

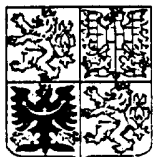
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 268

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2567-90**

(22) Přihlášeno: 10. 08. 90

(40) Zveřejněno: 17. 12. 91

(47) Uděleno: 09. 10. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 12. 95

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 29/04

C 01 B 39/00

(73) Majitel patentu:

MOBIL OIL CORPORATION, Fairfax, VA, US;

(72) Původce vynálezu:

Pochen Chu, Camden County, NJ, US;

Mae Koenig Rubin, Montgomery County, PA,
US;

(54) Název vynálezu:

**Syntetický porézní krystalický materiál
a jeho syntéza a použití**

(57) Anotace:

Syntetický zeolit charakterizovaný difrakčním diagramem rentgenových paprsků, vykazujícím hodnoty uvedené v tabulce I, který se připraví z reakční směsi, obsahující v molárních poměrech $YO_2/X_2O_3 = 10$ až 80, $H_2O/YO_2 = 5$ až 100, $OH^-/YO_2 = 0.01$ až 1.0, $M/YO_2 = 0.01$ až 2.0, $R/YO_2 = 0.05$ až 1.0, kde R znamená hexamethylenimin a M alkalický kov nebo kov alkalických zemin, kde zdroj Y oxidu obsahuje nejméně 30 % hmot. pevného YO_2 a tato reakční směs se udržuje při teplotě 80 až 300 °C po 24 hodin až 60 dnů do vytvoření krystalů uvedeného materiálu.

Syntetický zeolit a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

Předložený vynález se týká syntetického zeolitu a způsobu jeho přípravy. Tyto materiály se používají při katalytické konverzi organických sloučenin.

Dosavadní stav techniky

Zeolitové materiály, jak přírodní, tak syntetické, mají, jak bylo dříve prokázáno, katalytické vlastnosti pro různé typy konverzí uhlovodíků. Určité zeolitové materiály jsou uspořádané, porézní krystalické aluminosilikáty, mající určitou krystalickou strukturu jak je stanoveno difrakcí rentgenových paprsků, ve které je velký počet menších dutin, které mohou být vzájemně propojeny značným počtem menších kanálků nebo porů. Tyto dutiny a porý mají ve specifických zeolitických materiálech jednotnou velikost. Jelikož rozměry těchto porů jsou vhodné pro adsorpci molekul určitých velikostí a nepřijímání materiálů větších velikostí, jsou tyto materiály známy jako "molekulární síta" a jsou využívány ve značném množství způsobů, kde jsou tyto vlastnosti žádoucí.

Tato molekulární síta, jak přírodní, tak syntetická, obsahují značnou šíři krystalických silikátů, obsahujících pozitivní ionty. Tyto silikáty mohou být popsány jako tuhé trojrozměrné struktury SiO_4 a oxidu prvku skupiny IIIA periodické tabulky prvků, například AlO_4 , ve kterých jsou tetraedry zesítěny sdílením atomů kyslíku, čímž je poměr celkového obsahu prvku skupiny IIIA, například hliníku a atomů křemíku k atomům kyslíku 1:2. Elektrovalence tetraedru, obsahujícího prvek skupiny IIIA, například hliník, je vyvážena inkluzí kationtu do krystalu, například kationtu alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin. To může být vyjádřeno poměrem prvku, skupiny IIIA, například hliníku, k počtu různých kationtů, jako je $\text{Ca}/2$, $\text{Sr}/2$, Na , K nebo Li , který je roven jednotce. Jeden typ kationtu může být zaměněn za jiný buď úplně, nebo částečně různými iontovýmennými technikami pro výměnu kationtu. Takovými výměnami kationtů je možno měnit vlastnosti silikátů vhodnou volbou kationtu.

Tyto techniky vedly ke tvorbě značného množství syntetických zeolitů. Mnohé tyto zeolity byly označeny písmenem nebo jinými obvyklými symboly, jako například zeolit A (US patent č. 2882243), zeolit X (US patent č. 2882244), zeolit Y (US patent č. 3130007), zeolit ZK-5 (US patent č. 3247195), zeolit ZK-4 (US patent č. 3314752), zeolit ZSM-5 (US patent č. 3702886), zeolit ZSM-11 (US patent č. 3709979), zeolit ZSM-12 (US patent č. 3832449), zeolit ZSM-20 (US patent č. 3972983), ZSM-35 (US patent č. 4016245) a zeolit ZSM-23 (US patent č. 4076842).

Poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v uvedených zeolitech se často mění. Například zeolit X může být syntetizován s poměry $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 2 do 3; zeolit Y od 3 do 6. V některých zeolitech není horní hranice poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ omezena. ZSM-5 je jedním takovým příkladem,

kde poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je alespoň 5 až do hranic současných analytických měřicích technik. US patentový spis č. 3941871 (Re.29948) uvádí porézni krystalický silikát vyrobený z reakční směsi, obsahující v receptuře nespecificky přidávaný hliník a vykazující rentgenový difrakční diagram charakteristický pro ZSM-5. US patentové spisy č. 4061724, 4073865 a 4104294 popisují krystalické silikáty s různým obsahem hliníku a boru.

Podstata vynálezu

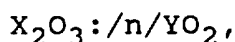
Z prvního aspektu se předložený vynález týká syntetického porézniho krystalického materiálu, charakterizovaného rentgenovým difrakčním diagramem, obsahujícím hodnoty uvedené v tabulce I popisu a majícího rovnovážné adsorpční kapacity větší než 10 % hmot. pro vodní páru, větší než 4,5 % hmot. pro páru cyklohexanu a větší než 10 % hmot. pro páru n-hexanu.

Syntetický zeolit podle předloženého vynálezu je podobný kompozicím nazvaným "PSH-3" popsáným v US patentovém spisu č. 4430409. Nicméně krystalický materiál neobsahuje všechny složky přítomné v PSH-3 kompozicích. Zejména není materiál podle vynálezu kontaminován jinými krystalovými strukturami jako je ZSM-12 nebo ZSM-5, vykazuje neobyčejné sorpční kapacity a vynikající katalytickou účinnost při srovnání s kompozicemi PSH-3, syntetizovanými podle US patentového spisu č. 4439409.

Krystalický materiál podle předloženého vynálezu může být syntetizován krystalizací reakční směsi, obsahující zdroje požadovaných oxidů spolu s hexamethylenovým řidicím činidlem. Bylo nicméně zjištěno, že je výhodné, když je krystalickým materiálem podle vynálezu silikát, proto je důležité použití zdroje křemíku s relativně vysokým obsahem pevné složky.

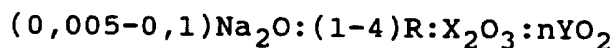
V souladu s tím se v druhém aspektu předložený vynález týká způsobu přípravy syntetického krystalického materiálu podle uvedeného prvního aspektu, který zahrnuje reakci směsi schopné tvorby uvedeného materiálu krystalizací. Uvedená směs obsahuje v molárních poměrech $\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3 = 10$ až 80, $\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2 = 5$ až 100, $\text{OH}^-/\text{YO}_2 = 0,01$ až 1,0, $\text{M}/\text{YO}_2 = 0,01$ až 2,0 a $\text{R}/\text{YO}_2 = 0,05$ až 1,0, kde R znamená hexamethylenimin a M alkalický kov nebo kov alkalických zemin, kde zdroj Y oxidu obsahuje nejméně 30 % hmot. pevného YO_2 , a tato reakční směs se udržuje při teplotě 80 až 300 °C po 24 hodin až 60 dnů, do vytvoření krystalů uvedeného materiálu.

Syntetický zeolit podle předloženého vynálezu má složení charakterizované molárním poměrem



kde n je nejméně 10, X je trojmocný prvek vybraný ze skupiny, zahrnující hliník, bor, železo a galium a Y je čtyřmocný prvek vybraný ze skupiny, zahrnující křemík a germanium. Výhodně je X hliník, Y křemík a n je výhodně 10 až 150, výhodněji 10 až 60 a nejvýhodněji 20 až 40. V as-syntetizované formě má materiál

v bezvodé formě a v molech oxidů na n mol XO_2 , následující vzorec:



kde R je organická skupina. Na a R složky jsou s materiálem spojeny následkem jejich přítomnosti během krystalizace a jsou snadno odstranitelné post-krystalizačními metodami, které jsou dále podrobněji popsány.

