

371523

P.- 42.792  
2111 S/JS

27 OCT. 1969

**Memoria descriptiva**



27

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION por años

a nombre de STAMICARBON N.V.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	B 01
SUBCLASE	J

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 352.710, solicitada el 13 de Abril de 1.968, por: "Un procedimiento para la preparación de un catalizador sobre soporte"  
(Clase Internacional B01j)



Procedimiento para preparar material catalíticamente activo.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador, en el que una sal metálica, un óxido metálico o un metal es aplicado, en estado finamente dividido, a un material soporte suspendido en una solución que contiene el material catalítico, y es una modificación del procedimiento descrito y reivindicado en la memoria descriptiva 352.710, denominada en lo sucesivo "patente principal".

10 Es sabido que la actividad catalítica de un catalizador es usualmente proporcional al área superficial específica del material catalíticamente activo. La superficie específica por unidad de volumen de catalizador es uno de los factores que tienen influencia directa en el tamaño de un reactor en el que se haya de aplicar el catalizador. Dado que, en general, es más difícil hacer funcionar un reactor más grande, se hacen esfuerzos para preparar catalizadores de superficie específica activa grande.

15 Para conseguir este objeto es necesario que:

20 1. El material catalíticamente activo esté distribuido sobre un material soporte en forma de partículas extremadamente finas. Para que los catalizadores sean comercialmente adecuados, el diámetro de las partículas catalíticamente activas debe ser de 50 angstroms o menos.

25 2. Las partículas activas estén aisladas entre sí, y estén distribuidas homogéneamente sobre la superficie de un soporte. Por "distribución homogénea" se quiere decir una distribución en la que la densidad de partículas sobre la superficie del soporte sea la misma por todas partes.

270



tes. Esto es importante, ya que los aglomerados de partículas de catalizador se sinterizan rápidamente por calentamiento, lo que reduce apreciablemente la superficie específica activa.

5                   3. Las partículas activas sean accesibles a los reaccionantes, y no estén encerradas, por ejemplo por material soporte disuelto de forma intermedia durante el procedimiento de preparación, y precipitado de nuevo después.

10                   4. El material soporte esté cargado en alto grado de material catalíticamente activo, por ejemplo hasta una proporción en peso, entre material catalíticamente activo y material soporte, igual a 1:1 o mayor.

15                   5. Se pueda dar fácilmente al material soporte cargado forma de cuerpos resistentes al desgaste, con forma y dimensiones uniformes.

Además es deseable que la regeneración del catalizador sea posible de manera simple, sin inducir sinterización del material.

20                   En general, el material soporte de las partículas catalíticas es un material termoestable tal como, por ejemplo, sílice, alúmina y óxido de titanio.

25                   La patente principal reivindica un procedimiento para preparar un catalizador soportado, por precipitación de un material catalíticamente activo sobre partículas de soporte, a partir de una solución de una forma soluble de aquél, suspendiendo un material soporte finamente dividido en una solución que contiene al menos un material catalíticamente activo, y efectuando in situ una generación gradual, homogénea, de iones hidroxilo en la solución, con lo que el aumento de la concentración de hidroxilos es lo bas-

30

371523



5 tante grande para precipitar el material catalíticamente  
activo sobre el soporte, pero demasiado pequeña para efec-  
tuar la nucleación de precipitado puro en la solución, sien-  
do el transporte de material catalíticamente activo aún so-  
luble, hasta el soporte, mayor o igual que la velocidad de  
generación de iones hidroxilo en la solución, como resul-  
tado de lo cual el material catalíticamente activo es pre-  
cipitado de forma sustancialmente exclusiva sobre el mate-  
rial soporte suspendido, en forma de hidróxido o de sal  
10 insoluble, tras lo cual el material soporte así cargado  
es separado de la solución, secado y, si se desea, calci-  
nado y reducido.

