



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 418**

51 Int. Cl.:
B01J 23/52 (2006.01)
A24B 15/00 (2006.01)
A24B 15/42 (2006.01)
A24D 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05746474 .5**
96 Fecha de presentación : **24.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1750838**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54 Título: **Artículos para fumar que incluyen catalizador de oro.**

30 Prioridad: **28.05.2004 GB 0411988**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2011

73 Titular/es: **BRITISH AMERICAN TOBACCO
(INVESTMENTS) LIMITED**
Globe House, 1 Water Street
London WC2R 3LA, GB

72 Inventor/es: **Branton, Peter J.;**
Roberts, Stephen, John y
Van der Lingen, Elma

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 364 418 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículos para fumar que incluyen catalizador de oro

- 5 Esta invención se refiere a artículos para fumar y a materiales para fumar, y más en concreto a dichos artículos y materiales que contienen un catalizador para la oxidación del monóxido de carbono para producir dióxido de carbono en los productos de la descomposición durante el fumado del material para fumar.
- 10 Se sabe que muchas sustancias actúan como catalizadores para la conversión del monóxido de carbono en dióxido de carbono. Por ejemplo, en *Chem. Commun.*, 1999, 1373-1374, Taylor et al. describen el uso de un óxido mixto de cobre y cinc para este fin; el documento US-4839327 describe catalizadores para oxidar el monóxido de carbono para producir dióxido de carbono que comprenden un depósito ultrafino de oro sobre óxidos metálicos, que incluyen MnO₂, Fe₂O₃, CuO, CuMnO₂, Al₂O₃, SiO₂ y TiO₂; el documento US-5.068.217 describe un catalizador que comprende oro depositado sobre un material vehículo de cerámica porosa que contiene Fe₂O₃; el documento US-2003/099586 describe un catalizador que comprende oro sobre un vehículo de Fe₂O₃; y el documento US-4.698.324 describe el depósito de oro o de una mezcla de oro con un óxido metálico catalítico (Cr₂O₃, MnO, NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄, CuO) sobre un vehículo de sílice, alúmina o magnesia.
- 15 Se han realizado varias propuestas para incorporar catalizadores en artículos para fumar y materiales para fumar, de modo que el monóxido de carbono en los productos de la descomposición durante el fumado se convierte en dióxido de carbono. Por ejemplo, la publicación de patente internacional WO 2004/002247 describe varios catalizadores para su incorporación en un cigarrillo. Uno de estos catalizadores comprende aluminato de cinc. Otro comprende oro depositado sobre un óxido de tierras raras, tal como óxido de cerio. El documento US-2003/0075193 describe un material para fumar que contiene un catalizador en forma de nanopartículas de óxidos metálicos (tales como Fe₂O₃, CuO, TiO₂, CeO₂, Ce₂O₃, Al₂O₃, o Y₂O₃) dopado con Zr, y MnO₂ dopado con Pd. La solicitud de patente china CN-1464058 describe un sistema catalizador complejo para reducir la cantidad de monóxido de carbono en el humo del tabaco. El sistema tiene tres componentes activos (Au, Pt y Pd) y al menos 2 promotores (Fe, Cu, y opcionalmente Zn) sobre un soporte fabricado de alúmina, sílice, bentonita o un material de tamices moleculares.
- 20 Cuando un catalizador se incorpora en un artículo para fumar, el catalizador se desactiva o envenena con rapidez por la humedad o por otras sustancias presentes en el humo. Además, la presencia de un catalizador en el material para fumar o el artículo para fumar puede afectar de modo desfavorable al aroma del humo. Además, muchos catalizadores sólo son eficaces a temperaturas mayores que las que se producen cuando el humo del tabaco se inhala desde un cigarrillo.
- 25 Por consiguiente, muchos catalizadores que son eficaces para catalizar la conversión de CO no contaminado a CO₂ de hecho son ineficaces para su uso para catalizar la conversión en el humo del tabaco, según se revela ensayando la eficacia de los catalizadores bajo condiciones que imitan las condiciones durante el fumado verdaderas.
- 30 La presente invención se basa en la selección de ciertos catalizadores que contienen oro para su uso para oxidar el monóxido de carbono para producir dióxido de carbono en los productos de la descomposición del material para fumar. Los catalizadores seleccionados se denominan en esta descripción "catalizadores de la invención".
- 35 En líneas generales, la invención se refiere a un proceso para tratar los productos de la descomposición de un material para fumar, que comprende poner en contacto los productos de la descomposición con un catalizador de la invención.
- 40 La presente invención incluye un artículo para fumar, o uno de sus componentes, que comprende un material para fumar y un catalizador de la invención. El componente del artículo para fumar que incorpora el catalizador puede ser un filtro para humo, una envoltura o una funda para el artículo para fumar, un material de filtro, tal como estopa para filtros, o el propio material para fumar.
- Los catalizadores de la invención incluyen, en particular, oro y un óxido de cinc y otro metal, en los que el oro comprende especies de oro en estado metálico (Au⁰), junto con especies de oro en estado oxidado (Au⁸⁺).
- 45 Por tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona un artículo para fumar, que comprende un material para fumar y un catalizador para la oxidación del monóxido de carbono en los productos de la descomposición durante el fumado del material para fumar, para producir dióxido de carbono, en el que el catalizador comprende oro y un óxido mixto de cinc y otro metal, y el oro comprende especies de oro en estado metálico (Au⁰), junto con especies de oro en estado oxidado (Au⁸⁺).
- 50 En un segundo aspecto, la invención proporciona un material para fumar, que comprende un material para fumar de tabaco y/o que no es tabaco, y un catalizador para la oxidación del monóxido de carbono en los productos de la descomposición del material para fumar de tabaco y/o que no es tabaco para producir dióxido de carbono, en el que el catalizador comprende oro y un óxido mixto de cinc y otro metal, y el oro comprende especies de oro en estado metálico (Au⁰), junto con especies de oro en estado oxidado (Au⁸⁺).
- 55 En un tercer aspecto, la invención proporciona el uso de un catalizador de la invención para el tratamiento de los

productos de la descomposición de un material para fumar o de materiales para fumar.

5 En un cuarto aspecto, la invención proporciona un método para fabricar un artículo para fumar, que comprende preparar un material catalizador que comprende oro y un óxido mixto de cinc y otro metal, en el que el oro comprende especies de oro que están en estado metálico (Au^0), junto con especies de oro en estado oxidado (Au^{8+}), e incorporar el material catalizador en el artículo para fumar de modo que cuando se fuma, el catalizador se pone en contacto con los productos de la combustión.

En un quinto aspecto, la invención proporciona un filtro para humo para un artículo para fumar que comprende un catalizador de la invención.

10 También se proporciona una funda para un artículo para fumar que comprende un catalizador, en la que el catalizador comprende oro y un óxido mixto de cinc y otro metal, y el oro comprende especies de oro que están en estado metálico (Au^0), junto con especies de oro en estado oxidado (Au^{8+}).

15 Los mecanismos catalíticos del oro no se conocen a fondo, pero las investigaciones de los inventores indican que la actividad puede depender de la presencia sobre la superficie del catalizador de especies de oro metálicas (Au^0) y de especies de oro con carga positiva (Au^{8+}). En los catalizadores más eficaces de la invención, las especies de oro sobre la superficie son predominantemente metálicas. Sin embargo, el oro metálico no tiene que ser necesariamente la especie activa en la oxidación del CO; su presencia puede ser necesaria sólo para estabilizar las especies de oro oxidadas en una interfase entre el oro y la especie catalizada, siendo la especie oxidada la que contribuye decisivamente a realizar la catálisis.

20 La presencia y las proporciones relativas de las especies de oro oxidado y metálico pueden detectarse utilizando técnicas tales como espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía de superficie cercana al umbral de rayos X (XANES).

25 Las cantidades relativas de las especies oxidadas y metálicas pueden cambiarse mediante un tratamiento apropiado del catalizador. Un método es tratar el catalizador que porta el oro en una atmósfera reductora, por ejemplo poniendo el contacto el catalizador con hidrógeno o monóxido de carbono. La reducción también puede realizarse en fase líquida, por ejemplo tratando el catalizador con un agente reductor, tal como borohidruro de sodio, hidrazina o formiato de sodio.

30 Los inventores han descubierto que si el oro se deposita sobre óxido de titanio, por ejemplo, la actividad catalítica del oro hacia la oxidación del monóxido de carbono se potencia mediante un tratamiento en una atmósfera reductora. De manera similar, la actividad catalítica del oro sobre vehículos que comprenden óxido de cinc u óxidos mixtos de cinc y cobre se ve potenciada mediante el tratamiento del catalizador en una atmósfera reductora.

