlouhodobá reakce systému zeolit, jíl, fosfát vytváří dramatické účinky na stabilitu širokého spektra variant katalyzátorů ze zeolitu, jílu a fosfátu, rezultujících z takových postupů s dlouhodobými reakcemi. Tento program také ukazuje, že tento požadavek na reakce stárnutím skutečně platí bez ohledu na to zda je zeolit přítomen během aktivace jílu alkalickým fosfátem, nebo zda se zeolit později přidává k reakci stárnutím zreagovanému jílu aktivovanému fosfátem, a pak dlouhodobě reaguje v přítomnosti jílu. V jednom případě, pokud zeolit je vystaven jednomu ze dvou v tomto dokumentu popsáním systémům, alkalickým fosfátem aktivovaného jílu, bude mít výsledný katalyzátor daleko větší katalytickou stabilitu než má pokud není vystaven alkalickým podmínkám pH (7,0 až 14,0) a půl až dvacet čtyři hodiny podmínkám stárnutí postupů tohoto popisu patentu. Přihlašovatelé také opakovaně zjistili, že většina žádaných účinků těchto dlouhodobých reakcí se dosahuje asi za půl až čtyři hodiny (při okolních podmínkách teploty a tlaku) u širokého spektra variant typů zeolitu a jílu.

Za účelem stanovit časové parametry tohoto jevu stárnutí, přihlašovatelé nejprve vystavili stárnutí různé formy (kyselé a alkalické) alkalickým fosfátem aktivovaných jílu při okolních podmínkách podle způsobů, popsanych v příkladu 1 (kyselý systém) a

příkladu 2 (alkalický systém) tohoto popisu vynálezu. Přihlašovatelé potom zahájili určité reprezentativní zkoušení krakování uhlovodíků na výsledných materiálech. Tyto materiály z jílu a fosfátu neměly spojení se zeolitovým katalyzátorem. Nicméně, byly zkoušeny jako by byly katalyzátory pro krakování uhlovodíků (jak změřeno jejich schopnosti konvertovat uhlovodíky) v jejich vlastním pravém stavu. Výsledky jedné takové reprezentativní zkoušky jsou sumarizovány v tabulce I.

TABULKA I

<u>Doba stárnutí, hod.</u>	<u>Konverze, % hmotn.</u>	
	<u>Alkalická forma</u>	<u>Kyselá forma</u>
<u>Bezprostředně</u>	10,8	15,1
0,5	9,7	8,2
1,0	7,5	6,9
2,0	8,1	7,3
4,0	30,1	6,3
24,0	26,9	8,0

Obecně řečeno, tabulka I ukazuje, že katalytická aktivita kyselé formy systému jílu a fosfátu má velmi vysokou bezprostřední schopnost konverze uhlovodíků, ale že tato vysoká aktivita vytrvale klesá s časem. Alkalická forma srovnatelného systému jílu s fosfátem také ukazuje podobný pokles katalytické aktivity okolo první hodiny. Delší doby stárnutí, jakkoli začíná vytvářet některé velmi dramatické skoky ve schopnosti katalytické konverze alkalické formy systému - zejména v době mezi asi jednou a asi čtyřmi hodinami po nastartování vzájemného mísení složek. Toto všeobecné pozorování platí také pro široké spektrum variant alkalických aktivovaných jílových materiálů.

Pozdější zkoušky ukazují, že pokud je zeolit zahrnut v jinak srovnatelném, alkalicky aktivovaném, systému jílu, většina (např. 50 až 90 procent) katalytické aktivity výsledného materiálu byla podobně obvykle dosažena v těch systémech, kde reakční řídká kaše byla ponechána stárnutí od asi jedné do asi čtyř hodin. Například, typ zeolitu ZSM-5 byl zaváděn do jílu, aktivovaného alkalickým fosfátem způsobem, popsáním v příkladu 3. V tomto systému byly studovány účinky reakce stárnutím a

reakční časy reakce stárnutím od 0,5 do 24 hodin (při podmínkách okolí) vytvářející nejlepší katalytické materiály. Přihlašovatelé také zjistili, že teploty dlouhodobé reakce asi 70 °C by se mohly použít ke snížení požadavku půlhodinové reakční doby na čtvrt hodiny. Přihlašovatelé dále zjistili, že doby dlouhodobé reakce po asi čtyřech hodinách a do asi dvaceti čtyř obvykle produkuje malé (nebo v některých případech žádné) další zlepšení katalytické aktivity mnohých z těchto katalytických systémů ZSM-5 s jílem a fosfátem, které byly studovány.

Přihlašovatelé také stanovili, že v těch případech, kde zeolit není přítomen během počáteční reakce stárnutím aktivace jílu alkalickým fosfátem, ale spíše se přidává po tomto prvním procesu reakce stárnutím, výsledný systém není třeba podrobit dlouhodobé reakci (např. delší než asi 15 minut), druhé dlouhodobé reakci. Například v jedné řadě experimentů byly připraveny systémy zeolit-jíl-hydrogenfosforečnan amonný podle způsobů všeobecně popsanych v příkladu 4, kde byl zeolit přidán po první dlouhodobé reakci. Následně přidanému zeolitu byla dána poměrně malá možnost (např. méně než 15 minut) reagovat s jílem vystaveným reakci stárnutím. Výsledné materiály všeobecně projevují daleko menší katalytickou schopnost vzhledem k těm katalyzátorům, ve kterých byl zeolit vystaven reakci stárnutím s jílem a hydrogenfosforečnanem amonným po dobu půl hodiny nebo více. Tyto výsledky silně napovídají, že kritickým nebo rychlost řídicím krokem je dlouhodobá reakce směsi jílu s hydrogenfosforečnanem amonným. Jakmile byla tato reakce skončena, byla reakce mezi zeolitem a směsí jílu s hydrogenfosforečnanem amonným spíše rychlá (např. proběhla v kratší době než asi 15 minut).

Dalším úkolem, který přihlašovatelé ohlásili v celkově pojatém experimentálním programu bylo určit, zda krakovací aktivita zreagovaných katalyzátorů vystavených reakci stárnutím (vztaženo k těm, které byly vyrobeny jinými způsoby, jaké jsou uvedeny v patentech '902 nebo '739) by mohla nebo nemohla být nějakým způsobem připisována jediné aktivitě konverze uhlovodíků samotného zeolitu - spíše než produktům reakce zeolitu s jílem a fosfátem vyrobených postupy podle tohoto popisu vynálezu. K tomu účelu vyrobili přihlašovatelé zeolitové katalyzátory s použitím oxidu hlinitého (spíše než jílu, aktivovaného alkalickým fosfátem, jako pojiva) (viz například postup, popsany v příkladu 6). Racionální pro tuto řadu experimentů bylo zjistit, zda

schopnost jílu krakovat by mohla být myslitelná ve spojení se složkou oxidem hlinitým v jílu, který by mohl být odstraněn ze struktury jílu vystavenému působení alkalického fosfátu. Pokud by to byl tento případ, pak přihlašovatelům připadá, že výroba katalyzátoru s užitím materiálu pojiva čistého oxidu hlinitého přibližně stejné katalytické aktivity jako jílu (např. kaolinového jílu) by měla dávat přibližně stejné výsledky, jako když se zeolit přidává do systému. Údaje přihlašovatelů, však jasně ukázaly, že katalyzátory, vyrobené touto cestou, vytvářejí velmi nízké úrovně katalytické aktivity. To naznačuje, že komponenty jílu, aktivované alkalickým fosfátem katalyzátorů přihlašovatelů, mají některou unikátní vlastnost – nejsou ovládány oxidem hlinitým - který zvyšuje aktivitu těch zeolitů, které reagovaly s těmito jíly podle způsobů přihlašovatelů.

Přihlašovatelé pak zjišťovali, za účelem vytvořit nové kompozice, interakci různých zeolitů, které byly vystaveny reakci stárnutím s pojivými systémy jílu s fosfátem. Při provádění tohoto záměru, přihlašovatelé srovnávali určitou základní informaci s určitými experimentálními daty podle celkového experimentálního programu, navrhnutého v tabulce II dole.

TABULKA II

1. Základní informace

- A. Desaktivace parou
- B. Reakční rychlosti aditiv
- C. Zkoumání faktorů, které působí na reakční rychlosti katalyzátorů ze zeolitu-jílu- fosfátu podle tohoto popisu patentu

2. Další experimentální data - ve věci:

Aktivita zeolitu

A. Studie zeolitu

- (1) Účinek % ZSM-5 v základní hmotě jílu na reakční rychlosti
- (2) Účinek teploty na reakční rychlosti
- (3) Účinek působení řídké kaše ZSM-5, jílu a fosfátu

(4) Účinky ostatních typů složek základní hmoty

B. Studie beta zeolitu

C. Studie systémů, obsahujících jak beta zeolit tak i pentasilový typ zeolitů (např. ZSM-5)

Logický výklad přihlašovatelů a výsledky z různých experimentálních postupů, uváděné v tabulce II byly tyto:

Základní informace

A. Desaktivace parou

Většina katalytických materiálů ztrácí svou aktivitu, když se používají znovu a znovu v katalytickém postupu. Proto katalytické a fyzikální vlastnosti použitého katalyzátoru jsou odlišné od vlastností téhož katalyzátoru v čerstvém stavu. Osoby kvalifikované v oboru jsou si vědomy, že čerstvý katalyzátor se obvykle přidává ke kontinuálním katalytickým procesům stále nebo přerušovaně, protože některý katalyzátor je vždycky odírán, a proto vypírán z celkového kontinuálního systému. Katalyzátory v cirkulačním inventáři katalyzátorů jsou často zmiňovány jako „rovnovážné katalyzátory“ a vlastnosti takových katalyzátorů jako rovnovážné vlastnosti tohoto katalyzátoru.