15 El procedimiento según la patente principal hace  
posible preparar material catalíticamente activo que cum-  
ple con las especificaciones antes mencionadas, haciendo  
uso de simples soluciones de sal metálica, tales como so-  
luciones de sulfato, nitrato o cloruro. El método se basa  
en el principio de que, se forman iones hidroxilo in situ,  
en la solución del material catalíticamente activo, homo-  
20 gánea y gradualmente, se formarán núcleos de precipitación  
exclusivamente sobre la superficie de un material extraño  
(en el presente caso sobre el material soporte suspendido  
en la solución), a los que se une el precipitado con ener-  
gía perceptible. Es condición necesaria que tenga lugar  
25 una formación homogénea y gradual de iones hidroxilo. Por  
"homogénea", en relación con la formación de iones hidro-  
xilo, se quiere decir que la concentración de hidroxilo  
no es función de su localización en la solución, sino que  
es uniforme en toda la solución, aunque se consideren volú-  
30 menes arbitrariamente pequeños. Por el término "gradual"

371523

2700



5 en relación con la formación de iones hidroxilo, se quiere decir que el aumento de concentración por unidad de tiempo es menor que la velocidad a que el material a precipitar es transportado desde dentro de la masa de la solución hasta la superficie del soporte, lo que por tanto evitará cualquier formación de núcleos en la solución.

10 Dado que la energía libre, y por tanto el producto de solubilidad, de los núcleos de precipitación es considerablemente mayor que la de las partículas precipitadas, no se necesita superar un valor crítico de la concentración de ión hidroxilo, para el cual se pueden formar núcleos de precipitación en puntos que no son la superficie del material soporte, con tal de que la formación de iones hidroxilo en la solución tenga lugar homogénea y gradualmente, y bajo condiciones controladas. Para esta formación homogénea y gradual de iones hidroxilo, la patente principal expone varios métodos por los cuales los iones hidroxilo son introducidos en la solución, mediante conversiones químicas.

20 Según la presente invención, el aumento gradual y homogéneo de iones hidroxilo es efectuado inyectando gradualmente una solución alcalina en una suspensión agitada del material soporte en la solución del material catalítico.

25 El aumento homogéneo y gradual de la concentración de ión hidroxilo en la solución, por introducción de una solución alcalina, el cual aumento homogéneo y gradual es necesario para efectuar el procedimiento del tipo descrito, puede ser efectuado. Por "inyectar" se debe entender aquí que se quiere decir poner en contacto la solución

371523



5 alcalina con la suspensión, sin que haya otra fase en las proximidades inmediatas. Esto efectúa una distribución inesperadamente rápida de la solución alcalina en la suspensión, sin que esta distribución esté estorbada por tensiones superficiales, debido a lo cual la concentración de ión hidroxilo permanece homogénea, pero puede aumentar gradualmente.

10 Aunque, en principio, este procedimiento es sorprendentemente simple, requiere una adaptación muy exacta de la agitación y la velocidad de inyección hasta la cantidad total de solución alcalina necesaria para el resultado final. Es deseable, por ejemplo, que el valor medio del pH de la suspensión no se eleve en más de 0,1 unidades por minuto durante la precipitación, al tiempo que la desviación alrededor de la elevación media no debe ser mayor  
15 de 0,05 unidades de pH.

20 Una ventaja del presente procedimiento, frente al método según la patente principal, es que se puede controlar mejor el valor del pH. Si es necesario, la inyección del líquido alcalino puede ser interrumpida tan pronto como el pH ha alcanzado un valor dado. Así, el procedimiento modificado de la presente invención es particularmente adecuado para ser aplicado a escala industrial. El gradiente de aumento de la concentración de ión hidroxilo  
25 con el tiempo, así como los valores absolutos de este aumento, pueden ser controlados de manera simple y completa mediante acoplamiento programado de la lectura del valor del pH de la suspensión y el suministro de solución alcalina a inyectar. Además, se puede evitar la formación de grandes cantidades de iones hidroxilo originadas por lentas  
30

371523



conversiones químicas a temperaturas elevadas. En el procedimiento de la invención se prefiere a veces una temperatura menor, que permite que se lleven a cabo ajustes óptimos del tiempo de precipitación y gradiente del valor del pH.

5

El control completo del valor del pH es importante en la precipitación de hidróxidos anfóteros, que solo son insolubles dentro de un intervalo limitado de valores del pH. Así, por ejemplo, con el hidróxido de aluminio y el hidróxido de zinc, si el valor del pH es elevado demasiado, estas sustancias se vuelven a disolver como aluminato o cincato. En el procedimiento según la patente principal, la velocidad a que se forman iones hidroxilo es controlada por ajuste de la temperatura de la suspensión de soporte en la solución del componente catalíticamente activo. El enfriamiento brusco de tal suspensión se efectúa con gran dificultad, de manera que, tras haberse alcanzado un cierto valor del pH, la reacción continúa durante algún tiempo, y el valor del pH aumenta más, lo que puede ser indeseable.

