



19 ES	11	43 1048	10 A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION 16.10.74	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES: 51 NUMERO			62 FECHA			63 PAIS		
73 36 824			16.10.73			Francia		
67 FECHA DE PUBLICIDAD			61 CLASIFICACION INTERNACIONAL G01N			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
64 TITULO DE LA INVENCION " DISPOSITIVO PARA DOSIFICACION DE LOS GASES DE PIROLISIS DE ROCAS, SUELOS O TIERRAS "								
61 SOLICITANTE (S) LABOFINA, S.A.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE B 1040 BRUSELAS (Bélgica), rue de la loi núm. 33								
62 INVENTOR (ES) Paul, Albert LEPLAT-CRYSPEERDT								
63 TITULAR (ES)								
64 REPRESENTANTE Don Pedro FELIU MAÑA								

El presente invento se refiere a un dispositivo -
que permite realizar la dosificación de los gases obte-
nidos con ocasión de la pirólisis de rocas, suelos o -
tierras, que permite realizar esta dosificación.

5 Se conocen técnicas para la dosificación del car-
bono, del hidrógeno y del nitrógeno contenidos en mate-
rias orgánicas, descansando estas técnicas más frecuen-
temente en una pirólisis oxidante. Existen también apa-
ratos, que permiten efectuar esta dosificación de mane-
10 ra automática. Sin embargo, estas técnicas solo convie-
nen para el tratamiento de sustancias ricas en mate-
rias orgánicas y que, por lo tanto, no contienen más -
que pequeñas cantidades de cenizas.

En efecto, para el estudio de materias contienien-
15 do tantos por ciento elevados de cenizas, es necesario
poder disponer de otra técnica, que permita efectuar -
la dosificación de las pequeñas cantidades de materias
orgánicas que las mismas contienen. Como ejemplos de ma-
terias con pequeño contenido de materias orgánicas, --
20 puede citarse las rocas de querogeno y los suelos o --
tierras, que contienen frecuentemente hasta 99% de ce-
nizas. Ahora bien, la naturaleza y las respectivas pro-
porciones de las materias orgánicas contenidas en es--
tas rocas, suelos y tierras, constituyen indicaciones-
25 muy interesantes para el geólogo y el pedólogo. Por lo
tanto, es necesario efectuar una pirólisis no oxidante
y hacer salir de la roca o del suelo todas las mate-
rias volátiles a la temperatura de pirólisis.

El presente invento tiene por objeto un dispositi-
30 vo para la dosificación, por pirocromatografía, en fa-

se gaseosa, de las materias volátiles formadas con ocasión de la pirólisis de sustancias ricas en cenizas, es decir, notablemente las rocas de querogeno, los suelos y las tierras.

5 A este efecto, el dispositivo objeto del presente-
invento permite efectuar la pirólisis de la roca o del-
suelo en presencia de un gas inerte, se recogen las ma-
terias volátiles desprendidas por la pirólisis y, con-
densándolas por lo menos en un capilar refrigerado a ba
10 ja temperatura, se lleva seguidamente cada capilar a --
temperatura ambiente, se arrastra una parte del conteni-
do de cada capilar, con la ayuda de un gas inerte, en -
una columna de cromatografía en fase gaseosa, para la -
determinación de los hidrocarburos y del anhídrido ----
15 carbónico, después se arrastra el resto del contenido -
del capilar hacia la columna de cromatografía, pasando-
por un horno de reducción de los óxidos de nitrógeno en
N₂.

 En numerosos casos, es interesante conocer, no so-
20 lo la naturaleza y la cantidad del gas resultante de la
pirólisis, sino también la velocidad de aparición de es-
tos gases, siendo esta información igualmente muy intere-
sante para el estudio de la roca o del suelo. A este --
efecto, según un modo de ejecución preferido del inven-
25 to, se utilizan varios capilares, que son empleados su-
cesivamente para recoger las materias volátiles, que --
son formadas a medida que transcurre la pirólisis. De -
esta manera, el primer capilar contiene las materias -
volátiles formadas al principio de la pirólisis, el se-
30 gundo capilar contiene las materias volátiles formadas-

durante un periodo siguiente y así sucesivamente. En especial, pueden elegirse previamente las duraciones de tiempo, durante las que se desea condensar las materias volátiles sucesivamente en cada uno de los capilares y utilizar un dispositivo programador, que regulará seguidamente el acceso a cada uno de los capilares durante el periodo de tiempo elegido.

La utilización de varios tubos capilares, permite también ejecutar una variante interesante del dispositivo del presente invento. Según esta variante se estudia la producción de las materias volátiles en función de la temperatura de pirólisis de la roca o del suelo. A este efecto, en el curso del análisis, se lleva el horno a diferentes temperaturas y se recogen en los tubos capilares diferentes, los productos formados a las diferentes temperaturas de pirólisis.

