

404640

P.- 51.494

Int. Cl.²: B01D C07C

Case 1482

11 A



MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

CLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect
Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Uni-
dos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR PARAFINAS DE RAMIFI-
CACIONES MULTIPLES"
(Clase Internacional C07c B01d)

404640



El campo general de la técnica al que se refiere esta invención es el de la separación de hidrocarburos. Más específicamente, esta invención se refiere a un procedimiento de separación de hidrocarburos usando un adsorbente de alúminosilicato cristalino para separar selectivamente diversos componentes de ramificaciones múltiples desde un material de alimentación parafínico.

En la técnica de separación abundan las patentes referentes al uso de zeolitas de alúminosilicato cristalino para separar mezclas de hidrocarburos. Específicamente, las zeolitas pueden separar entre sí diversos tipos de hidrocarburos, tales como sustancias aromáticas, olefinicas y parafínicas. Las zeolitas específicas pueden ser sometidas a un intercambio de base para permitir usar varios cationes en la adsorción selectiva de un tipo de hidrocarburo.

Específicamente, en la Patente de los EE. UU. nº 2.935.539 (Cl. 260-676), de E. M. Gladrow y W. J. Mattox, se reivindica y describe un procedimiento para la adsorción selectiva de hidrocarburos de doble ramificación usando un aluminosilicato cristalino que tiene un adsorbente de alúminosilicato metálico complejo con nitrógeno básico. Esta patente, contrariamente a la presente invención, se refiere al uso de zeolitas complejas sometidas a intercambio de base con amina para la adsorción selectiva de hidrocarburos de doble ramificación.

404640



La Patente de los EE. UU. nº 2.956.089 (Cl. 260-676), de W. J. Mattox y C. N. Kimberlin, se refiere a un procedimiento en que se emplea un adsorbente de alúminosilicato cristalino, que adsorbe selectivamente los isómeros
5 de una sólo ramificación a partir de una mezcla que contiene tanto isómeros de una sólo ramificación como isómeros de doble ramificación. A diferencia de ello, en la presente invención no se adsorben las parafinas de una sólo ramificación, sino que se adsorben parafinas de doble ramificación con preferencia a las parafinas de una sólo ramificación.
10 ción.

Sería muy deseable disponer de un procedimiento para la adsorción selectiva de isómeros parafínicos de ramificaciones múltiples a partir de una mezcla de isómeros
15 normales o de una sólo ramificación, que pudiera usarse para suministrar componentes relativamente purificados para uso en la industria petroquímica.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para separar parafinas de ramificaciones múltiples de una mezcla de alimentación que las
20 contiene, y al menos una parafina seleccionada del grupo que consta de parafinas normales y de parafinas de una sólo ramificación, procedimiento que comprende poner en contacto dicho material de alimentación con un adsorbente de
25 alúminosilicato cristalino seleccionado del grupo que cons-

404640



ta de zeolitas de estructura de tipo X y tipo Y, que contienen cationes de bario en lugares catiónicos intercambiables en el interior de la estructura cristalina adsorbente, y agua equivalente a aproximadamente 5 a aproximadamente 10 %
5 en peso de la zeolita, medido sobre base exenta de volátiles, y adsorber selectivamente dichas parafinas de ramificaciones múltiples con dicho adsorbente.

Los materiales de alimentación que pueden usarse en el procedimiento de esta invención incluyen mezclas de
10 parafinas de ramificaciones múltiples, de una sola ramificación, y normales, que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula.

Componentes específicos del material de alimentación comprenden el 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano,
15 2-metilpentano, 3-metilpentano, hexano normal, pentano normal, isopentano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano y moléculas similares de peso molecular elevado. La expresión "parafinas de ramificaciones múltiples" significa cualquier parafina que tiene más de una sustitución de alcohol sobre
20 la cadena de parafina normal. La expresión "parafinas de una sola ramificación" significa parafinas normales que contienen sólo una sustitución de alcohol. El material de alimentación puede contener pequeñas cantidades de otros tipos de hidrocarburos, tales como materiales olefínicos,
25 materiales aromáticos y cicloparafinas. En la expresión

404640



general de material de alimentación pueden estar incluí-
dos otros contaminantes, tales como compuestos orgánicos
de nitrógeno y de azufre. Sin embargo, se prefiere reducir
a un mínimo cualquiera de los contaminantes presentes en el
5 material de alimentación, para eliminar contaminación del
adsorbente y reducir la posibilidad de que tengan lugar
reacciones secundarias tales como polimerización.

