

F.C. 22-XII-75



P.- 57.030

582-770 Spain

MEMORIA DESCRIPTIVA

42.011

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de PHILIP MORRIS INCORPORATED

BOLJ

entidad norteamericana

establecida en 100 Park Avenue, Nueva York, Nueva
York 10017, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN CATALI
ZADOR".

(Clase Internacional B01j)

16-3-74

- 1 -



FUNDAMENTO DEL INVENTO

CAMPO DEL INVENTO

5 Este invento se refiere a un procedimiento para
preparar un catalizador que es eficaz de modo único
en su género para la oxidación de monóxido de carbo-
no en condiciones ambientes, y a un procedimiento pa
10 ra producir dicho catalizador. Se relaciona particu
larmente con un nuevo procedimiento, que seguidamen-
te se describirá con detalle, para preparar una nue-
va composición catalítica que comprende un soporte
de alúmina con elevada superficie específica que con
15 tiene menos de alrededor de 15% en peso de cobalto
depositado sobre él.

LA TECNICA ANTERIOR

20 El material convencional que hasta ahora se ha
utilizado comunmente para la eliminación de monóxido
de carbono en máscaras de gas es el denominado "Hop-
calite", que es una mezcla de óxido de manganeso, óxi
do de cobre, óxido de plata, óxido de níquel y óxido
de cobalto. Este material convierte monóxido de car
25 bono en dióxido de carbono en condiciones ambientes.



Otras sustancias conocidas para este fin, es decir para la oxidación de monóxido de carbono en condiciones ambientes, incluyen permanganato de plata, cloruro de paladio y pentóxido de yodo. La desventaja de estos materiales - dejando aparte su elevado costo - consiste en que la reacción de oxidación se desarrolla de una manera estequiométrica, y por lo tanto utilizando su oxígeno combinado total para una oxidación eficaz. Correspondientemente, su capacidad está limitada inherentemente. Además de ello, una vez utilizados, no pueden ser regenerados con facilidad ni utilizados de nuevo para oxidaciones ulteriores. Esto, naturalmente, limita su aplicación potencial para su finalidad pretendida - particularmente en operaciones comerciales.

Otros catalizadores capaces de convertir monóxido de carbono en dióxido de carbono son los metales nobles, por ejemplo platino y paladio. Sin embargo, estos compuestos sólo son eficaces a temperaturas relativamente altas, lo cual evidentemente limita sus aplicaciones.

Si bien son conocidos sistemas catalíticos hechos de compuestos de cobalto y aluminio (véanse, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos 1.936.936 y 1.937.689), se ha encontrado que estos catalizado-



res son insatisfactorios para la oxidación de monóxido de carbono a la temperatura ambiente.

5

RESUMEN DEL INVENTO

Alúmina de elevada superficie específica es puesta en contacto con una solución de un compuesto cobaltoso (por ejemplo nitrato cobaltoso), y al calentar forma una espinela de aluminato de cobalto sobre la superficie de alúmina. Después de depositar desde al rededor de 0,5 hasta alrededor de 15% en peso de cobalto sobre la alúmina, el disolvente es eliminado y la resultante alúmina tratada con cobalto es calcinada a una temperatura de desde aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 1.300°C en una atmósfera que proporciona oxígeno durante al menos alrededor de 30 minutos.

20

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

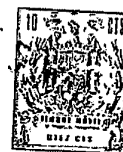
Se ha descubierto inesperadamente que una alúmina de elevada superficie específica que tiene menos de aproximadamente 15% en peso de cobalto depositado



sobre ella es notablemente eficaz para oxidar monóxido de carbono a la temperatura ambiente. El término alúmina de "elevada superficie específica" aquí empleado se refiere a una alúmina que tiene una superficie específica de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 400 metros cuadrados por gramo.

La alúmina de partida es empleada preferiblemente en la forma de gránulos que tienen un tamaño de mallas (U.S. Sieve Series, ASTM E-11-61) de desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 200. También, la alúmina, que es particularmente apropiada como un material de partida para los fines del presente invento deberá contener preferiblemente menos de alrededor de 10% en peso de SiO_2 y contendrá generalmente menos de alrededor de 2% en peso de todas las otras impurezas no volátiles. Los gránulos de alúmina particularmente preferidos tendrán buena resistencia de coherencia y elevada resistencia al desgaste por fricción.