Krystalický materiál podle předloženého vynálezu je tepelně stabilní a vykazuje vysoký specifický povrch (větší než $400 \text{ m}^2/\text{g}$) a neobvykle velkou sorbční kapacitu ve srovnání s podobnými krystalickými strukturami. Jak je zřejmé ze shora uvedeného vzorce, je krystalický materiál podle předloženého vynálezu syntetizován téměř prostý Na kationtů. Může být proto použit jako katalyzátor s účinností kyseliny bez výměnného stupně. Je-li to požadováno, mohou být originální kationty sodíku v as-syntetizovaném materiálu nahrazeny, alespoň z části, technikami známými v oboru, výměnou iontů za jiné kationty. Výhodné vyměňované kationty zahrnují ionty kovů, ionty vodíku, prekursorů vodíku, například amoniové ionty a jejich směsi. Výhodnými kationty jsou ty, které záměrně ovlivňují katalytickou aktivitu pro určité konverzní reakce uhlovodíků. Tyto zahrnují vodík, kovy vzácných zemin a kovy skupin IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB a VII periodické tabulky prvků.

Ve své kalcinované formě může být krystalický materiál podle vynálezu získán jako jednotná krystalová fáze s malými množstvími nebo nedetektovatelnými nečistotami krystalových fází a má následující difrakční diagram rentgenových paprsků:

Tabulka III

interplanární d-vzdálenost (Å)	relativní intenzita $I/I_0 \times 100$
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
6,00 ± 0,10	W-M
4,64 ± 0,08	W
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS

a má rovnovážné adsorpční kapacity větší než 10 % hmot. pro vodní páru, větší než 4,5 % hmot. pro páru cyklohexanu a větší než 10 % hmot. pro páru n-hexanu.

Specifické jsou zejména čáry uvedené v tabulce I

Tabulka I

interplanární d-vzdálenost (Å)	relativní intenzita $I/I_0 \times 100$
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W ,

specifičtější čáry uvedené v tabulce II

interplanární d-vzdálenost (A)	relativní intenzita $I/I_0 \times 100$
30,0 $\pm$ 2,2	W-M
22,1 $\pm$ 1,3	W
3,91 $\pm$ 0,07	M-VS

Nejspecifičtější kalcinovaný krystalický materiál podle vynálezu má difrakční diagram rentgenových paprsků, který zahrnuje čáry uvedené dále v tabulce IV:

Interplanární vzdálenost (A)	relativní intenzita, $I/I_0 \times 100$
30,0 $\pm$ 2,2	W-M
22,1 $\pm$ 1,3	W
12,36 $\pm$ 0,2	M-VS
11,03 $\pm$ 0,2	M-S
8,83 $\pm$ 0,14	M-VS
6,86 $\pm$ 0,14	W-M
6,18 $\pm$ 0,12	M-VS
6,00 $\pm$ 0,10	W-M
5,54 $\pm$ 0,10	W-M
4,92 $\pm$ 0,09	W
4,64 $\pm$ 0,08	W
4,41 $\pm$ 0,08	W-M
4,25 $\pm$ 0,08	W
4,10 $\pm$ 0,07	W-S
4,06 $\pm$ 0,07	W-S
3,91 $\pm$ 0,07	M-VS
3,75 $\pm$ 0,06	W-M
3,56 $\pm$ 0,06	W-M
3,42 $\pm$ 0,06	VS
3,30 $\pm$ 0,05	W-M
3,20 $\pm$ 0,05	W-M
3,14 $\pm$ 0,05	W-M
3,07 $\pm$ 0,05	W
2,99 $\pm$ 0,05	W
2,82 $\pm$ 0,05	W
2,78 $\pm$ 0,05	W
2,68 $\pm$ 0,05	W
2,59 $\pm$ 0,05	W

Tyto hodnoty byly stanoveny standardními technikami. Záření bylo K-alfa dublet mědi a byl použit difraktometr opatřený scintilačním počítačem s připojeným počítačem. Výšky píků, I, a poloha jako funkce 2 theta, kde theta je Braggův úhel, byly stanoveny použitím algoritmů počítače spojeného s difraktometrem. Z toho byly stanoveny relativní intenzity, 100 I/I_0 , kde I_0 je intenzita nejsilnější čáry nebo píku a d (poz.) interplanární vzdálenost v Angstromových jednotkách /A/, odpovídající zaznamenaným čarám. V tabulkách I až IV jsou relativní intenzity udávány symboly W = slabý, M = střední, S = silný a VS = velmi silný, jako intenzity mohou být označeny následovně:

W = 0 až 20
 M = 20 až 40
 S = 40 až 60
 VS = 60 až 100

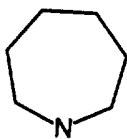
Difrakční diagramy rentgenových paprsků jsou charakteristické pro všechny druhy krystalických kompozic. Sodná forma jakož i další kationtové formy vykazují v podstatě stejné diagramy s některými malými změnami v interplanárních vzdálenostech a změnami v relativní intenzitě. Další malé variace mohou vznikat v závislosti na molárním poměru Y k X, například křemík ke hliníku, v jednotlivých vzorcích, jakož i na stupni jejich tepelného zpracování.

Krystalický materiál podle vynálezu může být připraven z reakční směsi obsahující zdroje alkalického kovu a kovu alkalických zemin (M), například sodíku nebo draslíku, ve formě kationtu, oxid trojmocného prvku X, například hliníku, oxid čtyřmocného prvku Y, například křemíku, organické řídicí činidlo (R), které je dále popsáno, a vodu. Uvedená reakční směs má složení vyjádřené v molárních poměrech oxidů, v následujících rozmezích:

Reaktanty	vhodně	výhodně
YO_2/X_2O_3	10 až 80	10 až 60
H_2O/YO_2	5 až 100	10 až 50
OH^-/YO_2	0,01 až 1,0	0,1 až 0,5
M/YO_2	0,01 až 2,0	0,1 až 1,0
R/YO_2	0,05 až 1,0	0,1 až 0,5

Bylo zjištěno, že krystalizace materiálu podle vynálezu je výhodná, jestliže zdroj YO_2 obsahuje alespoň 30 hmot. % pevného YO_2 , zvláště jestliže YO_2 , je oxid křemičitý. Výhodné komerčně dostupné zdroje oxidu křemičitého zahrnují Ultrasil (srážený, postřikem sušený oxid křemičitý, obsahující asi 90 % hmot. oxidu křemičitého) a HiSil (srážený hydratovaný SiO_2 , obsahující asi 87 % hmot. oxidu křemičitého, asi 6 % hmot. volné vody a asi 4,5 % hmot. vázané vody hydratací a mající částice velikosti asi 0,02 μm). Jestliže se použije jiný zdroj oxidu křemičitého, například Q-Brand (silikát sodný, obsahující asi 28,8 % hmot. SiO_2 , 8,9 % hmot. Na_2O a 62,3 % hmot. H_2O), bylo zjištěno, že se krystalizací nezíská materiál podle vynálezu nebo jen v malém množství a místo něj se tvoří nečistoty jiných krystalických struktur, například ZSM-12. Proto výhodně obsahuje zdroj YO_2 alespoň 30 % hmot. pevného YO_2 , výhodně oxidu křemičitého a ještě výhodněji alespoň 40 % hmot. pevného YO_2 .

Organickým řídicím činidlem (R) použitým při syntéze předloženého krystalického materiálu ze shora uvedené reakční směsi je hexamethylenimin, který má následující strukturní vzorec.



Krystalizace předloženého krystalického materiálu může být provedena buď za statických podmínek, nebo za míchání ve vhodné reakční nádobě jakou je například polypropylenová nádoba nebo teflonem vyložené autoklávy nebo autoklávy z nejrezavější oceli. Krystalizace se obecně provádí při teplotě od 80 °C do 300 °C po dobu 24 hodin až 60 dnů. Krystaly se potom od kapaliny oddělí a izolují.

Krystalizace se provádí za přítomnosti alespoň 0,01 procenta, výhodně 0,10 procent a ještě výhodněji 1 % očkovacích krystalů (vztaženo na celkovou hmotnost) požadovaného krystalického produktu.

Před tím, než se katalyzátor nebo adsorbent na bázi materiálu podle vynálezu použije, měl by být kalcinován pro odstranění části nebo všech organických složek.