10

15

20

El procedimiento de la presente invención se aplica también ventajosamente en aquellos casos en que los iones nitrito o el amoniaco forman complejos con los elementos a precipitar, lo que cuasa dificultades si se usa urea y nitrito sódico. En este método es ventajoso inyectar una solución de sosa o de hidróxido sódico. El amoniaco y el carbonato amónico dan análogamente excelentes resultados, si son usados en combinación con ciertos elementos. En algunos casos se usa una temperatura elevada, por ejemplo de 80°C, para evitar la formación de complejos de

25

30

371523



2

5 amoniaco solubles. Preferiblemente, la inyección se efectúa introduciendo la solución alcalina por debajo del nivel de la superficie de la suspensión, mediante una tubería fina, de manera conocida. Para conseguir la deseada alimentación extremadamente uniforme, la parte de la tubería de alimentación más allá del conducto de inyección está provista de un depósito regulador de gas.

10 Con referencia a un cierto número de ejemplos, se describirán ahora con más detalle las condiciones de preparación de algunos catalizadores por el presente procedimiento.

15 Se presentan los siguientes ejemplos de la invención, junto con las gráficas adjuntas que muestran como afecta a la precipitación la variación del pH durante la adición del precipitante. En algunos casos se indica análogamente el aumento del pH tras haber pasado el punto de equivalencia.

#### Ejemplo 1

##### Preparación de catalizadores de níquel

20 Para un grado bajo de carga del material soporte, la precipitación mediante amoniaco puede ser efectuada a temperatura ambiente. Si se requiere un alto grado de carga, la precipitación se debe efectuar a temperatura elevada.

25 A) Se mezclaron 14,7 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10 g de sílice "Aerosil" (la palabra "Aerosil" es marca registrada) y 600 cc de agua destilada. La proporción Ni/SiO<sub>2</sub> fue 1:3,4. Con agitación intensa continua, se inyectó luego una solución de amoniaco 1N, por debajo del nivel de líquido, a temperatura ambiente, en cantidad de 6 cc/hora. La inyección fue interrumpida cuando se hubo alcanzado un valor del pH igual a 8,9. Después de que el material sopor-

30

**371523**

22.10.69

- 8 -



te cargado hubo sedimentado, fué separado por filtración con un filtro de papel, fué lavado con 1 litro de agua destilada, y secado durante 20 horas a 120°C. El filtrado fué transparente e incoloro.

5 El análisis del material resultante fué el siguiente:

- N<sub>2</sub>, 18,1% en peso;
- SiO<sub>2</sub>, 61,7% en peso;
- NH<sub>3</sub>, 0,2% en peso;

10 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 2,9% en peso. El cambio del valor del pH de la suspensión, en función del tiempo, se muestra en el gráfico de la fig. 1 de los dibujos adjuntos. Las ordenadas indican el valor del pH, y las abscisas el tiempo de tratamiento, en minutos. Las ordenadas muestran también

15 la proporción molar entre NH<sub>3</sub> añadido y Ni<sup>++</sup> presente. La adición de la solución de amoníaco empieza en el punto A, la precipitación se inicia en B, y se termina en C. El aumento medio del valor del pH durante la precipitación fué 0,008 unidades por minuto, con un máximo de 0,013 unidades por minuto. Un ensayo de difracción de rayos X mostró dos bandas no identificables. Del ensanchamiento de las reflexiones de rayos X se dedujo un tamaño medio de partícula de 44 unidades angstrom. Tras reducción del material en hidrógeno, a 390°C, durante un periodo de 72 horas, la preparación mostró el dibujo de difracción de rayos X del níquel, con reflexiones ensanchadas que indicaban un tamaño medio de partícula de 18 a 19 unidades angstrom.