Con el fin de acelerar el proceso de estudio de diferentes suelos o rocas, puede recogerse, en el capilar o en los capilares, una parte solamente de los gases resultantes de la pirólisis de cada producto a estudiar. Esta parte de los gases recogidos puede ser bastante pequeña, por ejemplo, del orden de 1 a 10% del total de los gases de pirólisis. A este efecto, se somete una muestra de la roca o del suelo, que deba estudiarse, a una pirólisis a una temperatura determinada y se determina la cantidad total de gas de pirólisis, que se designa también por "rendimiento en materias volátiles", pero sin efectuar el análisis de estos gases. Seguidamente se somete a la pirólisis, a la misma temperatura, otra muestra de la misma roca o suelo y no se condensa,

en el capilar o en los capilares, más que una parte -
del gas de pirólisis. Con el fin de que esta parte re
tenida de los gases de pirólisis represente bastante-
fidelmente la totalidad del gas de pirólisis, se toma-
5 con mayor frecuencia de 20 a 80%, con preferencia al-
rededor de 50%, de la totalidad del gas de pirólisis.
Sin embargo, para un estudio cinético detallado de la
pirólisis, puede tenerse interés en estudiar el con--
junto del gas de pirólisis tomando pequeñas porciones
10 de 1% del volumen total de los gases de pirólisis.

Se efectúa la pirólisis de las rocas sobre los -
suelos en presencia de un gas inerte, como por ejemplo
helio. Por lo tanto, no se trata de una pirólisis oxi-
dante. Sin embargo, ciertos compuestos carbonados o ni
15 trogenados contenidos en la roca o suelo, son transfor-
mados respectivamente en dióxido de carbono y óxido de
nitrógeno, gracias al oxígeno, que se halla en forma -
libre y sobre todo en forma combinada, en las materias
orgánicas presentes en estos productos.

20 El dispositivo del presente invento permite efec-
tuar el análisis de pequeñas cantidades de rocas o sue-
lo, generalmente llamadas semi-micro cantidades, que -
son del orden de 2 a 20 mg, más frecuentemente de 5 a
15 mg.

25 La temperatura de pirólisis puede variar dentro -
de amplios límites, que van, por ejemplo, de 200 a ---
1.000° C, e incluso más, siendo la elección de la tem-
peratura de pirólisis, función especialmente de la na-
turalaleza del producto: estudiado y del tipo de mate---
30 / rias volátiles, que se desean determinar.

El dispositivo objeto del presente invento, comprende esencialmente un horno de pirólisis, provisto de un conducto de introducción de gas inerte, un capilar o varios capilares en paralelo, a la salida del horno para recoger y condensar los productos de pirólisis, un horno de reducción de los óxidos de nitrógeno, unido a cada capilar y una columna de cromatografía en fase gaseosa, -- unida a cada capilar y al horno de reducción de los óxidos de nitrógeno.

Según un modo de ejecución preferido del invento, se utilizan varios capilares, cuya puesta en servicio -- está controlada por un programador. Un segundo programador permite controlar el envío de los productos condensados en cada capilar hacia la columna de cromatografía, -- bien sea directamente o pasando por el horno de reducción de los óxidos de nitrógeno.

Este modo de ejecución permite tratar en especial -- rápidamente un gran número de muestras de sustancias ricas en cenizas y efectuar una dosificación automática, -- por pirocromatografía en fase gaseosa, de las materias volátiles resultantes de la pirólisis de estas muestras.

Las características del invento surgirán de la descripción de un modo de ejecución, dado a título de ilustración y sin carácter limitativo, con referencia a la figura anexa.

La figura anexa representa esquemáticamente los elementos esenciales de un dispositivo según el invento.

La muestra a analizar es llevada a la temperatura deseada en el horno de pirólisis --1--, mantenido bajo una atmósfera de gas inerte, que es suministrado por el con-

ducto -2-.

Las muestras son colocadas en un barrilete -3-, --
provisto de una compuerta electromagnética -4- sobre el
circuito de mando neumático para la inyección automá--
5 tica de cada muestra en el horno -1-. Un gas inerte, --
llevado por el conducto -5-, es utilizado para esta in-
yección de muestras.

El otro extremo del horno de pirólisis -1-, está -
empalmado a varios tubos capilares -6-, -6'-, -6"-, ----
10 -6'''- colocados en paralelo. Las compuertas electromag
néticas -7-, -7'-, -7"- y -7'''- mandan el paso de los-
productos, que salen del horno de pirólisis -1-, bien -
sea en el tubo capilar correspondiente a una compuerta-
considerada, o en el tubo capilar siguiente. Por otra -
15 parte, las compuertas electromagnéticas -8-, -8'-, -8"-
y -8'''- mandan el paso de los productos, que salen de-
los tubos capilares -6-, -6'-, -6"- y -6'''- hacia el -
conducto -10-.

Dispositivos de refrigeración -9-, -9'-, -9"- y --
20 -9'''- que son especialmente vasos de Dewar son coloca-
dos sobre un soporte -11-. Están destinados a rodear --
los tubos capilares -6-, -6'-, -6"- y -6'''- para la --
condensación de los productos de pirólisis, que salen -
del horno -1-. A este efecto, el soporte sube y los dis-
25 positivos de refrigeración rodean los tubos capilares -
durante la fase de condensación. Cuando está terminada-
esta fase, el soporte y los dispositivos de refrigera--
ción descienden.

Los tubos capilares son llevados así a la tempera-
30 tura ambiente. Los productos, que habían sido condensa-

dos, son arrastrados por el gas inerte o por el gas -
portador y pasan al conducto -10-. El paso de los pro-
ductos de cada capilar hacia este conducto -10-, está
mandado por las compuertas electromagnéticas -8- a --
5 -8'''-.