Krystalický materiál podle vynálezu může být použit jako kombinace s hydrogenační složkou jako je wolfram, vanad, molybden, rhenium, nikl, kobalt, chrom, mangan nebo vzácné kovy jako je platina nebo paládium, kde je zaručena funkce hydrogenace-dehydrogenace. Taková složka může být přítomna v kompozici cestou ko-krystalizace, výměny iontů v kompozici, její impregnací nebo intenzivním fyzikálním smísením. Tato složka může být impregnována do nebo na materiál podle vynálezu, jako například v případě platiny, zpracováním silikátu roztokem, který obsahuje iont platiny. Sloučeniny platiny vhodné pro tento účel zahrnují chloroplatičitou kyselinu, chlorid platnatý a různé sloučeniny obsahující komplex platina-amin.

Krystalický materiál podle předloženého vynálezu může být tvarován do různých částic různých velikostí. Obecně řečeno mohou být částice tvarovány jako prášek, granule nebo roztavený produkt jako je extrudát. V posledním případě může být krystalický materiál extrudován před sušením nebo být částečně vysušen a potom extrudován.

Krystalický materiál podle předloženého vynálezu, jestliže se používá buď jako adsorbent, nebo jako katalyzátor ve způsobech konverze organických sloučenin, by měl být alespoň částečně dehydratován. Toho lze dosáhnout zahříváním na teplotu v rozmezí od 200 °C do 595 °C v atmosféře jako je vzduch, dusík atd. a při tlaku atmosférickém nebo nižším nebo vyšším než je atmosférický tlak po dobu mezi 30 minutami a 48 hodinami. Dehydratace se také může provádět při teplotě místnosti pouhým umístěním silikátu ve vakuu, ale pro dosažení dostatečného stupně dehydratace je třeba delší doby.

Krystalický materiál podle předloženého vynálezu může být použit pro katalýzu různých organických konverzí, které zahrnují například hydrataci C₂-C₇ olefinů jako je propylen, na alkoholy

a ethery za reakčních podmínek, které zahrnují teplotu od 50 do 300 °C, výhodně od 90 do 250 °C, tlak alespoň 49,0 Pa, výhodně 196,0 Pa a molární poměr voda/olefin od 0,1 do 30, výhodně 0,2 až 15.

Jako v případě jiných katalyzátorů, je možné inkorporovat krystalický materiál podle vynálezu s dalším materiálem odolným vůči teplotě a dalším podmínkám používaným v procesech organické konverze. Takové materiály zahrnují aktivní nebo neaktivní materiály a zeolity syntetického nebo přírodního původu jakož i anorganické materiály jako jsou hlinky, oxid křemičitý a/nebo oxidy kovů jako je oxid hlinitý. Tento může být buď přírodního původu, nebo ve formě gelovitých sraženin nebo gelů zahrnujících směsi oxidu křemičitého a oxidu kovů. Použití materiálu v konjunkci s novým krystalem, tj. spojení s ním během syntézy nového krystalu, který je aktivní, vede ke změně konverze a/nebo selektivity katalyzátoru v určitých organických konverzních procesech. Inaktivní materiály výhodně slouží jako ředidla pro kontrolu stupně konverze v daném procesu, takže produkty je možno získat ekonomicky a bez použití dalších zařízení pro kontrolu rychlosti reakce. Tyto materiály mohou být inkorporovány do hlinek přírodního původu, například bentonitu a kaolinu, pro zlepšení pevnosti katalyzátoru vůči drcení za běžných operačních podmínek. Uvedené materiály, tj. hlinky, oxidy atd., působí jako pojiva pro katalyzátor. Je žádoucí připravit katalyzátor mající dobrou odolnost vůči drcení protože při komerčním použití je žádoucí katalyzátor chránit před rozpadem na práškovitý materiál. Tato hlinková pojiva se běžně používají pouze pro účely zlepšení odolnosti katalyzátoru proti rozmělnění.

Přírodní hlinky, které mohou být použity jako kompozity s novým krystalickým materiálem zahrnují montmorillonitové a kaolinové typy hlinek, tyto typy zahrnují subbentonity, a kaoliny obchodné známé jako hlinky Dixie, McNamee, Georgia a Florida, nebo další, ve kterých je hlavní minerálovou složkou halloysit, kaolinit, dickit, nakrit nebo anauxit. Tyto hlinky mohou být použity v surovém stavu jako vytěžené nebo zpracované kalcinací, zpracováním s kyselinou nebo chemicky modifikované. Pojiva vhodná pro použití s krystaly podle vynálezu také zahrnují anorganické oxidy, zejména oxid hlinitý.

Jako přísadu k uvedeným materiálům může nový krystalický materiál obsahovat porézní matricový materiál jako je oxid křemičitý-oxid hlinitý, oxid křemičitý-oxid hořečnatý, oxid křemičitý-oxid zirkoničitý, oxid křemičitý-oxid thoričitý, oxid křemičitý-oxid berylnatý, oxid křemičitý-oxid titaničitý jakož i trenární kompozice jako je oxid křemičitý-oxid hlinitý-oxid thoričitý, oxid křemičitý-oxid hlinitý-oxid zirkoničitý, oxid křemičitý-oxid hlinitý-oxid zirkoničitý, a oxid křemičitý-oxid hořečnatý-oxid zirkoničitý.

Poměr podílu jemně rozdělených složek krystalického materiálu a anorganické oxidové matrice se mění v širokém rozsahu, s obsahem krystalů v rozmezí od 1 do 90 procent hmot a výhodněji, jestliže se kompozit připraví ve formě kuliček, v rozmezí od 2 do 80 % hmot. kompozitu.

Předložený vynález je blíže osvětlen následujícími příklady a připojenými výkresy, kde na obr. 1 až 5 jsou difrakční diagramy rentgenových paprsků kalcinovaných produktů z příkladů 1, 3, 4, 5 a 9. Kdykoliv jsou v příkladech uvedena sorpční data pro porovnání sorpčních kapacit vody, cyklohexanu a/nebo n-hexanu, byly hodnoty rovnovážné adsorpce stanoveny následovně:

Zvážený vzorek kalcinovaného adsorbantu byl kontaktován s požadovanou čistou párou adsorbátu v adsorpční komoře evakuované na méně než 133,32 Pa a uveden do styku s 1,6 kPa vodní páry a 5,3 kPa n-hexanu nebo cyklohexanu, tlaky jsou menší než rovnovážný tlak pára-kapalina příslušného adsorbátu při 90 °C. Tlak byl udržován konstantní (s asi $\pm 66,7$ Pa) přidáváním páry adsorbátu řízeným manostatem během adsorpční periody, která nepřesáhne 8 hodin. Potom se adsorbát adsorbuje novým krystalickým materiálem, otevře se snížením tlaku manostatem ventil, který umožní vstup většího množství adsorbátu ve formě páry shora do komory pro udržení uvedených tlaků. Sorpce je ukončena, když změna tlaku není dostatečná pro aktivaci manostatu. Zvýšení hmotnosti je počítáno jako adsorpční kapacita vzorku v g/100 g kalcinovaného adsorbantu. Syntetický materiál podle předloženého vynálezu vždy vykazuje rovnovážné adsorpční hodnoty větší než 10. % hmot. pro vodní páru, větší než 4,5 % hmot., obvykle větší než 7 % hmot. pro páru cyklohexanu a větší než 10 % hmot. pro páru n-hexanu.

Pokud je zkoušena alfa-hodnota je třeba poznamenat, že alfa-hodnota je přibližným údajem o katalytické krakovací aktivitě katalyzátoru v porovnání se standardním katalyzátorem a udává relativní rychlostní konstantu (rychlost konverze normálního hexanu na objem katalyzátoru za jednotku času), porovnávanou s aktivitou vysoce aktivního katalyzátoru oxid křemičitý-oxid hlinitý hodnoceného jako alfa 1 (rychlostní konstanta = $0,016 \text{ s}^{-1}$). Alfa test je popsán v US patentu č. 3354078 a v Journal of Catalysis, Vol. IV, str. 522 až 529 (srpen 1965). Je nutné uvést, že skutečné rychlostní konstanty mnohých kysele katalyzovaných reakcí jsou úměrné alfa hodnotě pro jednotlivý krystalický silikátový katalyzátor, tj. rychlosti pro disproportionaci toluenu, isomeraci xylenů, konverzi alkenů a konverzi methanolu (viz "The Active Site of Acidic Aluminosilicate Catalysts", Nature, vol. 309, č. 5969, str. 589 až 591, 14. červen 1984).