25  
30 B) Se mezclaron 492,8 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 80,3 g de sílice "Aerosil" y 4 litros de agua destilada. La proporción Ni/SiO<sub>2</sub> era 1,5:1. Con agitación intensa continua

371523



5 se inyectó bajo la superficie del líquido una solución de amoniaco 10N, a temperatura ambiente, en cantidad de 276 cc/hora. El valor del pH se elevó hasta 7,5 sin que precipitase ningún compuesto de Ni. Después se elevó la temperatura a 100°C. Durante el calentamiento, el valor del pH disminuyó hasta 4,7. Se continuó a 100°C la inyección de la solución de amoniaco 10N, hasta que el pH llegó a un valor de 6,8 y el líquido empezó a adoptar un color azul claro, debido a la perceptible formación de un complejo de níquel y amonio. El experimento fué interrumpido a este valor del pH. Después de que el material soporte cargado hubo sedimentado, fué separado por filtración con filtro de papel, lavado con 2 litros de agua destilada, y secado a 100°C durante 20 horas. El análisis del material resultante fué el siguiente:

15 Ni, 37,4% en peso;  
SiO<sub>2</sub>, 23,7% en peso;  
NH<sub>3</sub>, 0,3% en peso,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 9,1% en peso. Un ensayo de difracción de rayos X no reveló ningún modelo identificable. Por el ensanchamiento de las reflexiones de rayos X, el tamaño medio de partícula parecía ser de 50 a 55 unidades angstrom. Tras reducir el material en hidrógeno durante 72 horas, a 350°C, el área superficial específica del níquel era 63 m<sup>2</sup>/g de níquel. Tras reducir a una temperatura de 500°C, este área había aumentado a 114 m<sup>2</sup>/g de níquel.

#### Ejemplo 2

##### Preparación de catalizadores de hierro

30 Como se muestra en los ejemplos II (A) y (B), una temperatura de tratamiento alta conduce a partículas



de óxido de hierro precipitadas de menor tamaño que cuando se usa temperatura ambiente.

5 A) Se disolvió 1 g de sílice "Aerosil" en 3 litros de agua destilada. Después se hirvió la suspensión para eliminar el oxígeno disuelto. Luego a una temperatura de 85°C, se añadieron 42 cc de una solución de cloruro ferroso que contenía 2 g de hierro. Con agitación constante e intensa, se inyectó subsiguientemente una solución de carbonato amónico exenta de oxígeno, por debajo de la superficie del líquido, a esta temperatura, en cantidad de 10 500 cc por hora, conteniendo esta solución 26 g de carbonato amónico por litro, hasta que se alcanzó un valor del pH igual a 8,5, al cabo de 17 min. Tras haber sedimentado el material soporte cargado, fué separado por filtración con 15 un filtro de papel normal, fué lavado con 1 litro de agua destilada, y secado a 100°C durante 24 horas. El filtrado era transparente e incoloro.

El análisis del material resultante fué como sigue:

20 Fe, 41,5% en peso;  
SiO<sub>2</sub>, 25,5% en peso;  
NH<sub>3</sub>, menos de 0,1% en peso;  
CO<sub>2</sub>, 0,6% en peso;  
Cl<sup>-</sup>, menos de 0,1% en peso.

25 El ensayo de difracción de rayos X indicó la posibilidad de que estuviera presente FeOOH. El ensanchamiento de las reflexiones de rayos X mostró que el tamaño medio de partícula era 25 unidades angstrom.

30 B) Se suspendió 1 g de sílice "Aerosil" en 2 litros de agua destilada, y la suspensión fué hervida para

371523



eliminar oxígeno disuelto. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añadieron 42 cc de una solución de cloruro ferroso que contenía 2 g de hierro. Con agitación continua e intensa, se inyectó una solución de carbonato sódico 0,25M, exenta de oxígeno, bajo la superficie de líquido, a temperatura ambiente, en cantidad de 500 cc por hora, durante 17 minutos hasta que se alcanzó un valor del pH igual a 9,2. Tras haber sedimentado el material soporte cargado, fué separado por filtración con filtro de papel, fué lavado con 1 litro de agua destilada, y secado a 100°C durante 72 horas. El filtrado era transparente e incoloro, y siguió siéndolo tras haber sido mantenido al aire durante 72 horas, lo que indica la ausencia de cloruro ferroso no precipitado.

El análisis del material resultante fué como sigue:

Fe, 46,2% en peso;  
SiO<sub>2</sub>, 20,9% en peso;  
CO<sub>2</sub>, 2,6% en peso;  
Cl<sup>-</sup>, menos de 0,1% en peso;  
Na, 0,6% en peso.