Los movimientos ascendentes y descendentes del -
soporte -11-, así como las posiciones de las compuertas
-7-, a -7'''- y -8- a -8'''- son mandados por el pro--
gramador -12-. A título de simplificación del esquema,
10 los enlaces entre el programador y las compuertas no -
están representados enteramente.

El conducto -10- está empalmado a la columna -13-
de cromatografía en fase gaseosa, bien sea por interme-
dio del conducto -14-, o bien pasando por el horno ---
15 -15- de reducción de los óxidos de nitrógeno. Las com-
puertas electromagnéticas -16- y -17-, controlan el pa-
so, bien sea por el conducto -14-, o por el horno -15-,
de cada una de las fracciones de productos de pirólisis
procedentes de los tubos capilares -6-, -6'-, -6"- y --
20 -6'''-. El funcionamiento de estas compuertas -16- y --
-17- es mandado por el programador -18-.

En el modo de ejecución representado, el conjunto-
de aparatos es completado por un detector de cataró----
metro -19-, un amplificador -20-, un registrador -21-,-
25 un integrador -22- y una parte impresora -23-. El de---
tector está provisto de un conducto -24- de salida del-
gas portador.

Descrita la constitución del invento, su funciona-
miento es como sigue: se pesan las muestras a estudiar-
30 y se las introduce en el barrilete -3-. Se lleva el hor

no de pirólisis -1- a la temperatura deseada, por ejemplo, a una temperatura de 500° C, entendiéndose que esta temperatura puede variar entre amplios límites, que van, por ejemplo, de 200 a 1.000° C.

5 Un modo preferido de aplicación del invento consiste en someter cada muestra a una pirólisis en condiciones que permita recoger una proporción determinada de la cantidad total de productos de pirólisis que puede ser obtenida a la temperatura de pirólisis elegida, o sea 500° C. Esta porción es variable, pero con preferencia se efectúa la pirólisis en el horno con una duración necesaria para recoger 50% de la producción total de materias volátiles a la temperatura de pirólisis.

10

15 Para determinar esta producción total, se utiliza un reactor de pirólisis, por ejemplo, un tubo de cuarzo, unido a un detector de ionización de llama, al que está empalmado un registrador. Se coloca una muestra de la sustancia a estudiar en el tubo de cuarzo y se calienta este tubo a 500° C. Las gráficas obtenidas en el registrador son tratadas por el ordenador, que da el rendimiento en materias volátiles producidas por pirólisis a intervalos muy estrechos, por ejemplo, de dos en dos segundos. Se determina el tiempo necesario para obtener una cantidad de materias volátiles correspondiente, por ejemplo, a 50% de la producción total.

20

25

30 Se regula un mecanismo de relojería (no representado) que gobierna la compuerta electromagnética -4- con el fin de que se presente, a intervalos de tiempo determinados, la inyección de una muestra por el barrido

lete -3- en el horno de pirólisis -1-.

Por otra parte, se regulan los caudales de gas inerte en los conductos -5- y -2-. Se regula también el programador -12- para condensar o recoger los productos de pirólisis en uno o varios de los capilares -6-, -6'-, --
5 -6"- y -6'''- durante un lapso de tiempo total, que ha sido determinado para condensar el tanto por ciento elegido de materias volátiles.

Entonces se envía la primera muestra de roca al horno de pirólisis. La compuerta electromagnética -7- se --
10 abre durante un tiempo de t para permitir el paso de materias volátiles por el conducto -25- al primer tubo capilar -6-. Al mismo tiempo, el sistema de relés conectado al programador -12-, hace subir el soporte -11- con --
15 los vasos de Dewar -9- a -9'''- de manera que las materias volátiles son recogidas en el tubo capilar -6-. Después del tiempo t arriba mencionado, se cierra la compuerta electromagnética -7- y se abre la compuerta -7'-, de modo que los productos de pirólisis pasan, durante un --
20 tiempo - t' -, al segundo tubo capilar -6'-, por los conductos -26-, -27- y -28-. Seguidamente, los productos de pirólisis pueden pasar, de manera semejante, a los capilares -6"- y -6'''-.

Cuando se cierra la última compuerta -7'''-, el soporte -11- y los dispositivos refrigerantes -9- a -9'''-
25 bajan, y los tubos capilares son llevados a la temperatura ambiente.

Bajo el efecto del gas inerte o gas portador, los productos contenidos en el capilar pasan por los conductos -29-, -30-, -31-, -32-, -33-, -34- y -35- al conducto
30

-10-. A este efecto, la compuerta -8- se abre y las compuertas -8'-, -8"- y -8'''- están cerradas, maniobrándose la posición de las compuertas por el programador -12-.

5 Una parte de los productos llevados por el conducto -10-, es inyectada en la columna de cromatografía --13- pasando por el conducto -14-. Seguidamente, la --- otra parte de estos productos es inyectada en la columna -13-, pasando por el horno -15- de reducción de los
10 óxidos de nitrógeno. El paso de los productos de pirólisis por una u otra de estas vías, está regulado por - las compuertas electromagnéticas -16- y -17- gobernadas, a su vez, por el programador -18-.