En algunos casos en los que el material de alimenten-
tación contiene componentes que abarcan un número de átomos
10 de carbono diseminado de 3 a 6 o superior, alguna de las
parafinas de una sóla ramificación y de alto peso molecu-
lar puede competir igualmente con parafinas de ramificacio-
nes múltiples y bajo peso molecular en la ocupación de lu-
gares adsorbentes en el interior del adsorbente. Para evi-
15 tar una interferencia de este tipo es preferible reducir
el intervalo de ebullición del material de alimentación a
una diseminación de menos de 3 átomos de carbono.

Los materiales desorbentes que pueden usarse en
el procedimiento de esta invención incluyen hidrocarburos
20 similares a los componentes del material de alimentación,
- es decir parafinas de ramificaciones múltiples, parafi-
nas de una sóla ramificación y parafinas normales. Además,
pueden emplearse como materiales desorbentes cicloparafi-
nas, o parafinas sustituidas por azufre o por halógeno.
25 También pueden usarse gases de arrastre tales como nitró-

404640



geno u oxígeno para purgar del adsorbente componentes del material de alimentación adsorbidos selectivamente. No obstante, se prefiere que los materiales desorbentes que se usen tengan un punto de ebullición sustancialmente distinto del material de alimentación, para permitir la recuperación de desorbente por destilación.

Desorbentes hidrocarbonados específicos que pueden usarse son los materiales que tienen un número de átomos de carbono menor o mayor al menos en una unidad que los componentes del material de alimentación utilizados, y que tienen preferiblemente intervalos de ebullición sustancialmente diferentes del intervalo de ebullición del material de alimentación, para proporcionar una fácil separación de desorbente desde los componentes de alimentación.

Las condiciones de adsorción incluyen temperaturas en el intervalo de desde la temperatura ambiente hasta 300° C, preferiblemente de aproximadamente 100 a 200° C, y presiones desde ligeramente por debajo de la atmosférica hasta 69 atm. o más, según la temperatura y el material de alimentación usados. Es preferible usar presiones relativamente bajas para reducir el coste del equipo, de modo que se prefieren presiones desde la atmosférica hasta aproximadamente 11 atm. La adsorción puede ser isotérmica, o las temperaturas pueden variar dependiendo del esquema particular de tratamiento usado. La adsorción puede efectuarse

404640



5 por etapas, en las que el material de alimentación se pone en contacto con el adsorbente durante un tiempo lo bastante largo para adsorber selectivamente los componentes de ramificaciones múltiples del material de alimentación. Después, el adsorbente puede ser desprovisto de material que rodea al adsorbente, retirándole o purgándole usando un gas u otro material hidrocarbonado. Después, el adsorbente puede ponerse en contacto con un desorbente y éste desorber selectivamente del adsorbente los componentes de ramificaciones múltiples adsorbidos.

15 Las condiciones de desorción incluyen las limitaciones de presión y de temperatura descritas con ocasión de las condiciones de adsorción. El adsorbente puede ser sometido también a vacío para retirar del mismo los componentes adsorbidos. También puede usarse para la desorción una purga con gases. Puede usarse también durante la desorción una combinación de temperatura aumentada y presión reducida.

20 Volumen selectivo significa el volumen del adsorbente que adsorbe selectivamente el extracto desde el material de alimentación. Volumen no selectivo significa el volumen de adsorbente que no retiene selectivamente el extracto, producto de extracción desde el material de alimentación. El volumen no selectivo incluye las cavidades interiores del adsorbente que no contienen ningún lugar adsorbente selectivo ni espacios intersticiales entre las partículas

404640



de adsorbente. El volumen selectivo y los volúmenes no selectivos son expresados en general como volúmenes.

