

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ AI
	436.085	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	26.3.75	

PATENTE DE INVENCION

⑥ INICIADAS ⑧ NUMERO	⑨ FECHA	⑩ PAIS
33406/1974	27 de marzo de 1.974	JAPON
⑪ FECHA DE PUBLICIDAD	⑫ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑬ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
⑭ TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ACRILONITRILO.		
⑮ SOLICITANTE (S)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
No.25-1,1-chome, Dojimahamadori, Kitaku, Osaka, Japon.		
⑯ INVENTOR (ES)		
KUNITOSHI AOKI, MAKOTO HONDA y TETSUZO DOZONO.		
⑰ TITULAR (ES)		
⑱ REPRESENTANTE		
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.,		

436.085

PATENTE DE INVENCION

FA 1218-A

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ACRILONITRILO

Solicitante: ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, entidad japonesa, residente en No.25-1,1-chome, Dojimahamadori, Kitaku, Osaka, Japon.

Este invento se refiere a un procedimiento para producir acrilonitrilo por reacción de propileno con amoníaco y oxígeno (la llamada reacción de amoxidación) en un reactor de lecho fluidizado en presencia de un catalizador consistente en óxidos de cada uno de los elementos de mo-

libdeno, bismuto, hierro, sodio y fósforo, en soporte de sílice.

Se ha propuesto en la patente Japonesa Nº 17.967/1963, un procedimiento para producir acrilonitrilo según una reacción de amoxidación de propileno, empleando un catalizador consistente en óxidos de cada uno de los elementos de molibdeno, bismuto, hierro y fósforo, pero dicho catalizador no tiene suficiente actividad y selectividad desde el punto de vista de la práctica a escala industrial. Además, cuando el catalizador preparado según el procedimiento indicado en el ejemplo de esta memoria descriptiva se utiliza en un reactor de amoxidación de lecho fluidizado, es prácticamente difícil poder mantener continuamente la reacción puesto que la resistencia al desgaste por frotamiento del catalizador es extremadamente deficiente y el catalizador es arrastrado parcialmente del reactor.

Con relación a los catalizadores de este tipo, hemos realizado un estudio total y comprensivo y hemos hallado que la actividad y selectividad de los catalizadores se puede mejorar notablemente añadiendo, como componente esencial, un óxido de sodio a los óxidos de molibdeno, bismuto, hierro y fósforo en soporte de sílice, limitando la proporción de los elementos componentes a límites extremadamente estrechos y preparando el catalizador de acuerdo con el procedimiento del presente invento que se describirá más adelante con detalle, y los catalizadores resultantes tienen propiedades superiores de resistencia al desgaste por frotamiento idóneas para utilizarse en un reactor de lecho fluidizado, y completan el presente invento.

El catalizador del presente invento comprende óxido de los elementos de molibdeno, bismuto, hierro y fósforo, y como componente esencial adicional óxido de sodio, todo ello en

soporte de sílice al 45 - 55% en peso, y tiene la relación de los componentes expresada por la fórmula general de $Mo_{12}Bi_aFe_bNa_cP_d$, donde los subfijos a, b, c, y d tienen cada uno una relación atómica con respecto a Mo_{12} y a es del orden de 4 a 6, b es del orden de 4 a 6, c es del orden de 1,1 a 6, preferiblemente del orden de 1,1 a 2,5, y d es del orden de 0,5 a 1,5. El catalizador que tiene Na como componente esencial y que tiene la limitación de la relación de los elementos componentes según se ha indicado anteriormente, muestra una actividad y selectividad particularmente superiores en la amoxidación de propileno para la producción de acrilonitrilo.

El procedimiento del presente invento para producir el catalizador mencionado con propiedades físicas adecuadamente uniformes y superiores, para utilizarse en un reactor de amoxidación de lecho fluidizado para la producción de acrilonitrilo a partir de propileno, comprende, expuesto brevemente, las etapas siguientes:

- (1) Una etapa para preparar una suspensión espesa de la materia prima del catalizador;
- (2) Una etapa para deshidratar por aspersion la suspensión resultante; y
- (3) Una etapa para tratamiento térmico y calcinación del producto resultante de la deshidratación por aspersion.

