

2

Warszawa, 19 grudnia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10 g 13/02
REKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27496.

Kl. 12 o, 1/05.

N. V. Internationale Hydrogeneeringsoetrootien Maatschappij
(International Hydrogenation Patents Company)
(Haga, Niderlandy).

Sposób rozszczepiającego uwodorniania materiałów węglowych, nadających się do destylacji w obecności katalizatora oraz sposób wytwarzania tego katalizatora.

Zgłoszono 15 stycznia 1936 r.
Udzielono 29 października 1938 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy traktowania gazami uwodorniającymi materiałów węglowych, nadających się do destylacji, w obecności katalizatora, a zwłaszcza wytwarzania tego katalizatora.

Stwierdzono, że przy wytwarzaniu wartościowych związków węglowodorowych przez katalityczne traktowanie materiałów węglowych gazami uwodorniającymi osiąga się znaczne korzyści, jeżeli stosuje się, jako masę kontaktową, związki krzemu lub materiały nieorganiczne, zawierające głównie krzem, których aktywność zwiększono przez traktowanie fluorem lub

związkiem fluoru zdolnym do nadżerania krzemianów.

Takimi związkami fluoru są np.: fluorowódór, fluorki, a zwłaszcza kwaśny fluorek amonu, albo kwas fluorokrzemowodorowy względnie sole amonowe tego kwasu. Powyższe związki działają wskutek wydzielania się fluorowodoru w warunkach reakcji. W tym celu zwłaszcza stosuje się kwas fluorokrzemowodorowy lub jego sól amonową w temperaturze wyższej od temperatury rozkładu tych związków.

Podczas traktowania materiału krzemowego następuje nagryzanie, nieraz widocz-

ne gołym okiem albo pod mikroskopem, oraz zmiana ciężaru traktowanego materiału. Często jednak żadna z tych zmian nie daje się spostrzec, a mimo to następuje aktywowanie materiału wskutek działania fluoru.

Do osiągnięcia spotęgowania aktywności krzemianów konieczna jest obecność podczas traktowania fluorem lub związkiem fluoru małej ilości wilgoci; jeżeli w urządzeniu do aktywowania wilgoć znajduje się w ilości niedostatecznej, to należy doprowadzić odpowiednią ilość wody lub pary wodnej.

Aktywowanie fluorowodorem można przeprowadzać za pomocą kwasu fluorowodorowego. Zwykle stosuje się roztwory co najmniej 5%-owe, np. 6 — 15%-owe, przeważnie 10%-owe. Można używać silniejszych lub słabszych roztworów fluorowodoru, warunki zaś traktowania zmieniać odpowiednio dożądanego stopnia aktywowania. Materiały poddawane aktywowaniu zarabia się na zawieszinę lub pastę za pomocą wymienionych roztworów. Korzystnie jest stosować pasty zawierające jednakowe ilości wagowe cieczy i materiału stałego. Zwykle aktywowanie roztworami skuteczniejsza się w temperaturze pokojowej, lecz można stosować temperatury podwyższone, gdy stosuje się roztwory słabe albo traktuje się materiały trudno ulegające aktywowaniu.

Aktywowanie można przeprowadzać również za pomocą roztworu kwaśnego fluorku amonu.

Aktywowanie można przeprowadzać również w fazie gazowej za pomocą fluorku lub fluorowodoru albo innych lotnych związków fluorku, przy czym aktywowanie takie skuteczniejsza się w temperaturze podwyższonej. Temperatury stosowane przy traktowaniu w stanie gazowym nie przekraczają zwykle 500°C.

Po aktywowaniu, zwłaszcza gdy aktywuje się krzemiany, które mają być użyte

jako nośniki, aktywowany materiał można przemyć wodą. Po przemyciu materiał suszy się, o ile to jest konieczne. W przypadku, gdy na aktywowanym materiale nośnym osadza się inne katalizatory, można materiał nośny wysuszyć przed wytworzeniem albo po wytworzeniu osadu katalizatora. Czas trwania aktywowania zależy od materiałów traktowanych oraz od środków aktywujących, jak również od ich stężenia. Zwykle jednak prowadzi się aktywowanie tak długo, aż nastąpi ubytek wagi od 5 do 30% materiału traktowanego, o ile traktuje się go roztworami albo przemywa po traktowaniu gazowymi związkami fluorku.

