

P.- 44.910

Case - 1305

330125

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B01</u> <u>C10</u>
SUBCLASE <u>J</u> <u>G</u>

Memoria descriptiva



380125

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de~~ nacionalidad norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,
Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARACION DE UN COMPUESTO CATALITICO",
(Clase Internacional B01j C10g)



La materia de la presente invención es un método para preparar un compuesto catalítico que comprende un componente de germanio uniformemente disperso en la totalidad de un material de soporte, poroso, de área superficial elevada. En un aspecto más limitado, la presente In-
5 vención se refiere a un método para la preparación de un compuesto catalítico que comprende un componente del grupo del platino, un componente de germanio, un componente halogenado y un material de soporte poroso, de área super-
10 ficial elevada, en el que se consigue una elevada dispersión tanto del componente del grupo del platino como del componente de germanio.

En la técnica de preparación de catalizadores, se requiere, típicamente, que un componente catalíticamente
15 te activo, sea combinado con un material de soporte, lo que debe ser activo para la reacción en particular o la serie de reacciones de interés. El componente catalíticamente activo, con frecuencia está uniformemente disperso en todo el material de soporte. La expresión "uniformemente dis-
20 perso" se entiende, generalmente, que significa que la concentración del componente particular en el material de soporte es aproximadamente la misma en cualquier porción divisible del mismo. Esta condición de dispersión uniforme se distingue de esta manera, de la situación encontrada -
25 cuando el componente catalíticamente activo está concentrado en una zona particular del compuesto; por ejemplo, algunos catalizadores de la técnica anterior emplean las técnicas denominadas de impregnación superficial, para -
30 líticamente activo sobre la superficie del material de so

380125



platino y un componente halogenado, es un catalizador superior para la conversión de hidrocarburos, y tiene capacidades inusuales de actividad, selectividad y estabilidad, cuando se emplea en procesos convencionales tales como el "reforming", el cracking hidrogenante, la isomerización y otros procesos que han utilizado, tradicionalmente, catalizadores de función doble.

El problema que existe con el empleo de esta solución de tetracloruro de germanio, es que el tetracloruro de germanio, después de la impregnación, tiende a hidrolizarse rápidamente a óxido de germanio, al contacto con la humedad o con el material de soporte, dando como resultado la precipitación de dióxido de germanio sólido sobre la superficie del material de soporte. Además, en muchos casos la acidez de esta solución causa daño sustancial al material de soporte. Por consiguiente, los intentos llevados a cabo en la utilización de una solución de tetracloruro de germanio, para conseguir una dispersión íntima de un componente de germanio en un material de soporte, no han tenido éxito y han dado como resultado catalizadores que contienen concentraciones locales de germanio, sumamente elevadas. En algunos casos, el componente de germanio puede volverse a distribuir en el compuesto mediante un tratamiento térmico a una temperatura superior a 710°C, pero este procedimiento puede dar como resultado una disminución marcada en el área superficial del catalizador, inaceptable.

Se ha encontrado un método, en la actualidad, para distribuir uniformemente un componente de germanio en un material de soporte, poroso, utilizando un material pre



parado mediante la reducción de dióxido de germanio con hidrógeno, hasta formar un material sólido, de color gris. Dicho material de color gris, se cree que es, principalmente, germanio elemental naciente, mezclado, posiblemente, con algo de monóxido de germanio. A pesar de la enseñanza de la técnica química de que el germanio elemental es relativamente insoluble en ácidos minerales y solo se disuelve fácilmente en agua regia y ácido sulfúrico caliente, se ha descubierto, bastante inesperadamente, que el material resultante de la etapa de reducción se disuelve en agua de cloro formando una solución de impregnación, que consigue una dispersión uniforme de un componente de germanio en un material de soporte, poroso, de área superficial elevada, como se explicará más adelante.