El procedimiento para preparar el catalizador del presente invento se describe a continuación con más detalle.

(1) Preparación de la suspensión de materia prima para el catalizador

La suspensión espesa de materia prima para el catalizador, preparada según el procedimiento del presente invento,

es un material que tiene una estabilidad superior donde el suspensoide finamente dividido se dispersa uniformemente en sol coloidal de sílice. Resulta apropiado utilizar sol de sílice como fuente de sílice para el vehículo del catalizador y ácido fosfórico como fuente de fósforo. Como fuentes de los elementos molibdeno, bismuto, hierro y sodio, es preferible emplear los elementos en forma de sal de amonio nitratos, sulfatos, sales de ácido orgánico, etc, de los mismos, que sean hidrosolubles o solubles en ácido nítrico. En particular, como fuente de molibdeno, es apropiado emplear su sal de amonio, por ejemplo, para molibdato de amonio y también como fuentes de los elementos bismuto, hierro y sodio, es apropiado emplear sus nitratos. Para preparar la suspensión del presente invento se preparan convenientemente las cuatro clases siguientes de soluciones de materia prima:

Solución (A): Sol de sílice

Se emplea un sol de sílice que contiene o que no contiene sodio. Cuando el sol de sílice contiene sodio, este sodio produce el efecto de estabilizar el sol y, al mismo tiempo, pasa a ser el componente esencial del catalizador del presente invento.

Solución (B): Solución acuosa de ácido fosfórico

Se emplea una solución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4)

Solución (C): Solución acuosa de paramolibdato de amonio

El paramolibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ se disuelve en agua y se utiliza. Es preferible disolver a aproximadamente 80°C. La solución resultante se deja reposar después de disuelta a la temperatura ambiente para que se enfríe.

Solución (D): Solución acuosa en ácido nítrico de nitrato de

bismuto, nitrato férrico y nitrato sódico.

Una mezcla de nitrato de bismuto $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, nitrato férrico $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, y si la cantidad de sodio contenida o no contenida en la solución (A) no es suficiente para la cantidad necesaria para la composición del catalizador, se disuelve una cantidad adicional suplementaria de nitrato sódico (NaNO_3) en ácido nítrico y la solución resultante se utiliza. La disolución se lleva a cabo preferiblemente a unos 50°C. La solución después de disuelta se deja enfriar a temperatura ambiente.

Además, a la solución (A) se añaden las soluciones (B), (C) y (D) en este orden según el procedimiento del presente invento para obtener una suspensión espesa en un periodo de 30 minutos. Esto se debe a la razón siguiente:

En el estadio en que la solución (B) y la solución (C) se añaden a la solución (A), el pH de la mezcla en solución es del orden de 5 a 7. Cuando la mezcla de la solución se deja reposar en este estado, se produce gelación del sol de sílice. Por consiguiente, es esencial mantener la suspensión espesa en la región ácida donde el sol de sílice existe en estado estable añadiendo inmediatamente la solución (D) a la mezcla de la solución mencionada anteriormente.

En lo que se refiere al contenido de materias sólidas no volátiles en la suspensión espesa para deshidratación por aspersión (concentración de la suspensión espesa), es preferible un 40% en peso o menos.

Desde el punto de vista de ahorrar energía calorífica necesaria en la fase de deshidratación por aspersión que lleva a cabo para eliminar agua y otras materias volátiles en la

suspensión, cuanto mayor sea la concentración de la suspensión, mayores serán las ventajas. No obstante, cuando la concentración excede del 40 % del peso, la viscosidad de la suspensión aumenta, y resulta difícil un funcionamiento estabilizado de la deshidratación por aspersión, dando por resultado una varia
5 ción indeseable de las calidades de los productos deshidratados por aspersión tales como forma, tamaño y resistencia al desgaste por frotamiento, etc de las partículas.