Compuestos de cobalto útiles en la preparación de los catalizadores de este invento son aquellos en que el cobalto se encuentra en un estado divalente y pueden ser disueltos en un disolvente apropiado. Compuestos ilustrativos incluyen nitrato cobaltoso, halogenuro cobaltoso (cloruro, bromuro y yoduro), sales



5 cobaltosas de ácidos carboxílicos orgánicos tales como los ácidos oxálico, acético, butírico, caprílico, y otros ácidos, compuestos de cobalto con agentes orgánicos formadores de quelatos, por ejemplo acetilacetato cobaltoso, 8-hidroxi-quinoleato cobaltoso y complejos de coordinación de cobalto que tienen ligandos volátiles tales como amoníaco, etilendiamina, agua y similares.

10 Se ha encontrado que iones metálicos de la primera serie de transición tales como, por ejemplo, zinc, cobre, níquel y manganeso, acrecientan la actividad del catalizador, particularmente en los niveles inferiores de contenidos de cobalto del catalizador. Dichos iones metálicos pueden ser empleados en cantidades menores de aproximadamente 1%, basado en el peso en seco del catalizador, y del modo más conveniente son añadidos mezclando un compuesto de dicho metal con la solución de compuesto de cobalto.

20 El compuesto de cobalto es aplicado a la alúmina en la forma de una solución acuosa o de una solución orgánica del compuesto de cobalto. Se prefiere una solución orgánica y cuando se utiliza una solución orgánica de un compuesto cobaltoso soluble, se prefiere en general utilizar disolventes orgánicos miscibles con agua que permitan que el compuesto de

25



cobalto sea adsorbido sobre la alúmina de una manera tal que el compuesto de cobalto adsorbido no pueda ser eliminado con facilidad desde la alúmina por con tacto con el mismo líquido. Disolventes orgánicos

5 ilustrativos que son apropiados para formar soluciones orgánicas de compuestos de cobalto para utilizar se aquí, incluyen alcoholes alifáticos saturados que contienen de 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, tales como,

10 por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol e isobutanol; cetonas alifáticas saturadas que contienen de 3 a aproximadamente 6 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a aproximadamente 4 átomos de carbono tales como, por ejemplo, acetona y metil-etil-cetona; éte-

15 res tales como tetrahidrofurano; aminas tales como metilaminas y etanolaminas; amidas tales como dimetil-formamida; dimetil-sulfóxido; fosfinas, o mezclas de dichos disolventes. Se ha encontrado que la acetona es un disolvente particularmente eficaz y por lo tan

20 to es preferida para preparar la solución orgánica de los compuestos de cobalto considerados en este invento. Pueden utilizarse disolventes orgánicos inmiscibles con agua tales como ciclohexanona pero son algo más difíciles para someterse a tratamiento.

25 La adsorción de cobalto es un mecanismo de super



ficie y las primeras cantidades de compuesto de coball
to que entran en contacto con la alúmina son adsorbi-
das sobre su superficie. Se adsorbe hasta dos por
cien en peso de cobalto dependiendo de la estructura
5 molecular del compuesto de cobalto en solución y de
la superficie específica y estructura de poros de la
alúmina. Este compuesto de cobalto adsorbido no pue
de ser eliminado por ulterior lavado con disolvente.
Es esencial para el invento tener esta capa de coball
10 to adsorbido sobre la alúmina. Una vez se ha forma-
do esta capa adsorbida, se puede añadir cobalto adi-
cional, por ejemplo mediante técnicas de evaporación,
hasta en un 15% en peso y después de calcinar se pro
porciona el catalizador activo.