35 Como alternativa, el catalizador que porta el oro puede calcinarse para aumentar la proporción de especies de Au^0 con relación a las especies de Au^{8+} . Un tratamiento con calor de un óxido mixto de cinc y cobre que porta oro a 200 °C durante 1 hora, por ejemplo, puede producir una reducción de aproximadamente 50% de las especies de Au(III) a oro metálico Au^0 , y un tratamiento a 300 °C durante 1 hora puede lograr una reducción de aproximadamente 95%. Sin embargo, las calcinaciones pueden no ser tan eficaces como un tratamiento reductor, porque el calor tiende a provocar la sinterización de las partículas de oro, y las partículas finamente divididas, en especial las nanopartículas, son más eficaces en la catálisis que las partículas más grandes.

40 El artículo para fumar de la invención puede tomar cualquier forma. Por ejemplo, el artículo para fumar puede ser del tipo en el que el tabaco se fuma prendiendo el material para fumar e inhalando los productos de la combustión, como por ejemplo en un cigarrillo, un puro o un cigarrito. Como alternativa, el artículo para fumar puede ser del tipo en el que el material para fumar se calienta hasta una temperatura a la que se produce una descomposición para producir los productos de la pirólisis pero sin combustión. Estos artículos son muy conocidos e incorporan medios eléctricos u otros medios de calentamiento, tales como un elemento de carbón.

45 En particular, el artículo para fumar puede comprender una barra de un material para fumar, opcionalmente en una funda, con o sin un filtro. La funda puede ser un envoltorio de papel, una hoja de tabaco o tabaco reconstituido. Como alternativa, cuando se desee que el artículo para fumar por ejemplo produzca bajas emisiones de humo desprendido de la colilla, o unos niveles más bajos de productos de la pirólisis en el humo que exhala el fumador, la funda puede estar compuesta de un material inorgánico no combustible, tal como un material cerámico. El filtro puede estar fabricado con cualquier material adecuado, por ejemplo acetato de celulosa fibroso, polipropileno o polietileno, o papel.

50 El material para fumar es preferiblemente tabaco pero puede ser un material para fumar que no sea tabaco. Los ejemplos de materiales para fumar que no son tabaco son materiales vegetales secados y curados, incluyendo materiales de frutas, y un material para fumar sintético, tal como el que puede producirse a partir de alginatos y una sustancia generadora de aerosol, tal como etilenglicol. El material para fumar puede comprender una mezcla de materiales para fumar de tabaco y que no son tabaco. Cuando el material para fumar comprende tabaco, el tabaco puede ser de cualquier tipo adecuado, o sus mezclas, incluyendo laminas o tallos curados al aire, curados con

fuego, curados con calor radiante o curados al sol, y puede haber sido procesado utilizando cualquier proceso apropiado. Por ejemplo, el tabaco puede estar picado, en hebras, expandido o reconstituido. El material para fumar también puede incluir aditivos convencionales, tales como mejorantes, colorantes, humectantes (tales como glicerol y propilenglicol) y aromas (tales como azúcar, regaliz y cacao).

5 El catalizador puede incorporarse en el material para fumar. Por consiguiente, la invención incluye un material para fumar que contiene un catalizador de la invención.

10 Como alternativa, cuando el artículo para fumar comprende una barra de un material para fumar en un envoltorio, el catalizador puede incorporarse al envoltorio. Por tanto, la invención incluye un material de envoltorio para artículos para fumar que contiene un catalizador de la invención. El envoltorio puede ser un material con base de celulosa, tal como un papel, o un material con base de tabaco, tal como tabaco reconstituido.

Como otra alternativa, si el artículo para fumar comprende un filtro, el catalizador puede incorporarse al filtro.

15 La presente invención también incluye un filtro para humo para un artículo para fumar que comprende un catalizador de la invención. El filtro para humo puede producirse por separado del artículo para fumar, por ejemplo en forma de una boquilla para cigarrillos o puros, o puede integrarse en el artículo para fumar, por ejemplo en forma de un cigarrillo con un filtro de boquilla.

20 Los filtros para fumar en forma de filtros de boquilla pueden tener cualquier estructura convencional. Por ejemplo, pueden estar en forma de un filtro "dálmata", que comprende una sección de un material de filtro fibroso, tal como acetato de celulosa, y el catalizador de la invención está en forma de partículas y se distribuye a lo largo de la sección. Como alternativa, el filtro puede estar en forma de un filtro de "cavidad", que comprende múltiples secciones, y el catalizador de la invención está confinado en una de estas secciones. Por ejemplo, el material de carbono poroso puede estar entre dos secciones adyacentes del material de filtro fibroso.

El filtro para humo también puede comprender otros materiales adsorbentes, tales como una resina de intercambio iónico, una zeolita, sílice, alúmina o amberlita.

25 Los artículos para fumar preferidos de la invención son cigarrillos, que comprenden una barra de tabaco, un envoltorio y un filtro para humo, estando el catalizador de la invención incorporado en el filtro para humo.

30 Los catalizadores de la invención pueden producirse en un intervalo de tamaños de partícula. El tamaño de partícula máximo normalmente no será mayor que 1400 micrómetros, y preferiblemente será menor que 500 micrómetros, y de manera deseable menor que 300 micrómetros. Dependiendo de la aplicación prevista, el tamaño de partícula mínimo puede ser menor que 20 micrómetros, por ejemplo 10 micrómetros o menor, o no menor que 100 micrómetros, o no menor que 150 micrómetros. Por tanto, los tamaños de partícula medios típicos están en el intervalo de 500-1000 micrómetros, 300-500 micrómetros, 150-300 micrómetros y 100-150 micrómetros o 20-100 micrómetros.

35 El efecto catalítico de los catalizadores de la invención en general aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula del catalizador. Sin embargo, en artículos para fumar y filtros para humo, la presencia de materiales densamente compactados de un tamaño de partícula pequeño puede restringir el caudal de humo y afectar de modo desfavorable a las características de succión del artículo o del filtro.

40 Cuando el catalizador se va a incorporar en un filtro para humo del tipo de cavidad para un artículo para fumar, preferiblemente tiene un tamaño de partícula medio en el intervalo de 150-500 micrómetros, de manera deseable de 200-400 micrómetros. Cuando el catalizador se va a incorporar en un filtro para humo de tipo dálmata puede tener un tamaño de partícula más pequeño, por ejemplo 10-100 micrómetros, preferiblemente 20-50 micrómetros o 10-20 micrómetros.

45 Los catalizadores son propensos al envenenamiento, y es probable que la fase de vapor y la fase de partículas del humo contengan venenos de catalizadores. Por consiguiente, los filtros para humo y los artículos para fumar según la invención incluyen preferiblemente un medio para proteger al catalizador del humo o para reducir la exposición del catalizador al humo, cuando se encuentra en uso. Esto puede lograrse mediante una serie de diferentes maneras. Por ejemplo, el filtro para humo puede comprender un elemento de filtro corriente arriba del catalizador de la invención para adsorber materiales procedentes de la fase de vapor o de partículas del humo, pero antes de que se ponga en contacto con el catalizador. Estos elementos de filtro pueden comprender un adsorbente general, en particular carbono activado, que puede estar en cualquier forma conveniente, tal como hebras, partículas, gránulos, tejido o papel. El elemento de filtro también puede comprender un adsorbente selectivo, tal como una resina de intercambio iónico, una zeolita, sílice, alúmina o amberlita. El óxido de cinc y los óxidos mixtos de cinc y otros metales, tales como aluminio, en particular los óxidos de cinc/aluminio descritos a continuación, también son materiales adecuados para proteger al catalizador de la fase de partículas del humo. El medio para proteger el catalizador puede incluir dos o más elementos de filtro, por ejemplo un primer elemento de filtro, preferiblemente de carbono activado, para adsorber materiales procedentes de la fase de vapor del humo, y un segundo elemento de filtro, preferiblemente de óxido de cinc u óxido de cinc/aluminio, capaz de retirar el material en partículas del humo.

El suministro de múltiples elementos de filtro en filtros para humo y en artículos para fumar es muy conocido, y puede utilizarse cualquier configuración convencional de un filtro y los métodos asociados de construcción.

El catalizador de la invención también puede mezclarse con otros materiales adsorbentes en un elemento de filtro de tipo dalmata o de cavidad.

- 5 En los catalizadores preferidos de la invención, el oro tiene un tamaño de partícula menor que 100 nanómetros (por ejemplo, menor que 70 nm), de manera ventajosa menor que 50 nanómetros (por ejemplo, menor que 25 nm), y de manera deseable menor que 10 nanómetros (por ejemplo, 5 nm o menor). La cantidad de oro en el catalizador generalmente es al menos 0,01% en peso del catalizador, preferiblemente al menos 0,05% en peso, de manera ventajosa al menos 0,5% en peso, de manera deseable al menos 1,0% en peso, y de manera conveniente 2% en peso o mayor. Los catalizadores de la invención tienden a ser más eficaces a medida que aumenta la cantidad de oro en el catalizador. Sin embargo, preferiblemente y en especial por razones de coste, la cantidad de oro en el catalizador no debe ser mayor que 5% en peso, y de manera deseable no es mayor que 4% en peso.

Los catalizadores de la invención comprenden oro y un óxido mixto de cinc y otro metal.