(2) Deshidratación por aspersión de la suspensión espesa de
10 materia prima para el catalizador

La ventaja principal de deshidratar por aspersión se debe a que de este modo se pueden obtener partículas esféricas que no se pueden conseguir por otros procesos de deshidratación. La aspersión de la suspensión espesa de la materia prima
15 del catalizador del presente invento en el proceso de deshidratación por aspersión se puede llevar a cabo por cualquier procedimiento centrífugo, por tobera de dos fluidos o por tobera de alta presión, que se han empleado con éxito a escala industrial. Entre estos procedimientos es particularmente idóneo el
20 centrífugo.

Como fuente de calor para la deshidratación, es preferible emplear aire calentado con vapor de agua indirecto y/o un aparato calentador eléctrico.

Es conveniente emplear una temperatura de 300°C o inferior como temperatura de la entrada de una deshidratadora. Es preferible una temperatura del orden de 150°C a 250°C. Si se deshidrata a una temperatura demasiado elevada se pueden formar partículas huecas de menor resistencia al desgaste por
25 frotamiento.

30 El tamaño de las partículas de catalizador formadas

en la deshidratación por aspersión se suele distribuir en una cierta gama.

El tamaño de las partículas de catalizador producidas según el procedimiento del presente invento, se distribuye preferiblemente dentro de los límites de 10 a 150 micras.

(3) Calcínación de productos deshidratados por aspersión

La calcínación se puede llevar a cabo apropiadamente, si fuera necesario mediante calcínación previa a una temperatura de 250°C a 500°C, y después la calcínación principal a una temperatura de 650°C a 710°C. Cuando el grado de deshidratación de las partículas deshidratadas por aspersión es menor, la calcínación principal directa de dichas partículas puede dar lugar a la formación de grumos debido a sinterización entre partículas. En tales casos, se puede evitar que la formación de grumos llevando a cabo la calcínación principal después de haber realizado una calcínación previa. Los productos deshidratados por aspersión se calcinan a una temperatura en la gama de temperaturas de calcínación principal del presente invento para eliminar materias volátiles y controlar la actividad y selectividad del catalizador final. Cuando la calcínación se lleva a cabo a una temperatura menor que la temperatura de calcínación principal del presente invento, se observa una reducción de selectividad. Cuando la calcínación se lleva a cabo a una temperatura mayor que la gama de temperaturas mencionadas, se observa una reducción de actividad.

El catalizador preparado según el método del presente invento mencionado anteriormente, se emplea en un reactor de lecho fluidizado para obtener acrilonitrilo con excelente rendimiento en la reacción de amoxidación, donde un gas mezclado que contiene propileno, amoníaco y oxígeno o aire se pone en contac

to con el catalizador.

Las temperaturas y presiones de la reacción preferibles son de 440-500°C, particularmente 460-480°C, y 0-1 kg/cm² (relativos) respectivamente. Las relaciones preferibles en volumen de propileno, amoniaco y aire son 1:1,0 - 1.3:9,0-11,0, particularmente 1:1,05 - 1,25:9,2-9,8. Los tiempos de contacto preferibles de la corriente gaseosa mezclada con el catalizador son de 1 a 10 segundos, particularmente 3 a 8 segundos.

Cuando se produce acrilonitrilo según el procedimiento del presente invento, la cantidad de catalizador arrastrada del reactor de lecho fluidizado, debido a desgaste por frotamiento, es extremadamente pequeña y se puede mantener un excelente rendimiento de acrilonitrilo durante un largo periodo de tiempo, si se compara con el caso del ejemplo escrito en la memoria descriptiva de la patente Japonesa Nº 17,967/1963.

La conversión de propileno y el rendimiento de producto descritos en los ejemplos que siguen y en los ejemplos comparativos se definen como siguen:

$$\text{Conversión de propileno (\%)} = \frac{\text{Propileno reaccionado}}{\text{Propileno alimentado}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento de producto (\%)} = \frac{\text{Peso de carbono del producto}}{\text{Peso del carbono del propileno alimentado}} \times 100$$

El dibujo adjunto ilustra una vista en sección transversal vertical del rotor del aparato deshidratador empleado para llevar a cabo el procedimiento del presente invento según el ejemplo 1.