15 El catalizador de este invento puede ser prepa-
rado poniendo en contacto la alúmina con la solución
de compuesto de cobalto de modo continuo o de modo
discontinuo, preferiblemente rodeando la alúmina con
el líquido. Así, por ejemplo, la solución de compues
20 to de cobalto puede ser hecha pasar a través de una
columna que contiene la alúmina con el fin de adsor
ber el compuesto de cobalto sobre la alúmina. Alter
nativamente, una solución de cobalto puede ser evapo
rada al tiempo que está en contacto con la alúmina.
25 La alúmina, tratada, es decir alúmina que tiene com-



5 puesto de cobalto adsorbido sobre ella, es luego ca-
 lentada para evaporar el disolvente desde ella y la
 alúmina libre de disolvente es calcinada después de
 ello a una temperatura de desde aproximadamente 400°
10 C hasta 1.300°C, preferiblemente de desde aproxima-
 damente 600°C hasta aproximadamente 1.000°C, y del mo-
 do más preferible de desde aproximadamente 700°C has-
 ta aproximadamente 900°C durante al menos aproxima-
 damente 30 minutos en una atmósfera que proporciona oxí-
15 geno, con lo que el compuesto de cobalto depositado
 sobre la alúmina es convertido en espinela de alumina-
 to de cobalto. Tal como resulta evidente para el ex-
 perto en la materia, el tiempo y la temperatura de la
 operación de calcinación deberán ser determinados de
20 modo empírico con el fin de hacer óptimas las condi-
 ciones para un experimento particular. Correspondien-
 temente, temperaturas más elevadas pueden dar como re-
 sultado tiempos más cortos de calcinación.

20 Las condiciones requeridas durante las operacio-
 nes antedichas deben ser seleccionadas juiciosamente
 de modo que el catalizador resultante contenga desde
 aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15% en peso de
 cobalto elemental. Si el contenido de cobalto del ca-
 talizador es inferior a aproximadamente 0,5% en peso,
25 hay poca actividad catalítica, si la hay. Por otro



lado, la actividad catalítica disminuye con rapidez cuando el contenido de cobalto del catalizador excede de aproximadamente 15% en peso. El catalizador activo que contiene las cantidades prescritas de cobalto tiene esencialmente la misma superficie específica total que la alúmina inicial.

Después de poner en contacto la alúmina con el compuesto de cobalto, la alúmina adopta un color que puede ser clavel, rosa-clavel, rojo parduzco, azul o verde, dependiendo de la naturaleza y de la cantidad de compuesto de cobalto depositado sobre ella. Estos colores son adsorbidos generalmente de modo fuerte sobre la alúmina y no pueden ser eliminados por lavado con el disolvente empleado para preparar la solución de compuesto de cobalto.

Tal como se mencionó anteriormente, la operación de calcinación se lleva a cabo en una atmósfera que proporciona oxígeno tal como, por ejemplo, oxígeno o aire, o en una atmósfera gaseosa que proporciona el oxígeno necesario durante la operación de calcinación, tal como, por ejemplo, óxido nitroso, dióxido de nitrógeno y óxido de cloro. El término gas "que proporciona oxígeno", tal como se emplea aquí, se refiere a una sustancia gaseosa que, a la temperatura de calcinación aquí empleada, proporcionará oxígeno al mate-



rial que está siendo calcinado. Para los fines de este invento se prefieren particularmente oxígeno, aire y óxido nitroso. Desde luego, es esencial mantener suficiente oxígeno durante la calcinación de la alúmina tratada de modo que se asegure una conversión eficaz en el nuevo aluminato de cobalto que tiene una estructura de espinela y evitar un agotamiento completo del oxígeno desde la atmósfera que proporciona oxígeno antes de conversión completa en la espinela.

10 Cuando se calcina de la manera anteriormente descrita, el catalizador de espinela de aluminato de cobalto activado tendrá siempre un color azul. Si bien la calcinación a una temperatura de desde aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 1.300°C durante un período de al menos aproximadamente 30 minutos convertirá el compuesto de cobalto, un tiempo de calcinación más largo de hasta aproximadamente 10 horas no afecta desfavorablemente al catalizador resultante.