- 15 El óxido preferiblemente actúa como vehículo o soporte para el oro, pero pueden utilizarse otros vehículos. El vehículo puede comprender, por ejemplo, grafito, carbono poroso, silicio, materiales cerámicos, tales como sílice, o una zeolita. El vehículo, en cualquier forma, también puede incluir lubricantes para facilitar el procesamiento, ligantes y estabilizantes.

- 20 El oro es más fácil de depositar sobre sustratos que tengan unos puntos isoelectrónicos de 6 a 10. Cuando el oro se va a depositar sobre un óxido mixto de cinc y otro metal, el otro metal se selecciona preferiblemente de manera que el óxido mixto tenga un punto isoelectrónico de 6 a 10. El óxido de cinc puro tiene un punto isoelectrónico de aproximadamente 9, que se altera cuando se mezcla con otro óxido con un punto isoelectrónico diferente. Por tanto, otros metales adecuados para su incorporación en el catalizador incluyen aluminio (que forma el óxido Al_2O_3 con un punto isoelectrónico de 8 a 9), cerio (que forma CeO_2 con un punto isoelectrónico de 6,7), titanio (que forma TiO_2 con un punto isoelectrónico de 6), circonio (que forma ZrO_2 con un punto isoelectrónico de 6,7) y hierro (que forma Fe_2O_3 con un punto isoelectrónico de 6,5-6,9), y cobre (que forma óxido cúprico con un punto isoelectrónico de entre 6,8 y 7,5).

- 25 Los catalizadores más eficaces de la invención son en los que el oro está presente en combinación con un óxido mixto de cinc y aluminio o un óxido mixto de cobre y cinc. La combinación de oro y óxidos de cinc y aluminio parece ser particularmente eficaz. El óxido de aluminio parece potenciar la superficie específica del vehículo, y actúa como ligante para aumentar la potencia del catalizador.

- 30 El óxido mixto puede estar en forma de una mezcla de dos óxidos de los metales con estructuras cristalinas individuales, por ejemplo una mezcla de óxido de cinc y óxido de aluminio, o un óxido combinado de los dos metales con una estructura cristalina común, por ejemplo en el caso de los óxidos de cobre y cinc, rosasita o auricalcita.

- 35 Las cantidades relativas de cinc y del otro metal pueden variar con amplitud. Por ejemplo, la proporción en peso del cinc al otro metal en el óxido metálico mixto puede variar de 80:1 a 1:80. Generalmente, las proporciones en peso del cinc al otro metal serán al menos 5, y preferiblemente al menos 6,5 partes de cinc a 80 partes del otro metal. Pueden utilizarse unas cantidades relativas mayores de cinc, por ejemplo, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 u 80 partes de cinc a 80 partes del otro metal. El cinc puede estar presente en proporciones en peso mayores que el otro metal, por ejemplo en proporciones de 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 u 80 partes a 1 parte del otro metal.

- 40 Dependiendo del método de preparación utilizado, las proporciones en peso del cinc al otro metal en el intervalo de 80-20:1 son generalmente útiles, preferiblemente 25-65:1, de manera deseable 35-45:1, en especial unas proporciones en peso de aproximadamente 40:1. Los anteriores intervalos son pertinentes en particular cuando el otro metal es aluminio, titanio, circonio, cobre o hierro. La proporción en peso del cinc y aluminio afecta a la capacidad del óxido mixto como vehículo para el oro.

- 45 Los intervalos indicados en los dos párrafos anteriores también se aplican a las proporciones molares posibles del cinc al otro metal. Por ejemplo, la proporción molar del cinc al otro metal puede estar en el intervalo de 80:1 a 1:80, y en valores intermedios, por ejemplo 2:1 a 1:2. Preferiblemente, la proporción molar del cinc al otro metal es mayor que 1:1.

- 50 En los catalizadores que contienen oro y óxidos de cinc y otro metal, el cinc es el elemento metálico más importante. Aunque puede estar presente en cantidades tan bajas como 2% en peso del catalizador, preferiblemente está presente en cantidades de al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 10%, de manera deseable al menos 15% y de manera ventajosa al menos 20%, 25% en peso o 30% en peso. El óxido puede estar compuesto predominantemente de óxido de cinc, y puede contener hasta 80% en peso de cinc, por ejemplo 75% en peso, o preferiblemente 70% en peso, o de modo conveniente 65% en peso o menor, tal como 50% en peso, 45% en peso o 40% en peso.

- 55 Los catalizadores de la invención pueden prepararse utilizando técnicas de coprecipitación, impregnación o

depósito-precipitación inverso, o mezclando óxidos metálicos. La solicitud de patente sudafricana nº 2003/8981 describe algunos métodos posibles de preparación. Otros métodos serán evidentes para los expertos en la técnica.

Coprecipitación

5 Cuando se emplea la coprecipitación, el oro y el óxido u óxidos metálicos, o sus precursores, se precipitan de modo simultáneo de la disolución. Con esta técnica generalmente se prepara una disolución acuosa que contiene un compuesto de oro hidrosoluble (por ejemplo, ácido tetracloroáurico, cianuro de oro o cloroaurato de sodio) y sales hidrosolubles (por ejemplo, los nitratos) de cinc y otro metal, utilizando las cantidades requeridas para producir una proporción deseada de oro, cinc y el otro metal en el óxido mixto metálico terminado. El pH de la disolución entonces aumenta mediante la adición de una base (tal como un carbonato o un hidróxido de amonio o de metal alcalino (por ejemplo, NH_4OH , NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 o Li_2CO_3), o urea) hasta un punto en el que el oro precipita simultáneamente con los hidróxidos o los óxidos de cinc y cualquier otro metal. Esto normalmente se producirá a un pH en el intervalo de 7 a 10, dependiendo de los precursores utilizados para el oro y el vehículo. El catalizador que porta el oro resultante se separa del licor acuoso, se lava y se seca. El lavado es particularmente importante cuando el oro se deposita de disoluciones que contienen cloruro.

15 Depósito-precipitación inverso

Cuando se emplea un depósito-precipitación inverso, el catalizador se produce depositando el oro de una disolución de un compuesto de oro sobre un vehículo. El vehículo que porta el oro resultante entonces se separa del licor y se seca.

20 El vehículo puede prepararse, por ejemplo, mediante la coprecipitación de los óxidos de los dos metales, o sus precursores (por ejemplo, sus hidróxidos o carbonatos), de una disolución acuosa que contiene sales solubles de los dos metales, por ejemplo, sus nitratos, utilizando las cantidades requeridas para producir una proporción deseada de cinc y el otro metal en el óxido mixto metálico terminado. La precipitación puede lograrse de modo conveniente añadiendo una disolución acuosa de una base orgánica o inorgánica hidrosoluble, tal como un hidróxido o un carbonato de un metal alcalino (por ejemplo, NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3) o urea. La precipitación se realiza preferiblemente a un pH en los puntos isoelectrónicos, o cercano a éstos, del óxido mixto, o bien a un pH en el intervalo de 2-11, generalmente pH 7-11, y normalmente en el intervalo de 7-10, por ejemplo aproximadamente 8,5. La reacción también se realiza preferiblemente a una temperatura elevada, por ejemplo de 40 °C a 110 °C, preferiblemente de 60 °C a 90 °C, por ejemplo aproximadamente 80 °C, y de manera deseable con agitación.

30 El vehículo y el precipitado pueden dejarse envejecer, por ejemplo durante un periodo de al menos 1 hora y hasta 9 horas. Generalmente, un lote grande se deja envejecer durante 4 a 8 horas, preferiblemente de 5 a 6 horas. Para los lotes de vehículo con base de óxidos de cinc y aluminio con una proporción en peso de cinc a aluminio 40:1, un periodo de envejecimiento de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 70 °C es particularmente eficaz. El envejecimiento puede realizarse a temperaturas en el intervalo de 50-90 °C, por ejemplo 60-80 °C. El material resultante entonces se separa de la disolución mediante filtración.

35 El vehículo y el precipitado entonces se lavan para eliminar los iones no deseados, en especial los iones sodio y potasio, si están presentes. De manera deseable, el proceso de lavado se continúa hasta que la concentración de iones sodio o potasio disminuye a un nivel menor que 400 ppm, y preferiblemente menor que 300 ppm. El vehículo y el precipitado entonces se secan al aire. Generalmente, el secado puede realizarse a una temperatura de 80 °C a 150 °C a lo largo de un periodo apropiado de tiempo, que dependerá del tamaño del lote y del método de secado utilizado.

40 El vehículo resultante puede consistir en una mezcla de diversos óxidos. La naturaleza de los óxidos formados depende del periodo en el que se envejece el precipitado. Por ejemplo, en el caso de vehículos basados en cinc y cobre, el proceso generalmente produce un vehículo compuesto de óxido de cobre (CuO), rosanita $[(\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$ y diversas formas de auricalcita $[(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6]$ con comparativamente poca zincita (ZnO). La proporción de óxido de cobre en el vehículo aumenta a medida que aumenta el periodo de envejecimiento.