Środki aktywujące, zawierające fluor, mogą jednocześnie zawierać jeszcze i inne substancje, jak chlorowce, np. chlor, brom, jod, lub inne związki chlorowcowodorowe albo siarkowodór. Na aktywowanych katalizatorach krzemowych można osadzać katalizatory, składające się z glinu, cynku, magnezu, cyny, ołowiu, wanadu, chromu, manganu, żelaza, kobaltu, niklu, ziem rzadkich, cyrkonu w postaci metalicznej, tlenków, wodorotlenków, węglanów, siarczków, fosforanów lub haloidków albo związków boru. Zwłaszcza dobre wyniki otrzymuje się z tlenkiem glinu. Wspomniane związki znajdują się zwykle we wspomnianych materiałach lub można dodawać ich do tych materiałów. Traktowane materiały zawierają zwykle co najmniej 10% związków krzemowych, co odpowiada zawartości co najmniej 4% krzemu, a przeważnie 50% związków krzemowych.

Jako związki krzemu lub materiały, zawierające głównie związki krzemu, stosuje się do aktywowania krzemiany lub takie materiały, zawierające znaczne ilości kwasu krzemowego, które ulegają działaniu związków fluorku.

Do przeprowadzania sposobu według wynalazku niniejszego, jako materiały zawierające znaczne ilości związków krzemowych, stosuje się z korzyścią ziemie bie-

łace, ziemię folarską, bentonit, ziemię o-krzemkową i inne krzemiany, posiadające dużą powierzchnię, lub żel krzemionkowy.

Materiały te pochodzenia naturalnego można aktywować ze szczególną korzyścią po odpowiedniej obróbce wstępnej, chociaż substancje sztuczne, składające się ze związków krzemowych lub zawierające je w większej ilości, można również stosować do tego celu.

Jako obróbkę wstępną tych materiałów stosuje się traktowanie kwasami mineralnymi, np. kwasem chlorowodorowym, kwasem siarkowym, kwasem azotowym lub kwasami podobnymi, zwykle w podwyższonej temperaturze, najlepiej przed traktowaniem fluorem lub fluorowodorem albo innymi związkami fluoru, wywierającymi działanie podobne, ale traktowanie wyżej wymienionymi kwasami można skutecznie również po traktowaniu fluorem, fluorowodorem albo związkami fluoru.

Związki krzemu lub materiały zawierające go w znacznych ilościach, aktywowane w sposób wyżej opisany, stosuje się w myśl niniejszego wynalazku jako składowe substancje katalityczne katalizatorów, materiały nośne katalizatorów, środki rozcieńczające katalizatory lub jako katalizatory właściwe.

Powyższe materiały, zawierające związki krzemu, po aktywowaniu nasycy się znany sposób związkiem metalu 4-tej do 8-mej grupy układu okresowego, działającym katalitycznie, np. molibdenu, wolframu, chromu, wanadu, cynku, cyny, tytanu, manganu, żelaza, kobaltu lub niklu. Odpowiednimi związkami tych metali są sole kwasu tiosiarkowego, azotany, tlenki, węglany, fosforany, siarczany, chromiany, szczawiany, molibdeniany, wolframiany i podobne związki rozpuszczalne w wodzie lub w rozpuszczalnikach organicznych. Można również wytrącać związek metalu z roztworu soli metalu w obecności aktywowanego materiału nośnego, np. siar-

czek żelaza wytrąca się z roztworów siarczanu żelaza za pomocą siarczku amonu albo chromian żelaza — za pomocą chromianu amonowego. Materiał katalityczny może być również absorbowany z roztworu koloidalnego za pomocą nośnika traktowanego wstępnie sposobem według wynalazku niniejszego. Można również substancję katalityczną wpierv osadzić na nośniku i następnie otrzymany w taki sposób katalizator aktywować sposobem według wynalazku niniejszego.

Materiał aktywowany przez traktowanie fluorem, związkami fluoru, fluorowodorem lub związkiem podobnym może być poddany dodatkowemu traktowaniu wodorem, związkami chlorowcowodorowymi lub siarkowodorem w temperaturze podwyższonej. Takie traktowanie dodatkowe jest korzystne, gdy aktywowanie za pomocą związku fluoru przeprowadza się po osadzeniu metali lub związków metali na materiale nośnym. Także w przypadkach, gdy wskutek przemycania np. wodą zmniejsza się aktywność katalityczna, pożądane jest dodatkowe traktowanie materiału przemycanego w celu przywrócenia aktywności pierwotnej, np. materiały aktywowane, zawierające siarczki metali, poddaje się po przemyciu działaniu siarkowodoru lub podobnych siarkujących odczynników w podwyższonej temperaturze i najlepiej pod ciśnieniem.