Jsou-li všechny katalytické jednotky (např. jednotky FCC) identické, problémy, spojené s přidáváním katalyzátoru, by neměly působit nepříjemnosti, v tom smyslu, že by se měly ověřovat. Následkem rozdílů v designu, typu vsázky a filozofii způsobu ovládnání provozu, má každá jednotka chemického procesu svou vlastní oddělenou cestu vyčerpání aktivity daného typu katalyzátoru. Problémy spojené s tímto nedostatkem jednotnosti v použití katalyzátorů jsou také zhoršeny skutečností, že jako katalyzátory stárnou použitím, mají sklon se stát mnohem selektivnějšími ve svých specifických katalytických aktivitách. Proto mají sklon tvořit více některých produktů a méně jiných produktů. Například při operacích v průmyslu rafinace ropy je často selektivita katalyzátorů uvažována v podmínkách schopnosti daného katalyzátoru krakovat těžké oleje na jisté specificky lehčí, užitečnější produkty, jako benzín, motorová nafta, lehký cyklový olej a kapalný ropný plyn (LPG). Nižší katalytická aktivita je také uvažována

v průmyslu rafinace ropy v podmínkách produkce většího množství některých těchto produktů při nákladech na produkci jiných takovýchto produktů, např. produkce menších množství více žádaného produktu jako benzínu a produkce větších množství poměrně méně žádaných produktů jako plynu - a ještě něčeho horšího, koksu. Tedy, jedním z největších problémů, spojených se zkoušením předpisů nových katalytických formulací je schopnost předpovídat, jak budou stárnout v dané jednotce chemického postupu.

Většina laboratoří pracujících s katalyzátory se věnuje tomuto problému stejným všeobecným způsobem. Vzorky rovnovážných katalyzátorů se získávají z dané jednotky chemického procesu. Potom se určují katalytické vlastnosti tohoto rovnovážného katalyzátoru. To se obvykle dělá vykonáním krakovací zkoušky v jednotce MAT. Také se určují povrchové vlastnosti rovnovážného katalyzátoru; to obvykle znamená určení plochy povrchu, objemu pórů, hustoty, a snad distribuce objemu pórů rovnovážného katalyzátoru.

Vzorek katalyzátoru v čerstvém stavu, určený ke zkoušení se pak podrobí řadě zpracování parou o vysoké teplotě za účelem zkusit získat materiál, jenž má v podstatě tytéž katalytické a povrchové vlastnosti, jaké má rovnovážný katalyzátor. Má-li se toto provést, potom je možné vyvolat deaktivální zkušební postup, který dává přiměřeně dobrý odhad, co se stane s čerstvým vzorkem katalyzátoru, který se zkouší v jednotce PCC, ze které byl vzat rovnovážný katalyzátor. Takové zkušební postupy mají svá omezení, ale stále se pokládají za nejučinnější cestu zkoušení a vyhodnocování nových kandidátů na katalyzátory pro další zkoušení a vývoj.

B. Rychlosti reakce aditiv

Vývoj katalytických aditiv (jako opak hlavních katalyzátorů ke krakování uhlovodíků) pro použití v postupech FCC představuje problémy s ještě méně snadným zkoušením a vyhodnocováním. Takové nesnadnosti vyplývají ze skutečnosti, že aditivum katalyzátoru často tvoří méně než asi 2 % celkového inventáře katalyzátorů v typické jednotce FCC. Jsou však techniky pro separaci směsí hlavních částic katalyzátoru od částic aditivního katalyzátoru. V některém případě je nejvíce všeobecně akceptovaným

způsobem pro určení reakční rychlosti pro katalytický aditivní materiál provedení zkoušky krakování uhlovodíků na vzorku hlavního krakovacího katalyzátoru, se kterým se má aditivum spojit za účelem prvního určení výtěžnosti modelu pro hlavní katalyzátor. Opět při určování takových výtěžků, odborníci v oboru katalyzátorů analyzují na přítomnost a koncentraci všech molekul uhlovodíků od vodíku do pentanů. To se však týká zejména schopnosti hlavního katalyzátoru produkovat benzín, LPG, lehký topný olej a těžký topný olej. Nízké výtěžky koksu jsou také vysoce ceněnými vlastnostmi některého takového katalyzátoru. Tato určování se normálně provádějí na základě různých definic těchto produktů, které se řídí určitými standardy ASTM (American Society Test Methods). Dalším krokem v takových zkušebních postupech je přidání malého množství aditiva, které se má zkoušet (obvykle 4 až 10 % hmotnostních hlavního katalyzátoru) k hlavnímu katalyzátoru a pak provést stejné krakovací zkoušky, které byly použity u hlavního katalyzátoru. Účinek aditiva se pak může určit měřením diferencí v poměrných výtěžcích komponent produktu před přidáním aditiva a po přidání aditiva. Například je dobře známo, že použití aditivovaného katalyzátoru ZSM-5 ve směsi ZSM-5 aditivovaného a hlavního katalyzátoru vyvolává zvýšení výtěžku kapalného ropného plynu nebo LPG (obvyčejně obsahujícího uhlovodíky C_3 a C_4) ze vsázky plynového oleje.

Tedy katalytická aktivita nějakého daného aditiva může být založena na změně výtěžku daného žádaného produktu (např., LPG, benzínu, motorové nafty, tryskového paliva, atd.), který se vyrábí pomocí dotyčného aditiva. Například v případě aditiv, v tomto dokumentu popsanych katalyzátorů ze zeolitu, jílu a fosfátu, určili přihlašovatelé, že změna ve výtěžku LPG (delta LPG), vytvořená jejich katalytickými aditivami, byla, všeobecně vzato, úměrná množství takového aditiva, které bylo smíseno s hlavním reprezentativním katalyzátorem. Například přihlašovatelé zjistili, že u katalyzátorů ze zeolitu, jílu a fosfátu, vyrobených podle poznatků tohoto popisu vynálezu, (a představujících od asi 1 do asi 20 procent hmotnostních aditiva ve směsi s hlavním katalyzátorem), pokud množství aditiva bylo dvojnásobné, pak se změna v produkci LPG obyčejně také zdvojnásobila.

Zjištění takového vztahu výtěžku k množství má ohromnou praktickou cenu, protože výzkumný pracovník může pak určit reakční rychlost konstantní pro daný zeolitový katalyzátor použitím této rovnice:

$$K = \text{Delta LPG výtěžek} / \text{Gms.Cat. } (\% \text{ aditiva} / 100)^w (\% \text{ zeolitu}/100))$$

V této rovnici termín „Delta LPG výtěžek“ jsou změny ve výtěžku produkovaného LPG dotyčným vzorkem katalyzátoru. Termín „GMS.Cat.“ z výše uvedené rovnice je počet gramů základního (hlavního) katalyzátoru, použitého ve zkoušce mikroaktivity, např. přihlašovatelé často použili pro své zkoušky 4 gramy. Termín „% aditiva/100“ v výše uvedené rovnici je hmotnostní frakce ZSM-5 v aditivu, když byl zeolit skutečně použit jako katalyzátor. Proto, vzato v souhrnu, dělitel v hořejší rovnici je počet gramů katalyzátoru (např. ZSM-5) v reaktoru. Tedy K je množství LPG, produkované na gram katalyzátorového aditiva. V ideálním zkušebním systému (kde se předpokládá, že neexistují mezi složkami interakce), by byla hodnota K konstantní, nezavádí se do reaktoru žádná hmota jako katalyzátor. Je třeba říci, že teoreticky by se mohl jednoduše mísit nějaký čistý katalyzátor (např. krystaly ZSM-5), se základním katalyzátorem a dostat tentýž výsledek, jako by se dostal v případě, kde je katalyzátor inkorporován do jílové základní hmoty, která se pak přidá k základnímu katalyzátoru.

Typické určení takové hodnoty pro K, pro jeden z katalyzátorů přihlašovatelů, může sloužit k jasnější ilustraci této techniky. Například v jedné ze zkoušek přihlašovatelů bylo smíšeno osm procent hmotnostních aditiva, obsahujícího 12 % hmotnostních ZSM-5 se 4 gramy základního katalyzátoru a výtěžek delta LPG byl určen na 8,35 % hmotnostních použitého oleje ve zkoušce. Proto:

$$K = 8,35 / (4,0 * (8/100) * (12/100))$$

$$K = 217,4$$

Množství krystalů ZSM-5 obsažené v osmi procentech aditiva je 0,0096 gramů nebo 9,6 miligramů. Pokud se přidá stejné množství krystalů čistého ZSM-5 ke 4 gramům základního katalyzátoru, teoreticky by se měla získat, jak výše poznamenáno, stejná změna ve výtěžku lehkého uhlovodíku (např. Λ LPG) jako s aditivem obsahujícím

zeolit. Pokud je výtěžek odlišný - a určitě bylo odlišně použito katalyzátorů připravených způsobem podle přihlašovatelů - pak je to oprávněno za předpokladu, že mezi zeolitem a základním jílovým materiálem se kterým je spojen, došlo k významným chemickým interakcím. Přihlašovatelé, na základě výsledků širokého spektra variant takových zkoušek usoudili, že nové kompozice hmoty byly skutečně tvořeny (tj. unikátně reagovaly alkalickým fosfátem aktivované směsí jílu a zeolitu) a jako výsledek se velice zvýšila stabilita složky zeolitového katalyzátoru vzhledem k těm systémům zeolitu a jílu, kde tytéž složky zeolitu, jílu a fosfátu se pouze fyzikálně smísí jedna s druhou - což jinak řečeno, kde je zeolitová částice pouze fyzikálně vložena do pevné fáze jílového pojidla.