45 El material secado entonces puede calcinarse a una temperatura de aproximadamente 100 °C a 800 °C (preferiblemente al menos 200 °C, de manera deseable de 300 °C a 500 °C, por ejemplo aproximadamente 400 °C) y después formarse en un polvo, gránulos, comprimidos o un extrusionado, o preformarse de otra manera. La calcinación altera la estructura cristalina del óxido mixto. Por ejemplo, en el caso de vehículos formados por óxido de cinc y cobre, una calcinación a 200° C durante 5 horas reduce las cantidades de rosanita y auricalcita en la composición, y aumenta la cantidad de CuO y ZnO . En el caso de los óxidos de cinc-aluminio, la calcinación elimina las especies de carbonato e hidróxido cristalinas hidratadas, por ejemplo convirtiendo la hidrozincita $(\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2)$ y el hidrato de hidrozida de carbonato de cinc y aluminio $(\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,165}\cdot\text{H}_2\text{O})$ en zincita. Después de calcinar a 500 °C durante 5 horas, ambos metales están predominantemente en sus respectivas fases de óxido.

55 El vehículo en general tiene una superficie específica de 4 a 180 m²/g, según se determina mediante el método de

BET/N₂ (ASTM D3037).

Entonces se deposita el oro sobre el vehículo tratando el vehículo con una disolución acuosa de un precursor del oro. La cantidad de oro depositado sobre el vehículo puede ser controlada variando las proporciones relativas de la disolución de oro y el vehículo, y variando el pH y el tiempo del depósito.

5 Pueden utilizarse diversos compuestos de oro como precursores, por ejemplo cianuro de oro [AuCN], cloroaurato de sodio [NaAuCl₄], cianoaurato de potasio [KAuCN₂], acetilacetato de oro [(CH₃)₂Au(CH₃COCH₂COCH₃) y preferiblemente ácido tetracloroáurico [HAuCl₄]. El precursor del oro se disuelve para formar una disolución de tratamiento con un contenido en oro que normalmente se encuentra en el intervalo de 1×10^{-1} a 1×10^{-4} M, preferiblemente en el intervalo de 1×10^{-2} a 5×10^{-3} M. La disolución de tratamiento inicialmente tiene un pH por debajo de 7, preferiblemente en el intervalo de 1 a 6,5, normalmente 1,5-3. El pH de la disolución de tratamiento puede ajustarse a un valor deseado, por ejemplo, de 2 a 8,5, añadiendo un álcali adecuado, tal como una disolución de carbonato de sodio.

15 La disolución de tratamiento y el vehículo preferiblemente se ponen en contacto a una temperatura elevada, preferiblemente en el intervalo de 50-90 °C, por ejemplo aproximadamente 70 °C. En muchos casos, la especie de oro en la disolución sufre cambios químicos cuando se somete al calor y a cambios en el pH. Por ejemplo, HAUCl₄ produce una especie de oro con la fórmula general [Au(OH)_nCl_{4-n}]⁻ (en la que n = 1-3). Las proporciones relativas de estas especies cambian si la disolución se mantiene a una temperatura elevada a lo largo de un periodo de horas, y estos cambios disminuyen el nivel de oro depositado de la disolución sobre el vehículo, y disminuyen la eficacia final del catalizador.

20 Cuando el pH y la temperatura de la disolución de tratamiento se estabiliza, se pone en contacto con el vehículo. Entonces el oro se precipita de la disolución, por ejemplo aumentando el pH de la disolución hasta un valor deseado añadiendo una disolución alcalina, por ejemplo de carbonato o hidróxido de sodio, potasio o amonio, o urea. Esto normalmente será en el intervalo de pH de 4 a 11. La forma en que el oro se deposita dependerá del precursor utilizado para formar la mezcla de precipitación. Por ejemplo, puede depositarse de la disolución en forma del hidróxido, o depositarse como [Au(OH)_nCl_{4-n}]⁻ (en la que n = 1-3). El pH en el que se produce el depósito afecta a la naturaleza del depósito. El hidroxocloruro de oro [Au(OH)_nCl_{4-n}]⁻ (en la que n = 1-3) sufre una hidrólisis a medida que aumenta el pH. A valores mayores de pH (generalmente de 7 a 10, preferiblemente de 8 a 9,5, por ejemplo aproximadamente 8,5) se forma el hidróxido de oro. Unos valores de pH mayores son ventajosos porque conducen a que el oro se disperse correctamente con un tamaño de partícula bajo en el intervalo de nanómetros. Además, la especie de oro dominante a valores de pH mayores contiene menos cloruro. Se cree que la presencia de especies de cloruro aumenta la formación de partículas de oro mayores, disminuyendo con ello la actividad catalítica debido a la sinterización de las partículas de oro como resultado de la formación de puentes de Cl-Au-Cl. El cloruro residual también puede envenenar los sitios catalíticos.

35 La suspensión del vehículo en la disolución del precursor de oro preferiblemente se envejece a la temperatura de la reacción, con agitación, durante un periodo adecuado, por ejemplo de 0,5 a 3 horas, preferiblemente aproximadamente 1 hora. El material sólido entonces se separa mediante filtración y se lava. El lavado preferiblemente se realiza con una base, tal como una disolución de amoniaco acuosa, NaOH o urea, que también ayuda a la eliminación de los iones cloruro. Después de lavar el catalizador se seca, preferiblemente a una temperatura de 80 °C a 150 °C, por ejemplo a 120 °C. Si se desea puede realizarse otro lavado con una disolución alcalina sobre el catalizador secado para eliminar más cloruro.

Impregnación

En un método alternativo de preparación, que es adecuado para catalizadores que comprenden oro y óxido mixtos de cinc y otro metal que contienen cantidades relativamente pequeñas de cinc con relación al otro metal, el óxido del otro metal primero se impregna con cinc, y el oro entonces se deposita sobre el material resultante.

45 Por ejemplo, el óxido de cinc puede depositarse sobre un sustrato de alúmina poniendo en contacto la alúmina con una disolución de una sal de cinc durante un periodo adecuado (por ejemplo, hasta 12 horas a temperatura ambiente, o durante 2 horas a una temperatura elevada (por ejemplo, aproximadamente 70 °C)), separando la alúmina impregnada del licor, y lavando, secando y calcinando el material resultante. La disolución de cinc puede comprender, por ejemplo, nitrato de cinc, o complejo de cinc y amina [Zn(NH₃)₄]²⁺, que se prepara disolviendo el nitrato de cinc en hidróxido de amonio acuoso. Como alternativa, el óxido de cinc puede depositarse sobre el sustrato mediante su precipitación sobre la alúmina desde una disolución ácido acuosa de una sal de cinc, tal como nitrato de cinc, aumentando el pH de la disolución al punto en que se produce la precipitación del hidróxido de cinc añadiendo una disolución alcalina. El precipitado se deja en reposo en contacto con la alúmina, por ejemplo hasta 24 horas, y la alúmina impregnada entonces se separa del licor madre, se lava, se seca y se calcina.

55 Entonces se deposita el oro sobre la alúmina impregnada utilizando técnicas similares a las descritas anteriormente con relación al proceso de precipitación-depósito inverso.

Mezclado

5 Los óxidos mixtos de cinc y otro metal también pueden prepararse moliendo y mezclando, o mezclando físicamente de otra forma, los dos óxidos separados en una proporción en peso deseada. Por ejemplo, los óxidos mixtos de ZnO y Al₂O₃ pueden prepararse de esta forma. El oro entonces puede depositarse sobre el óxido mixto utilizando las técnicas descritas anteriormente. Las mezclas pueden darse forma o conformarse utilizando técnicas convencionales conocidas en la producción de los materiales catalizadores. Pueden incorporarse otros materiales vehículo, por ejemplo grafito o silicio, en el catalizador durante el proceso de mezclado.

Tratamiento posterior del catalizador que porta el oro

10 La actividad de los catalizadores a menudo puede modificarse mediante un tratamiento posterior del catalizador que porta el oro preparado mediante cualquiera de los métodos descritos anteriormente. Por ejemplo, el catalizador puede calcinarse antes del uso, generalmente calentando el catalizador hasta una temperatura de 50 °C a 500 °C (preferiblemente de 100 °C a 300 °C) durante un periodo de tiempo de 1 a 5 horas. El efecto de la calcinación es reducir Au(OH)₃ y otras especies de Au(III) presentes en el catalizador a oro metálico, produciendo con ello sobre la superficie del catalizador especies de oro que están en estado metálico (Au⁰), junto con especies de oro en estado oxidado (Au^{B+}).

15 Como alternativa, el catalizador puede tratarse en una atmósfera reductora, por ejemplo hidrógeno, o preferiblemente monóxido de carbono. Este tratamiento también afecta a la naturaleza de la especie de oro sobre la superficie del catalizador y produce Au⁰ y Au^{B+} simultáneamente.

20 Para que la invención pueda entenderse mejor, sus realizaciones preferidas se describirán a continuación sólo como ejemplo en los siguientes ejemplos y haciendo referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos, en los que:

la figura 1 es un alzado lateral, parcialmente en sección transversal longitudinal y parcialmente separada de un artículo para fumar con un filtro para humo según la invención;

la figura 2 es una perspectiva similar a la figura 1 de un artículo para fumar con un filtro para humo alternativo según la invención.