Korzyści, które osiąga się dzięki stosowaniu katalizatorów przygotowanych według wynalazku niniejszego, polegają na tym, że bardzo małe ilości czynnego związku metalu lub metalu o bardzo silnym działaniu katalitycznym, osadzone na nośniku i aktywowane fluorem, fluorowodorem lub związkiem fluoru, dają praktycznie biorąc takie same wyniki, jak duża ilość tychże związków metali lub metali, dzięki czemu uzyskuje się znaczne zmniejszenie wydatków na katalizatory. Tak np. ziemia bieląca, traktowana fluorem i zawierająca

w przybliżeniu 10% siarczku wolframowego, posiada aktywność w przybliżeniu 10-iokrotnie większą od aktywności takiego samego katalizatora nieaktywowanego. Przy przemianie średnich olejów na benzyny przez rozszczepiające uwodornianie w obecności katalizatorów według wynalazku otrzymuje się produkt o dużej liczbie oktanowej, podczas gdy ilość tworzących się węglowodorów gazowych jest bardzo mała. Katalizatory według wynalazku można korzystnie umieścić w naczyniu reakcyjnym, a materiały przerabiane przepuszczać ponad nimi, lecz można powyższe katalizatory również stosować w stanie rozproszonym w materiałach przerabianych.

Przy przeróbce takich ciekłych materiałów wyjściowych, które są skłonne do wytwarzania osadów na katalizatorach, np. olejów ubogich w wodór, otrzymywanych ze stałych materiałów węglowych przez uwodornianie rozszczepiające, zwęglanie w niskiej temperaturze koksowania, ekstrakcję, albo produktów destylacji tychże, zwłaszcza olejów zawierających tlen, np. frakcji smoł bogatych w fenole, jest rzeczą korzystną najpierw przepuszczanie materiału wyjściowego łącznie z gazami uwodorniającymi pod ciśnieniem w granicach temperatur w przybliżeniu od 220° do 480°C ponad silnie uwodorniającymi katalizatorami, zwłaszcza siarczkami metali ciężkich, a następnie dopiero poddawanie materiału wyjściowego, najkorzystniej po oddzieleniu składników nisko wrzących, głównemu traktowaniu gazami uwodorniającymi, najlepiej w postaci par, w obecności katalizatorów według wynalazku niniejszego.

Do wstępnego traktowania gazami uwodorniającymi stosuje się zwłaszcza siarczki metali ciężkich 4-tej do 8-mej grupy układu okresowego pierwiastków, np. wolframu, molibdenu, chromu lub kobaltu, jako katalizatory silnie uwodorniające. Można stosować również inne katalizatory sil-

nie uwodorniające, przy czym mogą być również użyte np. tlenki metali 6-tej grupy układu okresowego. W tym okresie wstępnym stosuje się ciśnienie od 50 do 300 atmosfer; tworzy się przy tym w przybliżeniu od 20 do 50% lub więcej nisko wrzących węglowodorów, podczas gdy pozostałość składa się z wyżej wrzących olejów bogatych w wodór. Wstępną przeróbkę można również przeprowadzać w takich warunkach, że tworzenie się składników nisko wrzących zostaje w znacznej części powstrzymane, a wytwarzane są przeważnie substancje wyżej wrzące, bogate w wodór.

Przy głównym traktowaniu gazami uwodorniającymi wyżej wrzący olej, bogaty w wodór, przemienia się na węglowodory nisko wrzące. Przemianę tę uskutecznia się najlepiej w stanie gazowym pod ciśnieniem od 30 do 300 atmosfer lub wyższym i w temperaturach od 300 do 600°C.

Węglowodory nisko wrzące, otrzymywane w ten sposób, stanowią doskonałe paliwo o dobrych właściwościach przeciwstukowych do silników i można je mieszać ze składnikami nisko wrzącymi, wytworzonymi podczas przeróbki wstępnej.