La fig. 2 de los dibujos adjuntos muestra el cambio del valor del pH durante la precipitación, de la misma manera que la fig. 1. En la fig. 2, las ordenadas muestran en valor del pH, y las abscisas el tiempo de tratamiento en minutos, y la relación molar entre Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> añadido y Fe<sup>++</sup> presente. La adición de la solución de carbonato sódico empieza en el punto A, la precipitación se inicia en B, y se termina en C. El aumento medio del valor del pH durante la precipitación fué 0,08 unidades por minuto, siendo el máximo 0,37 unidades por minuto.



El ensayo de difracción de rayos X no produjo ningún dibujo identificable. El ensanchamiento de las reflexiones de rayos X indicó un tamaño medio de partícula de 50 unidades angstrom.

5

### Ejemplo 3

#### Preparación de catalizadores de cinc

Se mezclaron 31,6 g de  $ZnCl_2$ , 0,8 cc de HCl concentrado, 20 g de sílice "Aerosil" y 800 cc de agua destilada. Con agitación continua intensa se inyectó una solución de amoníaco 1 N, bajo el nivel de líquido, a temperatura ambiente, en cantidad de 218 cc por hora, durante 2 horas y 10 min, hasta que el pH de la suspensión llegó a un valor de 7,8. En este punto se interrumpió la inyección. Tras haber sedimentado el material soporte cargado, fué separado por filtración con filtro de papel, lavado con 800 cc de agua destilada, y secado a 120°C durante 19 horas.

10

15

20

25

30

El análisis del material resultante dió una relación  $Zn/SiO_2$  igual a 1:1. El cambio del valor del pH con el tiempo se muestra en la fig. 3 de los dibujos adjuntos. Las ordenadas indican el valor del pH, y las abscisas el tiempo de tratamiento en minutos y la relación molar entre  $NH_3$  añadido y  $Zn^{++}$  presente. La adición de la solución de amoníaco empieza en el punto A, igual que la precipitación, y termina en el punto B. El aumento medio del valor del pH durante la precipitación fué 0,03 unidades por minuto. La precipitación solo es completa en el intervalo de valores del pH por debajo de 8. El método según la invención, tal como se aplica aquí, es particularmente adecuado para detener bruscamente el aumento del pH en el punto B, cuando se ha alcanzado el valor 8.

27 OCT 1969



5 El ensayo de difracción de rayos X produjo un dibujo de  $Zn_5(OH)_6Cl_2$ . El ensanchamiento de las difracciones de rayos X indicó que el tamaño medio de partícula era 450 unidades angstrom. Sin embargo, la microscopía electrónica mostró que solo había presentes unos pocos cristalitos grandes que contenía cinc, estando la mayoría del óxido de cinc dispersado en forma finamente dividida sobre el material soporte. El tamaño de estas pequeñas partículas de óxido de cinc era aproximadamente 30 unidades angstrom.

10

Ejemplo 4

Preparación de catalizadores de estaño

15 A) Se mezclaron 15,0 g de  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ , 75 g de sílice "Aerosil" y 2 litros de agua destilada. Con agitación intensa continua, se inyectó una solución de amoniaco 1N, a temperatura ambiente, por debajo de la superficie de líquido, en cantidad de 500 cc por hora. Cuando el pH hubo alcanzado un valor de 3,1, se interrumpió la inyección. Tras haber sedimentado el material soporte cargado, fué separado por filtración con filtro de papel, fué lavado con 1 litro de agua, y secado a 120°C durante 20 horas. Tras calentar a una temperatura de 450°C, el material presentó, por análisis, un contenido de  $SnO_2$  igual a 8,4% en peso, y un contenido de sílice igual a 91,5% en peso.

20

25

La difracción de rayos X no produjo ningún dibujo identificable. La microscopía electrónica mostró que el tamaño de partícula era de 40 a 50 unidades angstrom. El cambio del pH en función del tiempo se muestra en la fig. 4 de los dibujos adjuntos. Las ordenadas dan el valor del pH, y las abscisas el tiempo de tratamiento en minutos y la proporción molar entre  $NH_3$  añadido y  $Sn^{4+}$  presente.