20 Después de terminarse la operación de calcinación, el catalizador es enfriado, preferiblemente en la presencia de oxígeno o de la atmósfera que proporciona oxígeno, y luego es mantenido en dicha atmósfera o en una atmósfera inerte libre de humedad hasta que está dispuesto para su utilización pretendida. Cuando se
25 utiliza aire durante el enfriamiento deberán adoptar-



se precauciones para eliminar su contenido de humedad ya que la humedad provocará pérdidas de la actividad del catalizador.

5 A diferencia de los anteriores catalizadores de alúmina-óxido de cobalto, que tienen un color negro o pardo, el catalizador de este invento es esencialmente de color azul. El color azul es atribuible a una estructura de espinela de aluminato de cobalto en que iones Co^{++} están rodeados por una disposición tetraédrica de iones O^{--} . La estructura de espinela de alu-
10 minato de cobalto es una parte integral del substrato de alúmina. No puede ser eliminada eficazmente desde la alúmina por un tratamiento químico incluyendo la lixiviación con ácidos fuertes, tales como agua regia.
15 A título comparativo, el cobalto de los catalizadores de alúmina-óxido de cobalto de la técnica anterior puede ser eliminados mediante dichos tratamientos con ácido.

20 Cuando el contenido de cobalto del presente catalizador supera el 15% en peso, el color del producto se vuelve negro y no posee actividad catalítica. Si bien no se desea estar ligado con ninguna interpretación teórica, se estima que según se van distanciando menos los átomos de cobalto sobre la superficie de
25 alúmina, y particularmente cuando dichos átomos ocu-



pan más de aproximadamente 15% de la superficie disponible de la alúmina, se forma óxido de cobalto sobre la superficie de alúmina en lugar de la espinela de aluminato de cobalto necesaria para la actividad catalítica. La forma de aluminato de cobalto que existe sobre la alúmina del catalizador de este invento no es la misma que el aluminato de cobalto ordinario. Se ha encontrado, por ejemplo, que polvo de aluminato de cobalto puro de elevada superficie específica y sometido al mismo tratamiento térmico con una atmósfera que proporciona oxígeno, tal como se utiliza en el procedimiento de este invento, no tiene actividad catalítica para la conversión de CO en CO₂ a la temperatura ambiente. Se ha encontrado también que si la alúmina es reemplazada en la práctica del procedimiento de este invento por otros materiales de elevada superficie específica, tales como gel de sílice y vidrio poroso, no se produce actividad catalítica.

Por lo tanto, el papel desempeñado por la alúmina es más que proporcionar meramente un sustrato de elevada superficie específica para el cobalto. Se cree que la alúmina entra en interacción con la espinela de aluminato de cobalto para proporcionar un ambiente circundante electrónico especial, y trayectorias moleculares que sirven para establecer un su



ministro de oxígeno molecular débilmente combinado en la superficie del catalizador. La evidencia de la presencia de oxígeno molecular inestable en el catalizador procede de dos orígenes. Se ha encontrado por ejemplo que si un catalizador recientemente preparado es sometido a condiciones de alto vacío, se pierde oxígeno y el producto resultante ya no es activo como catalizador. Se ha obtenido también evidencia espectrográfica para confirmar la pérdida de oxígeno.

Dicha evidencia espectrográfica se obtuvo utilizando un espectrofotómetro Beckman DK-2 equipado con un accesorio de reflectancia. Muestras del catalizador y del material de partida de alúmina fueron colocadas en los compartimentos para muestra y para referencia respectivamente, en celdas de sílice cilíndricas que tienen una longitud de trayectoria de 10 mm. Se registraron espectros desde la región próxima a los infrarrojos hasta la región ultravioleta. Las bandas principales en los espectros de reflectancia están de acuerdo con los espectros para aluminato de cobalto puro (CoAl_2O_4) tal como informaron J. H. Ashley y P. C. H. Mitchell, J. Chem. Soc. A 1968, 282 (1968). Cuando los espectros para el catalizador activo fueron comparados con los espectros de un catalizador que había sido inactivado por exposición a alto



vacío, se encontró que el material inactivo tenía una banda distinguible a $5.000-5.500 \text{ cm}^{-1}$, mientras que el material activo no tenía ninguna banda en esta región. No obstante, en las regiones de $10.000 - 12.500 \text{ cm}^{-1}$ y de $20.000 - 35.000 \text{ cm}^{-1}$, el material activo tenía una banda mucho mayor (que reflejaba más intensamente) que el material inactivo.