Sposób według wynalazku może być stosowany do rozszczepiającego uwodorniania różnych materiałów węglowych, np. węgla kamiennego różnych rodzajów, węgla bitumicznego i lignitu, torfu, łupków i drzewa, olejów mineralnych, smoły oraz produktów destylacji, przemiany i ekstrakcji tych materiałów węglowych, przy czym otrzymuje się węglowodory wszelkiego rodzaju, jako paliwa przeciwstukowe do silników, solwent-naftę, oleje średnie, naftę oczyszczoną i oleje smarowe. Sposób według wynalazku stosuje się do usuwania zanieczyszczeń takich jak tlenowe i azotowe związki siarki; do rafinowania wodorem benzolu, surowych paliw do silników lub olejów smarowych; do przeróbki organicznych związków zawierających tlen lub siarkę w celu wytworzenia odpowied-

nich węglowodorów; węglowodorów uwodornionych lub produktów ich rozkładu, np. do przemiany fenoli lub krezoli na odpowiednie węglowodory cykliczne lub na produkty uwodornione; do przemiany krezolu na fenol oraz fenolu na cykloheksanol; do polepszania właściwości paliw do silników za pomocą gazów uwodorniających przez wytwarzanie związków aromatycznych.

Powyższe traktowania wodorem lub gazami, zawierającymi wodór, przeprowadzano zwykle w temperaturach od 250° do 700°C, korzystniej pomiędzy 380° a 550°C, natomiast stosując aktywowane katalizatory według wynalazku niniejszego można obniżyć temperaturę przeróbki do 175°C. Ciśnienie stosuje się zwykle wyższe niż 20 atm, a przeważnie wyższe od 50 atm. W pewnych przypadkach można jednakże stosować ciśnienie atmosferyczne lub ciśnienie nieco wyższe od atmosferycznego, np. ciśnienie 10 atmosfer. Na przykład przy rafinowaniu benzolu otrzymuje się dobre wyniki raczej przy niskich ciśnieniach, np. 40 atm. Na ogół jednak stosuje się ciśnienia około 100, 200, 300, 500, a w niektórych przypadkach nawet 1 000 atmosfer.

Ilość wodoru utrzymywanego w przestrzeni reakcyjnej i przewodach, łączących poszczególne naczynia, stanowiące tę przestrzeń, waha się znacznie, zależnie każdorazowo od właściwości przerabianego materiału wyjściowego oraz od żądanych wyników.

Na ogół stosuje się 400, 600, 1 000, 2 000, 4 000, 8 000 metrów sześciennych lub więcej wodoru, mierzonego w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia, na jedną tonę przerabianego materiału węglowego.

Zwłaszcza korzystnie jest postępować w taki sposób, iż świeże materiały węglowe wprowadza się sposobem ciągłym do naczynia reakcyjnego, a wytworzone produkty sposobem ciągłym usuwa się z niego. Z przerabianych produktów można usuwać

za każdym dowolnym naczyniem reakcyjnym produkty gotowe, a materiały niedostatecznie przemienione poddaje się dalszej przeróbce w następnych naczyniach reakcyjnych.

Materiały zawierające węgiel mogą być przerabiane podczas reakcji w stanie ciekłym, stałym lub gazowym.

Gazy stosowane w reakcji mogą być utworzone tylko z wodoru lub z mieszanin zawierających wodór, np. z mieszaniny wodoru z azotem lub gazem wodnym lub też z wodoru zmieszanego z dwutlenkiem węgla, siarkowodorem, parą wodną, metanem lub innymi węglowodorami.

W poniższych przykładach pod procentami rozumie się procenty wagowe, o ile inaczej nie zaznaczono.

Przykład I. Handlową bawarską ziemię bielącą traktuje się w temperaturze pokojowej 10%-owym kwasem fluorowodorowym w ciągu około 15 minut mieszając, po czym po przemyciu wodą i wysuszeniu wytwarza się kształtki. Kształtki te umieszcza się w naczyniu reakcyjnym wytrzymałym na wysokie ciśnienie i przepuszcza pary oleju gazowego, otrzymywanego z niemieckiego oleju surowego, razem z wodorem przez wieżę w temperaturze 460°C pod ciśnieniem 210 atmosfer. Otrzymuje się produkt zawierający 40% benzyny wrzącej do 185°C.

Jeżeli zamiast ziemi bielącej, traktowanej kwasem fluorowodorowym, stosuje się zwykłą ziemię bielącą, wtedy z tego samego oleju gazowego w warunkach identycznych otrzymuje się tylko 25% benzyny wrzącej do 185°C.