Ejemplo 1

Un catalizador consistente en óxidos componentes de

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{4,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Na}_{1,8}\text{P}_1$ (los números son cada uno la relaciones atómicas) y sobre soporte de SiO_2 al 50 % en peso, se preparó según el método siguiente:

5 A 16,67 Kg de sol de sílice, que tenía un pH de 9,5 y que contenía 30,0 % en peso de SiO_2 y que contenía además 0,52 % en peso de Na en forma de Na_2O como estabilizador, se añadió 0,18 kg de una solución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85 % en peso, y después se añadió una solución obtenida disolviendo 3,30 kg de paramolibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 10 (pureza, 99,4 %) en 6,41 kg de agua, a 80°C, y después se dejó reposar la solución resultante para que enfriará a la temperatura ambiente, y finalmente se añadió, con agitación, una solución obtenida disolviendo a 50°C 3,44 kg de nitrato de bismuto $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ que tenía una pureza del 99,0 % y 2,89 kg 15 de nitrato férrico $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ que tenía una pureza del 98,0 % en 3,35 kg de ácido nítrico al 16,3 % en peso, y después se dejó reposar la solución resultante para que se enfriará a la temperatura del ambiente. Esta preparación de la suspensión espesa de la materia prima para el catalizador se completo en 20 minutos. La suspensión espesa resultante tenía una concentración del 34 % y una viscosidad de 18 cp. La suspensión espesa se llevó a una deshidratadora por aspersión en una proporción de 0,18 kg por minuto. Esta deshidratadora del tipo de aspersión es de flujo paralelo y la cámara de deshidratación consiste en una pieza cilíndrica que tiene un diámetro de 1.800 mm 25 y una parte cónica unida debajo de la misma. La suspensión espesa de materia prima para el catalizador alimentada a un aparato espesor del tipo centrífugo instalado en el centro de la parte superior de la cámara de deshidratación, se pulverizó por medio de un rotor del tipo de plato que tenía un diámetro 30 de 82 mm y que giraba a 8200 r.p.m., según se indica en la fi-

gura 1. Como fuente térmica para la deshidratación, se empleó aire calentado mediante un aparato de calentamiento eléctrico. Durante la operación de deshidratación la temperatura en la boca de admisión se mantuvo a 225°C.

5 Finalmente, el material deshidratado por aspersión resultante se sacó del fondo de la deshidratadora y se trasladó a un horno de calcinación del tipo de túnel, donde se efectuó la calcinación a 690°C por espacio de dos horas. Los lamamos de las partículas de catalizador resultantes mostraban una
10 distribución normal comprendida entre 30 y 120 micras.

La resistencia física contra el desgaste por frotamiento del catalizador se midió según el método normal indicado a continuación:

15 Se introdujeron 50 gm de catalizador en un tubo vertical que tenía un diámetro interior de 38,1 mm, provisto en el fondo de un disco perforado que tenía tres orificios cuyo diámetro era de 0,397 mm. Se hizo pasar aire a través del disco perforado a un caudal de 0,425 metros cúbicos por hora, por lo que el catalizador se fluidizaba vigorosamente. El grado de
20 desgaste por frotamiento del catalizador se obtuvo por una relación del peso de catalizador que se había dividido finamente en un periodo de 5 a 20 horas y salía arrastrado por la parte superior del tubo vertical, con respecto al peso inicial del catalizador alimentado. El grado de desgaste por frotamiento
25 obtenido de este modo era de 0,5 %. O sea, se observó que el catalizador tenía una resistencia al desgaste por frotamiento excelente.

Una cantidad de 1,4 kg del catalizador así obtenido en forma mencionada se alimentó en un reactor de lecho fluidi-

zudo que tenía un diámetro de 76,2 mm y estaba provisto en el interior de una tela metálica de acero inoxidable de 10 a 16 mallas, y se introdujo una mezcla de gas propileno, amoniaco y aire en una relación en volumen de 1:1, 25:9,6 a través de un recipiente de mezcla previa al interior del reactor a un caudal de 190,51 kg/hora mientras que la temperatura de la reacción se mantenía a 480°C y la presión de la reacción se mantenía a 0,5 kg/cm² (relativos). El tiempo de contacto fué de 6,5 segundos. La conversión de propileno fué del 98,0 %. Los rendimientos de acrilonitrilo, acetonitrilo y ácido cianhidrico fueron de 76,5 %, 2,3 % y 5,8 %, respectivamente. Esta reacción continuó por espacio de 20 días y aún después no se observó desgaste por frotamiento en el catalizador.