15 Conociendo la duración de la recogida en los tubos capilares -6- a -6'''-, puede establecerse previamente, con la ayuda del programador -18-, el momento, en que tendrá lugar la primera inyección en la columna de cromatografía. La duración de la inyección está calculada para inyectar una parte, generalmente la mitad de los
20 productos contenidos en un tubo capilar, en la columna -13-, pasando por el conducto -14-, después la otra -- mitad por el horno -15-.

25 La columna -13- de cromatografía en fase gaseosa, puede ser una columna de cualquier tipo conocido. La - elección de la fase estacionaria depende de los constituyentes, que se desea dosificar. Esta fase consiste, - por ejemplo, en un copolímero de estireno-divinilbenceno, como por ejemplo el "Porapak Q", para la dosificación de constituyentes, tales como CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_4
30 o en un aluminosilicato, como por ejemplo la celita -

con hexadeceno para la dosificación de los hidrocarburos ligeros en C_1-C_5 o todavía en celita con grasa silicónica (por ejemplo, "Apiezon L") para la dosificación de los hidrocarburos aromáticos.

5 Los constituyentes, que salen individualmente de la columna de cromatografía, pasan seguidamente a un sistema de detección. En el modo preferido de ejecución del invento, se utiliza un detector -19- de conductibilidad-térmica, que desarrolla una señal eléctrica, proporcional
10 a la concentración del constituyente. La señal es enviada hacia un integrador -22-, que registra el número de golpes referidos al componente detectado. El número total de golpes se inscribe sobre una impresora -23-. El detector -20- está igualmente enlazado a un registrador-
15 -21-, que da el cromatograma. El gas portador sale del detector por el conducto -24-.

Ejemplo 1

Previamente se ha efectuado la pirólisis a $500^{\circ}C$ de una parte de la muestra de roca de querogeno y se ha
20 determinado, que los tiempos necesarios para recoger 25%, 50% y 100% de las materias volátiles resultantes de esta pirólisis, eran respectivamente de 14 segundos, 82 segundos y 3.600 segundos.

Se procede seguidamente al análisis de las materias
25 volátiles resultantes de la pirólisis de otras partes de la misma roca, aplicando el procedimiento del invento.

Se regula el mecanismo de relojería que gobierna la
30 compuerta electromagnética -4- del circuito neumático para la inyección automática de una muestra cada 20 minutos aproximadamente. Se regulan también los caudales de

suministro de helio, utilizado como gas inerte, en los conductos -2- y -5-. En el conducto -2-, el caudal de helio es de 35 cc/mn aproximadamente y, en el conducto -5-, la presión de helio es de 2,5 kg/cm².

5 Para la recogida de las materias volátiles resultantes de la pirólisis en el horno -1-, se utilizan dos capilares -6- y -6'- y se regula el programador -12- para que la duración de la recogida en el capilar -6- sea de 14 segundos, lo que permite recoger 25% de las materias volátiles, y que la duración de la recogida en el capilar -6'- sea de 68 segundos. La duración total de la recogida es, por lo tanto, de 82 segundos, de donde resulta la condensación de 50% de las materias volátiles como se ha indicado arriba.

10 Se pesan las muestras y se las coloca en el barrilete -3-. El horno de pirólisis a una temperatura de -- 500° C recibe la introducción de la primera muestra, -- que pesa 10,2 mg.

15 La compuerta -7- se abre para permitir el paso de los productos de pirólisis por el conducto -25- y la recogida en el capilar -6- durante 14 segundos. Por un -- sistema de relés, conectado al programador -12-, la plataforma de soporte -11-, sobre la que descansan los vasos de Dewar -9-, -9'-, sube en el momento, en que la --
20 compuerta -7- se abre.

25 Después de recogida en el capilar -6- durante 14 segundos, se cierra la compuerta -7-, mientras que se abre la compuerta -7'-. Los productos de pirólisis pasan por los conductos -26-, -27- y -28- al capilar -6'-
30 durante 69 segundos. Cuando se cierra la compuerta -7'-

desciende la plataforma soporte -11-.

El contenido de los productos recogidos en los capilares -6- y -6'-, seguidamente es analizado. El helio procedente del conducto -2-, pasa por el conducto -25- y arrastra los productos, que se hallan en el capilar -6-. Estos productos y el helio de vehículo pasan seguidamente por los conductos -29- a -35-, después por el conducto -10-. El programador -18- y las compuertas electromagnéticas -16- y -17-, gobiernan el paso de alrededor de 50% de los productos directamente en la columna -13- de cromatografía en fase de vapor, conteniendo "Poropak Q". El resto de los productos de pirólisis pasa seguidamente por el horno -15- de reducción de los óxidos de nitrógeno con entrada en la columna -13-.