Por consiguiente, la presente Invención proporciona un método de preparación de un compuesto catalítico que comprende un componente de germanio uniformemente disperso en la totalidad de un material de soporte, poroso, de área superficial elevada, comprendiendo dicho método - las etapas de:

(a) Poner en contacto dióxido de germanio con hidrógeno, a una temperatura comprendida entre unos 500 y unos 850°C, y formar un producto de reducción, sólido, de color gris,

(b) disolver dicho producto de reducción en una solución acuosa de cloro y formar una solución que contiene germanio,

(c) impregnar un material de soporte, poroso, de área superficial elevada con la solución que contiene germanio, y después,

380125



(d) secar y calcinar el material de soporte impregnado resultante y recoger un compuesto catalítico que tiene un componente de germanio uniformemente distribuido en la totalidad del material de soporte.

5 En una realización preferida, la presente Invención concierne a un método de preparación de un compuesto catalítico que comprende una combinación de un componente del grupo del platino, un componente de germanio, y un componente de cloro, con un material de soporte, poroso, de
10 área superficial elevada. En la primera etapa se reduce dióxido de germanio con hidrógeno en condiciones seleccionadas, para formar el material sólido de color gris. El material sólido se disuelve en una solución acuosa de cloro.
15 La solución de germanio se mezcla entonces con un compuesto soluble, descomponible, de un metal del grupo del platino. La solución resultante se pone después en contacto con una material de soporte, poroso, de área superficial elevada, en condiciones de impregnación. Después de esto, el material de soporte impregnado se seca y calcina, o un compuesto catalítico que tiene un componente del grupo del
20 platino y un componente de germanio, uniformemente distribuido en él.

 Otras características de la presente Invención se refieren a detalles respecto a los ingredientes preferidos del catalizador preparado mediante ella, a las condiciones y formas de proceder preferidas, utilizadas en cada etapa de la misma, y a los usos preferidos para el catalizador resultante.
25

 Como se indica anteriormente, la primera etapa esencial de la presente Invención, implica la reducción
30

380125

SECRET

9 JUN 1970



del dióxido de germanio con hidrógeno. El dióxido de germanio utilizado se encuentra, preferentemente, en estado finamente dividido. Se obtienen, típicamente, buenos resultados con un material pulverizado que tiene un diámetro de partícula comprendido entre unos 0,05 mm y unos -

5 0,15 mm. Este material se pone en contacto con una corriente de hidrógeno sustancialmente puro a una temperatura crítica elevada. Más específicamente, la temperatura utilizada en esta etapa de reducción es el factor más importante

10 que controla la capacidad del material resultante para disolverse en agua de cloro. Se prefieren las temperaturas comprendidas entre unos 500 y unos 850°C, obteniéndose los mejores resultados a unos 650°C. Por debajo de esta zona de temperaturas se tropieza con dificultades sustanciales

15 al intentar disolver el material reducido, en agua de cloro. Las observaciones visuales indicaron que una parte sustancial del material reducido se volvía a oxidar al dióxido, al contacto con la solución de cloro. Por encima de esta zona de temperaturas, el material reducido resultante

20 es refractario y, sustancialmente, insoluble en agua de cloro. Habitualmente, esta etapa está terminada cuando el material original constituido por el dióxido, de color blanco, ha cambiado a un material de color negro-grisáceo; esto puede necesitar de 0,5 a 5 horas, aproximadamente, obteniéndose resultados excelentes en unas 2 horas. El material

25 producido por esta etapa de reducción se caracteriza aquí, como material de germanio naciente, quizás con indicios de monóxido de germanio.

Después de la etapa de reducción el material sólido resultante se disuelve en una solución acuosa de clo-

30

380125



ro. Preferentemente, la solución se mantiene en estado saturado burbujeando continuamente cloro a través de élla.

En general, la disolución de material sólido requiere una agitación vigorosa durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 4 horas, aproximadamente, o más. Como se ha
5 indicado anteriormente, el grado de disolución de este material es función acusada de la temperatura utilizada en la etapa de reducción.