El catalizador de este invento es particularmente útil en máscaras de gas y, en general, para la oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono a la temperatura ambiente así como también a temperatura elevada. Algunas composiciones catalíticas preparadas de acuerdo con este invento encuentran utilidad también como componentes de filtros para cigarrillos, y para la oxidación con aire de amoníaco para formar ácido nítrico a una temperatura elevada de aproximadamente 600°C .

El catalizador de este invento tiene una elevada esperanza de vida en servicio útil antes de perder su actividad catalítica, es decir antes de que resulte "envenenado". Una vez envenenado, su actividad puede ser restaurada y el catalizador puede ser regenerado calcinando en presencia de un gas que proporciona oxígeno de la manera que anteriormente se ha descrito.



El presente invento será ilustrado ahora por los ejemplos que siguen. Deberá de ponerse énfasis, no obstante, en que estos ejemplos son preparados solamente para facilitar una comprensión adicional del in
5 vento, sin pretender limitar su alcance.

Todos los porcentajes en estos ejemplos están en una base ponderal.

Ejemplo 1.

10 Diez gramos de alúmina activada de malla 40/80 (tipo RA-1, preparada por Reynolds Metals Co.) que te
nía una superficie específica de aproximadamente 200 metros cuadrados por gramo fueron colocados en una bu
15 reta de vidrio de 8 mm de diámetro interno. Una solu
ción al 2% de nitrato cobaltoso ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) en acetona fue introducida en una bureta y dejada fluir
a través de la alúmina. El compuesto de cobalto fue adsorbido selectivamente por la alúmina, según se evi
20 denciaba por el hecho de que la alúmina adoptaba un
color clavel que gradualmente descendía por la colum
na en forma de una banda netamente definida, y la so
lución en acetona inicialmente saliente era incolora.
El tratamiento se continuó hasta que el fluido salien
25 te tenía aproximadamente el mismo color rojo púrpura
que la solución de alimentación. Luego se introdujo



acetona de nueva aportación en la columna para elimi
nar por lavado el nitrato de cobalto no adsorbido
hasta que el fluido saliente de acetona era práctica
mente incoloro.

5 Los gránulos de alúmina coloreados de clavel
fueron luego retirados de la columna y secados a 100°
C hasta que se eliminó desde ésta sustancialmente la
totalidad de la acetona. Los gránulos secos fueron
colocados luego en un tubo "Vycor" y este tubo fue
10 calentado en un horno a 800°C durante dos horas al
tiempo que se hacía pasar continuamente una corriente
de óxido nitroso a través del tubo a una velocidad de
7,5 cm³ por minuto. Se encontró que el resultante ca
talizador de color azul contenía 0,53% de cobalto, lo
15 que fue comprobado determinando la cantidad de cobal-
to retirado de la solución en acetona.

La eficacia del catalizador para la oxidación de
monóxido de carbono fue determinada de la siguiente
manera:

20 Trescientos miligramos de los gránulos de catali-
zador fueron colocados en una sección de 50 mm de una
tubería de vidrio de 4 mm de diámetro interior. La
muestra fue obligada a ocupar los 40 mm centrales de
la longitud del tubo mediante dos tapones de filtro
25 poroso de 5 mm de longitud (hechos de mecha rizada de



acetato de celulosa) introducidos en cada uno de los extremos del tubo de vidrio. Este conjunto fue introducido en una conducción de gas que conducía a la lumbrera para entrada de muestras de un analizador por cromatografía gaseosa.

Una mezcla de gases que consistía en 2,5% de CO, 7,5 % de CO₂, 13,0 % de O₂ y 77,0 % de nitrógeno fue hecha pasar a través del catalizador en este tubo a la temperatura ambiente, a la presión atmosférica y con una velocidad de 10 ml por minuto (0,389 mg de CO por minuto). El gas saliente de este tubo fue analizado periódicamente en cuanto a su contenido de CO mediante análisis por cromatografía gaseosa.