Przykład II. Niemiecką ziemię bielącą traktowano wstępnie kwasem fluorowodorowym, jak opisano w przykładzie I, i następnie nasycono roztworem wodnym, zawierającym 10% tiowolframianu amonowego, zawierającego nadmiar siarczku amonu, wysuszono bez dostępu powietrza i traktowano w temperaturze 400°C wodorem. Za-

wartość dwusiarczku wolframu w końcowym katalizatorze dochodzi do 2%. Katalizator umieszczono w postaci prasowanych kształtek w naczyniu reakcyjnym wytrzymałym na wysokie ciśnienie i przez katalizator przepuszczano pary oleju średniego, które otrzymywano przez uwodornianie rozszczepiające węgla brunatnego, pochodzącego z Niemiec środkowych, łącznie z wodorem pod ciśnieniem 200 atmosfer w temperaturze 425°C. Po ochłodzeniu par uchodzących z naczynia reakcyjnego otrzymano produkt zawierający 60% składników wrzących poniżej 185°C, które praktycznie biorąc są wolne od fenoli i węglowodorów nienasyconych. Olej, który nie został przemieniony na benzynę, jest bogaty w wodór i może być użyty jako paliwo do silników Diesela.

Jeżeli stosuje się tę samą ziemię bielącą, nie traktowaną kwasem fluorowodorowym, otrzymuje się w tych samych warunkach produkt zawierający tylko 40% składników wrzących poniżej 185°C.

Również dobre wyniki otrzymuje się przepuszczając olej średni, pochodzący z krakowania nafty amerykańskiej, ponad katalizatorem składającym się z ziemi florydzkiej, wstępnie traktowanej kwasem fluorowodorowym, na której osadzono siarczek molibdenu.

Zamiast powyższego katalizatora można stosować z korzyścią inny, zawierający wstępnie traktowany materiał krzemowy według przykładu I, na którym osadzono 20% siarczku żelazowego i niklowego w stosunku 2 : 1. Aktywność tego katalizatora może być jeszcze bardziej zwiększona przez dodanie tlenku chromowego.

Przykład III. Średni olej, otrzymany przez rozszczepiające uwodornianie niemieckiego węgla gazowniczego, przepuszcza się łącznie z wodorem pod ciśnieniem 200 atm w temperaturze 425°C ponad kawałkami siarczku wolframowego. Z otrzymanego produktu wydziela się benzy-

nę, stanowiącą 45% otrzymanego oleju, w kolumnie połączonej bezpośrednio z komorą reakcyjną.

Pozostały olej średni przeprowadza się razem z wodorem w temperaturze 415°C przez drugą komorę reakcyjną, w której umieszczono katalizator, przygotowany jak opisano w przykładzie I, składający się z 90 części bawarskiej ziemi bielącej „Terra-na”, wstępnie potraktowanej kwasem fluorowodorowym, i 10 części siarczku wolframowego. Produkt tak otrzymany zawiera 70% benzyny. Nieprzemieniony olej średni przepuszcza się ponownie przez katalizator w celu dalszego rozszczepiania. Przez zmieszanie benzyny, otrzymanej w pierwszym i drugim okresie, otrzymuje się znakomite paliwo do silników o liczbie oktanowej 71, zawierające 38% składników wrzących poniżej 100°C.

Przykład IV. Średni olej, mający granice wrzenia od 190° do 325°C, otrzymywany przez rozszczepiające uwodornienie węgla brunatnego z Niemiec środkowych, przepuszcza się łącznie z wodorem pod ciśnieniem 210 atm w temperaturze 430°C ponad kawałkiem dwusiarczku molibdenowego. Otrzymany produkt zawiera 50% składników wrzących do 190°C. Te składniki wrzące do 190° oddziela się przez destylację, podczas gdy pozostałość przepuszcza się razem z wodorem w temperaturze 405°C pod ciśnieniem 210 atm przez katalizator, składający się z 65 części ziemi bielącej, którą traktowano w ciągu około 15 minut w temperaturze pokojowej 10%-owym kwasem fluorowodorowym podczas mieszania, następnie przemyto i wysuszone, 32 części siarczku żelazowego i 3 części tlenku chromu. Otrzymany produkt zawiera 60% benzyny. Przez zmieszanie tej benzyny z benzyną, otrzymaną w pierwszym okresie, otrzymuje się bardzo dobre paliwo do silników posiadające 37% składników wrzących do 100°C o liczbie oktanowej 66. Nie przemieniony olej średni może być u

żyty jako olej do silników Diesela lub może być ponownie przepuszczony przez katalizator w celu dalszego rozszczepienia.