Después de la disolución del material en la solución de cloro, la solución resultante se pone en contacto con un material de soporte, poroso, de área superficial elevada, en una etapa de impregnación. El componente de germanio debe constituir, preferentemente, del 0,01 al 5,0 -
10 por ciento en peso, aproximadamente, del compuesto final, calculado sobre base elemental. Cuando el catalizador ha de ser empleado para la conversión de un destilado de hidrocarburos, que hierve en la zona de ebullición de la gasolina, se prefiere entre el 0,05 y el 2,0 por ciento en peso, aproximadamente.

El material de soporte es un soporte poroso, adsorbente, de área superficial elevada, que tiene, preferentemente, un área superficial comprendida entre unos 25 y unos 500 m²/g. Son materiales adecuados: (1) Carbón activo, coque, o carbón; (2) sílice o silica gel, arcillas
25 y silicatos, incluyendo los preparados por síntesis y los naturales, que pueden o nó estar tratados con ácidos; por ejemplo, atapulgita, caolín, tierra de diatomeas, tierra de batán, kieselguhr y pómez; (3) productos cerámicos, porcelana, ladrillo refractario triturado y bauxita; (4) óxidos
30 inorgánicos refractarios, tales como alúmina, dióxido

380125



de titanio, dióxido de zirconio, óxido de cromo, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de torio, óxido de boro, sílice-alúmina- sílice-óxido de magnesio, óxido de cromo-alúmina, alúmina-óxido de boro, y sílice-óxido de zirconio;

5 (5) silicatos alúminicos cristalinos tales como mordenita y/o faujasita, naturales o preparados por síntesis, tanto en forma hidrógeno como en una forma que haya sido tratada con cationes multivalentes; y, (6) combinaciones de estos grupos. Los materiales de soporte porosos preferidos,

10 para su empleo en la presente Invención, son óxidos inorgánicos refractarios, obteniéndose los mejores resultados con un material de soporte de alúmina. Son materiales de alúmina adecuados, las alúminas cristalinas conocidas como materiales de soporte de gamma-, eta-, y theta-alúmina dando los mejores resultados la gamma- o eta-alúmina. Además,

15 en algunas realizaciones el material de soporte, de alúmina, puede contener proporciones menores de otros óxidos inorgánicos refractarios, bien conocidos, tales como sílice, óxido de zirconio, y óxido de magnesio; sin embargo, el

20 material de soporte preferido es, gamma- o eta-alúmina sustancialmente pura. Los materiales de soporte preferidos tienen una densidad aparente, en masa, comprendida entre unos 0,30 y unos 0,70 g/cc y unas características de área superficial tales que el diámetro promedio de poro está

25 comprendido entre unos 20 y unos 300 Angstroms, el volumen del poro está comprendido entre unos 0,10 y 1,0 ml/g, aproximadamente, y el área superficial está comprendida entre unos 100 y unos 500 m²/g. En general, se obtienen los mejores resultados con un material de soporte de gamma-alúmina que se emplea en forma de partículas esféricas que

30

380125



tienen un diámetro de unos 1,6 mm, una densidad aparente, en masa, de unos 0,5 g/cc, un volumen de poro de unos 0,4 ml/g y un área superficial de unos 175 m²/g.

Las condiciones utilizadas en la etapa de im-
5 impregnación son condiciones convencionales, conocidas en la técnica, y, generalmente, implican una temperatura comprendida entre unos 10°C y unos 38°C, y un tiempo de contacto comprendido entre unas 0,25 y unas 0,5 horas o más. Es una buena práctica agitar vigorosamente la mezcla de material
10 de soporte y solución de impregnación, para efectuar un contacto íntimo entre ellas. De forma semejante, se prefiere ajustar el pH de la solución de impregnación para que esté comprendido entre 1 y 7, aproximadamente, añadiendo un ácido descomponible, tal como el ácido clorhídrico
15 y/o el ácido nítrico, relativamente concentrado, y diluir la solución de impregnación hasta un volumen que es superior al volumen del material de soporte. Se prefiere emplear una relación en volumen, de solución de impregnación a material de soporte de 1,5 : 1, como mínimo, y preferentemente desde alrededor de 2:1 hasta alrededor de 10:1
20 ó más. El material de soporte es, preferentemente, de tamaño relativamente pequeño con objeto de favorecer un buen contacto con la solución de impregnación, obteniéndose típicamente los mejores resultados con partículas esféricas
25 de unos 1,6 mm.