25 En los dibujos, las características similares se indican como números de referencia.

Con respecto a los dibujos, las figuras 1 y 2 ilustran artículos para fumar en forma de cigarrillos que tienen una barra 1 de tabaco dentro de un envoltorio 2 unida a un filtro para humo 3 mediante un papel de boquilla 4. Para que sea más claro, el papel de boquilla 4 se muestra separado del envoltorio 2, pero de hecho están en estrecho contacto.

30 En la figura 1, el filtro para humo 3 comprende tres elementos de filtro cilíndricos 3a, 3b, 3c. El primer elemento de filtro 3a en el extremo de la boca del filtro tiene una longitud de 7 mm, y está compuesto por estopa de acetato de celulosa impregnada con 7% en peso de un plastificante de triacetina que tiene una disminución en la presión de columna de agua de 25 mm a lo largo de su longitud. El segundo elemento de filtro 3b, colocado en posición central, es una cavidad de 5 mm de longitud que contiene 150 mg de un catalizador según la invención, que puede ser como se describe en uno cualquiera de los siguientes ejemplos. El tercer elemento de filtro 3c adyacente a la barra 1 tiene una longitud de 15 mm, una disminución en la presión de columna de agua de 90 mm a lo largo de su longitud, y comprende 80 mg de estopa de acetato de celulosa. La estopa está impregnada con 4% en peso de triacetina y tiene 80 mg de carbono activado granular distribuidos de manera uniforme a lo largo de su volumen en un estilo "dálmata".

40 El cigarrillo que aparece en la figura 2 es similar al de la figura 1, excepto que el filtro para humo 3 tiene cuatro elementos de filtro cilíndricos coaxiales 3a, 3b, 3c y 3d. El primer elemento de filtro 3a en el extremo de la boca del filtro tiene una longitud de 5 mm, y está compuesto por estopa de acetato de celulosa impregnada con 7% en peso de un plastificante de triacetina. El segundo elemento de filtro 3b, colocado adyacente al primer elemento de filtro 3a, es una cavidad de 5 mm de longitud que contiene 200 mg de un catalizador según la invención, que puede ser como se describe en uno cualquiera de los siguientes ejemplos. El tercer elemento de filtro 3c adyacente al segundo elemento de filtro 3b tiene una longitud de 10 mm, y comprende estopa de acetato de celulosa impregnada con 7% en peso de triacetina. El cuarto elemento de filtro 3d se encuentra entre el tercer elemento de filtro 3c, tiene una longitud de 7 mm y comprende 80 mg de carbono activado granular. Un anillo de orificios de ventilación 5 se forma en el papel de boquilla 4 en un plano radial A-A que introduce aire en el tercer elemento de filtro 3c aproximadamente 3 mm corriente debajo de la unión con el cuarto elemento de filtro 3d cuando se inhala humo a través del cigarrillo.

50 Algunos de los siguientes ejemplos no están dentro del alcance de las reivindicaciones.

Ejemplos 1-8: Catalizadores de oro/óxido de cinc y aluminioPreparación del vehículo

5 Una disolución acuosa 1,34 M de nitrato de cinc $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y una disolución acuosa 0,081 M de nitrato de aluminio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ se mezclan en proporciones de tal forma que la proporción en peso de cinc:aluminio es 40:1. La disolución se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 80 °C, y el pH de la disolución se ajusta desde un valor inicial de 1,1 a un valor de 9,1 añadiendo una disolución acuosa de carbonato de sodio con agitación, produciendo con ello un precipitado de los hidróxidos de litio y aluminio. El pH y la temperatura de la disolución se mantienen para permitir que el precipitado envejezca en contacto con la disolución durante aproximadamente 5 horas. El precipitado se filtra de la disolución, se lava con agua de gran pureza para eliminar los iones no deseados, y se seca al aire a aproximadamente 120 °C. El precipitado seco entonces se calcina calentando en aire a 400 °C. El vehículo resultante (A) entonces se tritura para producir un polvo. El estudio de la estructura cristalina del vehículo indica que consiste en zincita hexagonal, ZnO, y alúmina amorfa, Al_2O_3 , con trazas de hidrato de hidróxido de carbonato de cinc y aluminio.

15 El anterior procedimiento se repitió con diferentes cantidades de nitratos de cinc y aluminio, y diferentes condiciones de reacción, tal como se indica en la tabla 1, para producir vehículos de catalizadores B y C con las propiedades especificadas en la tabla 1. Para fines de comparación, también se prepararon los vehículos D y E, que consisten en óxido de cinc y alúmina sólo, mediante un proceso similar.

Tabla 1

Vehículo n°	Proporción de Zn:Al, % en peso	$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$	$[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$	pH _i inicial	pH _f final	Estructura cristalina
A	40:1	1,34 M	0,081 M	1,10	9,10	Zincita (ZnO), alúmina amorfa, hidrato de hidróxido de carbonato de cinc y aluminio
B	20:1	1,34 M	0,163 M	1,90	9,03	Zincita (ZnO), alúmina amorfa
C	80:1	1,34 M	0,040 M	1,25	9,10	Zincita (ZnO), alúmina amorfa
D	0:100		1,07 M	0,17	9,01	Alúmina amorfa
E	100:0	1,34 M		2,52	9,03	Zincita (ZnO)

20 Preparación del catalizador

Un volumen de agua desionizada suficiente para portar una muestra del vehículo A en suspensión se calentó hasta 70 °C. Una disolución 5×10^{-3} M de ácido tetracloroáurico $[\text{HauCl}_4]$ que contiene oro suficiente para formar 9,2% en peso sobre el vehículo se calentó hasta 70 °C y se añadió al agua. El pH de la disolución se ajustó desde un pH inicial de 2 a 5,5 mediante la adición de una disolución de Na_2CO_3 . Tras haber estabilizado la temperatura y el pH se añadió el vehículo, y la suspensión se agitó durante un periodo de 1 hora. El material sólido se separó y se lavó con una disolución de amoníaco 0,19 M, y se secó al aire a 120 °C.

30 El anterior procedimiento se repitió utilizando los vehículos A a E con diferentes cantidades de ácido tetracloroáurico y disoluciones de lavado de diferente concentración de amonio, tal como se tabula en la tabla 2 que aparece a continuación, para producir los catalizadores de los ejemplos 1 a 8 según la invención, y de los ejemplos comparativos I a VI.

35 Para ensayar sus actividades catalíticas, se cargaron 0,25 g de muestras de los catalizadores de los ejemplos 1 a 8 y de los ejemplos comparativos I a VI que tienen una fracción de tamaño de partícula de 700 a 1400 μm en un microrreactor de lecho fijo continuo a través del cual se hizo pasar un gas de ensayo que consistía en una mezcla al 1% en volumen de CO en aire con 100% de humedad bajo condiciones adiabáticas con un caudal de 495 ml/min, equivalente a una velocidad espacial (VE) de $118.800 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (mililitros de gas de ensayo por gramo de catalizador por hora). La actividad del catalizador se evaluó midiendo los micromoles de CO convertidos por segundo por gramo de oro sobre el catalizador ($\mu\text{molCO} \cdot \text{g}_{\text{Au}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Las velocidades de conversión resultantes de CO a CO_2 se indican en la tabla 2.

40 Como puede observarse a partir de la tabla 2, el oro, cuando se deposita sobre la alúmina sola (como en los ejemplos I y II) no actúa como catalizador para la oxidación de CO bajo las condiciones ensayadas. El oro depositado sobre óxido de cinc (como en los ejemplos III-VI) muestra alguna función catalítica, pero la mejor función catalítica la muestra el oro cuando es depositado sobre un vehículo compuesto de los óxidos mixtos de cinc y

aluminio (como en los ejemplos 1 a 8), en especial cuando la proporción de cinc a aluminio en el vehículo es mayor que 20:1 (como en los ejemplos 1-3, 7 y 8). Además los catalizadores con una mayor carga de oro (al 2% en peso o más) actúan con más eficacia.

5

Tabla 2

Ejemplo nº	Vehículo	Proporción en peso de Zn:Al	Potencia de la disolución de lavado, [NH ₄ ⁺]	[Au], % en peso	Actividad $\mu\text{molCO.gAu}^{-1}.\text{s}^{-1}$
1	A	40:1	0,19 M	2,29	1758
2	A	40:1	0,31 M	2,33	2321
3	A	40:1		3,61	1554
4	B	20:1	0,19 M	2,21	629
5	B	20:1		2,09	649
6	B	20:1	0,31 M	2,13	606
7	C	80:1	0,31 M	2,59	1934
8	C	80:1		1,72	789
I	D	0:100	0,91 M	0,092	0
II	D	0:100		0,296	0
III	E	100:0	0,91 M	2,60	1456
IV	E	100:0	0,31 M	2,72	1375
V	E	100:0	0,62 M	2,71	1317
VI	E	100:0		1,18	1150

Ejemplos 9 a 14: Catalizador de oro/óxido de cinc y cobre

10 Se prepararon muestras de catalizadores que comprenden oro sobre un vehículo que consiste en óxidos mixtos de cobre y cinc utilizando un método de depósito-precipitación inverso similar al descrito con relación a los ejemplos 1-8. Para preparar los vehículos se mezclaron disoluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con diversas proporciones molares de cobre:cinc tal como se indica en la tabla 3 que aparece a continuación, se calentaron hasta 80 °C, y el pH se ajustó a un valor de 8,5 con una disolución acuosa de Na_2CO_3 . El pH y la temperatura se mantuvieron durante 5 horas durante la precipitación. Después los precipitados resultantes se filtraron, se lavaron varias veces con agua desionizada y se secaron durante la noche a 120 °C. Los polvos entonces se calcinaron a 200 °C durante 1 hora, o a 300 °C durante 5 horas. El material calcinado entonces se granuló, se trituroó y se tamizó hasta un intervalo de tamaño de partícula de 500 a 1000 μm .