30

371523

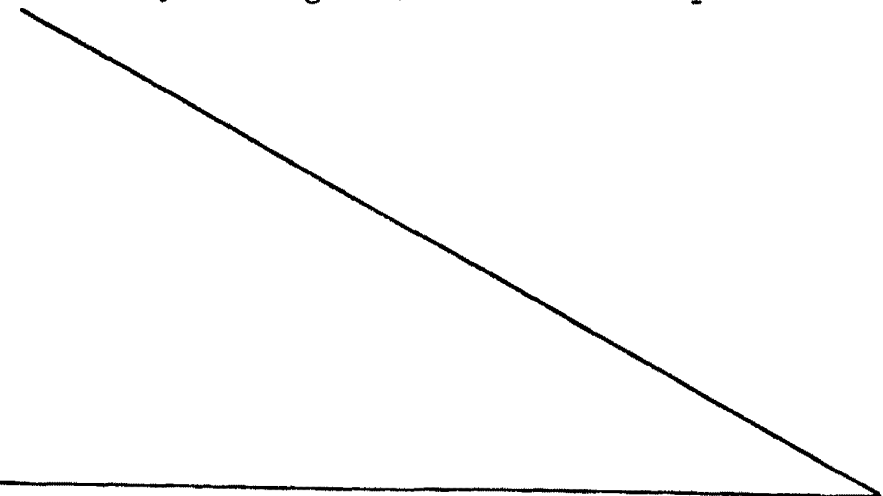
22.10.69

27-10-1969

La adición de la solución de amoniaco y la precipitación empiezan en el punto A, y la precipitación termina en B. El aumento medio del valor del pH fué 0,03 unidades por minuto, con un máximo de 0,15 unidades por minuto. En un experimento separado, (que se muestra por línea de trazos en la fig. 4), el valor del pH fué aumentado más, continuando la inyección. A un valor de 7, todo el estaño se había disuelto de nuevo como estannato. El método según la invención, tal como se emplea aquí, también es particularmente adecuado para terminar bruscamente el aumento del pH, cuando se ha alcanzado un valor dado.

B) Si se aplica a una temperatura de 100°C el método anterior para preparar catalizadores de estaño, las partículas de óxido de estaño sobre el material soporte tienen un tamaño de solo 10 unidades angstrom. El efecto de la temperatura elevada es similar al que se halla en la precipitación de hidróxido ferroso.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 16 de Septiembre de 1.968, bajo el número N° 68 13236 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



371523

22.10.69



## REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

10 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº352.710, solicitada el 13 de abril de 1968, por:"un procedimiento para la preparación de un catalizador sobre soporte", por precipitación de una sal metálica, un óxido metálico o un metal sobre partículas portadoras a partir de una solución de una forma soluble sobre las mismas, suspendiendo un material portador finamente dividido en una solución que contiene el material catalítico y efectuando una generación gradual y homogénea in situ de iones hidroxilo en la solución, con lo cual el aumento en la concentración de iones hidroxilo es lo bastante alto para precipitar el material catalítico sobre el portador, pero demasiado pequeño para efectuar la nucleación del precipitado puro en la solución, siendo el transporte del material catalítico todavía soluble al portador mayor o igual que la rapidez de generación de iones hidroxilo en la solución, como resultado de lo cual el material catalítico es precipitado en esencia exclusivamente sobre el material portador suspendido en forma de un hidróxido o de una sal insoluble, después de lo cual las partículas portadoras así cargadas son separadas de la solución, secadas y, si se desea, calcinadas y reducidas; en las cuales 15 20 25 30 el aumento homogéneo gradual de iones hidroxilo es efectua-

371523

22.10.69

- 16 -



do inyectando gradualmente una solución alcalina en una suspensión agitada del material portador en la solución del material catalítico.

5 2.- Mejoras según la reivindicación 1, en las cuales el valor de pH medio de la suspensión no sube en más de 0, 1 unidades por minuto durante la formación de los núcleos de precipitación, y las diferencias en torno del valor medio de aumento no son mayores que 0,05 unidades de pH.

10 3.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en las cuales se efectúa un acoplamiento programado de la lectura del valor de pH de la suspensión con la alimentación de la solución alcalina a inyectar.

15 4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las cuales la inyección de la solución alcalina se efectúa alimentándola a través de un capilar bajo el nivel de líquido de la suspensión.

20 5.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 352.710, solicitada el 13 de Abril de 1.968, por: "un procedimiento para la preparación de un catalizador sobre soporte".

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

25

30

**371523**



La presente Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 27 OCT. 1969

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'A. de Elzaburu', written over the printed name.