Como se ha indicado anteriormente, en una realización preferida el compuesto catalítico preparado por el método de la presente Invención, contiene un componente del grupo del platino, constituyendo así un compuesto
30 catalítico nuevo, de función doble, que encuentra utili-

380125



dad en procesos tales como isomerización, hidroisomeriza-
 ción, dehidroisomerización, desulfuración, denitrogenación,
 hidrogenación, alcoholación, desalcoholación, desproporcio-
 5 nación, oligomerización, hidratación, transalcoholación,
 ciclización, dehidrociclización, condensación, cracking,
 cracking hidrogenante, o reforming. El componente del gru-
 po del platino puede añadirse al compuesto, de cierto núme-
 ro de formas diferentes. Por ejemplo, el material de sopor-
 te de área superficial elevada, utilizado en la etapa de
 10 impregnación de germanio, descrita anteriormente, puede con-
 tener ya, una dispersión uniforme de un componente del gru-
 po del platino antes de aplicar la etapa de impregnación de
 germanio. El componente del grupo del platino puede incor-
 porarse en este material de soporte según cualquiera de las
 15 técnicas descritas en la técnica, como, por ejemplo, por co-
 precipitación, cambio iónico o impregnación. De manera se-
 mejante, el componente del grupo del platino puede añadirse
 al material de soporte impregnado con germanio, en una eta-
 pa de impregnación separada, después o antes de la etapa de
 20 calcinación subsiguiente, que será descrita más adelante.
 Por lo general, se obtienen los mejores resultados cuando
 el componente del grupo del platino se impregna simultánea-
 mente con el componente de germanio, mezclando la solución
 de cloro que contiene germanio disuelto, con un compuesto
 25 soluble, descomponible, de un metal del grupo del platino.
 Se prefiere una solución acuosa de ácido cloroplatínico, si
 bien pueden utilizarse otros compuestos hidro-solubles de
 metales del grupo del platino, en la solución de impregna-
 ción, e incluyen cloroplatinatos, ácido bromoplatínico, di-
 30 cloruro de platino, tetracloruro de platino hidrato, diclo-

380125



rocarbonildicloruro de platino, dinitrodiaminoplatino y compuestos similares.

Aunque el componente del grupo del platino del compuesto objeto de la presente Invención, es, preferente-
5 te el platino, la extensión de esta Invención se intenta incluya otros metales del grupo del platino, a saber, paladio, ródio, rutenio, ósmio, e iridio. El componente del grupo del platino puede encontrarse en el compuesto catalítico final, como compuesto, tal como óxido, sulfuro, ha-
10 luro u otro compuestos, o como metal elemental, prefiriéndose este último estado. La cantidad del componente del grupo del platino, presente en el compuesto final, comprende, preferentemente, de 0,01 al 2,0 por ciento en peso, aproximadamente, del compuesto final, calculado sobre base elemental. Más preferentemente, el catalizador contiene de -
15 0,05 a 1,0 por ciento en peso, aproximadamente, del metal del grupo del platino.

Además del componente del grupo del platino, se prefiere que el catalizador preparado mediante el método
20 de la presente Invención, contenga también un componente halogenado. Aunque no se conoce totalmente la química exacta de la asociación del componente halogenado con el material de soporte y/u otros componentes del catalizador, es habitual en la técnica referirse al componente halogenado
25 como que está combinado con el material de soporte u otros ingredientes del catalizador. Este halógeno combinado puede ser o bien fluor, cloro, iodo, bromo, o sus mezclas. De estos se prefiere especialmente el cloro, en vista del hecho de que la solución de impregnación de germanio contiene, inherentemente, cantidades sustanciales de cloro y/o
30

380125



cloruro. El componente halogenado puede añadirse al material de soporte en cualquier forma adecuada, o bien durante la preparación del material de soporte, o antes o después de la adición de los otros componentes catalíticos.