C. Zkoumání faktorů, které působí na reakční rychlosti katalyzátorů ze zeolitu, jílu a fosfátu podle tohoto popisu vynálezu

Za účelem lépe pochopit povahu problémů, spojených se stanovením reakčních rychlostí katalyzátorů ze zeolitu, jílu a fosfátu podle tohoto popisu vynálezu, studovali přihlašovatelé tři rychlosti, které by mohly řídit katalytické reakce tohoto druhu. Jsou to:

1. Rychlost difuze předmětných molekul póry základní hmoty.
2. Rychlost difuze předmětných molekul okénky zeolitu.
3. Rychlost reakce předmětných molekul na reaktivní vnitřní povrch zeolitu.

Nejpomalejší rychlost v řadě reakcí tohoto druhu je obvykle uváděna jako "krok řídicí rychlost". Experimentální práce přihlašovatelů opakovaně ukazuje, že rychlost difuze okénky zeolitových částic, zasazených v základní hmotě je ve skutečnosti krokem, řídicím rychlost v systému katalyzátoru ze zeolitu, jílu a fosfátu podle tohoto popisu patentu. Přihlašovatelé zjistili, že dokonce velmi malá změna ve velikosti nebo v počtu okének v daném zeolitu může mít velmi hluboký účinek na pozorované rychlosti reakce, vytvářené takovými katalyzátory, - a že výrobní postupy podle tohoto popisu vynálezu mohou vyvolat tyto změny.

Přihlašovatelé také opakovaně zjistili - zcela překvapeni, - že změny v reakčních rychlostech, pozorované u jejich alkalickým fosfátem aktivovaných, jílo-zeolitových

katalyzátorů (ve vztahu ke katalyzátorům ze směsí zeolitu a jílu) byly tak velkého významu, že by mohli jen usoudit, že těmito preparačními způsoby se vytvořily nové kompozice hmoty. Experimentální program přihlašovatelů také jasně stanovil, že chemické reakce, probíhající za reakčních podmínek podle tohoto popisu patentu musí být odlišné, pokud jde o způsob a/nebo stupeň z těchto reakcí, které se objevují v různých systémech zeolitu, jílu a fosfátu dosavadního stavu techniky, jako těch, které byly popsány v patentech '902 a '739, kde byly použity tytéž výchozí materiály. Opět byla často získána dvojnásobná, třínásobná a čtyřnásobná zvýšení reaktivity vztaženo k těm, kterých bylo dosaženo způsoby dosavadního stavu techniky.

Tyto rozdíly mají enormně praktický význam pro používání rozmanitých druhů zeolitových katalyzátorů. Například přihlašovatelé zjistili, že jejich postupy velice stabilizují takové stěžejní katalyzátory jako ZSM-5, zeolit Y a mordenit. Navíc postupy podle tohoto popisu patentu se mohou využít ke stabilizaci širokého spektra variant zeolitů, které nebylo dosud možno používat, protože jsou příliš "nestabilní" pro velkou řadu komerčních aplikací. Tedy postupy přihlašovatelů ve skutečnosti slouží k produkci několika nových tříd komerčně realizovatelného typu převážně části zeolitových katalyzátorů, jako zeolitových aditiv, použitím výchozích zeolitových materiálů, na které bylo předtím nahlíženo jako na nevhodné z důvodu jejich nepříjemných stabilizačních vlastností.

Další experimentální data ve věci: Aktivita zeolitů

A. Studie zeolitů

Jiná experimentální metodologie používaná přihlašovatelem k zajištění účinnosti postupů, popsaných v tomto dokumentu zahrnuje deaktivaci parou různých "čistých" zeolitů. Při takových zkouškách byl parou deaktivovaný vzorek zeolitu a jako doplněk nenapařený vzorek, oba podrobeny srovnávacím zkouškám mikroaktivity. Čerstvý nebo nenapařený zeolit byl potom inkorporován do jílově fosfátové základní hmoty z jílu a fosfátu přihlašovatelů (např. jednou obvykle používanou preparací, ve výsledném katalyzátoru ze zeolitu, jílu a fosfátu má 12 % hmotn. zeolitu). Vzorek byl potom sušen rozstříkem, kalcinován a pak deaktivován parou. Nato byly oba vzorky, jak parou deaktivovaný vzorek a nenapařený vzorek podrobeny srovnávacím postupům MAT. Typická srovnávací data pro takovou zkoušku jsou uvedena na tabulce III.

TABULKA III

	<u>KATALYTICKÁ AKTIVITA</u>	
	<u>NENAPAŘENO</u>	<u>NAPAŘENO</u>
ČISTÝ ZEOLIT	665	0
Katalyzátor z 12 % hmotn. ZEOLITU, jílu a fosfátu	239	147

Tato data ukazují, že čistý zeolit má velmi vysokou počáteční katalytickou aktivitu, ale že tato aktivita klesá pod napařováním k nule. Když byl však tentýž zeolit umístěn v systému katalyzátoru ze zeolitu, jílu a fosfátu, vytvořeného postupy podle tohoto popisu vynálezu, existovala zde také ztráta aktivity, ale katalyzátor ze zeolitu jílu a fosfátu nepřestával v projevu dobré stability. Tato stálá stabilita, dokonce po zpracování parou naznačuje, že katalyzátory přihlašovatelů mohou být využity s velkou výhodou v širokém spektru variant chemických operací, žádajících si použití zeolitových katalyzátorů. Tato data dále potvrzují závěr přihlašovatelů, že mezi složkami zeolitu a jílu s fosfátem se objevovala dosud neznámá a nedoceněná chemická reakce.

(1) Účinek změn % ZSM-5 v základní jílové hmotě na reakční rychlosti

Zkoušky přihlašovatelů také prokázaly, že (1) změny zeolitu k poměru jíl - fosfát v takových systémech má účinek na aktivitu těchto katalyzátorů. Například byly provedeny různé experimenty zaváděním zvyšujících se množství zeolitu jako ZSM-5 do srovnatelného systému základní hmoty z jílu a fosfátu. Tyto katalyzátory byly vyrobeny postupy, popsány v příkladech 7 až 14 tohoto popisu vynálezu a katalytické účinky použití stoupajícího množství ZSM-5 v těchto systémech jsou dány v TABULCE IV.

TABULKA IV

ZSM-5 % hmotn.	Delta LPG % hmotn.	Reakční rychlost
1	2,6	809
2	3,1	489

3	3,8	394
5	5,0	310
7	5,6	249
12	7,9	205
15	7,7	161
20	9,9	154

Tyto výsledky také naznačují, že zeolit ZSM-5 a jílo-fosfátové složky jsou podrobovány velmi četným chemickým reakcím. To je prokázáno zejména velmi významnými zvýšeními delta aktivity LPG, získanými na použité jednotku ZSM-5. Je také třeba specificky poznamenat, že pokud ZSM-5 a jíl s fosfátem chemicky nereagovaly, ale pouze tvořily fyzikální směs, (což jinak řečeno, pokud nedošlo mezi těmito složkami k žádným chemickým reakcím), pak by byla aktivita na jednotku zeolitu konstantní. Mělo by se také poznamenat, že "na jednotku" byla aktivita ve skutečnosti vyšší, než aktivita "čistého" (tj. nespojeného s jílem) nenapařeného zeolitu.

(2) Účinek teploty na reakční rychlosti

Jiná užitečná kritéria pro určení, zda chemická reakce proběhla v systému zeolitu s jílem a fosfátem přihlašovatelů bylo určit zda má teplota účinek na některé měřitelné vlastnosti příslušné reakce. Ke studiu této hypotézy provedli přihlašovatelé řadu experimentů na systémech, tak jak je popsáno v příkladu 15, kde byly složky smísены při pokojové teplotě, ponechány ke stárnutí a sušeny rozstříkem. Identická dávka složek byla smíšena, zahřáta na 85 °C, ponechána ke stárnutí stejnou dobu a pak sušena rozstříkem. Získané výsledky zkoušky katalytické aktivity pro tyto materiály byly tyto:

Teplota, °C	Reakční rychlost
20	255
85	300

Tato data ukazují, že použití zvýšených teplot při přípravě těchto katalyzátorů ze zeolitu, jílu a fosfátu vyvolá, v jim vystaveném katalyzátoru, poněkud zvýšené reakční

rychlosti. Přihlašovatelé však také zjistili, všeobecně řečeno, že teploty vyšší než asi 95 °C a doby stárnutí kratší než 0,5 hodiny neslouží ke zvýšení reaktivit výsledných katalyzátorů, které by stálo za pozornost.

(3) Účinky stárnutí řídké kaše ZSM-5 jílu s fosfátem

Jak je dříve poznamenáno, přihlašovatelé především poznali účinky stárnutí těchto materiálů pozorováním katalytických účinků sušení různých řídkých kaší vzorků přes noc. Data v dále uvedené tabulce ukazují účinek stárnutí dané řídké kaše ZSM-5, jílu a fosfátu pro různé doby. Tento konkrétní katalyzátor ze zeolitu, jílu a fosfátu obsahoval 12 % hmotn. zeolitu ZSM-5. Tyto materiály byly připraveny podle postupů, popsaných v příkladu 3 tohoto popisu patentu. Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v TABULCE V.

TABULKA V

Doba stárnutí, hodiny	delta LPG, % hmotn.
0	4,1
0,5	4,5
1,0	6,5
2,0	6,0
4,0	5,7
24,0	6,7

Tato data také všeobecně demonstrují, že většina zisku katalytické aktivity katalyzátorů, popsaných v tomto dokumentu, se projevuje v asi první polovině ze čtyř hodin reakce stárnutí; změny aktivity pro delší doby reakce stárnutí se projevují pouze marginálním zlepšením. Je třeba říci, že doby stárnutí pro provádění postupů, popsaných v tomto dokumentu, mohou být delší než čtyři hodiny – a vytvoření, například, poněkud lepších dat Delta LPG v hmotn. % - ale ve většině případů, alespoň 50 % (a často více než 90 % se dosáhne) zvýšení produkce LPG u materiálů, které stárly asi jednu až asi čtyři hodiny. Například TABULKA V ukazuje průměrné delta LPG 6,5 pro vzorek, který byl podroben reakci stárnutí jednu hodinu a pouze 6,7 delta LPG, když tentýž katalyzátor byl podroben stárnutí 24 hodin. Tedy získaných 2,6 (6,7 až 4,1) Δ LPG, 1,6 (5,7 až 4,1)

z něho (tj. 61,5 % z celkového zisku) bylo získáno v prvních čtyřech hodinách procesu reakce stárnutím.