5 Extracto, o producto de extracción, significa las parafinas de ramificaciones múltiples recuperadas del material de alimentación. Refinado o producto de refinamiento significa los componentes no adsorbidos selectivamente por el adsorbente.

10 La marcha del procedimiento de esta invención puede ser discontinua o continua. Típicamente, en un procedimiento discontinuo un material de alimentación se pone en contacto con adsorbente en una cámara. El material de alimentación atraviesa el adsorbente, que adsorbe eficazmente extracto desde el material de alimentación. Entonces se detiene la marcha del proceso, y cualquier material que queda en
15 volumen de huecos es evacuado o purgado del adsorbente. Esto aumenta la pureza del extracto porque el material existente en el volumen no selectivo contiene típicamente algo de refinado. La desorción puede tener lugar como se ha dicho anteriormente para recuperar extracto del adsorbente
20 en forma de un componente de producto relativamente puro. Pueden usarse otros tipos de trabajo discontinuo.

25 Se prefiere el trabajo continuo. Los procedimientos continuos están bien descritos en la literatura, y no se considera necesaria una descripción detallada de los mismos. Un procedimiento típico de lecho fijo con lecho

404640



5 móvil simulado incluye una columna de adsorbente que se mantiene a una temperatura y a una presión dadas. Todas las corrientes de material de alimentación, desorbente, extracto y refinado se comunican con la columna de adsorbente en varios lugares, y los lugares se van desplazando en sucesión para simular de modo efectivo un lecho móvil. El fluido se mueve en contracorriente con respecto al adsorbente.

10 Los adsorbentes que pueden usarse en el procedimiento de esta invención se citan en general como zeolitas de alúminosilicato cristalino o tamices moleculares. Estas pueden ser naturales o sintéticas.

15 Los alúminosilicatos cristalinos que encuentran aplicación como adsorbente en el procedimiento de esta invención poseen estructuras porosas relativamente bien definidas. El tipo exacto de alúminosilicato se indica generalmente por la proporción particular de sílice a alúmina y las dimensiones de poros de las estructuras reticulares. Los alúminosilicatos usados en la presente invención son de Tipo X ó de Tipo Y.

20 Las zeolitas de Tipo X ó Y pueden contener cationes o pares de cationes seleccionados en los lugares catiónicos intercambiables dentro de los adsorbentes. También pueden estar presentes materiales aglutinantes en el adsorbente.

25 Los métodos de intercambio catiónico o de base

404640



son muy conocidos. Típicamente, la zeolita se pone en contacto con una disolución acuosa de sales solubles de los cationes que se desea intercambiar en los tamices. Pueden usarse disoluciones individuales de los cationes deseados, o disoluciones que contienen mezclas de los cationes que han de colocarse sobre la zeolita de alúminosilicato cristalino.

Los cationes colocados sobre el adsorbente han de incluir cationes de bario. Pueden estar presentes en la zeolita otros cationes, en proporciones relativamente pequeñas, antes de que haya tenido lugar el intercambio de base, o éstos pueden ser dispuestos sobre la zeolita para aumentar el efecto de los cationes de bario. Otros cationes incluyen cationes seleccionados de los metales del Grupo IA, Grupo IIA y Grupo IB. Una zeolita preferida incluye una zeolita de tipo X ó Y sustancialmente intercambiada con bario, que contiene una pequeña proporción de sodio o potasio, teniendo este último catión una selectividad algo mayor cuando está acoplado con el catión de bario.

Como se ha sabido de la técnica anterior, se han descrito otros diversos cationes para adsorber selectivamente parafinas de una sólo ramificación a partir de parafinas de ramificaciones múltiples. Se ha comprobado ahora que, usando los cationes preferidos anteriores, juntamente con una cantidad dada de agua sobre la zeolita, la selecti-

404640

11 A30



vidad puede ser invertida. Así, las parafinas de ramificaciones múltiples pueden ser ahora adsorbidas selectivamente a partir de parafinas de una sólo ramificación y parafinas normales.