5 A pesar del hecho de que la solución de impregnación de germanio contiene cantidades sustanciales de cloro y/o cloruro, se prefiere, por lo general, añadir cloruro de hidrógeno a la mezcla de la solución de impregnación de germanio y el compuesto soluble, descomponible, de metal del grupo del platino. El componente halogenado se combina con el material de soporte en una cantidad que produce un catalizador final que contiene entre el 0,5 y el 4,0 por ciento en peso, aproximadamente, y preferiblemente entre el 0,6 y el 1,2 por ciento en peso, aproximadamente, de halógeno, calculado sobre base elemental.

El componente halogenado del catalizador realiza la función ácida del catalizador y mantiene una distribución uniforme del componente de germanio en el material de soporte. El componente de germanio es resistente a las etapas de reducción subsiguientes cuando se encuentra en un estado altamente disperso. Una forma de operación preferida cuando el material de soporte de área superficial elevada es alúmina, consiste en añadir ácido clorhídrico a la solución de impregnación de germanio en una cantidad correspondiente al 0,5 - 4 por ciento en peso, aproximadamente, de la alúmina que ha de impregnarse.

En resumen, una realización preferida de la etapa de impregnación de la presente Invención implica la utilización de una mezcla preparada mezclando el agua de cloro que contiene el material de germanio disuelto, con un

380125



compuesto soluble, descomponible, de un metal del grupo del platino, tal como el ácido cloroplatínico, y con ácido clorhídrico. Las cantidades de los ingredientes presentes en esta solución de impregnación se seleccionan para que den como resultado un catalizador final que contenga la cantidad deseada de cada componente. Estas cantidades finales fueron especificadas anteriormente respecto al halógeno, al germanio y al componente del grupo del platino.

El catalizador final, generalmente, se seca a una temperatura comprendida entre unos 93°C y unos 316°C durante un periodo de tiempo comprendido entre unas 2 y unas 24 horas o más, y finalmente se calcina a una temperatura comprendida entre unos 371°C y unos 593°C, en aire, durante un periodo de tiempo comprendido entre unas 0,5 y unas 10 horas, para convertir el componente metálico a la forma óxido, sustancialmente. Es preferible ajustar el contenido en halógeno del catalizador durante la etapa de calcinación, incluyendo un halógeno o un compuesto halogenado en la atmósfera de aire utilizada. En particular, cuando el componente halogenado del catalizador es cloro, se prefiere utilizar una relación molar de H₂O a HCl comprendida entre 20:1, aproximadamente y 100:1, aproximadamente, basada en la cantidad de vapor de agua en el aire, durante una parte, al menos, de la etapa de calcinación, para ajustar el contenido final de cloro del catalizador a una zona comprendida entre el 0,6 y el 1,2 por ciento en peso, aproximadamente.

Se prefiere que el catalizador calcinado sea sometido a una etapa de reducción, sustancialmente exenta de agua, antes de su empleo en la conversión de hidrocarbu-

380125

380125

9 J



ros. Esta etapa está destinada para asegurar una dispersión
uniforme y finalmente dividida del componente metálico en
la totalidad del material de soporte. Preferiblemente, el
agente de reducción en esta etapa es hidrógeno sustancial-
5 mente puro y seco (es decir, menos de 20 ppm en volumen,
de H₂O). El agente de reducción se pone en contacto con el
catalizador calcinado, en condiciones que incluyen una tem-
peratura comprendida entre unos 427°C y unos 538°C, esco-
gida para reducir el componente del grupo del platino al
10 estado metálico, a la vez que se mantiene el componente de
germanio en estado oxidado. Esta etapa de reducción puede
efectuarse in situ como parte de una serie de iniciación
si se toman precauciones para desecar previamente la insta-
lación hasta un estado sustancialmente anhidro y si se emplea
15 hidrógeno sustancialmente exento de agua. La duración de -
esta etapa es, preferentemente, de menos de dos horas, y
para obtener los mejores resultados, de una hora aproxima-
damente.