Příhlašovatelé také uskutečnili experimentální studie k objasnění mechanismu zisku aktivity katalyzátoru po stárnutí. V těchto experimentech byla směs jílu s fosfátem podrobena před přidáním zeolitu předběžnému stárnutí po několik různých dob. Jakmile byl přidán zeolit, směs byla sušena rozstříkem. Postup přípravy těchto katalyzátorů ukazuje příklad 4. Aktivity výsledných katalyzátorů jsou sumarizovány v tabulce VI.

TABULKA VI

Doba stárnutí, hodin	Delta LPG, % hmotn.
0	4,1
0,5	4,9
1,0	5,5
2,0	6,1
4,0	6,6
24,0	6,1

Tato data demonstrují že kritickým krokem je reakce stárnutí jílu s fosfátem; jakmile toto nastane, interakce mezi jílem, podrobeným reakci stárnutí, a zeolitem zřejmě probíhá velmi rychle. Je třeba říci, že rychlost řídicího kroku je aktivace jílu při vysokém pH. Data, uvedená v tabulce VI také ukazují zlepšení, získané použitím reakcí stárnutím podle tohoto vynálezu, protože aktivita vzorku materiálu, vystaveného nulovému stárnutí, tak říkajíc materiálu, produkovaného sušením rozstříkem řídké kaše bezprostředně po jejím vytvoření, je typická z výsledků, získaných použitím postupů, na základě poznatků v patentech '902 a '739. Z toho vyplývá, že data, uvedených v tabulkách V a VI slouží k demonstraci důležitosti zlepšení získaných katalyzátorů, popsanych v tomto dokumentu ve vztahu k těm katalyzátorům, které se získaly postupy, spojenými s výše uvedenými odkazy na patenty. Prostřednictvím dalšího příkladu, v tabulce VI hodnota delta LPG v % hmotn. byla 4,1 pro materiál, vytvářený za použití nulové doby stárnutí (podle postupů z patentů '902 a '729) a 5,5, když byl materiál podroben reakci stárnutí po dobu 1 hodiny. Tento rozdíl 1,4 (5,5 - 4,1) představuje 34

% ($5,5 - 4,1 = 1,4 \div 4,1$) zlepšení, když materiál je vystaven reakci stárnutí po dobu 1 hodiny. 60 % zlepšení ($6,6 - 4,1 = 2,5 \div 4,1$) se získalo, když materiál byl vystaven reakci stárnutí po dobu 4 hodin.

4. Účinky jiných typů složek základní hmoty

Přihlašovatelé také studovali účinky přítomnosti jiných typů složek základní hmoty na aktivitu různých zeolitů (ale zejména ZSM-5) k určení, zda pozorované účinky jsou unikátní pro složky z jílu a fosfátu přihlašovatelů. Byly zkoušeny dvě složky základní hmoty nejběžnějšího katalyzátoru pro krakování uhlovodíků, oxid křemičitý a oxid hlinitý/křemičitý ve formě koloidního solu oxidu křemičitého/oxidu hlinitého. Aditiva, připravená pro experimenty, popsané v tomto dokumentu, obsahovala okolo 40 % hmotn. ZSM-5, okolo 45 % hmotn. kaolinového jílu s existující rovnováhou oxidu křemičitého a/nebo oxidu hlinitého. Základní hmota z oxidu křemičitého byla připravena podle příkladu 16, základní hmota z oxidu hlinitého a oxidu křemičitého byla připravena podle příkladu 15. Data získaná z těchto experimentů jsou následující:

TABULKA VII

<u>Základní hmota</u>	<u>Aktivita</u>
oxid křemičitý	35
oxid hlinitý + oxid křemičitý	36

Když se tentýž zeolit, používaný v těchto systémech, použil v jílově fosfátových základních hmotách, vykazoval aktivitu asi 150. Takové experimenty také slouží k průkazu, že zlepšení aktivity různých zeolitů je charakteristické pro jejich spojení s materiálem základní hmoty z jílu a fosfátu, vytvářené způsoby přípravy podle tohoto popisu vynálezu.

B. Studie beta zeolitu

Přihlašovatelé stanovili, že všeobecné postupy podle tohoto popisu patentu se dají aplikovat nejen pro ZSM-5, ale také pro jiné zeolity. Osoby s kvalifikací v tomto oboru jsou si vědomi, že ZSM-5 je členem skupiny zeolitů s póry střední velikosti, který má

jako jeden ze svých nejcharakterističtějších rysů velikost otvoru kanálku okolo 5,4 Å - a že tato velikost otvoru kanálku omezuje reaktanty, které mohou být katalyzovány ZSM-5 na molekuly přibližně této velikosti - např. n- parafíny a n- olefiny. To je však jiná široká skupina zeolitů, běžně označovaná jako "beta zeolity", které mají větší otvory. Například beta zeolit má mít nejen třídu otvorů kanálku rozměru okolo 5,4 Å (velikosti kanálku podobnou jako ZSM-5), má také druhou třídu velikosti otvorů kanálků. Tato druhá třída otvorů kanálků má průměry okolo 7,6 Å. Z toho vyplývá, že reakce zahrnující větší molekuly se mohou provádět pomocí beta zeolitů při využití jak jejich prvních otvorů s 5,4 Å, tak i jejich druhých otvorů s 7,5 Å.

Další experimentální práce přihlašovatelů s beta zeolitem také ukazují, že beta zeolit se chová jak z hlediska aktivity krakování, tak i z hlediska stability zeolitu namnoze stejným způsobem jako katalyzátor ZSM-5 vzhledem k napařování. Lze říci, že čistý beta zeolit má určitou aktivitu, ale napařování tuto aktivitu totálně zničí. Data přihlašovatelů, ukazující tento účinek jsou tato:

Aktivita beta zeolitu

<u>Nenapařeno</u>	<u>Napařeno</u>
49	0

Když však byl naprosto stejný beta zeolit inkorporován do základních hmot z jílu a fosfátu podle tohoto popisu vynálezu, nastalo velmi dramatické zvýšení aktivity katalyzátoru z beta zeolitu. Například po napařování se aktivita beta zeolitu, zaznamenaná ve výše uvedené tabulce zvýšila z 0 pro čistý beta zeolit na 132 pro katalyzátor z beta zeolitu, jílu a fosfátu, připravený podle poznatků tohoto popisu patentu.

C. Studie systémů, obsahujících oba typy zeolitů jak typu Beta, tak také typu Pentasil (např. ZSM-5)

Kvůli velmi zřetelným katalytickým účinkům, pozorovaným ve vztahu ke specifickým typům zeolitů v systémech zeolit - jíl - fosfát zkoumali přihlašovatelé možnost, zda by mohly různé kombinace alespoň dvou odlišných typů zeolitů vytvořit vhodné

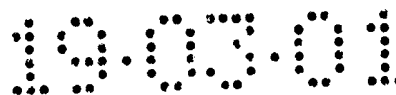
katalyzátory. Velmi překvapující výsledek těchto experimentů byl, že některé vícesložkové zeolitové systémy nejen ukazují, že aktivita každého zeolitu ve vícesložkovém systému se zvýšila její reakcí se základním aktivovaným jílem, ale použití vícenásobných zeolitů by mohlo v některých případech vytvořit ještě velmi silné synergické účinky. Dá se říci, že kromě vytvoření rezistence k deaktivaci každého ze zeolitů, složka alkalického fosfátem aktivovaného jílu podporovala silné synergické účinky ve vztahu k aktivitě zeolitů při reakci každé ze dvou složek zeolitů s alkalickým, fosfátem aktivovaným jílem.

Za účelem lépe určit, že předmětem tohoto experimentálního zkoumání byla unikátní vlastnost alkalické jílové základní hmoty, aktivované fosfátem, provedli přihlašovatelé rozsáhlou studii několika vícenásobných zeolitových systémů. Výsledky těchto studií všeobecně ukázaly, že žádný materiál základní hmoty dosavadního stavu techniky (např. oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid křemičitý/hlinitý, atd.) neprokázal synergický účinek multi-zeolitového systému, pozorovaný když byly takové multi-zeolitové systémy umístěny do alkalických, fosfátem aktivovaných, jílových základních hmot, vytvořených postupy podle tohoto popisu patentu. To je překvapující výsledek, který má značný komerční význam.

Tento synergický účinek byl také ověřen v několika jiných ohledech. Například výsledky katalýz (např. A LPG, výroba benzínu), vytvářené katalyzátory, vyrobenými způsoby, popsány v příkladech 17 až 22, kde procentický obsah ZSM-5 a beta zeolitu uvádí tabulka VIII:

TABULKA VIII

ZSM-5, % hmotn.	Beta, % hmotn.	Delta, % hmotn.	Benzin, % hmotn.
12	0	6,9	45,0
8	4	7,9	46,4
6	6	8,2	48,2
4	8	7,1	48,1
0,75	11,25	4,0	50,5
0	12	2,0	51,8



Tato data jsou také zakreslena na obr. 1, kde změny produkce delta LPG jsou znázorněny jako funkce množství beta zeolitu v systému ZSM-5/beta zeolit-jíl-fosfát, vytvořeném podle poznatků tohoto popisu vynálezu. Na obr. 1 jsou výtěžky každého z čistých zeolitů spojeny přímkou. Logický výklad toho spojení je, že pokud by se tyto dva zeolity (ZSM-5 a beta zeolit) chovaly jako jednoduchá směs, ležely by výtěžky delta LPG na této přímce. Obr.1 však ukazuje, že všechny z výtěžků leží ve skutečnosti nad touto přímkou. Data jako tato ukazují, že zde jde o pozitivní synergické účinky, vytvářené společným použitím vícenásobných složek zeolitů (např. beta zeolitu a ZSM-5) v celkových systémech zeolit - jíl - fosfát podle tohoto popisu vynálezu.