Příklad 1

12,68 g hlinitanu sodného (43,5 % Al_2O_3 , 32,2 % Na_2O , 25,6 % H_2O), se rozpustí v roztoku obsahujícím 12,8 g 50% roztoku NaOH a 1 320 g vody. K tomuto roztoku se přidá 57,6 g hexamethyleniminu. K výslednému roztoku se přidá 109,4 g Ultrasilu, srážecího, postříkem sušeného oxidu křemičitého (asi 90 % SiO_2).

Reakční směs má následující složení v molárních poměrech:

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 30,0 \\ \text{OH}^-/\text{SiO}_2 &= 0,18 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 44,9\end{aligned}$$

$$\text{Na/SiO}_2 = 0,18$$

$$\text{R/SiO}_2 = 0,35$$

kde R je hexamethylenimin.

Směs se krystaluje v reaktoru z nerezové oceli za míchání při 150 °C po 7 dní. Krystalický produkt se odfiltruje, promyje se vodou a suší při 120 °C. Po 20 hodinách kalcinace při 538 °C obsahuje difrakční diagram rentgenových paprsků hlavní čáry uvedené v tabulce V. Obr. 1 představuje difrakční diagram rentgenových paprsků kalcinovaného produktu. Byly naměřeny následující sorpční kapacity kalcinového materiálu:

H ₂ O (1,6 kPa)	15,2 % hmot.
cyklohexan (5,3 kPa)	14,6 % hmot.
n-hexan (5,3 kPa)	16,7 % hmot.

Specifický povrch kalcinovaného krystalického materiálu byl naměřen 494 m²/g.

Chemické složení kalcinovaného materiálu bylo stanoveno takto:

Složka	hmot. %
SiO ₂	66,9
Al ₂ O ₃	5,40
Na	0,03
N	2,27
popel	76,3

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ mol.poměr} = 21,1$$

Tabulka V

Stupně 2theta	interplanární vzdálenost (Å)	I/I ₀
2,80	31,55	25
4,02	21,98	10
7,10	12,45	96
7,95	11,12	47
10,00	8,85	51
12,90	6,86	11
14,34	6,18	42
14,72	6,02	15
15,90	5,57	20
17,81	4,98	5
19,08	4,65	2
20,20	4,40	20
20,91	4,25	5
21,59	4,12	20
21,92	4,06	13
22,67	3,92	30
23,70	3,75	13
25,01	3,56	20

Tabulka V - pokračování

Stupně 2theta	interplanární vzdálenost (Å)	I/I ₀
26,00	3,43	100
26,96	3,31	14
27,75	3,21	15
28,52	3,13	10
29,01	3,08	5
29,71	3,01	5
31,61	2,830	5
32,21	2,779	5
33,35	2,687	5
34,61	2,592	5

Příklad 2

Část kalcinovaného krystalického produktu z příkladu 1 byla testována v alfa testu a bylo zjištěno, že má alfa hodnotu 224.

Příklady 3 až 5

Byly připraveny tři syntézní reakční směsi o složení uvedeném v tabulce VI. Směsi byly připraveny z hlinitanu sodného, hydroxidu sodného, Ultrasilu, hexamethyleniminu /R/ a vody. Směsi byly udržovány na teplotách 150 °C, 143 °C a 150 °C po dobu 7,8 a 6 dní, v autoklávu z nerezové oceli, za míchání (350 ot/min) při autogenním tlaku. Pevná látka byla oddělena od nezreagovaných složek filtrací a potom byla promyta vodou s následujícím sušením při 120 °C. Krystaly produktu byly analyzovány difrakcí rentgenových paprsků, sorpcí, byl stanoven specifický povrch a chemické analýzy. Bylo zjištěno, že produktem je nový krystalický materiál podle předloženého vynálezu. Výsledky stanovení sorpce, specifického povrchu a chemické analýzy jsou také uvedeny v tabulce VI. Difrakční diagramy rentgenových paprsků kalcinovaných (538 °C po 3 hodiny) produktů z příkladů 3, 4 a 5 jsou uvedeny na obr. 2, 3 a 4. Sorpce a stanovení specifického povrchu byly provedeny u kalcinovaného produktu.

Tabulka VI

Příklad č. syntézní směs, mol. poměr	3	4	5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30,0	30,0	30,0
OH ⁻ /SiO ₂	0,18	0,18	0,18
H ₂ O/SiO ₂	19,4	19,4	44,9
Na/SiO ₂	0,18	0,18	0,18
R/SiO ₂	0,35	0,35	0,35
SiO ₂	64,3	68,5	74,5
Al ₂ O ₃	4,85	5,58	4,87

Tabulka VI - pokračování

Příklad č. syntézní směs, mol. poměr	3	4	5
Na	0,08	0,05	0,01
popel	77,1	77,3	78,2
N	2,40	2,33	2,12
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , mol. poměr	22,5	20,9	26,0
Adsorpce, hmot. %			
H ₂ O	14,9	13,6	14,6
cyklohexan	12,5	12,2	13,6
n-hexan	14,6	16,2	19,0
specifický povrch, m ² /g	481	492	487

Příklad 6

Vzorky kalcinovaného (538 °C po 3 hodiny) krystalického silikátového produktu z příkladů 3, 4 a 5 byly testovány v alfa testu a bylo zjištěno, že mají alfa hodnoty 227, 180 a 187.

Příklad 7

Kalcinovaný vzorek krystalického silikátu z příkladu 4 byl impregnován roztokem Pt(NH₃)₄Cl₂ na asi 1 % hmot. Pt. Tento materiál potom byl zahříván ve vzduchu na 349 °C po dobu 3 hodin.

Příklad 8

Jeden gram výsledného produktu z příkladu 7 byl jako katalyzátor umístěn do malého reaktoru s předehřívacem a vestavěným termočlánkem. Katalyzátor potom byl zahříván na 482 °C v proudu vodíku po redukci Pt složky. Nad katalyzátor byly zaváděny normální dekan a vodík rychlostí 0,4 h⁻¹ WHSV dekanu při molárním poměru vodík/uhlovodík 100/1. Reakce byla prováděna při teplotě od 130 do 250 °C při atmosférickém tlaku.

Výsledky tohoto pokusu jsou uvedeny v tabulce VII, spolu s výsledky stejného pokusu, ale s nahrazením krystalického materiálu ZSM-5 (US patent č. 3702886), ZSM-11 (US patent č. 3709979) a zeolitem beta (US patent č. 3308069) pro srovnání. Bylo zjištěno, že krystalický silikát podle předloženého vynálezu je velmi aktivním katalyzátorem pro hydrokonverzi n-dekanu a má dobrou isomerační aktivitu. V tabulce VII, "5MN/2MN" je molekulární poměr 5-methylnonan/2-methylnonan. Vzhledem k poloze své methylové skupiny, 5-methylnonan poskytuje o něco vyšší stérickou zábranu ke vstupu do zeolitických porů. 5MN/2MN poměr poskytuje informaci o porozitě testovaného zeolitu.

Tabulka VII

Zeolitový katalyzátor	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mol. poměr v zeolitu	tep.(°C) pro 50% konverzi	% isom. při 50% konverzi	5MN/2MN	
				5% isom.	20% isom.
příklad 7	20,9	174	70	0,15	0,24
ZSM-5	50	187	65	0,11	0,15
ZSM-11	40	187	94	0,36	0,41
ZSM-23	85	211	90	0,27	0,28
Beta 30		189	76	0,68	0,59

Příklad 9

Pro demonstraci přípravy krystalického materiálu ve větším měřítku se přidá 1 200 g hexamethyleniminu k roztoku obsahujícímu 268 g hlinitanu sodného, 267 g 50% roztoku hydroxidu sodného a 11,800 g vody. K tomuto roztoku se přidá 2,280 g oxidu křemičitého Ultrasil. Směs byla za míchání (asi 200 ot. min) krystalována při 145 °C v 5 galonovém reaktoru. Doba krystalizace byla 59 hodin. Produkt byl promyt vodou a sušen při 120 °C.