El compuesto catalítico reducido resultante pue-
20 de, en algunos casos, ser sometido beneficiosamente a una
etapa previa de sulfuración, destinada a incorporar en el
mismo de 0,05 a 0,50 por ciento en peso, aproximadamente,
de azufre calculado sobre base elemental. Preferiblemen-
te, este tratamiento previo de sulfuración tiene lugar en
25 presencia de hidrógeno y de un compuesto sulfurado adecua-
do, tal como el sulfuro de hidrógeno, mercaptanos de bajo
peso molecular, sulfuros orgánicos y compuestos semejantes.
Típicamente, este procedimiento comprende tratar el cata-
lizador reducido con un gas sulfurante, tal como una mez-
30 cla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que tiene alrede-

380125



dor de 10 moles de hidrógeno por mol de sulfuro de hidrógeno en condiciones que efectúan la deseada incorporación de azufre, y que incluyen, generalmente, una temperatura comprendida entre unos 10°C y unos 538°C. Se prefiere efectuar esta etapa previa de sulfuración bajo condiciones -

5 sustancialmente anhidras.

El catalizador resultante encuentra utilidad en la extensa gama de reacciones de conversión de hidrocarburos que han utilizado, tradicionalmente, catalizadores de conversión de hidrocarburos, de doble función. Los

10 "stocks" de carga, las condiciones de reacción, los métodos de empleo y las condiciones mecánicas de utilización de estos procesos de conversión de hidrocarburos, son bien conocidos de los expertos en la técnica.

Se proporciona el siguiente ejemplo para ilustrar adicionalmente la preparación de un catalizador mediante el método preferido de la presente Invención. Ha de entenderse que este Ejemplo se dá con el único propósito de ilustración y no ha de considerarse que limita la extensión, y el espíritu de las reivindicaciones que se acompañan.

15

20

EJEMPLO

Se preparó un material de soporte de alúmina que comprendía esferas de 1,6 mm, formando un sol de cloruro de hidroxil aluminio, disolviendo gránulos de aluminio, sustancialmente puro, en una solución de ácido clorhídrico, añadiendo hexametenotetramina al sol resultante y, gelificando la solución resultante dejándola caer a gotas en un baño de aceite, para formar partículas esféricas.

25



cas de hidrogel de alúmina. Las partículas de hidrogel re-
sultantes se sometieron después a maduración, se lavaron
con una solución amoniacal y finalmente se secaron y cal-
cinaron a temperatura elevada para formar partículas esfé-
5 ricas de gamma-alúmina que contenían alrededor del 0,3 por
ciento en peso de cloruro combinado. Detalles adicionales
referentes a este método de preparación del material de so-
porte preferido, están dados en las enseñanzas de la Paten-
te de EE.UU. Nº 2.620.314.

10 Se introdujo en un recipiente de porcelana una
cantidad de 2,0 g de polvo de dióxido de germanio y se so-
metió a contacto con hidrógeno sustancialmente puro a una
temperatura de 650°C durante unas 2 horas. El material só-
lido resultante, de color negro-grisáceo, se encontró que
15 pesaba 1,39 gramos, lo que corresponde, estequiométrica-
mente, al metal elemental.

El material resultante se disolvió en una so-
lución acuosa a través de la cual se hizo burbujear conti-
nuamente cloro a una velocidad suficiente para mantener la
20 solución en estado saturado. La solución se agitó con un
agitador magnético y el sólido se disolvió completamente
después de unas 2 horas. La solución de germanio resultan-
te se mezcló después con suficiente ácido cloroplatínico,
para producir un catalizador final que contenía el 0,375
25 por ciento, en peso, de platino. Además, se añadió cloru-
ro de hidrógeno a la mezcla resultante en cantidad corres-
pondiente al 2 por ciento en peso, aproximadamente, del -
material de soporte de alúmina.