Odborníci oboru jsou si vědomi, že - když se použije jako krakovací katalyzátor ZSM-5, ve většině katalyzačních systémů dosavadního stavu techniky ZSM-5 - jíl, je zvýšení výtěžku LPG (výtěžek delta LPG) obvykle doprovázen snížením výtěžku směsi uhlovodíků. Lze říci, že složka ZSM-5 v takových systémech dosavadního stavu techniky slouží k tvorbě LPG krakováním n- parafinů a n- olefinů z ropy. Proto jak stoupá výtěžek LPG, výtěžek směsi uhlovodíků klesá. To však nebyl případ použití určitých katalyzátorů, obsahujících zeolity, vyrobených podle poznatků tohoto popisu vynálezu.

Například přihlašovatelé předpokládali, že s jejich katalyzátorem z beta zeolitu, jílu a fosfátu by měl být výtěžek LPG 7,9 % hmotn. a výtěžek směsi uhlovodíků by měl být okolo 45 % hmotn. Přihlašovatelé také předpokládali, že pokud katalyzátor z beta zeolitu, jílu a fosfátu vytváří 8,2 % hmotn. LPG a měl by se získat výtěžek směsi uhlovodíků okolo 44,7 % hmotn. Dá se říci, že přihlašovatelé předpokládali, že rozdíl 0,3 procent (8,2 - 7,9) by se měl odečíst od 45 procent, aby se dospělo k celkovému výtěžku 44,7 procent směsi uhlovodíků. Místo toho přihlašovatelé ke svému značnému překvapení zjistili, že výtěžek směsi uhlovodíků, vyrobené tímto systémem katalyzátoru byl 48,2 % hmotn. To představuje u hodnot výtěžků katalytického krakování enormní rozdíl. Také to velmi jasně ukazuje že vzhledem k jejich větším vstupním otvorům krakuje beta zeolit velká množství uhlovodíků s vyšší molekulovou hmotností na směsi uhlovodíků (a na LPG). Toto je proto příklad, kde katalyzátor, který se pro svou špatnou stabilitu široce nevyužíval, se může konvertovat na katalyzátor, který, použitím postupů podle tohoto popisu vynálezu, má velmi dobrou stabilitu.

Doplňkové zkoušky katalytické aktivity

Katalyzátory přihlašovatelů byly také ohodnoceny procedurou MAT, kde byly nejprve deaktivovány parou. "Standardní" katalyzátor byl připraven prouděním směsi, sestávající z 90 % objemových páry a 10 % objemových vzduchu ložem standardního katalyzátoru, který byl udržován na 1450 °F (760 °C) po dobu pěti hodin. Standardní katalyzátor byl pak podroben zkoušce mikroaktivity při těchto nominálních podmínkách:

Teplota	960 °F (515 °C)
WHSV, GMS, ropa / hod., GM kat.	10,0
doba, s	80,0
GMS katalyzátoru	4,0
GMS ropy	0,9

Tak byl získán kompletní soubor výtěžků pro standardní katalyzátor. Tyto zkoušky výtěžků, zohledňovaly všechny lehké uhlovodíky od vodíku až ke všem uhlovodíkům C₄. K takovému standardnímu katalyzátoru bylo pak přidáno osm hmotnostních procent parou deaktivovaného katalyzátoru a byla opakována stejná MAT. Aktivita parou deaktivovaného přídavného katalyzátoru byla definována jako zvýšení objemového výtěžku propylenu, butylenu a izobutanu. Součet výtěžků těchto produktů byl typicky 20,6 % objemových pro standardní katalyzátor a 28,35 % pro standardní katalyzátor s aditivem. Často bylo výhodné změnit obsah zeolitu (např. ZSM-5) aditiva, nebo použít více nebo méně aditiva v dané zkoušce. V takových případech je žádoucí definovat aktivitu na základě 1 % hmotn. ZSM-5. Tato reakce je určena konstantní reakční rychlostí (K). Ve výše uvedeném příkladě, pokud byl smíchán katalyzátor obsahující 12 % hmotn. ZSM-5 a 8 % hmotn. parou deaktivovaného katalyzátoru se standardním katalyzátorem, aktivita by měla být 217. Tento způsob měření aktivity byl použit u velmi širokého spektra variant vzorků.

Fujasitové katalyzátory

Tyto katalyzátory byly ohodnoceny, pokud jde o jejich katalytickou aktivitu, po jejich první deaktivaci parou. Byla použita deaktivací procedura, spočívající v proudění 100 % objemových páry ložem katalyzátoru, udržovaným na 1400 °F (760 °C) po dobu čtyř hodin. Nominální pracovní podmínky zkoušky mikroaktivity byly tyto:

Teplota	960 °F (515 °C)
VHSV, GMS. ROPY/ HOD. GM. KAT.	16,0
Doba, s.	80,0
GMS.katalyzátoru	3,0
GMS ropy	1,0

Aktivita katalyzátoru byla definována jako 100 minus objemová procenta krakovaného materiálu vroucího nad 430 °F. Přítomnost tohoto materiálu, často označovaného jako "cyklický olej" byla stanovena konvenčními procedurami plynové - kapalinové chromatografie.

Výhodné zdroje suroviny

Specifické jíly, katalyzátory a fosfáty, které byly nejrozšířeněji používány v experimentech přihlašovatelů, jsou dále uvedeny:

SUROVINY

<u>TYPY</u>	<u>JÍLY</u> <u>ZDROJ</u>	<u>STUPEŇ NEBO VZOREC</u>
Kaolinový jíł	Thiele	Stupeň RC 32
Kaolinový jíł	Kaolin (Georgia)	Jílová řídká kaše (Wrens)
Kaolinový jíł	Thiele	Stupeň RC- 32- S Řídká kaše

KATALYZÁTORY

ZSM-5	Al-Si-penta	SMSS
ZSM-5	Mobil	Mobil čís. 1
ZSM-5	Mobil	ROF
Beta zeolit	Mobil	Beta
REY zeolit	Conteka	CVB-400
USY zeolit	PQ	30-063
Beta zeolit	Mobile	

FOSFÁTY

Kyselina fosforečná	85 %	H_3PO_4
Jednosytný fosforečnan amonný	100% reakční stupeň	$(NH_4)H_2PO_4$
Dvojsytný fosforečnan amonný	100% reakční stupeň	$(NH_4)_2HPO_4$

ALUMINY

Oxid hlinitý	Condea	SB
Oxid křemičitý	Du Pont	Ludox AS-40



DALŠÍ VÝHODNÉ POSTUPY

Mělo by být také poznamenáno, že některé specifitější a výhodnější procedury pro provádění těchto postupů mohou zahrnovat také taková další měření jako: (1) tvorbu řídké kaše z kaolinitového jílu zředěním řídké kaše kaolinitového jílu, o koncentraci asi 70 % na asi 40% koncentraci přidáním vody k 70% řídké kaši, (2) přivedení výsledné řídké kaše z jílu, fosfátu a vody na pH ze 7,0 na asi 14,0 přivedením směsi jednosytného fosforečnanu amonného a dvojsytného fosforečnanu amonného do jílové řídké kaše v takových množstvích, že fosfátová složka řídké kaše je taková, že konečný produkt bude obsahovat od asi 2,0 do asi 25,0 % hmotn. fosfátu, (4) umístění "volitelných složek", jako vytvrzovacích činidel, viskozitních činidel, plyn vyvíjejících činidel a/nebo materiály, zajišťující hustotu částic v řídké kaši (5) mohutné míchání vhodných reaktantů, (6) kalcinace produktů po dobu 1 až 24 hodin vystavených reakcím stárnutí (7) použití směsí jílu k přípravě řídkých kaší, (8) použití směsí zeolitů k přípravě řídkých kaší (9) užití jedné nebo více tekutin (např. vody a alkoholu) za účelem vytvořit alespoň část nějaké dané řídké kaše z jílu a fosfátu a (10) použití podmínek teploty, existujících v jednotce operativního katalytického krakování k doplnění tepla, potřebného k sušení a/nebo kalcinaci katalyzátorů, popsanych v tomto dokumentu.

Příklady provedení

Příklad 1

Ke studiu katalytické schopnosti kyselého, fosfátem aktivovaného jílu podrobeného stárnutí (jako opaku alkalických, fosfátem aktivovaných, jílu podle tohoto popisu patentu), se přidalo 192,2 g kyseliny fosforečné ke 1492,4 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS) a 857 g vody. Jednotlivé vzorky směsi byly podrobeny reakci za míchání při pokojové teplotě po dobu 0, 0,5, 1, 2, 4 a 24 hodin. Po této reakci byly směsi sušeny do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace v komorové peci při 732 °C, trvající jednu hodinu. Výsledky této studie, vztahující se k tomuto systému jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 2

Opačným způsobem k systému, popsanému v příkladu 1, byl připraven alkalický systém přidáním 558,8 g roztoku dvojsytného fosforečnanu amonného ke 1492,4 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS) a 720,9 g vody. Jednotlivé vzorky směsi byly vystaveny reakci stárnutí za míchání při pokojové teplotě po doby 0, 0,5, 1, 2, 4 a 24 hodin. Po této reakci stárnutí byly směsi sušeny rozstříkem do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace těchto částic v komorové peci při 732 °C, trvající jednu hodinu. Výsledky tohoto experimentu jsou uvedeny v tabulce I proti katalytickým výsledkům pro kyselý systém přípravy podle příkladu 1.