Difrakční diagram rentgenových paprsků je uveden na obr. 5 a dokládá, že produkt je krystalickým materiálem podle předloženého vynálezu. Chemické složení produktu, specifický povrch a výsledky adsorpčních analýz jsou uvedeny dále:

Tabulka VIII

Složení produktu

C	12,1 % hmot.
N	1,98 % hmot.
Na	640 ppm
Al ₂ O ₃	5,0 % hmot.
SiO ₂	74,9 % hmot.
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , mol. poměr	25,4
Adsorpce, hmot. %	
cyklohexan	9,1
n-hexan	14,9
H ₂ O	16,8
specifický povrch, m ² /g	479

Příklad 10

25 gramový vzorek pevného krystalického produktu z příkladu 9 se kalcinuje v proudu dusíku při 538 °C po dobu 5 hodin, potom se zavádí 5 % kyslíku/obsahující plyn /rovnováha N₂/ po dalších 16 hodin při 538 °C.

Individuální 3 g vzorky kalcinového materiálu se iontovýměnně zpracují se 100 ml 0,1N TEABr, TPABr a LaCl₃ roztokem. Každá

výměna iontů se provádí při teplotě okolí po dobu 24 hodin a třikrát se opakuje. Vyměněné vzorky se odfiltrují, promyjí vodou pro odstranění halogenidů a suší se. Složení iontovou výměnou zpracovaných vzorků je tabulováno dále pro doložení výměnné kapacity krystalického silikátu podle předloženého vynálezu pro různé ionty.

Vyměněné ionty iontové složení, hmot. %	TEA	TPA	La
Na	0,095	0,089	0,063
N	0,30	0,38	0,03
C	2,89	3,63	-
La	-	-	1,04

Příklad 11

Shora uvedený La-vyměněný vzorek byl zpracován na velikost 5 až 10 ok cm^{-1} a potom kalcinován na vzduchu při 538 °C po dobu 3 hodin. Kalcinovaný materiál má hodnotu alfa 173.

Příklad 12

Kalcinovaný vzorek La-vyměněného materiálu z příkladu 11 se propaří za drsných podmínek při 649 °C 100% parou po dobu 2 hodin. Propařený vzorek má alfa hodnotu 22, což dokládá, že krystalický silikát má velmi dobrou stabilitu za podmínek drsného hydrotermálního zpracování.

Příklad 13

Pro přípravu krystalického materiálu, kde X znamená bor se 17,5 g kyseliny borité přidá k roztoku, který obsahuje 6,75 g 45% roztoku hydroxidu draselného a 290 g vody. K tomuto roztoku se přidá 57,8 g oxidu křemičitého Ultrasil a směs se pečlivě zhomogenizuje. Ke směsi se přidá 26,2 g hexamethyleniminu.

Reakční směs má následující složení v molárních poměrech:

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	=	6,1
OH^-/SiO_2	=	0,06
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=	19,0
K/SiO_2	=	0,06
R/SiO_2	=	0,30

kde R znamená hexamethylenimin.

Směs se krystaluje v reaktoru z nerezové oceli za míchání při teplotě 150 °C po dobu 8 dnů. Krystalický produkt se odfiltruje, promyje se vodou a suší při 120 °C. Část produktu se kalcinuje po dobu 6 hodin při 540 °C, bylo zjištěno, že má následující sorpční kapacity:

H ₂ O (1,6 kPa)	11,7 % hmot.
cyklohexan (5,3 kPa)	7,5 % hmot.
n-hexan (5,3 kPa)	11,4 % hmot.

Specifický povrch kalcinovaného materiálu byl naměřen 405 m²/g.

Chemické složení kalcinovaného materiálu bylo stanoveno následovně:

N	1,94 % hmot.
Na	175 ppm
K	0,60 % hmot.
bor	1,04 % hmot.
Al ₂ O ₃	920 ppm
SiO ₂	75,9 % hmot.
popel	74,11 % hmot.
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , mol. poměr	= 1 406
SiO ₂ /(Al+B) ₂ O ₃ , mol. poměr	= 25,8

Příklad 14

Část kalcinovaného krystalického produktu z příkladu 15 se zpracuje s NH₄Cl a dále se kalcinuje. Konečný krystalický produkt se testuje v alfa testu a bylo zjištěno, že má alfa hodnotu 1.

Příklad 15

Pro přípravu krystalického materiálu podle vynálezu, kde X znamená bor, se přidá 35,0 g kyseliny borité k roztoku 15,7 g 50% roztoku hydroxidu sodného a 1 160 g vody. K tomuto roztoku se přidá 240 g oxidu křemičitého HiSil a pak 105 g hexamethyleniminu. Reakční směs má v molárních poměrech následující složení:

SiO ₂ /B ₂ O ₃	= 12,3
OH ⁻ /SiO ₂	= 0,056
H ₂ O/SiO ₂	= 18,6
Na/SiO ₂	= 0,056
R/SiO ₂	= 0,30

kde R znamená hexamethylenimin.

Směs se krystaluje v reaktoru z nerezové oceli za míchání při 300 °C po dobu 9 dnů. Krystalický produkt se odfiltruje, promyje se vodou a suší při 120 °C. Byly naměřeny následující sorpční kapacity kalcinovaného materiálu (6 hodin při 540 °C):

H ₂ O (1,6 kPa)	14,4 % hmot.
cyklohexan (5,3 kPa)	4,6 % hmot.
n-hexan (5,3 kPa)	14,0 % hmot.

Specifický povrch kalcinovaného krystalického materiálu byl naměřen $438 \text{ m}^2/\text{g}$.

Chemické složení kalcinovaného materiálu bylo stanoveno následovně:

Složka	% hmot.
N	2,48
Na	0,06
bor	0,83
Al_2O_3	0,50
SiO_2	73,4
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mol. poměr	= 249
$\text{SiO}_2/(\text{Al}+\text{B})_2\text{O}_3$, mol. poměr	= 28,2

Příklad 16

Část kalcinovaného krystalického produktu z příkladu 15 se testuje v alfa testu a bylo zjištěno, že má alfa hodnotu 5.

Příklad 17

Pro doložení důležitosti použití zdroje oxidu křemičitého obsahujícího alespoň 30 % pevného oxidu křemičitého byl opakován příklad 3 s tím rozdílem, že byl jako zdroj oxidu křemičitého použit Q-Brand silikát sodný (obsahující jen asi 29 % pevného oxidu křemičitého). V tomto příkladě bylo 67,6 g síranu hlinitého rozpuštěno v roztoku 38,3 g kyseliny sírové (96,1 %) a 400 g vody. Vzniklý roztok byl smísen se 120 g hexamethyleniminu a přidáním ke směsi 712,5 g Q-Brand silikátu sodného (28,8 % SiO_2 a 8,9 % Na_2O) a 351 g vody. Výsledná směs má následující složení v mol. poměrech:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	=	30,0
OH^-/SiO_2	=	0,18
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=	19,4
Na/SiO_2	=	0,60
R/SiO_2	=	0,35

Uvedená směs se pečlivě smísí a krystaluje za míchání v reaktoru z nerezové oceli při 246°C po dobu 8 dnů. Pevné produkty se odědí od nezreagovaných složek filtrací a potom se promyjí vodou a suší při 120°C . Produkt byl analyzován rentgenovou difrakcí a bylo zjištěno, že se jedná o směs amorfního materiálu, magadiitu a mordenitu. Nebyly nalezeny žádné krystaly podle předloženého vynálezu.

Příklad 18

V tomto příkladu byly porovnávány vlastnosti pro hydrataci propylenu, které má krystalický materiál podle předloženého vynálezu s materiály ZSM-12 a PSH-3, připraveným podle příkladu 4 podle US patentu č. 4439409.

Krystalický materiál podle vynálezu byl připraven přidáním 15,9 dílů hmot. hexamethyleniminu ke směsi, obsahující 3,5 dílu 50% hydroxidu sodného, 3,5 dílu hlinitanu sodného, 30,1 dílu oxidu křemičitého Ultrasil VN3 a 156 dílů deionizované vody. Reakční směs byla přímo zahřívána na (290 °F) 143 °C a míchána v autoklávu při teplotě, při které probíhá krystalizace. Po dosažení úplné krystalizace se vzniklé krystaly oddělí od zbylé kapaliny filtrací, promyjí se vodou a suší. Část krystalů se kombinuje s oxidem hlinitým za vzniku směsi 65 dílů hmot. zeolitu a 35 dílů oxidu hlinitého. Přidá se k této směsi voda tak, že výsledný katalyzátor může být extrudován. Katalyzátor se aktivuje kalcinací v dusíku při 540 °C s následujícím zpracováním výměnou vodným 1,0N dusičnanem amonným a kalcinuje se ve vzduchu při 540 až 650 °C.