30 Después de esto, las partículas del material
de soporte de alúmina se pusieron en contacto con la mez-

380125



cla de impregnación resultante, con agitación constante. El volumen de la solución de impregnación fué, aproximadamente, el doble del volumen de las partículas de alúmina utilizadas. La mezcla de impregnación se mantuvo en -
5 contacto con las partículas de alúmina durante un periodo de una media hora, a una temperatura de unos 21°C. Después de ésto, la temperatura de la mezcla de partículas de alúmina y solución de impregnación se elevó hasta unos 149°C, y se evaporó la solución en exceso. Esta etapa de deseca-
10 ción duró 1 hora, aproximadamente. Las partículas secas resultantes se sometieron después a un tratamiento de calcinación en atmósfera de aire, a unos 524°C, durante 1 hora, aproximadamente. Las esferas calcinadas se pusieron después en contacto con una corriente de aire que contenía
15 H₂O y HCl en una relación molar de 40:1, aproximadamente, durante unas 4 horas a 524°C, con objeto de ajustar el contenido en halógeno del catalizador a un valor del 0,90 por ciento en peso, aproximadamente.

Se analizó después una porción del catalizador
20 resultante y se encontró que contenía, sobre base elemental, alrededor del 0,375 por ciento en peso de platino, alrededor del 0,25 por ciento en peso de germanio y alrededor del 0,85 por ciento en peso de cloruro. El análisis mostró también, que tanto el germanio como el platino estaban
25 uniformemente distribuidos en la totalidad de las partículas del catalizador; es decir, la concentración de estas sustancias en el centro de las esferas del catalizador era sustancialmente la misma que en la superficie.

Después de ésto, el catalizador fué reducido
30 con una corriente de hidrógeno sustancialmente puro, que

380125



5 contenía menos de 20 ppm en volumen de H_2O , a una temperatura de unos $538^{\circ}C$, una presión ligeramente superior a la atmosférica y un caudal de la corriente de hidrógeno a través del lecho del catalizador correspondiente a una velocidad espacial horaria de gas (volumen de gas/hora/volumen de catalizador) de unas 720 hr.^{-1} . Esta etapa de reducción se continuó durante 1 hora, aproximadamente.

10 Se encontró que el catalizador resultante tenía propiedades notables de actividad, selectividad y estabilidad cuando se empleó en un proceso para el "reforming" de una fracción de gasolina en condiciones muy rigurosas, que incluían una presión relativamente baja, comprendida entre unas 3,4 atmósferas, manométricas y unas 25,8 atmósferas, manométricas.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 28 de Mayo de 1.969, bajo el número 828.716, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

4-6-70

- 19 -

380125



te de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método de preparación de un compuesto catalítico que comprende un componente de germanio uniformemente disperso en la totalidad de un material de soporte, poroso, de área superficial elevada, cuyo método comprende las etapas de; (a) poner en contacto dióxido de germanio con hidrógeno a una temperatura comprendida entre unos 500 y unos 850°C, y formar un producto de reducción, sólido, de color gris; (b) disolver dicho producto de reducción en una solución acuosa de cloro y formar una solución que contiene germanio; (c) impregnar un material de soporte, poroso, de área superficial elevada, con la solución que contiene germanio, y después; (d) secar y calcinar el material de soporte impregnado resultante y recoger un compuesto catalítico que tiene un componente de germanio uniformemente distribuido en la totalidad del material de soporte.

2.- El método reivindicado en la reivindicación 1, en el que se añade a la solución que contiene germanio un compuesto soluble, descomponible, de un metal del grupo del platino, y se recoge en la etapa (d) un compuesto catalítico que contiene un componente de un metal del grupo del platino y un componente de germanio uniformemente distribuidos en él.