371523

22.10.69  
L.Q.G

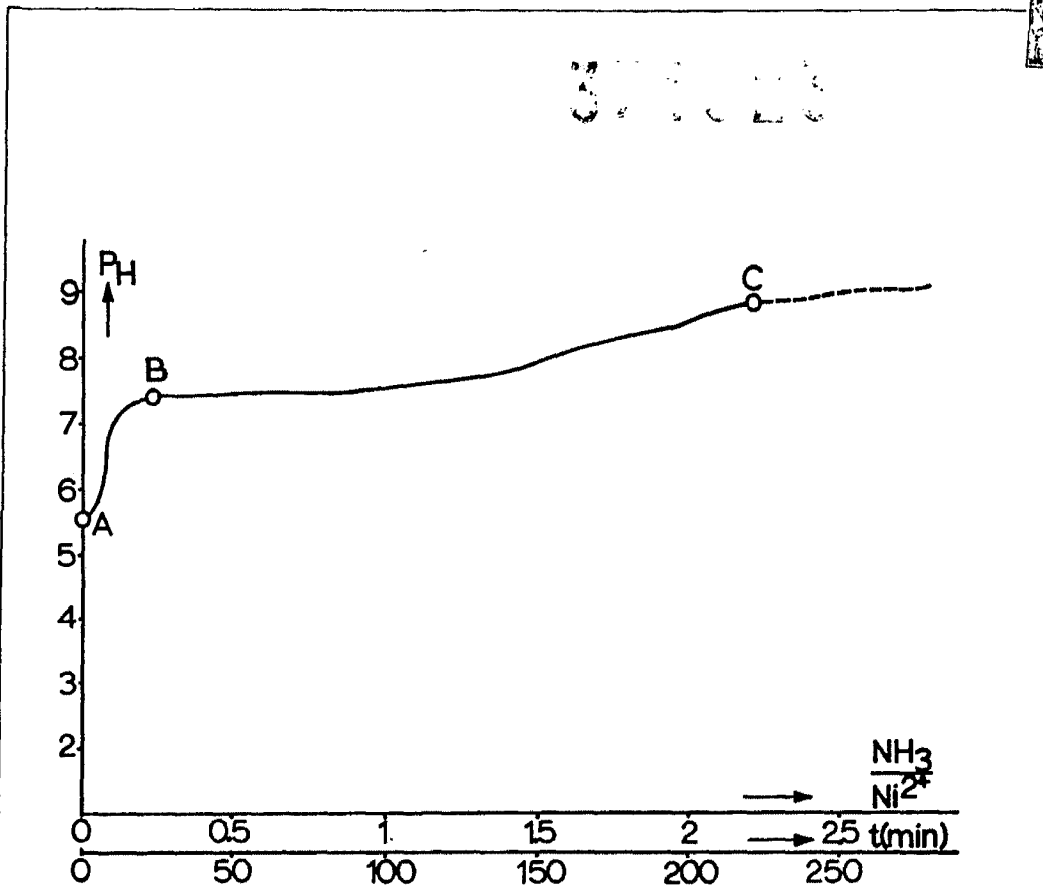


FIG.1

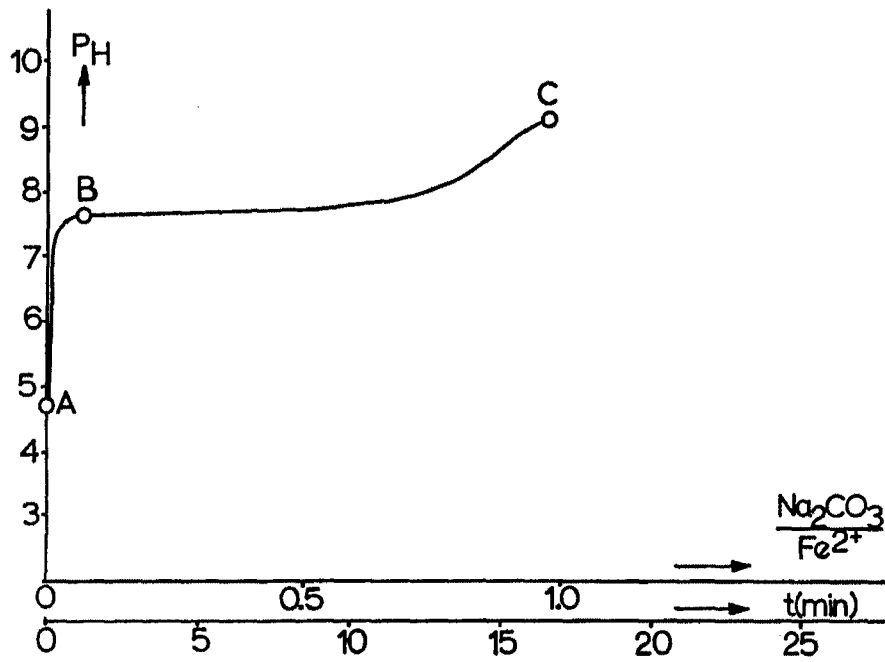


FIG.2