Příklad 3

Ke studiu účinků různých dob reakcí stárnutí na systém zeolit - jíl- fosfát bylo převedeno na řídkou kaši 79,0 g zeolitu ZSM-5 (Mobil čís.1, 88,4 % pevné látky) za míchání se 720,9 g vody a 1492,4 g řídké kaše kaolinu s jílem (Theile RC-32—LS). K této řídké kaši bylo přidáno 558,8 g roztoku dvojsytného fosforečnanu amonného. Jednotlivé preparáty směsi byly pak podrobeny stárnutí za míchání při pokojové teplotě po doby 0, 0,5, 1, 2, 4 a 24 hodin. Po každém vlastním procesu stárnutí, byly příslušné směsi sušeny rozstříkem k vytvoření mikroskopických kulovitých částic. Pak byla prováděna standardní kalcifikace těchto částic v komorové peci při 732 °C trvající jednu hodinu.

Příklad 4

Ke studiu účinků reakce stárnutí v systémech, kde byl jíl s fosfátem předběžně podroben reakci stárnutí a následně smísen se zeolitovým katalyzátorem, bylo smíšeno 1492,4 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS) se 720,9 g vody za míchání. K této řídké kaši bylo přidáno 558,8 g roztoku dvojsytného fosforečnanu amonného. Jednotlivé preparáty výsledné směsi byly podrobeny reakci stárnutí za míchání při pokojové teplotě po doby 0, 0,5, 1, 2, 4 a 24 hodin. Po této první reakci stárnutí bylo ke každému jednotlivému preparátu přidáno 79,0 g zeolitu ZSM-5 (Mobil čís. 1, 88,4 % pevné látky). Po minimální době míšení k zajištění homogenity, byly směsi sušeny rozstříkem k vytvoření mikroskopických kulovitých částic. Potom byla na těchto částicích provedena standardní kalcinace v komorové peci při 732 °C, trvající jednu hodinu.

Příklad 5

Ke studiu katalytické schopnosti typického zeolitového katalyzátoru (ZSM-5) v pojivu, založeném na oxidu hlinitém, byl připraven gel oxidu hlinitého přidáním 99,1 g prášku oxidu hlinitého Condea SB k 1845,1 g vody. Za podmínek ostrého míchání bylo pak přidáno 74,9 g kyseliny mravenčí. Výsledkem toho byl hustý gel. V separátním kontejneru bylo smíšeno 596,5 g zeolitové řídké kaše ZSM-5 (36,5 % pevné látky) a 622,0 gramů řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS). Gel oxidu hlinitého, připraveného jak poznamenáno výše, byl potom přidán ke směsi za mírného míchání. Výsledná řídká kaše byla potom sušena rozstříkem do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace v komorové peci při 372 °C, trvající 1 hodinu.

Příklady 6 až 13

Za účelem studia účinků zvyšovaných úrovní ZSM-5 v reprezentativním systému pojiva z jílu a alkalického fosfátu byla smíšena řídká kaše zeolitu ZSM-5 s vodou a řídkou kaší kaolinového jílu (Theile RC-32-LS). Pak byl přidán roztok dvojsytného fosforečnanu amonného. Výsledné směsi byly míchány po dobu čtyř hodin a pak sušeny rozstříkem k vytvoření mikroskopických kulovitých částic. Pak byly provedeny řady zkoušek srovnatelné katalytické aktivity, kde byla měněna poměrná množství komponent v tomto systému způsobem, uvedeným v tabulce IX. Z každého takového složení byla také provedena standardní kalcinace částic. Bylo to prováděno v komorové peci při 732 °C po dobu jedné hodiny.

TABULKA IX

PŘÍKLAD ČÍSLO	KONCENTRACE ZEOLITU (% hmotn.)	ZSM-5 ŘÍDKÁ ZEOLITOVÁ KAŠE (39,0 % pevné látky)	PEVNÁ LÁTKA ZEOLIT. ŘÍD. KAŠE (% hmotn.)	VODA	JÍLOVÁ ŘÍD.KAŠE (THEILE RC-32-LS)	DVOJSYTNÝ FOSFOREČN. AMONNÝ
6	1	25,6	39,0	739,5	1611,0	558,8
7	2	51,2	39,0	732,9	1592,1	558,8
8	3	80,4	37,2	811,5	1573,1	558,8
9	5	134,1	37,2	795,8	1535,2	558,8
10	7	187,7	37,2	780,1	1497,3	558,8
11	12	376,1	32,0	284,6	1406,6	558,8
12	15	384,2	39,0	646,3	1345,7	558,8
13	20	512,3	39,0	613,0	1250,9	558,8

Příklad 14

Příhlašovatelé studovali účinky teplot reakce stárnutí na katalyzátor ZMS-5 - jííl - fosfát, připravený podle téhož postupu, jak je popsán v příkladu 11. Po přípravě řídké kaše, byla kaše za míchání zahřívána na 85 °C a vystavena stárnutí po dobu čtyř hodin a pak sušena rozstříkem k vytvoření mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace těchto částic v komorové peci při 732 °C, trvajícím jednu hodinu.

Příklad 15

Katalyzátor ZSM-5 - oxid hlinitý - oxid křemičitý byl připraven přidáním 374,4 g prášku Condea SB Alumina k 1383,9 g vody. Za podmínek intenzivního míchání bylo pak přidáváno 56,2 g kyseliny mravenčí; tím se vytvořil hustý gel. V odděleném kontejneru bylo smícháno 596,5 g řídké kaše zeolitu ZSM-5 (36,5 % hmotn. pevné

látky) se 127,2 g vody a 708,5 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS). Gel oxidu hlinitého, připravený jak je výše popsáno, byl přidán ke směsi za mírného míchání. Následovalo přidání 113,4 g solu oxidu křemičitého (Dupont Ludox Grade XX). Výsledná řídká kaše byla pak sušena rozstříkem do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace v komorové peci při 732 °C, po dobu jedné hodiny.

Příklad 16

Byl připraven katalyzátor ZSM-5 - oxid křemičitý rozmícháním na řídkou kaši 596,5 g zeolitové řídké kaše ZSM-5 (36,5 % hmotn. pevné látky) s 622,0 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS) K této řídké kaši přidali přihlašovatelé za mírného míchání 907,2 g silikagelu (Dupont Ludox Grade AS-40). Výsledná řídká kaše byla sušena rozstříkem do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace těchto mikroskopických kulovitých částic v komorové peci při 732 °C, po dobu jedné hodiny.

Příklad 17

Byl připraven 12% systém beta zeolitu smísením 392,0 g řídké kaše beta zeolitu (32,6 % pevné látky) se 765,1 g vody a 1402,6 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS). K této směsi bylo přidáno 558,8 g dvojsytného fosforečnanu amonného. Výsledná směs byla míchána po dobu čtyř hodin a pak sušena rozstříkem do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace těchto mikroskopických kulovitých částic v komorové peci při 732 °C, po dobu jedné hodiny.

Příklad 18

Byl připraven 11,25% systém beta zeolitu - 0,75% zeolitu ZSM-5 smísením 20,5 g řídké kaše beta zeolitu ZSM-5 (36,5 % pevné látky) s 505,4 g vody, 443,7 g řídké kaše beta zeolitu (25,3 % hmotn. pevné látky) a 1406,6 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS). K této směsi bylo přidáno 558,8 g dvojsytného fosforečnanu amonného. Výsledná směs byla míchána po dobu čtyř hodin a pak sušena rozstříkem do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace

v komorové peci při 732 °C, po dobu jedné hodiny.

Příklad 19

Byl připraven 8% systém zeolitu ZSM-5 - 4% beta zeolitu smísením 250,7 g řídké kaše zeolitu ZSM-5 (32% pevné látky) s 273,2 g vody, 136,7 g řídké kaše beta zeolitu a 1406,6 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS). K této směsi bylo přidáno 558,8 g dvojsytného fosforečnanu amonného. Výsledná směs byla míchána po dobu čtyř hodin a výsledný materiál sušen rozstříkem do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace těchto mikroskopických kulovitých částic v komorové peci při 732 °C, po dobu jedné hodiny.

Příklad 20

Byl připraven katalyzátor z 6% zeolitu ZSM-5 a 6% beta zeolitu smísením 188,0 g řídké kaše zeolitu ZSM-5 (32% pevné látky) s 267,5 g vody, 205,1 g řídké kaše beta zeolitu a 1406,6 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS). K této směsi bylo přidáno 558,8 g dvojsytného fosforečnanu amonného. Výsledná směs byla míchána po dobu čtyř hodin a sušena rozstříkem do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace těchto mikroskopických kulovitých částic v komorové peci při 732 °C, po dobu jedné hodiny.

Příklad 21

Byl připraven katalyzátor ze 4% zeolitu ZSM-5 a 8% beta zeolitu smísením 125,4 g řídké kaše zeolitu ZSM-5 (32% pevné látky) s 261,8 g vody, 273,5 g řídké kaše beta zeolitu a 1406,6 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS). K této směsi bylo přidáno 558,8 g dvojsytného fosforečnanu amonného. Výsledná směs byla míchána po dobu čtyř hodin a výsledný materiál sušen rozstříkem do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace těchto mikroskopických kulovitých částic v komorové peci při 732 °C, po dobu jedné hodiny.

Příklad 22

Byl připraven 12% systém zeolitu ZSM-5 - smísením 376,1 g řídké kaše zeolitu ZSM-5 (32% pevné látky) s 284,6 g vody a 1406,6 g řídké kaše kaolinového jílu (Theile RC-32-LS). K této směsi bylo přidáno 558,8 g dvojsytného fosforečnanu amonného. Výsledná směs byla míchána po dobu čtyř hodin a výsledný materiál sušen rozstříkem do tvaru mikroskopických kulovitých částic. Pak byla provedena standardní kalcinace těchto mikroskopických kulovitých částic v komorové peci při 732 °C, po dobu jedné hodiny.