3.- El método de la reivindicación 1, en el que material de soporte de área superficial elevada a impregnar en la etapa (c), ha sido previamente impregnado con una solución que tiene un compuesto descomponible de un metal del grupo del platino y después de ello ha sido secado y calcinado, y se recoge en la etapa (d) un compues

380125



to catalítico que contiene un componente del grupo del platino y un componente de germanio uniformemente distribuidos en él.

4.- El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto catalítico recogido en la etapa (d) se impregna con una solución que contiene un compuesto descomponible de un metal del grupo del platino y después de esto se seca y calcina, y se recoge un compuesto catalítico que contiene un componente de un metal del grupo del platino y un componente de germanio uniformemente distribuidos en él.

5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el compuesto descomponible del metal del grupo del platino, se emplea en una cantidad que comunica al compuesto final entre 0,1 y el 2,0 por ciento en peso, aproximadamente, del componente del grupo del platino, calculado sobre base elemental.

6.- El método reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que el compuesto descomponible de platino es el ácido cloroplatínico.

7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que el germanio se encuentra presente en la solución que contiene germanio en una cantidad que comunica al compuesto final entre el 0,01 y el 5,0 por ciento en peso, aproximadamente, del componente de germanio, calculado sobre base elemental.

8.- El método definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho material de soporte, poroso, de área superficial elevada, comprende un óxido inorgánico refractario.

380125

4-6-70



9.- El método definido en la reivindicación 8, en el que dicho óxido inorgánico refractario comprende - alúmina.

5 10.- El método de la reivindicación 9, en el que el óxido inorgánico refractario comprende gamma-alúmina en forma de partículas esféricas de unos 0,3 a unos 0,7 g/cc y un área superficial comprendida entre unos 100 y unos 500 metros cuadrados por gramo.

10 11.- El método definido en las reivindicaciones 9 ó 10, en el que se añade ácido clorhídrico a la solución formada en la etapa (b), en cantidad correspondiente a unos 0,5 - 4 por ciento en peso de la alúmina que se impregna en la etapa (c).

15 12.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el dióxido de germanio utilizado tiene un diámetro de partícula promedio comprendido entre 0,05 y 0,15 mm.

20 13.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la etapa de impregnación (c) se efectúa a una temperatura comprendida entre unos 100 y - unos 580C.

25 14.- El método de la reivindicación 13, en el que la solución que contiene germanio, antes de su empleo en la etapa de impregnación (c), se ajusta a un pH comprendido entre 1, aproximadamente, y 7, aproximadamente, mediante la adición de un ácido descomponible, relativamente concentrado.

30 15.- El método de las reivindicaciones 13 ó 14, en el que la solución que contiene germanio, antes de su empleo en la etapa de impregnación (c), se diluye a un

380125

volumen que es mayor que el volumen del material de soporte a impregnar.

5 16.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la solución que contiene germanio, está provista de un contenido en halógeno que produce en el compuesto catalítico final una concentración de halógeno comprendida entre el 0,5 y el 4 por ciento en peso, aproximadamente.

10 17.- El método de la reivindicación 16, en el que el halógeno es cloro.

15 18.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el contenido en halógeno del catalizador, se ajusta durante la etapa de desecación controlando la relación molar H₂O: halógeno en el gas de desecación dentro del rango comprendido entre 20:1, y 100:1, aproximadamente.

20 19.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 18, que se caracteriza además, por tratar el catalizador seco y calcinado, con hidrógeno a una temperatura comprendida entre unos 427° y unos 538°C, para reducir el componente metálico del grupo del platino, a la vez que mantener el componente de germanio en un estado de oxidación superior al del metal elemental.

25 20.- Un método de preparación de un compuesto catalítico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

380125

26-8-72

-2



Esta Memoria consta de veinticuatro hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -2 SET. 1972

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

380125

[Handwritten signature]
26-8-72 PBG.