5 Los cationes pueden disponerse sobre la zeolita en una concentración de aproximadamente 10 a 100% de la concentración de los cationes originales presentes en la zeolita que está siendo sometida a intercambio. De la proporción de sílice a alúmina de la zeolita usada, de su contenido de agua, del tipo de cationes originalmente presentes sobre la zeolita y los posteriormente dispuestos sobre la zeolita por intercambio de base, es posible calcular el tanto por ciento de intercambio de iones que ha tenido lugar. Cuando se dispone sobre la zeolita más de un catión, se prefiere que el catión bario esté presente en mayor proporción que el segundo catión. En los casos en que los pares de cationes comprenden un metal del grupo IIA y un metal del grupo IA, la proporción en peso de los dos componentes puede variar desde menos de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 80, dependiendo del peso molecular del metal del grupo IIA ó del grupo IA. Cuando se usan zeolitas de doble intercambio, una zeolita particularmente útil es una que contiene una proporción en peso de bario a potasio de aproximadamente 1 a 40, y preferiblemente alrededor de 1 a 30.

10

15

20

25 Exenta de volátiles, tal como se usa en la presen

404640



sente Memoria, quiere decir una zeolita que ha sido calen-
tada en un horno de mufla a aproximadamente 500° C hasta
que la zeolita alcanza un peso constante. Todos los aná-
lisis químicos citados en la presente Memoria están deter-
5 minados sobre una base exenta de volátiles. Cuando se mide
el % en peso de agua sobre una zeolita, se considera la
cantidad de agua como la que queda después de haber sido
determinadas las cantidades de los demás componentes de la
zeolita original. Si la zeolita contiene un aglutinante,
10 se considera que el agua está uniformemente distribuída en-
tre el aglutinante y la zeolita. Los análisis químicos in-
cluyen en general al material aglutinante como parte del
análisis químico. Si se usa un aglutinante (generalmente
con zeolita de estructura de tipo X), se supone que aproxi-
15 madamente el 20 % en peso del adsorbente total, sobre base
exenta de volátiles, es aglutinante. Los aglutinantes com-
prenden generalmente un material amorfo con estructura
de arcilla, que generalmente contiene mezclas de sílice-
alúmina.

20 Ha de disponerse sobre la zeolita un cierto tan-
to por ciento de agua para inducir la inversión de selec-
tividad, - es decir cambiar la zeolita desde una zeolita
selectiva para las parafinas de una sóla ramificación, a
un adsorbente selectivo para parafinas de ramificaciones
23 múltiples. El contenido de agua de la zeolita ha de ser

404640



de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso, medi-
do sobre base exenta de volátiles. El agua presente en la
zeolita puede estar parcialmente contenida en los lugares
de intercambio catiónico o de base, o puede estar incluí-
5 da en las cavidades del adsorbente. En el momento actual
no se conoce la razón de que el agua cause una inversión
de las selectividades. No obstante, se necesita una cierta
cantidad de agua para efectuar el procedimiento de adsor-
ción de la presente invención. La cantidad de agua parti-
10 cularmente preferida es de aproximadamente 3 a aproxima-
damente 8% en peso del adsorbente, sobre base exenta de
volátiles. Un intervalo de contenido de agua especialmen-
te preferido es de aproximadamente 6,5 a 7% en peso.

En este ejemplo se sometieron a ensayo varios
15 adsorbentes usando una técnica de ensayo normalizada.
Los diversos ensayos ilustraron los efectos del agua
sobre una zeolita que contiene cationes de bario, en
cuanto a su selectividad para parafinas de ramificaciones
múltiples, en comparación con la selectividad para para-
20 finas de una sólo ramificación y parafinas normales. El
aparato constaba de un serpentín de adsorción de aproxi-
madamente 1,8 m. de longitud, que contenía aproximadamen-
te 70 cm³ de adsorbente con un tamaño de partículas de apro-
ximadamente 0,37 a 0,84 mm. El serpentín estaba en un baño
25 de calentamiento a temperatura constante. La presión en

404640



el serpentín era suficiente para mantener un trabajo en fase líquida.