ZSM-12 byl připraven přidáním 1 hmot. dílu ZSM-12 očkovacích krystalů ke směsi obsahující 41,5 dílu oxidu křemičitého Hi-Sil 233, 67,7 dílů 50% tetraethylamoniumbromidu, 7,0 dílů 50% hydroxidu sodného a 165,4 dílů deionizované vody. Reakční směs se přímo zahřívá na 138 °C a míchá se v autoklávu při teplotě krystalizace. Po dosažení úplné krystalizace se výsledné krystaly oddělí od zbylé kapaliny filtrací, promyjí se vodou a suší. Část krystalů se spojí s oxidem hlinitým za vzniku směsi 65 hmot. dílů zeolitu a 35 dílů oxidu hlinitého. Přidá se voda v množství dostatečném proto, aby mohl být vzniklý katalyzátor formován jako extrudát. Katalyzátor se aktivuje kalcinací v dusíku při 540 °C, s následující výměnou vodným 1,0N dusičnanem amonným a kalcinací při 650 °C.

Hydratace propylenu se provádí při teplotě 166 °C, tlaku 7 000 kPa a WHSV propylenu 0,6. Výsledky 2denního pokusu jsou porovnány v tabulce IX.

Tabulka IX

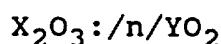
	PSH-3	materiál podle vynálezu	ZSM-12
% konverze propylenu	1,9	27,8	10,8
% koverze vody	5,7	33,7	8,1
IPA selektivita	88,7	76,7	74,6
DIPE selektivita	2,9	22,3	23,1
selektivita oligomeru	8,4	1,2	2,3

IPA = isopropylalkohol
 DIPE = diisopropylether

Shora uvedené výsledky jasně dokazují výhodné vlastnosti materiálu podle vynálezu při porovnání s PSH-3 a ZSM-12 v dosažení vyšší rychlosti konverze spojené s dobrou selektivitou pro diisopropylbenzen a malou produkcí propylenových oligomerů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Syntetický zeolit, v y z n a č u j í c í s e t í m, že má složení vyjádřené molárním poměrem



kde n je nejméně 10, X je trojmocný prvek vybraný ze skupiny, zahrnující hliník, bor, železo a galium a Y je čtyřmocný prvek vybraný ze skupiny, zahrnující křemík a germanium, a je charakterizován difrakčním diagramem rentgenových paprsků, obsahujícím následující hodnoty

interplanární d-vzdálenost /Å/	relativní intenzita I/I ₀ x 100
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
6,00 ± 0,10	W-M
4,64 ± 0,08	W
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS

kde W = 0-20, M = 20-40, S = 40-60 a VS = 60-100

a mající rovnovážné adsorpční kapacity větší než 10 % hmot. pro vodní páru, větší než 4,5 % hmot. pro páru cyklohexanu a větší než 10 % hmot. pro páru n-hexanu.

2. Syntetický zeolit podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je charakterizován difrakčním diagramem rentgenových paprsků, obsahujícím následující hodnoty

interplanární d-vzdálenost /Å/	relativní intenzita I/I ₀ x 100
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
3,91 ± 0,07	M-VS.

3. Syntetický zeolit podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je charakterizován difrakčním diagramem rentgenových paprsků, obsahujícím následující hodnoty

interplanární d-vzdálenost /Å/	relativní intenzita I/I ₀ x 100
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
6,00 ± 0,10	W-M
4,64 ± 0,08	W
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS.

4. Syntetický zeolit podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je charakterizován difrakčním diagramem rentgenových paprsků, obsahujícím následující hodnoty

interplanární vzdálenost /Å/	relativní intenzita I/I ₀ x 100
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
12,36 ± 0,2	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,86 ± 0,14	W-M
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
5,54 ± 0,10	W-M
4,92 ± 0,09	W
4,64 ± 0,08	W
4,41 ± 0,08	W-M
4,25 ± 0,08	W
4,10 ± 0,07	W-S
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,75 ± 0,06	W-M
3,56 ± 0,06	W-M
3,42 ± 0,06	VS
3,30 ± 0,05	W-M
3,20 ± 0,05	W-M
3,14 ± 0,05	W-M
3,07 ± 0,05	W
2,99 ± 0,05	W
2,82 ± 0,05	W
2,78 ± 0,05	W
2,68 ± 0,05	W
2,59 ± 0,05	W.

5. Syntetický zeolit podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že X je hliník a Y je křemík.
6. Syntetický zeolit podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že n má hodnotu od 20 do 40.
7. Způsob přípravy syntetického zeolitu podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se připraví reakční směs způsobilá tvorby uvedeného materiálu krystalizací, která má v molárních poměrech následující složení

$$\begin{aligned} \text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3 &= 10 \text{ až } 80 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2 &= 5 \text{ až } 100 \\ \text{OH}^-/\text{YO}_2 &= 0,01 \text{ až } 1,0 \\ \text{M}/\text{YO}_2 &= 0,01 \text{ až } 2,0 \\ \text{R}/\text{YO}_2 &= 0,05 \text{ až } 1,0 \end{aligned}$$

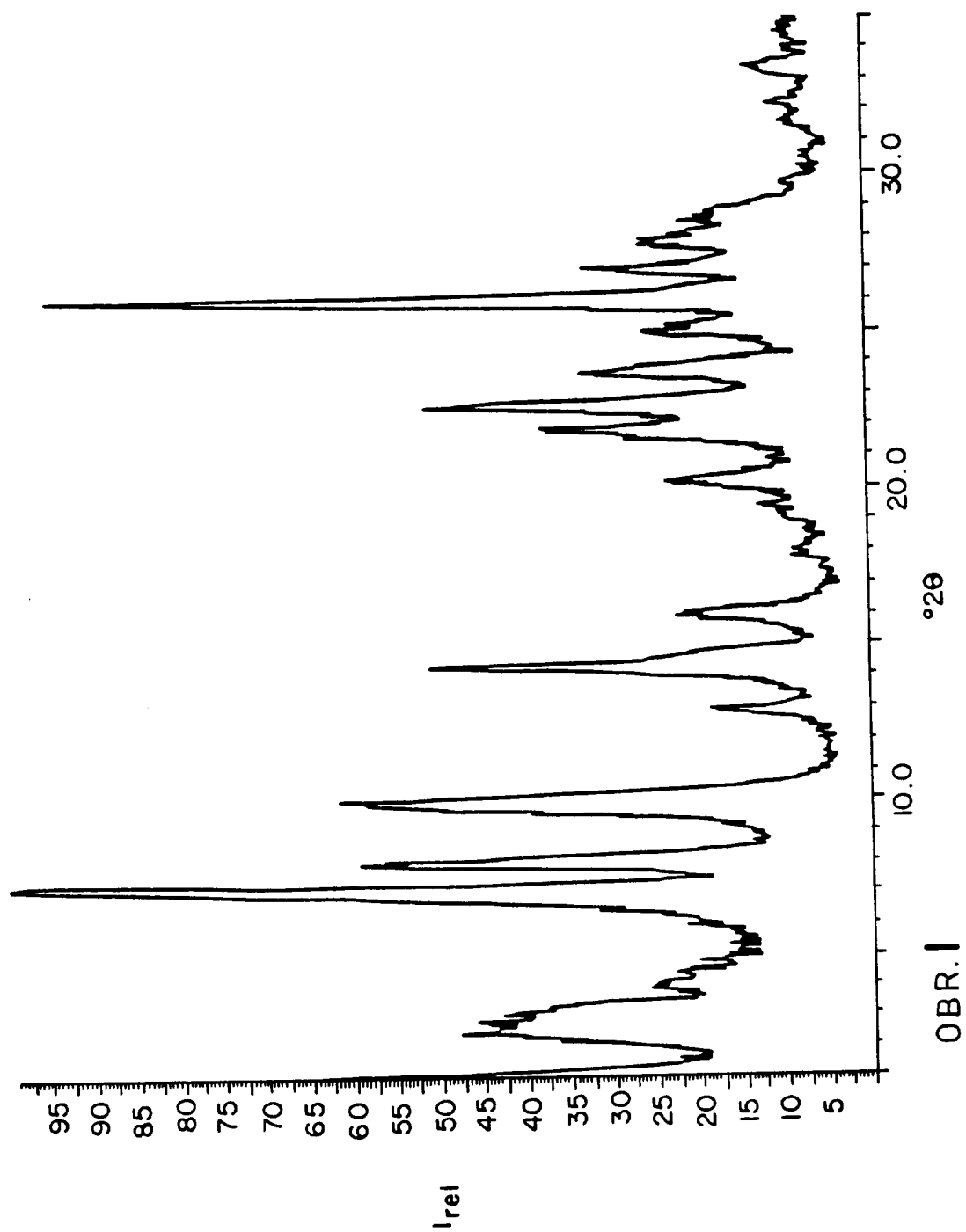
kde R znamená hexamethylenimin a M alkalický kov nebo kov alkalických zemin, kde zdroj Y oxidu obsahuje nejméně 30 % hmot. pevného YO_2 ,