Los resultados de este ejemplo indicaron que incluso después de hacer pasar la antedicha mezcla gaseosa a través del catalizador durante aproximadamente 8 horas (y de oxidar por lo tanto 186 mg de monóxido de carbono), el catalizador todavía era capaz de convertir la totalidad del CO de la mezcla gaseosa en CO₂.

Ejemplo 2.

Se repitió el método del Ejemplo 1 excepto que el catalizador fue sometido a un segundo tratamiento con solución de nitrato cobaltoso y luego fue calen-



tado de nuevo tal como se describe en el Ejemplo 1. El catalizador resultante contenía 0,75 % en peso de cobalto y fue ensayado como en el Ejemplo 1 para la oxidación de CO. Los resultados indicaron que inclu
5 so después de que el catalizador hubo eliminado (oxi
dado) 210 mg de CO, todavía era eficaz en un 80%, es decir podría oxidar 80% del monóxido de carbono en la corriente gaseosa para formar dióxido de carbono.

10 Ejemplo 3.

Se repitió el método del Ejemplo 1 excepto que el compuesto de cobalto era una solución saturada de acetilacetato cobaltoso en tetrahidrofurano. El contenido de cobalto del catalizador resultante era
15 de 0,83% e, incluso después de haber convertido 210 mg de CO en CO₂, su eficacia catalítica, tal como se describe en el Ejemplo 1, era todavía de 90 %.

Ejemplo 4.

20 Empleando alúmina Alcoa G220 de malla 40/80, que tenía una superficie específica de 400 m²/g, se prepararon catalizadores tanto desde soluciones en acetona como desde soluciones en agua de nitrato cobaltoso. En cada uno de los casos, cantidades cuidadosamente
25 dosificadas ponderalmente de la alúmina y del nitrato



cobaltoso fueron colocadas en vasos de boca ancha. Se añadió suficiente cantidad de disolvente para solubilizar al nitrato cobaltoso, y subsiguientemente el disolvente fue eliminado por evaporación a 110°C al tiempo que se agitaba la alúmina para asegurar una deposición uniforme del nitrato cobaltoso. De esta manera se depositó sobre cada una de las dos muestras exactamente 2% en peso de cobalto. Ambas muestras se cas tenían un color azul clavel.

Las muestras fueron colocadas luego en un tubo Vycor mantenido a 800°C, y fueron retenidas en el tubo durante 70 minutos, tiempo durante el cual se hizo pasar una corriente de N_2O a través del tubo. El tubo Vycor fue dejado enfriarse a la temperatura ambiente al tiempo que el N_2O todavía fluía, y los catalizadores, que tenían un color azul brillante fueron colocados inmediatamente en viales y luego cerrados herméticamente.

Empleando el método general de ensayo del Ejemplo 1, se encontró que 177 mg del catalizador preparado pasando por la solución en acetona retenían 100% de actividad después de haber eliminado 102 mg de CO . Se encontró que una muestra de 205 mg del catalizador preparado a través de la solución acuosa retenía 100% de actividad después de haber eliminado



76 mg de CO.

Ejemplo 5.

5 Empleando la alúmina de malla 40/80 del Ejemplo
1, cantidades cuidadosamente dosificadas ponderalmente de nitrato cobaltoso y de alúmina fueron mezcladas en vasos de boca ancha con suficiente cantidad de agua para disolver completamente el nitrato cobaltoso. Luego el agua fue evaporada, depositando de este modo una cantidad conocida de cobalto sobre la alúmina. Las muestras de alúmina tratadas, preparadas de este modo, fueron luego sometidas al tratamiento térmico activador del Ejemplo 1. Los catalizadores fueron ensayados en cuanto a su aptitud para oxidar monóxido de carbono a la temperatura ambiente (24°C) por el método del Ejemplo 1. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla I. En cada caso se indica el número de miligramos de monóxido de carbono que pasaron a través de la muestra de catalizador antes de que la muestra perdiese 10 % de su actividad inicial. Dado que el método de ensayo proporcionaba inicialmente 100 % de eliminación del monóxido de carbono hecho pasar a través del lecho de catalizador, se considera que para los fines del ejemplo una pérdida de 10 % de actividad del catalizador corresponda

10
15
20
25



a una transmisión de 10 % del contenido de CO de la mezcla de gases ensayada a través de la muestra de catalizador que está siendo sometido a ensayo.