El análisis de los productos de pirólisis recogidos en el capilar -6-, ha dado:

	CO ₂	=	217 ppm
	CH ₄	=	trazas
20	N ₂	=	57 ppm

Seguidamente se procedió, como se ha descrito arriba, pero haciendo pasar el helio por el conducto -28-, para arrastrar y analizar los productos contenidos en el capilar -6'-. El análisis de estos productos ha dado:

25	CO ₂	=	284 ppm
	CH ₄	=	77 ppm
	N ₂	=	136 ppm

Ejemplo 2

Se ha efectuado previamente la pirólisis a 400° C, 500° C y a 600° C de las muestras A, B y C, de una par-

te de roca de quérogeno y se determinaron los tiempos-necesarios para recoger por lo menos 50% de las materias volátiles. Estos tiempos están indicados en la tabla siguiente:

5

TABLA

Muestra	400° C	500° C	600° C
A	53"	40"	22"
B	57"	44"	25"
C	59"	47"	28"

10

Para cada muestra de roca A, B, C se procedió seguidamente al análisis de las materias volátiles resultantes de la pirólisis de otras partes de las mismas rocas, aplicando el procedimiento del invento.

15

Se reguló el mecanismo medidor de tiempo, que manobra la compuerta electromagnética -4- del circuito neumático para la inyección automática de una muestra aproximadamente cada 20 minutos. Se regularon también los caudales de helio, utilizado como gas inerte, en los conductos -2- y -5-. En el conducto -2-, el caudal de helio fue de 35 cc/mn aproximadamente y en el conducto -5- la presión de helio fue de 2,5 kg/cm².

20

25

Para la recogida de las materias volátiles, resultantes de la pirólisis en el horno -1-, se utilizó el capilar -6- y se reguló el programador -12- para que la duración de la recogida en el capilar -6- correspondiera al tiempo necesario para recoger 50% de las materias volátiles de las rocas A, B y C respectivamente (véase la tabla de arriba).

30

Se pesaron las muestras y fueron colocadas en el barrilete -3-. Estando el horno de pirólisis a 400° C,

500° C ó 600° C se introdujo la primera muestra, que pesaba 20 mg.

La compuerta -7- se abrió para permitir el paso de los productos de pirólisis por el conducto -25- y la recogida en el capilar -6- durante el tiempo requerido respectivamente para las muestras A, B y C (véase la tabla de arriba).

El contenido de los productos recogidos en el capilar -6- fue analizado. El helio, procedente del conducto -2-, pasó por el conducto -25- y arrastró los productos situados en el capilar -6-. Estos productos y el helio, que sirvió de vehículo, pasaron seguidamente por los conductos -29- a -35- y después -10-. El programador -18- y las compuertas electromagnéticas -16- y -17- maniobraron el paso de 50% aproximadamente de los productos directamente en la columna -13- de cromatografía en fase de vapor conteniendo "Poropak Q". El resto de los productos de pirólisis pasó seguidamente al horno -15- de reducción de los óxidos de nitrógeno, con entrada en la columna -13-.

El análisis de los productos de pirólisis recogidos en el capilar -6-, dio para el CO₂ concentración expresada en ppm).

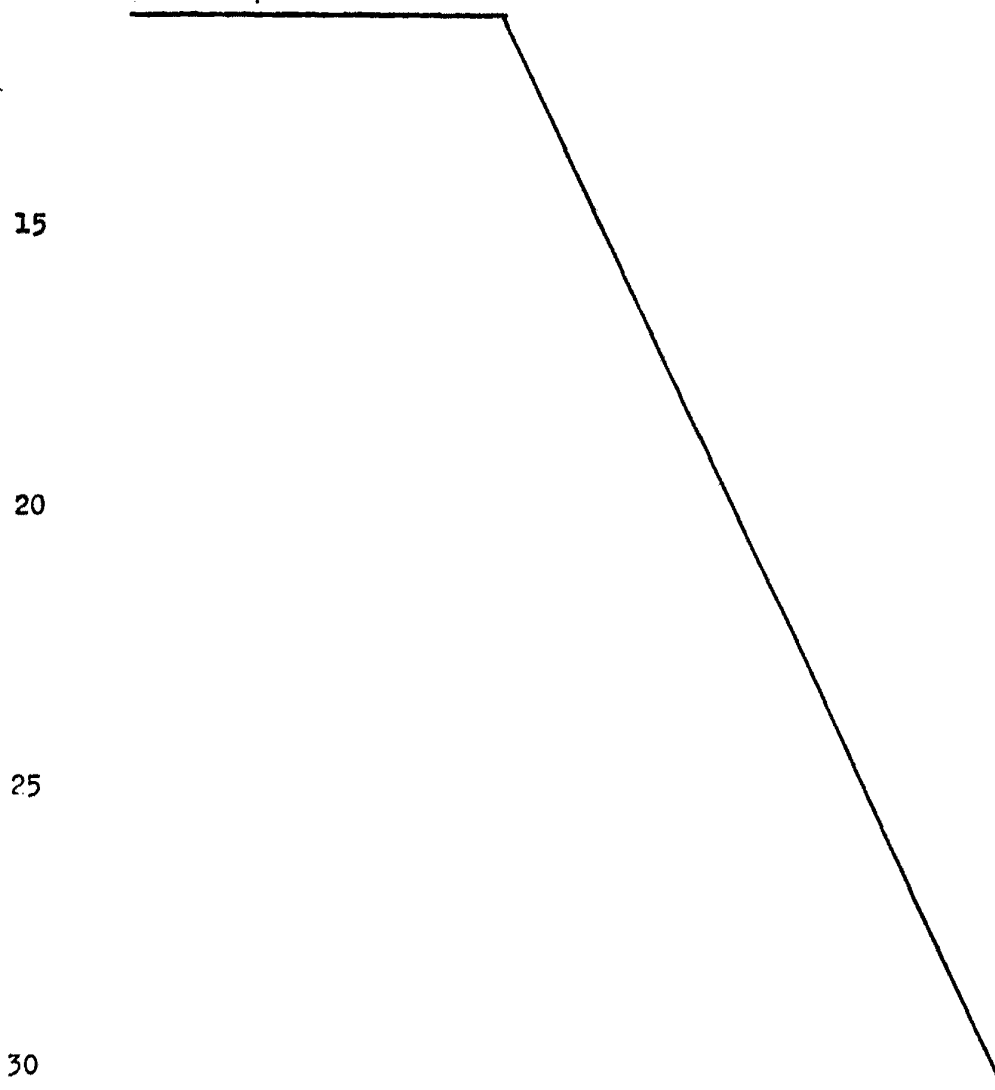
Muestra	400° C	500° C	600° C
A	2.196	5.490	7.320
B	1.188	2.196	4.392
C	306	419	752