El procedimiento global de ensayo consistía en hacer pasar alternativamente desorbente y material de alimentación a través de adsorbente en el serpentín de adsorción. El efluente del serpentín era analizado empleando un cromatógrafo de gases. Inicialmente, el material desorbente se hizo pasar por el serpentín en un caudal de 70 cm³/hora. Después se interrumpió el flujo de desorbente, y durante 2,5 minutos se hizo pasar material de alimentación a través del serpentín de adsorción, en un caudal de 70 cm³ por hora. Después, se reanudó el flujo de desorbente y se continuó hasta que todos los componentes del material de alimentación fueron eluidos desde el adsorbente. A partir de los caudales y de los análisis de las muestras puede calcularse una selectividad.

La selectividad, ó B, está definida por la ecuación:

$$\text{Selectividad} = B_{m/n} = \frac{\frac{m}{n} \quad a}{\frac{m}{n} \quad u} \quad (4)$$

donde m y n representan el % en volumen de componentes que están siendo comparados, y a y u representan las fases adsor-

404640



bida y no adsorbida. La fase adsorbida está presente en el volumen selectivo del adsorbente, mientras que la fase no adsorbida está presente en el volumen no selectivo. Comparando estas dos proporciones es posible determinar la capacidad de un adsorbente para adsorber selectivamente un componente dado del material de alimentación. Cuando B es mayor que la unidad, el adsorbente es selectivo para uno de los dos componentes que están siendo analizados.

En este experimento se usaron dos desorbentes, isobutano e isopentano puros. El material de alimentación usado en todos los ensayos de este ejemplo estaba constituido por concentraciones iguales de los isómeros siguientes: 2,2-dimetilbutano (22DMB), 2,3-dimetilbutano (23DMB), 3-metilpentano (3MP), hexano normal (nC_6), isopentano (iC_5), y pentano normal (nC_5). Usando el material de alimentación antes descrito es posible determinar la selectividad de un adsorbente para las parafinas de ramificaciones múltiples, - o sea 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano, en comparación con la selectividad para los materiales de una sola ramificación, - es decir 3-metilpentano.

Se usaron dos adsorbentes diferentes para los cuatro ensayos de este ejemplo. El adsorbente usado en el ensayo 1, señalado como adsorbente X, constaba de zeolita de tipo X que contenía aproximadamente 20% de material aglutinante. Este adsorbente era originalmente una zeolita de so-

404640

11 AGO



5 dio de estructura de tipo X que fué sometida a intercambio de base con bario hasta contener aproximadamente 24,3% en peso de bario, sobre base exenta de volátiles. El segundo adsorbente era una zeolita de tipo X que había sido sometida a intercambio con cationes de bario y de potasio. Este adsorbente, señalado como XX, se empleó en los ensayos 2, 3 y 4. El adsorbente XX contenía aproximadamente 25% en peso de óxido de bario, 2,5% en peso de óxido de potasio, y 1% en peso de óxido de sodio, medidos sobre base exenta de volátiles. Este adsorbente contenía también aproximadamente 20% en peso de aglutinante.

15 Cuando se mide el contenido de agua de una zeolita sobre una base exenta de volátiles, el tamiz es parcialmente secado en un horno a cualquier temperatura que se desee, para expulsar un cierto tanto por ciento de materias volátiles. Al cabo de un cierto período de tiempo, el único material que está siendo eliminado es el agua. El proceso de secado es interrumpido lejos de las condiciones cuando el adsorbente no contiene agua. El adsorbente es retirado del horno y colocado en un desecador para enfriarlo hasta la temperatura ambiente. Una parte de este adsorbente es sometida después a ensayo para determinar su selectividad para el extracto en comparación con los demás isómeros del material de alimentación. Otra parte de este adsorbente es pesada y después secada a 500°C hasta que alcanza un peso

404640

11 AGO



constante. De la diferencia en peso puede determinarse el contenido de agua de la zeolita.