5

TABLA I

	<u>% en peso de cobalto sobre alúmina</u>	<u>Miligramos de CO pasados a través del catalizador antes de que el catalizador pierda 10% de su actividad</u>
10	2	11
	5	22
	7	111
15	9	135
	11	150
	13	160
	14	110
	15	16
20	17	6

Los datos de la Tabla I ilustran los efectos del límite superior de 15% de contenido de cobalto en el catalizador de este invento.

25



En general, y particularmente con los niveles más bajos de contenido de cobalto, la utilización de un disolvente orgánico tal como acetona produce un catalizador más activo que el obtenido con la utilización de agua en calidad de disolvente. Esta es la razón por la que el catalizador del Ejemplo 1, con un contenido de cobalto de 0,53 %, es más activo que el catalizador preparado en este ejemplo.

10 Ejemplo 6.

Gránulos de alúmina de tamaño de malla 40/80 (tipo RA-1, preparada por la Reynolds Aluminum Co., Richmond, Va.) que tiene una superficie específica de 200 metros cuadrados por gramo fueron tratados con una solución de nitrato cobaltoso en acetona por el procedimiento del Ejemplo 1. Los gránulos secos, coloreados de clavel, fueron luego activados por calor por el método del Ejemplo 1 excepto que se utilizó oxígeno en lugar de N_2O , y se utilizaron una serie de temperaturas de activación en diferentes experimentos.

El ensayo de cada muestra se llevó a cabo por el método de ensayo del Ejemplo 1 en que la mezcla gaseosa que contenía CO fue hecha pasar continuamente a través del catalizador hasta que aproximadamente 2% del CO que entra en el lecho de los gránulos de cata-



lizador comienza a salir del lado situado aguas abajo del lecho. Los datos obtenidos están presentados en la Tabla 2.

5

TABLA 2

	Temperatura de activación	Número de miligramos de CO hechos pasar a través del catalizador antes de que éste pierda 2% de su actividad
10	400°C	19
	500	31
	600	40
15	700	54
	800	82
	900	83
	1000	82
	1200	45
20	1300	15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 1 de Mayo de 1973, bajo el N° 356.094, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad

25



Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de
Patente de Invención en España, por VEINTE años, son
los que se recogen en las reivindicaciones siguien-
tes:

15 1ª.- Un procedimiento para la producción de un
catalizador, el cual procedimiento comprende : (a)
poner en contacto un soporte de alúmina que tiene
una superficie específica de desde aproximadamente
100 hasta aproximadamente 400 metros cuadrados por
20 gramo, con una solución de un compuesto cobaltoso
hasta que se haya depositado sobre dicha alúmina de
de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 15 % en
peso de cobalto; (b) eliminar el disolvente desde di-
cha alúmina tratada, y (c) calentar la alúmina trata-
25 da resultante en un gas que proporciona oxígeno a

16-3-74

- 25 -



una temperatura de desde aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 1.300°C durante al menos 30 minutos.

5 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicha solución de compuesto cobaltoso es una solución de cobalto en un disolvente orgánico.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicho gas que proporciona oxígeno está seleccionado del grupo que consiste en aire, oxígeno y óxido nitroso.

10 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en que dicho gas que proporciona oxígeno está seleccionado del grupo que consiste en aire, oxígeno y óxido nitroso..

15 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que dicha alúmina tratada es calentada a una temperatura de desde aproximadamente 600°C hasta aproximadamente 1.000°C.

20 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en que dicha alúmina tratada es calentada a una temperatura de desde aproximadamente 600°C hasta aproximadamente 1.000°C.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en que dicho disolvente es acetona y dicha atmósfera que proporciona oxígeno es óxido nitroso.

25 8ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN



CATALIZADOR"

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

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

Madrid, 20 FEB 1974
P.A. *[Handwritten signature]*

10

15

20

25

[Handwritten signature]

16-3-74

MPB.-