El cálculo de las energías de activación, admitiendo que las reacciones son del primer orden, dio:

A	17,2 Kcal.
B	9,9 Kcal.
C	7,9 Kcal.

5 lo que permitió clasificar muy rápidamente las muestras desde el punto de vista de potencial petrolero, respecto a nuestros modelos en nuestras condiciones operativas, como siguen:

	A	demasiado evolucionado
	B	evolucionado
10	C	ligeramente inmaduro





R E I V I N D I C A C I O N E S

1ª.- Dispositivo para dosificación de los gases de pirólisis de rocas, suelos o tierras, caracterizado -- porque comprende esencialmente un horno de pirólisis --
 5 provisto de un conducto de introducción de gas inerte, uno o varios capilares en paralelo a la salida del horno, para recoger y condensar los productos de pirólisis, un horno de reducción de los óxidos de nitrógeno --
 10 enlazado a cada capilar y una columna de cromatografía en fase gaseosa unida a cada capilar y el horno de reducción de los óxidos de nitrógeno.

2ª.- Dispositivo según la reivindicación anterior, caracterizado porque el dispositivo comprende varios --
 15 capilares condensadores con puesta en servicio sucesiva maniobrada por un programador.

3ª.- Dispositivo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el dispositivo comprende también un programador, que regula el envío de los --
 20 productos condensados en cada capilar hacia la columna de cromatografía, bien sea directamente o pasando por -- el horno de reducción de los óxidos de nitrógeno.

4ª.- Por último se reivindica como objeto sobre -- el que ha de recaer la presente Patente de Invención --
 25 que por veinte años se solicita registrar para España--

p o r

" DISPOSITIVO PARA DOSIFICACION DE LOS GASES DE PIROLISIS DE ROCAS, SUELOS O TIERRAS "

30 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de diecinueve hojas foliadas y es-

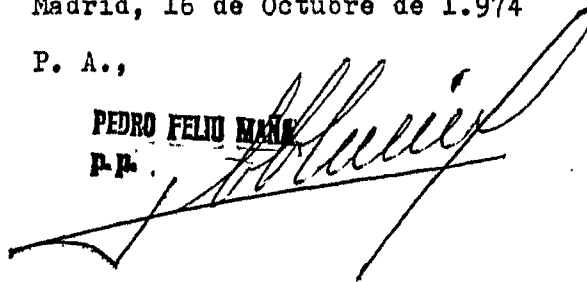
critas a máquina por una sola cara y planos que se acompañan.