15 Las muestras de los vehículos se sometieron a un depósito-precipitación con oro utilizando una disolución acuosa de HAuCl_4 con la concentración deseada. Esta disolución se precalentó hasta 70 °C y el pH se ajustó hasta 8,5 añadiendo una disolución de Na_2CO_3 . Los vehículos entonces se añadieron a lotes separados de la disolución de oro y cada uno se envejeció durante 1 hora a 70 °C sin control del pH. Después los catalizadores se filtraron, se lavaron varias veces con agua desionizada, se secaron en un desecador y se calcinaron.

20 Para evaluar la actividad catalítica de las muestras con relación a la oxidación del monóxido de carbono, se realizaron mediciones de la actividad de oxidación del CO bajo condiciones adiabáticas en un microrreactor de lecho fijo. El gas (CO al 1% en aire) se hizo pasar sobre 0,5 g del catalizador con un caudal de 60 ml/min, y la conversión del CO se controló mediante un cromatógrafo de gases en línea equipado con un metanizador utilizando un detector de ionización de llama. Se realizaron ensayos utilizando gas seco o gas con una humedad del 100%.

25 Para fines de comparación, también se realizaron ensayos con muestras del vehículo con proporciones de Cu:Zn de 1:2, 1:1 y 2:1, que no habían sido tratadas con oro. Cada muestra tiene una actividad catalítica muy baja bajo condiciones secas y húmedas, menores que $0,02 \mu\text{molCO.gCat}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Todas las muestras que portan oro muestran una significativa actividad catalítica, en especial las que contienen cinc en forma de zincita (ZnO), en lugar de rosasita o auricalcita, como resultado de la calcinación del vehículo a temperaturas más elevadas. Además, la actividad de los catalizadores aumenta en 50-100% bajo condiciones húmedas.

5

Tabla 3

Ejemplo nº	Cu:Zn	Au, % en peso	Temp. de calcinación (°C)	Actividad (seco), $\mu\text{mCO.gAu}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Actividad (húmedo), $\mu\text{mCO.gAu}^{-1}.\text{s}^{-1}$
9	1:2	4,2	200	38	
10	1:1	4,7	200	31	
11	2:1	4,3	200	40	
12	1:2	5,2	300	103	149
13	1:1	5,3	300	91	171
14	2:1	4,9	300	104	180

Ejemplos 15-23: Calcinación del oro/óxido de cinc y cobre

10 Un lote de vehículo preparado utilizando el método descrito para los ejemplos 9 a 14, con una proporción de Cu:Zn de 1:1 se calcinó en aire a 300 °C durante 5 horas para asegurar la conversión completa de los óxidos de cobre y cinc en CuO y ZnO. El vehículo resultante se trató con oro como se describió con referencia a los ejemplos 9-14 para producir un catalizador con un contenido en oro del 7,7% en peso. Entonces se calcinaron lotes del catalizador durante diversos periodos y a diferentes temperaturas según se indica en la tabla 4 que aparece a continuación, y se midió su actividad catalítica bajo condiciones secas, según se describió con referencia a los ejemplos 9 a 14.

15 También se ensayó la actividad de una muestra no calcinada.

Tabla 4

Ejemplo nº	Temp. de calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (horas)	Actividad (seco), $\mu\text{molCO.gAu}^{-1}.\text{s}^{-1}$
15	no calcinado	2	76
16	100	2	62
17	200	2	58
18	250	2	45
19	300	2	108
20	400	2	147
21	100	4	42
22	250	4	32
23	400	4	93

20 Los catalizadores calcinados durante 2 horas a 300 °C o más tuvieron una mejor actuación que los calcinados durante el mismo periodo a temperaturas más bajas, lo cual es atribuible a la reducción de las especies de Au(III) a Au(0). Sin embargo, una calcinación prolongada a temperaturas mayores produce una reducción en la actividad, lo cual puede atribuirse a la sinterización de las especies de oro para producir partículas mayores y menos activas.

Ejemplos 24-29: Reducción del CO en el humo del tabaco

Los siguientes ejemplos se refieren a ensayos realizados con un equipo que imita el acto de fumar cigarrillos que

incorporan filtros para humo, estando el catalizador incorporado en el filtro.

5 El equipo de ensayo comprende un motor de fumado convencional, tal como se emplea en la industria del tabaco, conectado a un analizador de monóxido de carbono que, a su vez, está conectado a un extremo de un soporte del catalizador. El otro extremo del soporte del catalizador está adaptado para alojar un cigarrillo. El soporte del catalizador tiene la forma de un tubo de 27 mm de longitud y 7,83 mm de diámetro, con un volumen de 1300 mm³, cerrado en cada extremo con tapones de acetato de celulosa de 5 mm de longitud, que definen una cámara central de 665 mm³ que se rellena con los elementos de filtro y los catalizadores que se van a ensayar.

10 El catalizador tiene una densidad de 1,19 g/cm³, un tamaño de partícula en el intervalo de 500-100 micrómetros, y consiste en un vehículo de óxidos mixtos de cinc y aluminio ("AuZnAlO_x") preparado según el método de los ejemplos 1 a 4 con una carga de oro del 1,1% en peso y calcinado después del tratamiento con oro. Este catalizador se ensayó por sí solo y también junto con hasta tres elementos de filtro diferentes que consisten en lechos de polvo de carbono activado (densidad de 0,55 g/cm³) ("AC") y el vehículo de óxido de cinc/aluminio (densidad de 1,06 g/cm³) ("ZnAlO_x") dispuesto adyacente al catalizador y corriente arriba de éste, para proporcionar protección para el catalizador frente al envenenamiento por la fase de partículas del humo. Las composiciones de los lechos de filtro y sus tamaños relativos y configuraciones se indican de modo esquemático en la tabla 5. Para fines de comparación, los ensayos también se realizaron con una muestra control que contenía sólo carbón de material vehículo.

20 En el uso, con un cigarrillo encendido que tiene una liberación de alquitrán de 6 mg (comercializado con la marca comercial Benson & Hedges Ultra Mild) en el soporte del catalizador, el motor de fumado extrae caladas de humo a través del equipo a una velocidad tal que se extraen 35 ml de humo a lo largo de un intervalo de 2 sg una vez cada minuto. El analizador de monóxido de carbono produce información acerca del contenido en monóxido de carbono del humo en cada calada. Se realizaron tres ensayos con cada uno de los materiales de filtro, y se promediaron los resultados para cada calada de los tres ensayos. En la tabla se muestra la reducción media en el monóxido de carbono en el humo en 8 caladas para las diversas combinaciones de catalizadores y elementos de filtro comparados con la muestra control.

25 Tabla 5

Ejemplo n°	Cargas del lecho de filtro				Media de % de reducción de CO en 8 caladas
	Corriente abajo-----		-----Corriente arriba		
24	100% de catalizador (777 mg)				16
25	75% de catalizador (583 mg)		25% de AC		18
26	50% de catalizador (338 mg)	50% de AC			26
27	50% de catalizador (338 mg)	25% de AC	25% de ZnAlOx		34
28	50% de catalizador (338 mg)	10% de AC	25% de ZnAlOx	15% de AC	19
29	35% de catalizador (272 mg)	15% de AC	25% de ZnAlOx	25% de AC	30

30 El catalizador solo produjo 16% de reducción en el CO del humo, comparado con la muestra control. Proporcionando elementos de filtro protectores corriente arriba del catalizador, la reducción en el CO puede aumentarse hasta 34%, utilizando menos catalizador. Las composiciones de óxido de cinc/aluminio protegen con eficacia al catalizador, al igual que el carbón activado. La presencia de carbón activado inmediatamente corriente arriba del catalizador mejora significativamente la reducción en el CO. La cantidad de catalizador necesaria puede reducirse utilizando óxido de cinc junto con carbón activado.