Konečně odborníkům v oboru je také známo, že zatímco byl tento vynález všeobecně popsán termíny obecné diskuse, specifickými příklady a výhodnými provedeními, nijak tím není omezen rozsah ochrany, uváděný v patentových nárocích tohoto popisu vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy směsi zeolit - jílu - fosfát, vhodné jako katalyzátor, **vyznačující se tím**, že uvedený způsob zahrnuje:
 - (1) přípravu kompozice zeolit - jílu - fosfát, s pH od asi 7,0 do asi 14,0, které se alespoň částečně dosahuje přítomností sloučeniny alkalického fosfátu ve zmíněné kompozici;
 - (2) reakci kompozice zeolit - jílu - fosfát po dobu od asi 0,5 do asi 24 hodin k vytvoření dozrálé kompozice zeolit - jílu - fosfát vystavené reakci stárnutím; a
 - (3) sušení dozrálé kompozice zeolit - jílu - fosfát vystavené reakci stárnutím k vytvoření pevné kompozice zeolit - jílu - fosfát, se složkou zeolitu, složkou jílu a složkou fosfátu v takových množstvích, že katalyzátor jako výsledný produkt, vyrobený z kompozice zeolit - jílu - fosfát bude obsahovat od asi 0,5 do asi 40 procent hmotnostních zeolitu, od asi 50 do asi 94,5 procent hmotnostních jílu a od asi 5 do asi 25 procent hmotnostních fosfátu.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jílu - fosfát je dále charakterizována svou schopností vytvořit alespoň 10% zvýšení dané katalytické aktivity, vztažené k analogickému katalyzátoru, vyrobenému z týchž složek zeolitu - jílu - fosfátu, ale jehož složky zeolitu - jílu - fosfátu nebyly vystaveny reakci stárnutí po dobu od 0,5 do 24 hodin.
3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jílu - fosfát je ve formě řídké kaše, vhodné pro sušení rozstříkem.
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jílu - fosfát je ve formě pasty, vhodné pro vytlačování.
5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jílu - fosfát je ve formě prášku s nízkou vlhkostí, vhodného pro lisování za sucha.

6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát, vystavená reakci stárnutí, se suší rozstříkem k vytvoření mikroskopických částic zeolit - jíl - fosfát, vhodných pro užití v jednotce FCC.
7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pevná kompozice zeolit - jíl - fosfát se kalcinuje.
8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sloučenina alkalického fosfátu je vybrána ze skupiny, sestávající z dihydrogenfosforečnanu amonného, hydrogenfosforečnanu amonného a fosforečnanu amonného.
9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sloučenina alkalického fosfátu je tvořena směsí dihydrogenfosforečnanu amonného a hydrogenfosforečnanu amonného.
10. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sloučeninou alkalického fosfátu je hydrogenfosforečnan amonný.
11. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že do kompozice zeolit - jíl - fosfát je vloženo činidlo, dodávající povrchovou tvrdost v takovém množství, že katalyzátor obsahuje od asi 2,0 do asi 10,0 hmotnostních procent zmíněného činidla, dodávajícího povrchovou tvrdost.
12. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jílová složka, použitá k výrobě kompozice zeolit - jíl - fosfát je kaolinový jíl.
13. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolit, použitý k přípravě kompozice zeolit - jíl - fosfát je ZSM-5.
14. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolit, použitý k přípravě kompozice zeolit - jíl - fosfát je beta zeolit.
15. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolit, použitý k přípravě kompozice zeolit - jíl - fosfát je tvořen alespoň dvěma zeolity.

16. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolit, použitý k přípravě kompozice zeolit - jíl - fosfát je tvořen ZSM-5 a beta zeolitem.
17. Způsob přípravy kompozice zeolit - jíl - fosfát, vhodné jako katalyzátor, **vyznačující se tím**, že tento způsob zahrnuje:
- (1) přípravu kompozice jíl - fosfát, s pH od asi 7,0 do asi 14,0, které se alespoň částečně dosahuje přítomností sloučeniny alkalického fosfátu ve zmíněné kompozici;
 - (2) reakci kompozice jíl - fosfát od asi 0,5 do asi 24 hodin k vytvoření dozrálé kompozice jíl - fosfát vystavené reakci stárnutím;
 - (3) přidání zeolitu k dozrálé kompozici jíl - fosfát vystavené reakci stárnutím a reakci výsledné kompozice zeolit - jíl - fosfát od asi 0,25 do asi 24 hodin k vytvoření dozrálé kompozice zeolit - jíl - fosfát vystavené reakci stárnutím;
a
 - (4) sušení dozrálé kompozice zeolit - jíl - fosfát vystavené reakci stárnutí k vytvoření pevné kompozice zeolit - jíl - fosfát, mající zeolitovou složku, jílovou složku a fosfátovou složku v takových množstvích, že katalyzátor jako výsledný produkt, vyrobený z kompozice zeolit - jíl - fosfát, bude obsahovat od asi 0,5 do asi 40 procent hmotnostních zeolitu, od asi 50 do asi 94,5 procent hmotnostních jílu a od asi 5 do asi 25 procent hmotnostních fosfátu.
18. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát je dále charakterizována svou schopností vytvářet alespoň 10% zvýšení dané katalytické aktivity, vztažené k analogickému katalyzátoru, vyrobenému z týchž složek zeolitu, jílu a fosfátu, ale jehož jílové a fosfátové složky nebyly vystaveny reakci stárnutí po dobu 0,5 až 24 hodin a jejichž zeolitová složka nebyla vystavena reakci stárnutí alespoň po dobu 0,25 hodiny.
19. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě řídké kaše, vhodné pro sušení rozstříkem.

20. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě pasty, vhodné pro vytlačování.
21. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě prášku s nízkou vlhkostí, vhodného pro lisování za sucha.
22. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát vystavená reakci stárnutím se suší rozstříkem k vytvoření mikroskopických kulovitých částic, vhodných pro použití v jednotce FCC.
23. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že pevná kompozice zeolit - jíl - fosfát se kalcinuje.
24. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že sloučenina alkalického fosfátu je vybrána ze skupiny, sestávající z dihydrogenfosforečnanu amonného, hydrogenfosforečnanu amonného a fosforečnanu amonného.
25. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že sloučenina alkalického fosfátu je tvořena směsí dihydrogenfosforečnanu amonného a hydrogenfosforečnanu amonného.
26. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že sloučeninou alkalického fosfátu je hydrogenfosforečnan amonný.
27. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že do kompozice zeolit - jíl - fosfát je vloženo činidlo, dodávající povrchovou tvrdost v takovém množství, že katalyzátor obsahuje od asi 2,0 do asi 10,0 hmotnostních procent zmíněného činidla, dodávajícího povrchovou tvrdost.
28. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že jílová složka, použitá k vytvoření kompozice zeolit - jíl - fosfát je kaolinový jíl.

29. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že zeolit, použitý k přípravě kompozice zeolit - jíl - fosfát je ZSM-5.
30. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že zeolit, použitý k přípravě kompozice zeolit - jíl - fosfát je beta zeolit.
31. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že zeolit, použitý k přípravě kompozice zeolit - jíl - fosfát je tvořen alespoň dvěma zeolity.
32. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že zeolit, použitý k přípravě kompozice zeolit - jíl - fosfát je tvořen ZSM-5 a beta zeolitem.
33. Způsob stabilizace zeolitového katalytického materiálu, **vyznačující se tím**, že zahrnuje použití zeolitového katalytického materiálu ve formě pevné kompozice zeolit - jíl - fosfát, která byla vyrobena postupem, zahrnujícím:
- (1) přípravu kompozice zeolit - jíl - fosfát, s pH od asi 7,0 do asi 14,0, které se alespoň částečně dosahuje přítomností alkalické fosfátové sloučeniny ve zmíněné kompozici;
 - (2) reakci kompozice zeolit - jíl - fosfát po dobu od asi 0,5 do asi 24 hodin k vytvoření dozrálé kompozice zeolit - jíl - fosfát vystavené reakci stárnutím a
 - (3) sušení dozrálé kompozice zeolit - jíl - fosfát vystavené reakci stárnutím k vytvoření pevné kompozice zeolit - jíl - fosfát, mající zeolitovou složku, jílovou složku a fosfátovou složku v takových množstvích, že katalyzátor jako výsledný produkt, vyrobený z kompozice zeolit - jíl - fosfát bude obsahovat od asi 0,5 do asi 40 procent hmotnostních zeolitu, od asi 50 do asi 94,5 procent hmotnostních jílu a od asi 5 do asi 25 procent hmotnostních fosfátu
34. Způsob podle nároku 33, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát je dále charakterizována svou schopností vytvořit alespoň 10% zvýšení dané katalytické aktivity, vztažené k analogickému katalyzátoru, vyrobenému z týchž složek zeolitu - jílu - fosfátu, ale jehož složky zeolitu - jílu - fosfátu nebyly vystaveny reakci stárnutí po dobu od 0,5 do 24 hodin.