*Handwritten signature or initials.*

371523

27

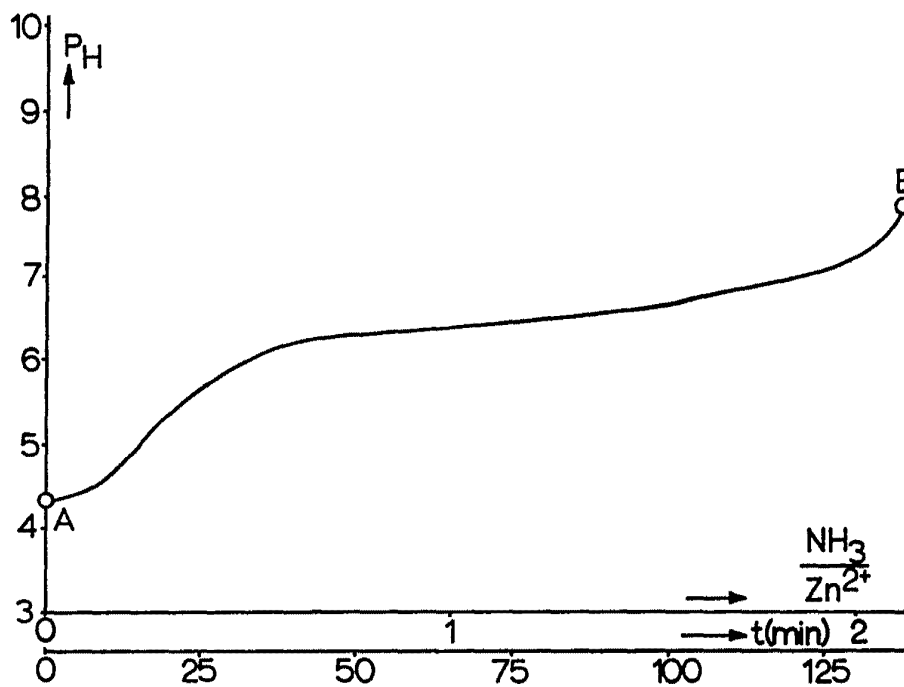


FIG.3

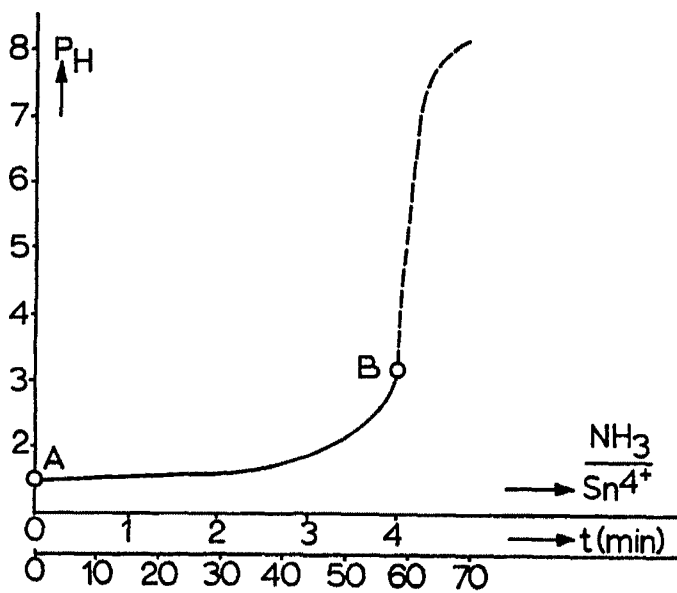


FIG.4

*Ante*