Ejemplo 30: Efecto de la fase de partículas del humo del tabaco

35 Puesto que la fase de partículas del humo del tabaco incluye sustancias que contribuyen al aroma del cigarrillo, es importante asegurarse de que cualquier elemento de filtro proteja al catalizador frente al envenenamiento sin eliminar cantidades excesivas de la fase de partículas. En otra serie de ensayos para investigar el grado en que el óxido de cinc/aluminio adsorbe la materia en partículas, se fumaron cigarrillos a través de filtros para humo de ensayo a una velocidad de 35 caladas con una duración de 2 segundos en intervalos de un minuto utilizando una máquina para fumar convencional y un retentor de la fase de partículas que comprende un filtro "Cambridge" convencional. Se descubrió que un elemento de filtro que consiste en 170 mg de óxido de cinc/aluminio retenido entre dos tapones de un material de filtro de acetato de celulosa convencional eliminaba una media del 14% de la materia en partículas de la fase de partículas del humo del tabaco (3,5 µg de materia en partículas por mg de

material de filtro). Esto supera a un filtro que consiste solamente en 133 mg de acetato de celulosa, que se descubrió que eliminaba de 8,5 a 10,5 mg de materia en partículas (de 6,4 a 8,1 mg de partículas por mg de acetato de celulosa). Por tanto, el óxido de cinc/aluminio protege al catalizador del envenenamiento mientras que elimina menos materia en partículas que una cantidad similar de acetato de celulosa.

5 Ejemplos 31 a 35: Oro/óxido de cinc y aluminio, pretratamiento en una atmósfera reductora de CO/aire

Se empleó el equipo utilizado en los ejemplos 24-29 para comparar la actuación de catalizadores que han sido tratados en una atmósfera reductora con la de un catalizador sin tratar.

10 El vehículo para los catalizadores comprende un óxido mixto de cinc y aluminio disponible en el mercado que consiste en 90% de zincita (ZnO) y 10% de alúmina (Al₂O₃). Utilizando el proceso descrito con relación a los ejemplos 1 a 4, sin calcinaciones finales, cinco muestras del vehículo se impregnaron con oro a unos niveles de pH de 5,5 o 8,5, produciendo catalizadores con las cargas de oro que aparecen en la tabla 6. Cada muestra se dividió en dos lotes. Un lote se dejó sin tratar y el otro se pretrató en una atmósfera reductora de CO al 1,25% en aire.

15 Se empleó el procedimiento descrito anteriormente con relación a los ejemplos 24-29 para evaluar el efecto de los catalizadores con y sin pretratamiento sobre el contenido en monóxido de carbono de un gas de ensayo que consistía en una mezcla de CO al 1,25% en volumen en aire, bajo condiciones de imitación del acto de fumar de caladas de 35 ml con una duración de 2 segundos en intervalos de un minuto. En cada caso, el filtro comprende un lecho que contiene 60 mg de carbono activado, corriente arriba de un lecho de 200 mg del catalizador.

En la tabla 6 se indica la media del porcentaje de reducción en el CO en cuatro ensayos, medido en la primera y la octava calada.

20

Tabla 6

Ejemplo nº	pH de la preparación del catalizador	Carga de oro del catalizador (% en peso)	Media del % de reducción en el CO en 4 ensayos			
			Sin pretratamiento		Con pretratamiento	
			1ª calada	8ª calada	1ª calada	8ª calada
31	8,5	0,48	24	13	47	42
32	5,5	0,56	19	9	72	62
33	8,5	3,34	43	65	89	86
34	5,5	2,86	25	12	56	40
35	8,5	4,95	24	15	87	82

25 Los resultados de la tabla 6 indican que el pretratamiento del catalizador no calcinado en una atmósfera reductora mejora significativamente la actuación del catalizador para reducir el CO en el humo del tabaco. Además, el catalizador pretratado tiene una actuación más estable a través de la secuencia de 8 caladas porque, en el catalizador pretratado, los valores para la reducción en el CO en la primera y la octava calada están más cercanos que los correspondientes valores para el catalizador sin pretratamiento.

Ejemplos 36-41: Oro/óxido de cinc y aluminio, y oro/óxido de cinc y cobre: pretratamiento en atmósferas reductoras

30 Se prepararon catalizadores de oro depositando oro sobre dos vehículos compuestos de un óxido de cinc y aluminio disponible en el mercado (suministrado por Süd-Chemie con la referencia del producto nº G72D), y un óxido de cinc y cobre disponible en el mercado (suministrado por Süd-Chemie con la referencia del producto nº G66B). En cada caso, el vehículo se trituró y se tamizó hasta un tamaño de partícula en el intervalo de 500-1000 µm, y se añadió a una disolución de HAuCl₄ a 70 °C que contenía oro en una concentración suficiente para proporcionar una carga de oro del 0,84% en peso sobre el vehículo de óxido de cinc y aluminio, y del 1,2% en peso sobre el vehículo de cinc y cobre. El pH de la disolución se ajustó a un valor de 8,5 para el óxido de cinc y aluminio, y de 8,0 para el óxido de cinc y cobre, utilizando una disolución 0,5 M de carbonato de sodio. Después de envejecer durante 1 hora manteniendo la temperatura y el pH, los catalizadores resultantes se retiraron mediante filtración, se lavaron varias veces con agua desmineralizada para eliminar el exceso de iones sodio y cloruro, y se secaron durante la noche a 120 °C de forma que el oro depositado se encontraba predominantemente en el estado de oxidación Au(III).

40 Entonces se pusieron en contacto muestras de 5 g de cada catalizador, en un reactor de lecho fluido, con atmósferas reductoras que consiste en una mezcla seca de monóxido de carbono al 1,45%-aire; una mezcla

5 humidificada de monóxido de carbono al 1,45%-aire; una mezcla de hidrógeno al 10%-argón, y para fines comparativos, aire, a un caudal de 10 litros/min durante los periodos y a las temperaturas indicadas en la tabla 7 que aparece a continuación. El proceso reductor provoca un cambio en el color del catalizador de amarillo claro o blanco (en el caso de los óxidos de cinc) en el estado oxidado, a morado en el estado reducido, que puede atribuirse al cambio en el estado de oxidación del oro depositado desde el estado oxidado a una mezcla de especies que comprenden oro metálico y especies oxidadas:



10 Las actividades de los catalizadores resultantes sobre la oxidación del CO se compararon utilizando un motor de fumado para extraer un mezcla de CO al 1,45% en aire desde una bolsa hermética prerrellenada sobre un lecho de 200 mg del catalizador cargado en un tubo de vidrio y retenido en su interior mediante tapones de lana de vidrio bajo condiciones de fumado ISO (es decir, caladas de 35 ml con una duración de 2 sg en intervalos de un minuto). El gas emergente se analizó utilizando un analizador de infrarrojos de monóxido de carbono disponible en el mercado comercializado con el nombre comercial de Signal 7000GFG. En la tabla 7 que aparece a continuación se indican los porcentajes de conversión del CO en CO₂ en la primera y la octava calada.

15 Tabla 7

Ejemplo nº	Condiciones del tratamiento	Au/ZnAlOx		Au/ZnAlOx	
		Au al 0,84% en peso		Au al 1,2% en peso	
		% de conversión del CO		% de conversión del CO	
		1ª calada	8ª calada	1ª calada	8ª calada
36	ninguno	11	50	23	12
37	aire, 6 min, temp. ambiente	10	48	22	10
38	CO/aire seco, 3 min, temp. ambiente	88	78	82	58
39	CO/aire seco, 6 min, temp. ambiente	90	83	88	59
40	CO/H ₂ O/aire, 6 min, temp. ambiente	85	73	67	36
41	H ₂ /Ar, 60 min, 120 °C	83	73	31	35

20 Tal como puede observarse a partir de la tabla 7, aunque las actividades de los catalizadores no tratados y de los catalizadores tratados en aire aumentan a lo largo del periodo de ensayo de 8 caladas, las actividades de los catalizadores que se pretrataron en una atmósfera reductora fueron significativamente potenciados en comparación. Esta potenciación de actividad se correlaciona con el aumento en las especies de Au(0) presentes en el oro depositado sobre el vehículo.

Ejemplos 42-44: Au/óxido de cinc y aluminio, y Au/óxido de cinc y cobre: pretratamiento mediante calcinación

25 Muestras de 5 g de cada uno de los catalizadores preparados para los ejemplos 36-41 se sometieron a calcinaciones a 200 °C y 300 °C durante 2 horas en aire estático. Los ensayos de reducción a temperatura programada sobre los catalizadores resultantes confirmaron que a 300 °C, las especies de oro se redujeron casi completamente al estado de Au(0), mientras que después de una calcinación a 200 °C permanece aproximadamente la mitad del Au(III) original.

30 Los efectos catalíticos de las muestras sobre el monóxido de carbono se ensayaron según el procedimiento utilizado en los ejemplos 63-41. Los resultados se muestran en la tabla 8 siguiente.

Tabla 8

Ejemplo nº	Condiciones de calcinación	Au/ZnAlOx Au al 0,84% en peso % de conversión del CO		Au/ZnAlOx Au al 1,2% en peso % de conversión del CO	
		1ª calada	8ª calada	1ª calada	8ª calada
		42	ninguna	11	50
43	200 °C, 2 h	22	78	24	26
44	300 °C, 2 h	40	65	22	21

5 Tal como puede observarse en la tabla 8, un tratamiento con calor, en especial a la temperatura mayor, potencia las actividades de los catalizadores y mantiene su actuación a lo largo del ciclo de 8 caladas, en comparación con las muestras no tratadas. Los pretratamientos reductores a baja temperatura fueron los más beneficiosos. Esta actividad también es coherente con la transformación de las especies de Au(III) a Au(0) provocada por la calcinación.