35. Způsob stabilizace zeolitového katalytického materiálu podle nároku 33, **vyznačující se tím**, že pevná kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě mikroskopických kulovitých částic, vhodných pro cirkulaci v jednotce FCC v přísadě s alespoň jedním, jiným druhem mikroskopické kulovité částice.
36. Způsob stabilizace zeolitového katalytického materiálu podle nároku 33, **vyznačující se tím**, že pevná kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě pelet, vhodných pro použití v pevném loži katalytického systému.
37. Způsob stabilizace zeolitového katalytického materiálu podle nároku 33, **vyznačující se tím**, že pevná kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě pelet, vhodných pro použití v pohyblivém loži katalytického systému.
38. Způsob stabilizace zeolitového katalytického materiálu, **vyznačující se tím**, že tento způsob zahrnuje:
- (1) přípravu kompozice jíl - fosfát, s pH od asi 7,0 do asi 14,0, které se alespoň částečně dosahuje přítomností alkalické fosfátové sloučeniny ve zmíněné kompozici;
 - (2) reakci kompozice zeolit - jíl - fosfát po dobu od asi 0,5 do asi 24 hodin k vytvoření dozrálé kompozice zeolit - jíl - fosfát vystavené reakci stárnutím;
 - (3) přidání zeolitu k dozrálé kompozici jíl - fosfát vystavené reakci stárnutím a reakci výsledné kompozice zeolit - jíl - fosfát od asi 0,25 do asi 24 hodin k vytvoření kompozice zeolit - jíl - fosfát vystavené reakci stárnutím; a
 - (4) sušení dozrálé kompozice zeolit - jíl - fosfát vystavené reakci stárnutím k vytvoření pevné kompozice zeolit - jíl - fosfát, mající zeolitovou složku, jílovou složku a fosfátovou složku v takových množstvích, že katalyzátor jako výsledný produkt, vyrobený z kompozice zeolit - jíl - fosfát bude obsahovat od asi 0,5 do asi 40 procent hmotnostních zeolitu, od asi 50 do asi 94,5 procent hmotnostních jílu a od asi 5 do asi 25 procent hmotnostních fosfátu.
39. Způsob podle nároku 38, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát je dále charakterizována svou schopností vytvářet alespoň 10% zvýšení dané katalytické aktivity,

vztažené k analogickému katalyzátoru, vyrobenému z týchž složek zeolitu - jílu - fosfátu, ale jehož složky zeolitu - jílu - fosfátu nebyly vystaveny reakci stárnutí po dobu od 0,5 do 24 hodin, a jehož zeolitová složka nebyla vystavena reakci stárnutí po dobu alespoň 0,25 hodiny.

40. Způsob podle nároku 38, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě řídké kaše, vhodné pro sušení rozstříkem.
41. Způsob podle nároku 38, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě pasty, vhodné pro vytlačování.
42. Způsob podle nároku 38, **vyznačující se tím**, že kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě prášku s nízkou vlhkostí, vhodného pro lisování za sucha.
43. Způsob stabilizace zeolitového katalytického materiálu podle nároku 38, **vyznačující se tím**, že pevná kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě mikroskopických kulovitých částic, vhodných pro cirkulaci v jednotce FCC v přísadě s alespoň jedním, jiným druhem mikroskopické kulovité částice.
44. Způsob stabilizace zeolitového katalytického materiálu podle nároku 38, **vyznačující se tím**, že pevná kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě pelet, vhodných pro použití v pevném loži katalytického systému.
45. Způsob stabilizace zeolitového katalytického materiálu podle nároku 38, **vyznačující se tím**, že pevná kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě pelet, vhodných pro použití ve fluidním loži katalytického systému.
46. Způsob stabilizace zeolitového katalytického materiálu podle nároku 38, **vyznačující se tím**, že pevná kompozice zeolit - jíl - fosfát je ve formě pelet, vhodných pro použití v pohyblivém loži katalytického systému.
47. Způsob krakování uhlovodíků pro konverzi vsázky na bázi kompozice ropy, obsahující sloučeniny relativně vysokých molekulových hmotností na produkt na bázi kompozice

ropy, obsahující sloučeniny relativně nižších molekulových hmotností, **vyznačující se tím**, že způsob zahrnuje kontakt zmíněné vsázky na bázi kompozice ropy za podmínek katalýzy přeměňující uhlovodík, s katalyzátorem, tvořeným kompozicí zeolit - jílu - fosfát, tvořenou od asi 0,5 do asi 40 procent hmotnostních zeolitu, od asi 50 do asi 94,5 procent hmotnostních jílu a od asi 5 do asi 25 procent hmotnostních fosfátu, kde kompozice je dále charakterizována svou schopností vytvořit alespoň 10% zvýšení dané katalytické aktivity, vztažené k analogickému katalyzátoru, vyrobenému z týchž složek zeolitu - jílu - fosfátu, ale jehož složky jílu - fosfátu nebyly vystaveny reakci stárnutí po dobu od 0,5 do 24 hodin a jehož zeolitová složka nebyla vystavena reakci stárnutí alespoň 0,25 hodiny.

48. Způsob podle nároku 47, **vyznačující se tím**, že vsázka na bázi kompozice ropy obsahuje plynový olej a produkt na bázi kompozice ropy obsahuje benzin.
49. Způsob molekulární kombinační reakce pro konverzi vsázky na bázi kompozice ropy, obsahující sloučeniny s poměrně nízkými molekulovými hmotnostmi na produkt na bázi kompozice ropy, obsahující sloučeniny poměrně vyšších molekulových hmotností, **vyznačený tím**, že způsob zahrnuje kontakt zmíněné vsázky na bázi kompozice ropy, za podmínek katalýzy přeměňující uhlovodík, s katalyzátorem, tvořeným kompozicí zeolit - jílu - fosfát, tvořenou od asi 0,5 do asi 40 procent hmotnostních zeolitu, od asi 50 do asi 94,5 procent hmotnostních jílu a od asi 5 do asi 25 procent hmotnostních fosfátu, a kde směs zeolit - jílu - fosfát je dále charakterizována svou schopností vytvořit alespoň 10% zvýšení dané katalytické aktivity, vztažené k analogickému katalyzátoru, vyrobenému z týchž složek zeolitu - jílu - fosfátu, ale jehož složky jílu - fosfátu nebyly vystaveny reakci stárnutí s dobou od 0,5 do 24 hodin a jehož zeolitová složka nebyla vystavena reakci stárnutí po dobu alespoň 0,25 hodiny.
50. Způsob podle nároku 49, **vyznačující se tím**, že vsázka na bázi kompozice ropy obsahuje olefiny C₃ a C₄ stejně jako izobutan a produkt na bázi kompozice ropy obsahuje větší rozvětvené uhlovodíky.

190301

PV 2000 - 4239

Aktivita Delta LPG

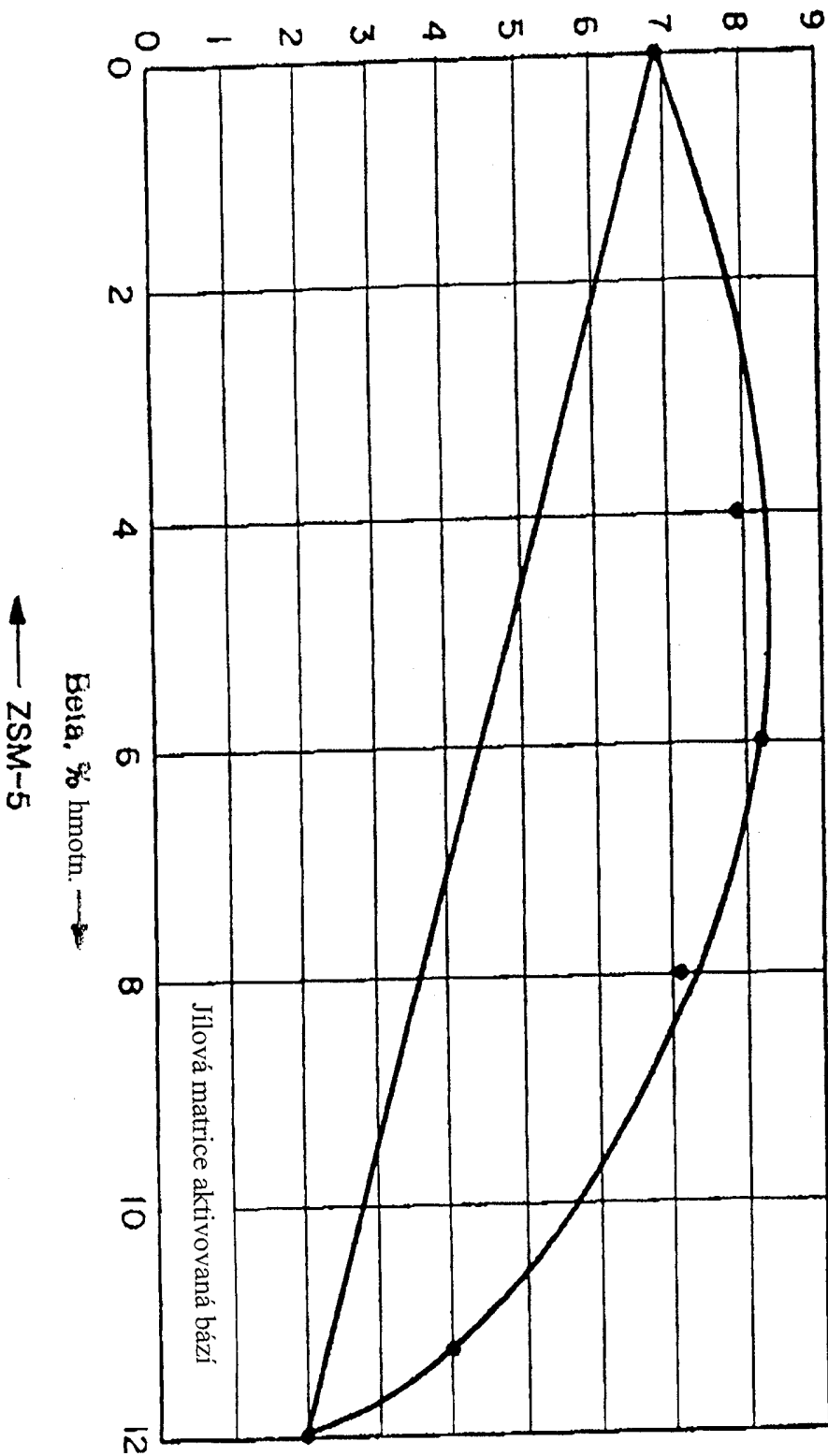


Fig. 1