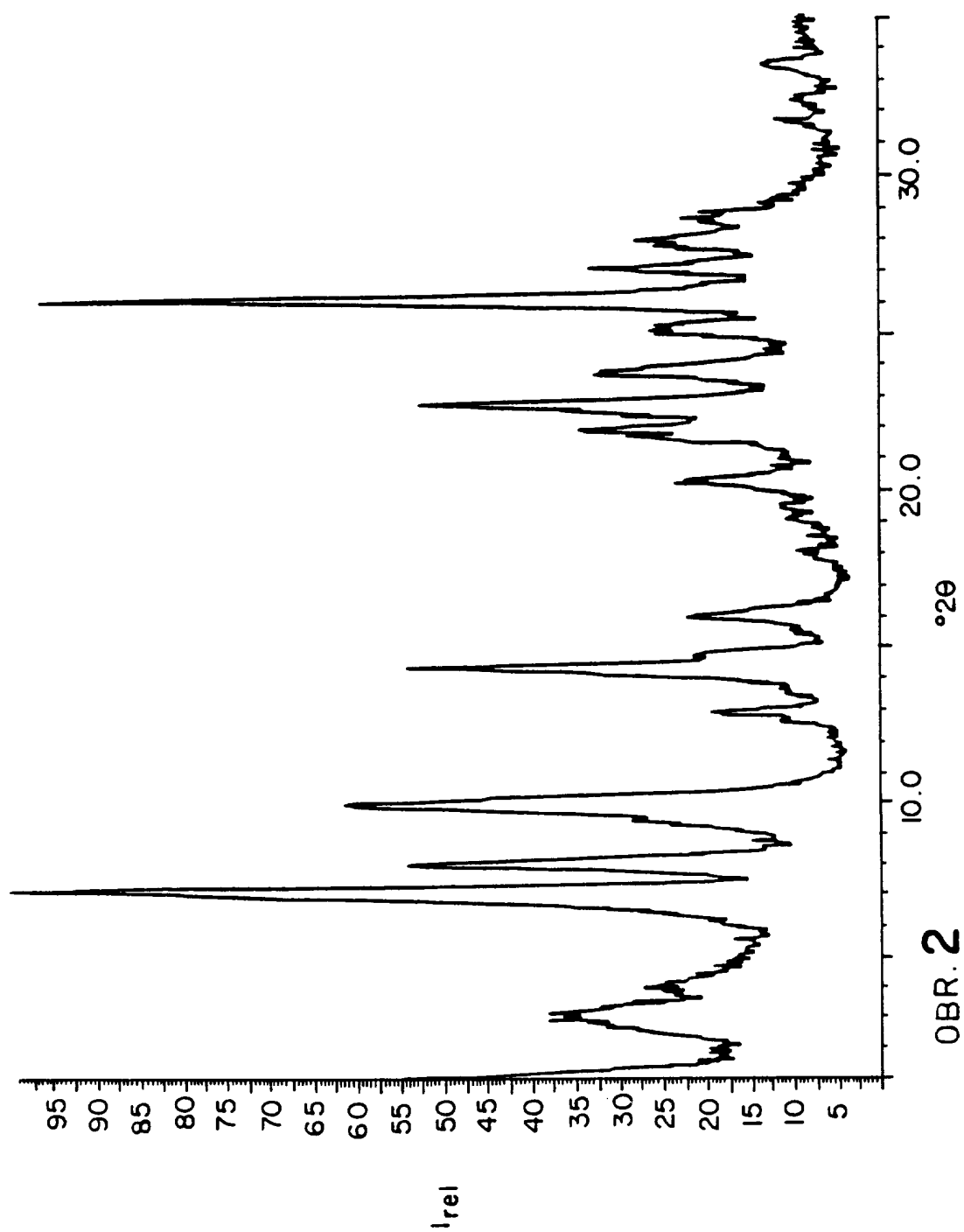
a tato reakční směs se udržuje při teplotě 80 až 300 °C po 24 hodin až 60 dnů, do vytvoření krystalů uvedeného materiálu.

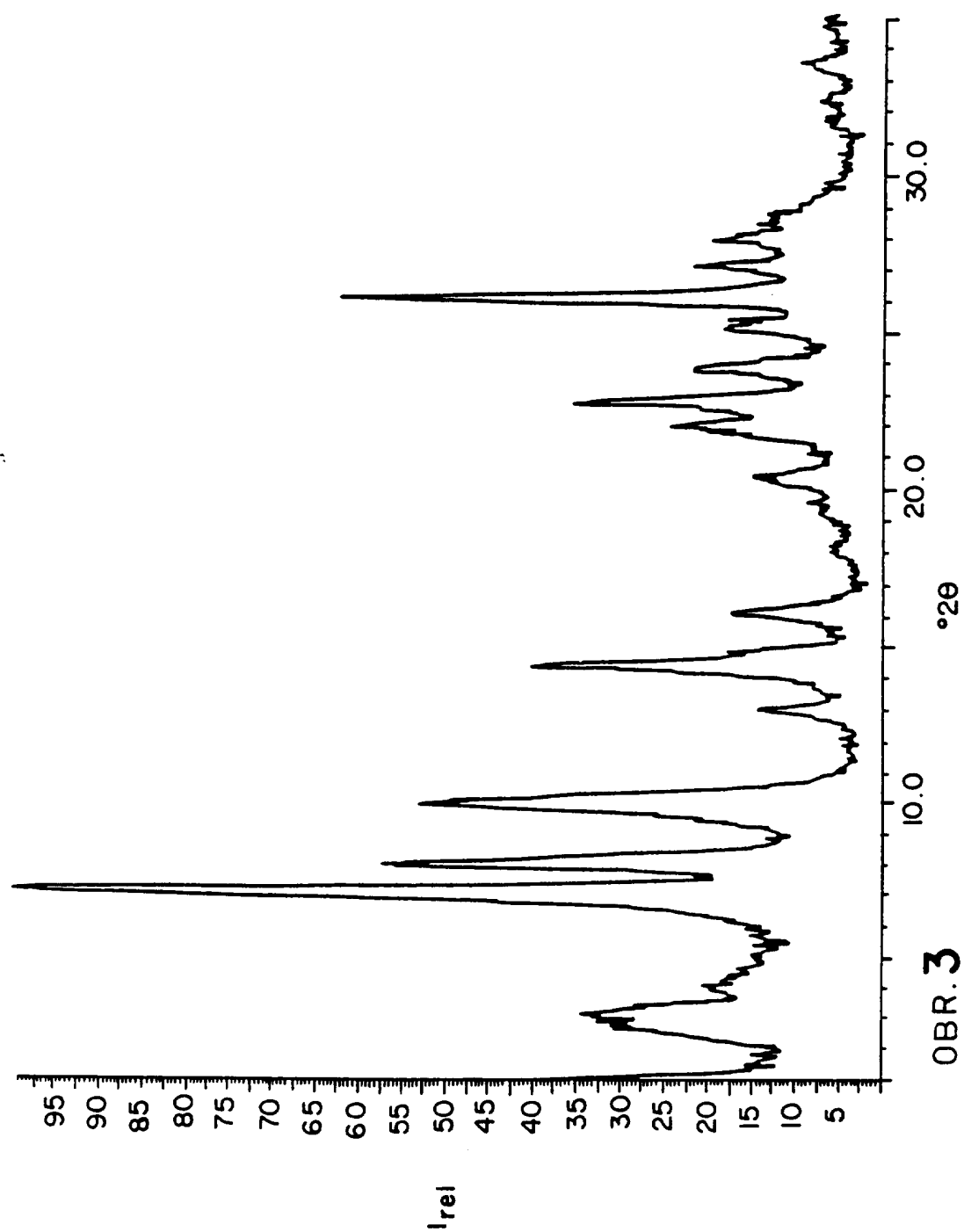
8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční směs má složení vyjádřené v následujícím rozmezí