Ejemplos 45-48: Reducción del CO en el humo del tabaco

10 El procedimiento descrito anteriormente con relación a los ejemplos 24-29 se empleó para comparar la actividad catalítica del oro depositado sobre diversos vehículos cuando se exponen al humo del tabaco en un equipo que imita el acto de fumar cigarrillos que incorporan filtros para humo.

Se ensayaron los siguientes materiales para la actividad catalítica, todos los cuales tenían unos tamaños de partícula en el intervalo de 500-1000 micrómetros:

15 A. Hopcalita, un óxido mixto de cobre y manganeso sobre el cual se ha depositado oro al 0,5% en peso, sin pretratamiento en una atmósfera reductora.

B. Un óxido mixto de cobre y cinc con una proporción de CuO:ZnO de 2:1 sobre el cual se ha depositado oro al 3,4% en peso utilizando un proceso similar al de los ejemplos 9-14, con pretratamiento en una atmósfera reductora de una mezcla de CO al 1,5% en volumen en aire.

20 C. Óxido de titanio disponible en el mercado sobre el cual se ha depositado oro al 0,5% en peso, y que fue sometido a un pretratamiento en una atmósfera reductora de una mezcla de CO al 1,5% en volumen en aire.

D. Óxido de titanio disponible en el mercado sobre el cual se ha depositado oro al 3,0% en peso, y que fue sometido a un pretratamiento en una atmósfera reductora de una mezcla de CO al 1,5% en volumen en aire.

E. El vehículo de óxido de cinc/aluminio utilizado en el ejemplo 27 sobre el cual se ha depositado oro al 4,9% en peso, y que fue sometido a un pretratamiento en una atmósfera reductora de una mezcla de CO al 1,5% en volumen en aire.

25 F. El óxido de cinc/cobre de la muestra B sobre el cual se ha depositado oro al 1,5% en peso, y que fue sometido a un pretratamiento en una atmósfera reductora de una mezcla de CO al 1,5% en volumen en aire.

Cada uno de los catalizadores se cargó sobre un lecho de filtro de 3 partes, que comprende una sección corriente arriba que contiene 100 mg de óxido de cinc/aluminio, una sección media que contiene 60 mg de carbono activado, y una sección corriente abajo que contiene 200 mg del catalizador.

30 La media de la proporción de reducción del CO en la primera y la octava calada sobre los resultados de cuatro ensayos, comparado con una muestra control que contiene sólo el material vehículo, se resume en la tabla 9, junto con la reducción media a lo largo de 8 caladas.

Tabla 9

Ejemplo nº	Vehículo	Carga de oro (% en peso)	Media de % de reducción en el CO en 4 ensayos		
			1ª calada	8ª calada	Media en 8 caladas
45	A (óxido de Cu-Mn)	2,0	0	0	0
46	B (óxido de Cu-Zn)	3,4	91	36	48

47	C (TiO ₂)	0,5	50	0	2
48	D (TiO ₂)	3,0	75	21	32
49	E (óxido de Zn-Al)	4,9	99	48	63
50	F (óxido de Cu-Zn)	1,6	74	15	18

Mientras que el oro depositado sobre hopcalita (un óxido mixto de cobre y manganeso) no tenía actividad catalítica bajo las condiciones de ensayo, el oro depositado sobre óxido de titanio mostro un poco de actividad catalítica inicial, en especial cuando el catalizador se pretrató en una atmósfera reductora.

5 Ejemplos 51-53: Variación de la actividad según el tamaño de partícula

10 Utilizando el proceso descrito con respecto a la producción de los catalizadores utilizados en los ejemplos 36-44, el material con base de óxido de cinc-aluminio se granuló, se trituró y se tamizó en tres muestras con unos tamaños de partícula en los intervalos de 100-150, 150-300, 300-500 y 500-1000 micrómetros, respectivamente, y después se impregnaron con oro. Entonces se ensayaron las actividades catalíticas de las muestras utilizando el procedimiento descrito en los ejemplos 36-44, utilizando una mezcla de CO al 1,43% en aire. Los resultados se resumen en la tabla 10 y se comparan con la actuación de una muestra control que no contiene catalizador.

Tabla 10

Ejemplo nº	% de Au en peso	Intervalo del tamaño de partícula	% de concentración de CO después del tratamiento	
			1ª calada	8ª calada
control	n/a	n/a	1,38	1,43
51	0,54	500-1000	0,44	0,64
52	0,58	300-500	0,11	0,23
53	0,62	150-300	0,02	0,07

15 Como puede observarse en la tabla, se logra un aumento significativo en la actividad utilizando catalizadores con un tamaño de partícula más pequeño. Este efecto probablemente es provocado por limitaciones en la transferencia de masa dentro de las partículas del catalizador. Disminuyendo el tamaño de partícula se disminuyen las distancias de difusión para las moléculas de CO hacia los sitios reactivos, permitiendo que el catalizador funcione con más eficacia. Este fenómeno es particularmente marcado a bajas concentraciones de CO. En mezclas de CO-aire más concentradas, por ejemplo mezclas de CO/aire del 3,0% en volumen, el efecto del tamaño de partícula es menos significativo. Con concentraciones mayores de CO, la velocidad de reacción aumenta y se genera más calor mediante la reacción exotérmica. Por tanto, la difusión de gas aumenta y no se observan las limitaciones en la transferencia de masa aparentes a bajas concentraciones de CO. El sistema cambia para ser controlado por la cinética en lugar de la transferencia de masa.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un artículo para fumar que comprende un material para fumar y un catalizador para la oxidación del monóxido de carbono en los productos de la descomposición durante el fumado del material para fumar, para producir dióxido de carbono, en el que el catalizador comprende oro y un óxido mixto de cinc y otro metal, y el oro comprende especies de oro que están en estado metálico (Au^0), junto con especies de oro en estado oxidado (Au^{3+}).
- 2.- Un artículo para fumar según la reivindicación 1, en el que las especies de oro están predominantemente en estado metálico (Au^0).
- 3.- Un artículo para fumar según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el catalizador comprende oro y un óxido mixto de cinc y un metal, que forma un óxido con un punto isoeléctrico de 6 a 10.
- 10 4.- Un artículo para fumar según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el catalizador comprende oro y un óxido mixto de cinc y aluminio.
- 5.- Un artículo para fumar según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el catalizador comprende oro y un óxido mixto de cinc y cobre.
- 15 6.- Un artículo para fumar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador se produce depositando oro desde una disolución de un compuesto de oro sobre el óxido mixto de cinc y otro metal, y separando el óxido que porta el oro de la disolución.
- 7.- Un artículo para fumar según la reivindicación 6, en el que el óxido que porta el oro se calcina.
- 8.- Un artículo para fumar según la reivindicación 6, en el que el óxido que porta el oro se trata en una atmósfera reductora.
- 20 9.- Un artículo para fumar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende una barra del material para fumar y un filtro para humo, y el catalizador se incorpora en el filtro para humo.
- 10.- Un artículo para fumar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende una barra del material para fumar y el catalizador incorporado en la barra.
- 25 11.- Un artículo para fumar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende una barra del material para fumar en un envoltorio, y el catalizador se incorpora en el envoltorio.
- 12.- Un material para fumar que comprende un material para fumar de tabaco y/o que no es tabaco, y un catalizador para la oxidación del monóxido de carbono en los productos de la descomposición del material para fumar de tabaco y/o que no es tabaco para producir dióxido de carbono, en el que el catalizador es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 30 13.- El uso de un catalizador según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para el tratamiento de los productos de la descomposición de un material para fumar o de materiales para fumar.
- 14.- Un método para fabricar un artículo para fumar, que comprende preparar un material catalizador según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, e incorporarlo en el artículo para fumar de modo que cuando se fuma, el catalizador se pone en contacto con los productos de la combustión.
- 35 15.- Un filtro para humo para un artículo para fumar que comprende un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 16.- Un filtro según la reivindicación 15, que comprende además al menos un elemento de filtro para proteger al catalizador de las partículas en el humo extraídas a través del filtro.
- 17.- Un filtro según la reivindicación 16, en el que el elemento de filtro comprende un óxido de cinc.
- 40 18.- Un filtro según la reivindicación 16 ó 17, en el que el elemento de filtro comprende carbono activado.
- 19.- Un filtro según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, que comprende un soporte para un artículo para fumar y un elemento de filtro que comprende el catalizador.
- 20.- Un filtro según la reivindicación 15, en el que el catalizador está comprendido en la estopa para filtros.
- 45 21.- Una funda para un artículo para fumar que comprende un catalizador según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 22.- Una funda según la reivindicación 21, en la que la funda es un envoltorio para un artículo para fumar.