Los resultados del procedimiento de ensayo de los ensayos 1, 2, 3 y 4, usando zeolitas de contenido variable de agua, se muestran en la Tabla I siguiente.

TABLA I

Comparación de selectividades en adsorbentes de zeolita en seco y en húmedo

Ensayo Nº	1	2	3	4
Tipo de adsorbente	X	XX	XX	XX
% en peso de H ₂ O	Seco	5,0	Seco	5,0
Temperatura, °C	80	80	25	25
Tipo de desorbente	i-C ₅	i-C ₅	i-C ₄	i-C ₄
Selectividades				
n-C ₆ /2,2 DMB	2,07	0,65	1,53	0,92
n-C ₆ /2,3 DMB	1,80	0,78	1,45	0,96
n-C ₅ /2,2 DMB	--	--	1,32	0,82
n-C ₅ /2,3 DMB	--	--	1,25	0,87
3MP/2,2 DMB	1,30	0,66	1,30	0,82
3MP/2,3 DMB	1,13	0,80	1,26	0,87
n-C ₅ /i-C ₅	--	--	0,85	1,00
n-C ₆ /i-C ₅	--	--	0,97	1,11

404640



El ensayo 1 indica que, a 80°C, con un desorbente de isopentano, el adsorbente seco adsorbió selectivamente parafinas de una sólo ramificación en lugar de parafinas de doble ramificación, tal como se muestra por el valor
5 de B para 3MP/2,2 DMB ó 3MP/2,3 DMB. El ensayo 2 indica que la adición de 5% en peso de agua invertía completamente la selectividad para los mismos dos componentes. Los ensayos 3 y 4 son una comparación aún mejor de los efectos del empleo de agua sobre el adsorbente para causar la adsorción
10 selectiva de parafinas de ramificaciones múltiples en lugar de parafinas de una sólo ramificación. En los ensayos 3 y 4, la selectividad (de las de una sólo ramificación comparada con las de ramificaciones múltiples) fue invertida añadiendo agua al adsorbente. Así, la adición de agua
15 al adsorbente invirtió por completo la selectividad del tamiz seco, que era selectivo para los pentanos y hexanos normales y el 3-metilpentano, cambiándolo a un adsorbente que era selectivo para las parafinas de ramificaciones múltiples.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 8 de Julio de 1971, con el número 160.901, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

2.8.72

404640



N O T A

5 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 siguientes:

10 1º.- Un procedimiento para separar parafinas de ramificaciones múltiples de una mezcla de alimentación que las contiene y también contiene al menos una parafina seleccionada del grupo que consta de parafinas de una sólo ramificación y parafinas normales, procedimiento que comprende poner en contacto dicho material de alimentación
15 con un adsorbente de alúminosilicato cristalino seleccionado del grupo que consta de zeolitas de estructura de tipo X y tipo Y, que contienen cationes de bario en lugares catiónicos intercambiables en el interior de la estructura cristalina del adsorbente, y agua equivalente a aproximadamente
20 1 a aproximadamente 10% en peso de la zeolita, medido sobre una base exenta de volátiles, y adsorber selectivamente dichas parafinas de ramificaciones múltiples con dicho adsorbente.

25 2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de alimentación contiene parafinas que

2.8.72

- 19 -

404640

11 AGO. 1972

tiene de 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula.

3º.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la mezcla de alimentación contiene al menos dos
5 componentes seleccionados del grupo que consta de pentano normal, hexano normal, isopentano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano.

4º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el adsorbente de zeolita
10 contiene agua equivalente a aproximadamente 3 a aproximadamente 8 % en peso de la zeolita, medido sobre una base exenta de volátiles.

5º.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el adsorbente de zeolita contiene agua equivalente
15 a aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7 % en peso de la zeolita, medido sobre una base exenta de volátiles.

6º.- Un procedimiento para separar parafinas de ramificaciones múltiples.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.
20

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

Madrid, 11 AGO. 1972

P. A.

Alberto de Ezaburu
for 1046

MTR/
2.8.72

[Handwritten signature]