Przykład V. Ziemię bielącą ogrzewa się przeprowadzając przez nią słaby strumień fluorowodoru w temperaturze 100°C w ciągu 4 godzin, po ostygnięciu przemyna się ją wodą i wysusza. Tak potraktowaną ziemię bielącą nasycy się następnie roztworem wolframianu amonowego i siarczku amonowego, suszy, po czym traktuje się ją wodorem zawierającym siarkowodor w temperaturze 400°C. Otrzymany produkt, zawierający 10% siarczku wolframowego, zostaje przerobiony na odpowiednie kształtki przez prasowanie i umieszczony w rurze wytrzymałej na wysokie ciśnienie. Przez ten katalizator przepuszcza się pary oleju gazowego, otrzymywanego z surowego oleju niemieckiego, łącznie z wodorem pod ciśnieniem wynoszącym w przybliżeniu 200 atm w temperaturze w przybliżeniu 400°C. Otrzymany produkt przemiany zawiera 70% benzyny o liczbie oktanowej 66. Olej średni, który nie został przerobiony, jest bogaty w wodór i nadaje się do użycia jako olej do oświetlania; może on być również skierowany z powrotem do naczynia reakcyjnego do dalszej przeróbki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozszczepiającego uwodorniania materiałów węglowych, nadających się do destylacji, w obecności katalizatora pod ciśnieniem w temperaturze podwyższonej gazami uwodorniającymi, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się materiał krzemowy, na którym osadzone są ewentualnie, jako na nośniku, jeszcze inne katalizatory i który został potraktowany wstępnie fluorem lub związkami fluoru zdolnymi do nadżerania krzemianów.

2. Sposób wytwarzania katalizatora, stosowanego do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamienny tym, że materiał

krzemowy, np. ziemie bielące, ziemię folar-ską, bentonit, ziemie okrzemkowe lub inne krzemiany o dużej powierzchni albo żel krzemionkowy, traktuje się fluorem lub związkami fluoru zdolnymi do nadżerania.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się kwaśny fluorek amonu.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamienny tym, że do wytrawiania krzemianów stosuje się wodne roztwory fluorowodoru.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że do wytwarzania krzemianów stosuje się wodny roztwór fluorowodoru o stężeniu 5 — 15%.

6. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamienny tym, że do wytrawiania związków krzemu stosuje się fluor lub związki fluoru w fazie gazowej, przy czym traktowanie przeprowadza się w temperaturach podwyższonych, nie przewyższających 500°C.

7. Sposób według zastrz. 2 — 6, znamienny tym, że traktowanie fluorem lub związkami fluoru przeprowadza się tak długo, aż materiał krzemowy po wymyciu i wysuszeniu wykaże ubytek wagi wynoszący 5% — 30%.

8. Sposób według zastrz. 2 — 7, znamienny tym, że ziemię bielącą traktuje się fluorowodorem w temperaturze około 100°C w ciągu 3 — 6 godzin.

9. Sposób według zastrz. 2 — 8, znamienny tym, że materiał krzemowy po traktowaniu fluorem lub związkami fluoru przemyna się wodą.

10. Sposób według zastrz. 2 — 9, znamienny tym, że materiał krzemowy przed traktowaniem go związkiem fluoru traktuje się kwasem solnym, siarkowym, azotowym lub podobnymi kwasami mineralnymi.

11. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do przeróbki takich ciekłych materiałów wyjściowych, które powodują tworzenie się osadów na katalizatorach, np. olejów ubogich w wodór, pochodzących ze

stałych materiałów węglowych, zwłaszcza olejów zawierających tlen, znamienny tym, że materiał wyjściowy poddaje się obróbce wstępnej przez przepuszczanie go łącznie z gazami uwodorniającymi pod ciśnieniem co najmniej 20 atm i w temperaturze 220° — 480°C przez siarczki metali grupy 5 i 6-tej układu okresowego pierwiastków, a następnie poddaje wspomniane materiały wyjściowe uwodornianiu właściwemu gazami uwodorniającymi, najlepiej w temperaturach 300 — 600°C, korzystnie po oddzieleniu produktów o niskim punkcie wrzenia, znajdujących się w nich po traktowaniu wspomnianymi silnie uwodorniającymi katalizatorami.

12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że traktowanie katalityczne materiałów węglowych za pomocą gazów uwodorniających przeprowadza się w temperaturze 250° — 600°C oraz pod ciśnieniem co najmniej 20 atm.

N. V. Internationale
Hydrogeneeringsocctrooien
Maatschappij
(International
Hydrogenation Patents
Company).

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.