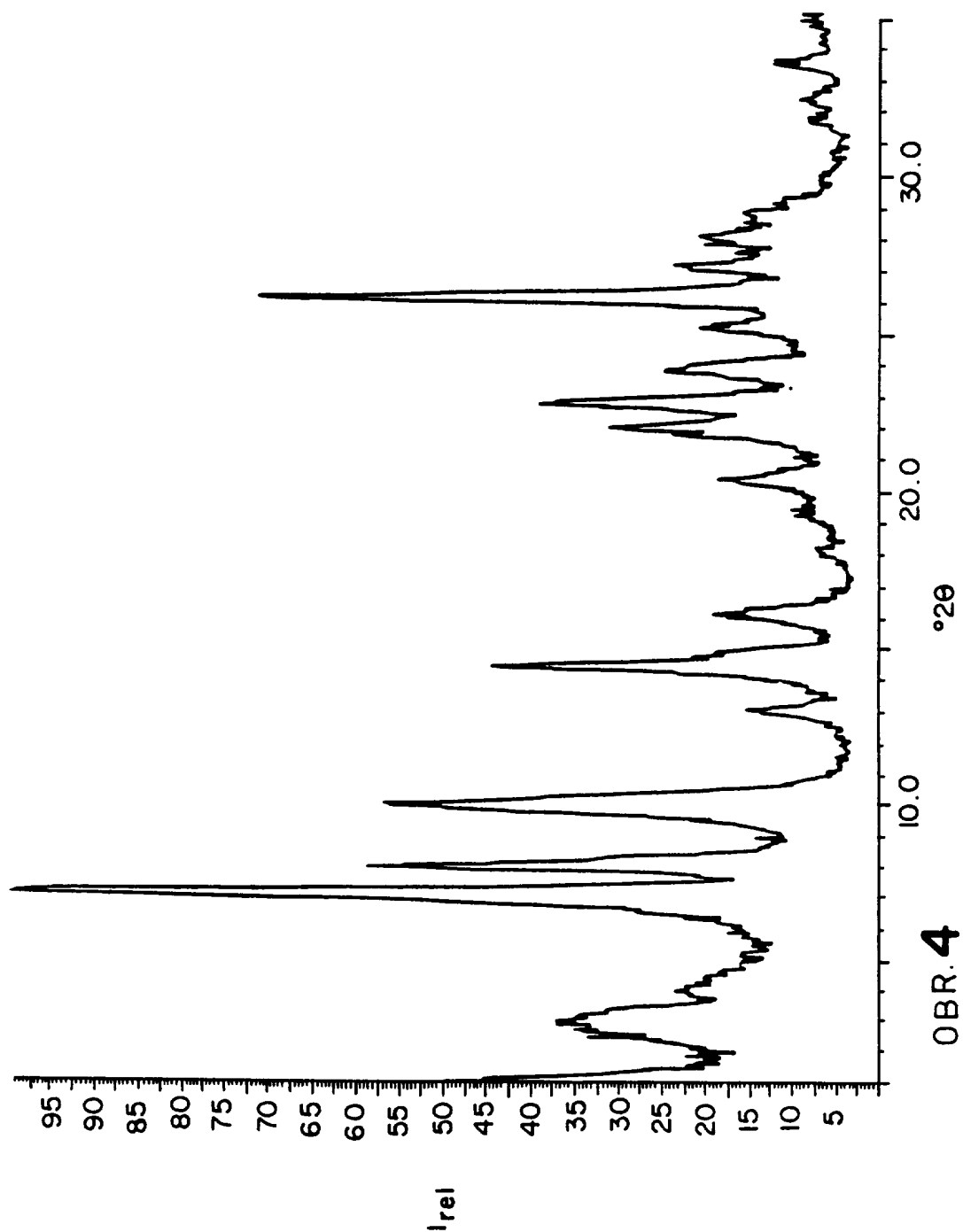
$$\begin{aligned} \text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3 &= 10 \text{ až } 60 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2 &= 10 \text{ až } 50 \\ \text{OH}^-/\text{YO}_2 &= 0,1 \text{ až } 0,5 \\ \text{M}/\text{YO}_2 &= 0,1 \text{ až } 1,0 \\ \text{R}/\text{YO}_2 &= 0,1 \text{ až } 0,5. \end{aligned}$$

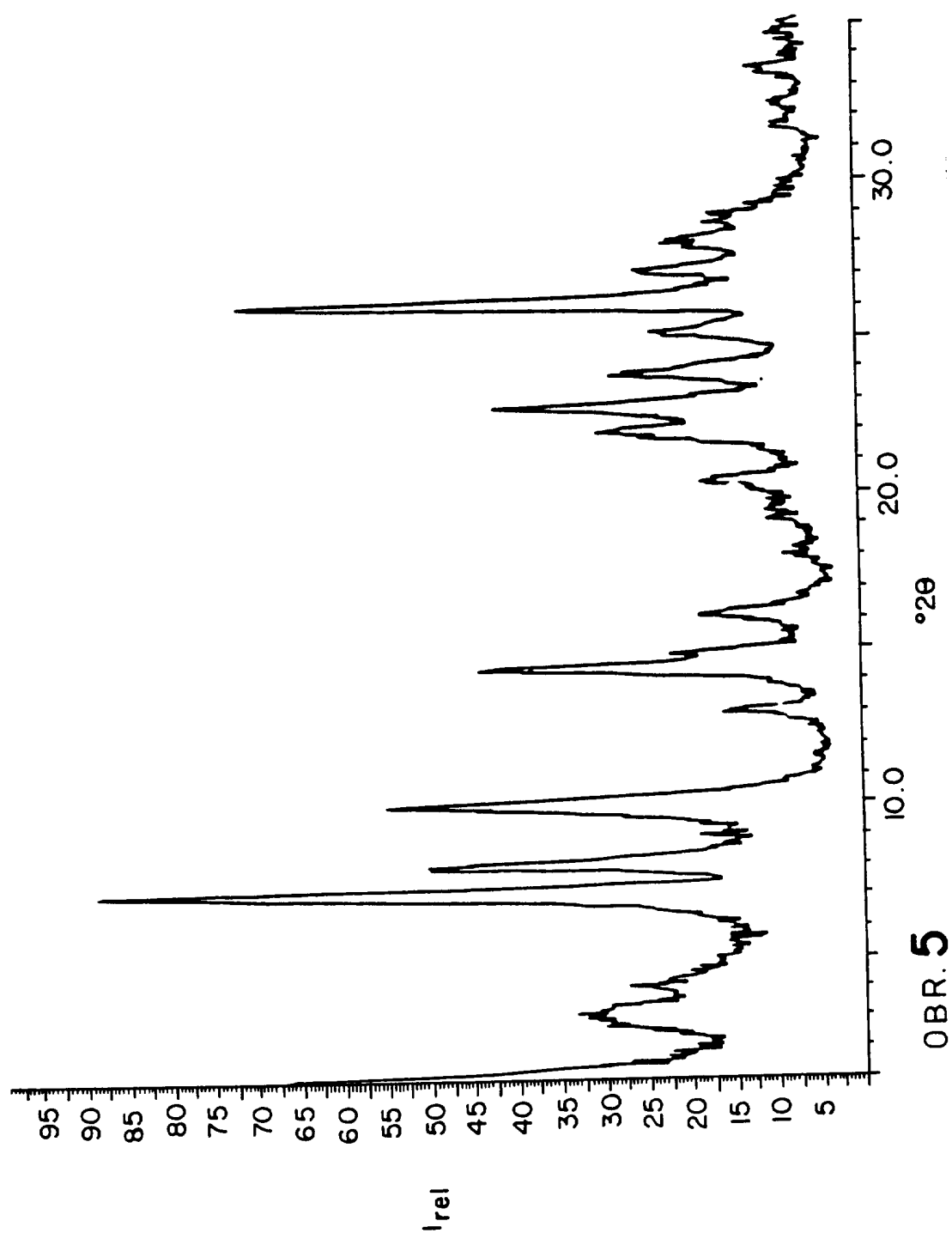
5 výkresů











Konec dokumentu