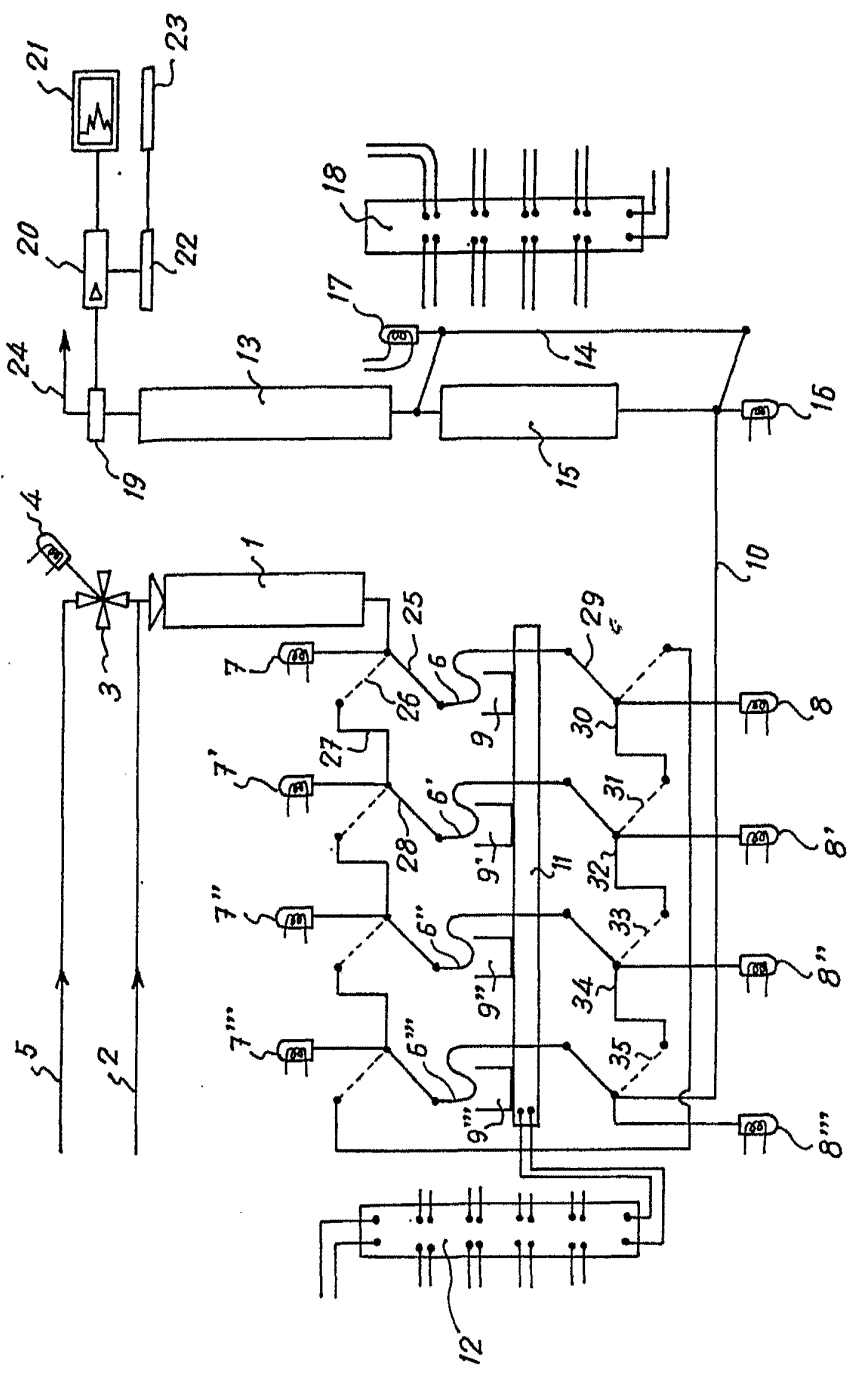
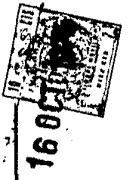
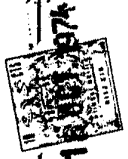
Madrid, 16 de Octubre de 1.974

P. A.,

PEDRO FELIU MARI

P.P.

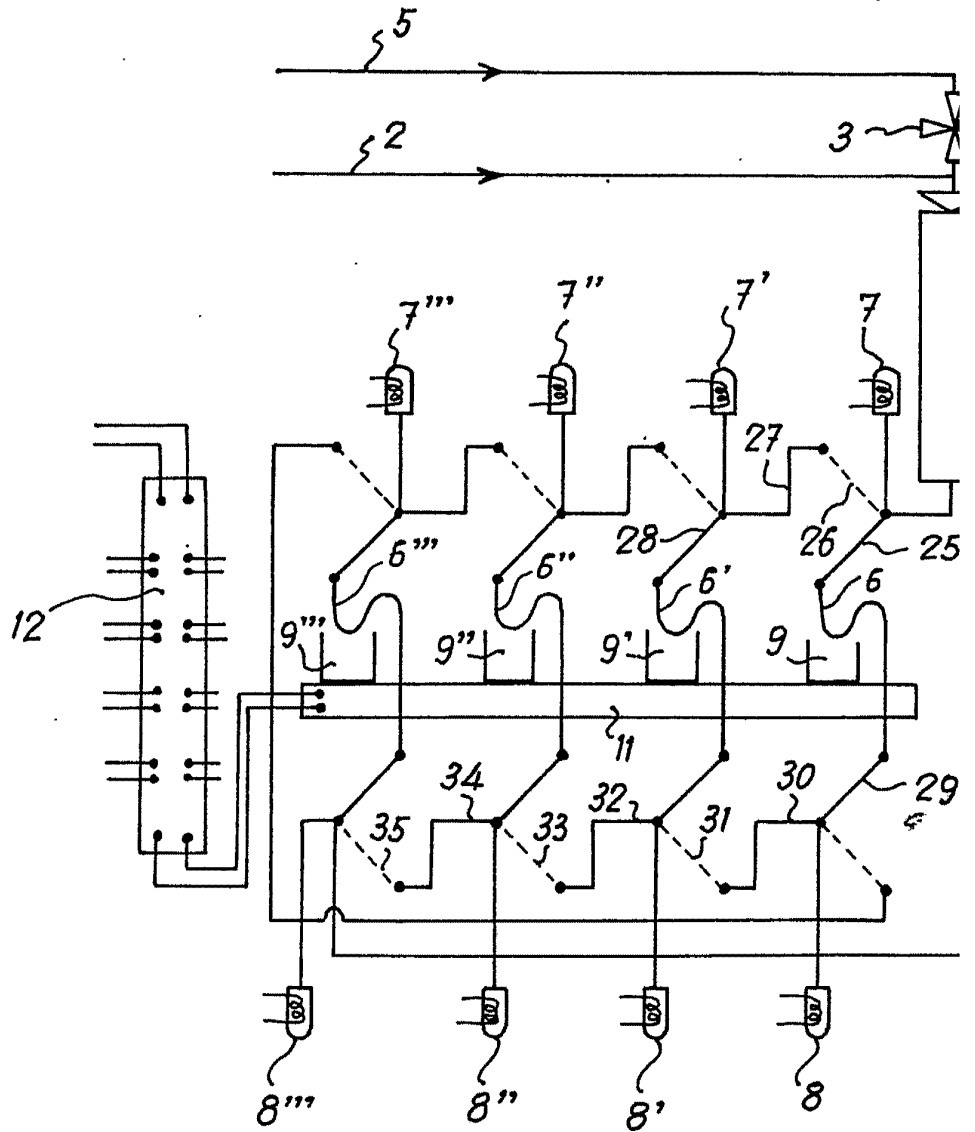
A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name and initials. The signature is cursive and appears to read 'Pedro Felio Mari'.



Madrid. 16 OCT. 1974
 P. R. PEDRO FERRER MARIANA
 P. R. *[Signature]*

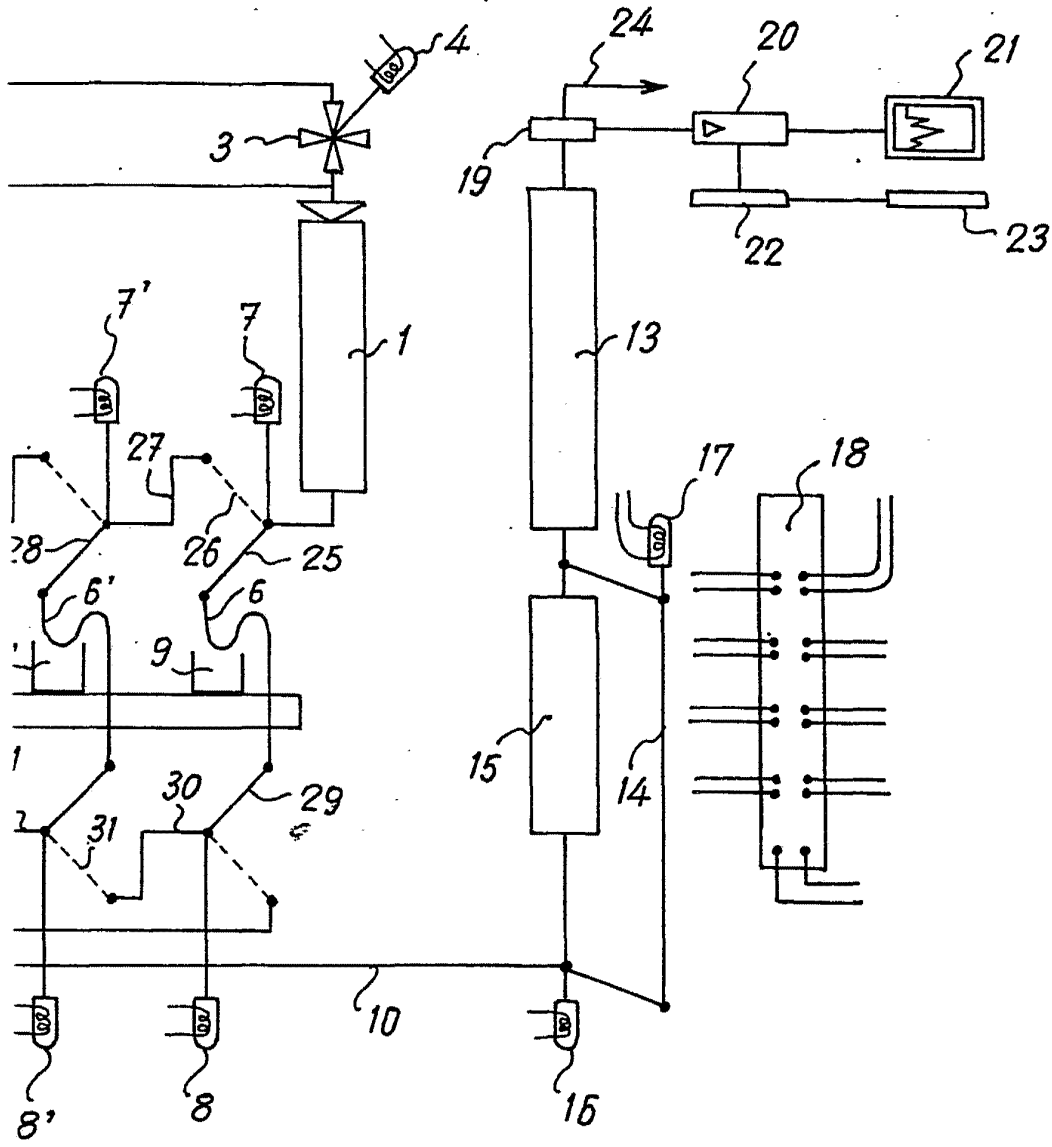
Escala variable

16 OCT 1954



Escala variable

10 OCT 1974



Madrid, 16 OCT. 1974

P. R.

PEDRO FELIU MAÑA

P. R.