Ejemplos 2 - 7

Se llevó a cabo una reacción de amoxidación de propileno empleando el catalizador preparado en el ejemplo 1, de la misma manera que en dicho ejemplo 1, excepto las condiciones de reacción indicadas en la tabla 1:

Tabla 1

	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de Contacto (segundos)	Relación en volumen de gases de materia prima C ₃ H ₆ /NH ₃ /aire	Rendimiento de acrilonitrilo (4)
Ejemplo 2	490	4.8	1:1.25:9.6	76.1
"	3 480	6.5	1:1.25:9.2	76.0
"	4 480	6.5	1:1.25:9.8	75.7
"	5 480	6.5	1:1.10:9.6	75.2
"	6 460	7.8	1:1.25:9.6	75.9
"	7 460	7.8	1:1.10:9.4	75.4

Ejemplos 8 y 9

Se prepararon catalizadores con las composiciones indicadas en la tabla 2 y sobre soporte de sílice al 50 % en peso, de la misma manera que en el ejemplo 1. Empleando los catalizadores respectivos así obtenidos, se llevó a cabo una reacción de amoxidación de propileno de la misma manera que en el ejemplo

Tabla 2

		<u>Composición</u>					<u>Rendimiento de acrilonitrilo</u>
		<u>Mo</u>	<u>Bi</u>	<u>Fe</u>	<u>Na</u>	<u>P</u>	
10	Ejemplo 8	12	4	6	1,2	0,8	75,6 %
	"	9	12	6	4	2,3 1,3	74,2 %

Ejemplos comparativos 1, 2 y 3

Se prepararon catalizadores que tenían las composiciones indicadas en la tabla 3 y sobre soporte de sílice al 50 % en peso de la misma manera que en el ejemplo 1. En los ejemplos comparativos 2 y 3, se emplearon soles de sílice que tenían un pH de 9,5 (estabilizado por amoniaco) que contenía 30,0 % en peso de SiO₂ pero no contenían sodio. Empleando los catalizadores respectivos resultantes, se llevó a cabo una reacción de amoxidación de propileno de la misma manera que en el ejemplo

Tabla 3

		<u>Composición</u>					<u>Rendimiento de acrilonitrilo</u>
		<u>Mo</u>	<u>Bi</u>	<u>Fe</u>	<u>Na</u>	<u>P</u>	
25	Ejemplo Comparativo 1	12	2	8	0,6	1	69,0 %
	Ejemplo Comparativo 2	12	4,5	4,5	0	1	65,0 %
	Ejemplo Comparativo 3	12	9	9	0	1	68,3 %

Ejemplos comparativos 4 y 5

Se prepararon catalizadores de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en lo que se refiere a la condición de calcinación indicada en la tabla 4, y con respecto a catalizadores respectivos, se llevó a cabo amoxidación de propileno de la misma manera que en el ejemplo 1

Tabla 4

	<u>Condición de calcinación</u>	<u>Rendimiento de acrilonitrilo</u>
Ejemplo comparativo 4	600 °C	67.0 %
10 Ejemplo 1	690 °C	76.5 %
Ejemplo comparativo 5	730 °C	70.0 %

Ejemplos comparativos 6 y 7

Se prepararon catalizadores en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 excepto en lo que se refiere a las condiciones de preparación indicadas en la tabla 5, y los grados de desgaste por frotamiento de los catalizadores respectivos resultantes se compararon con el resultado del ejemplo 1

Tabla 5

	<u>Condiciones para preparar catalizadores</u>	<u>Grado de desgaste por frotamiento del catalizador</u>
20		
25	Ejemplo comparativo 6 Concentración de suspensión espesa de materia prima del catalizador se estableció en el 42 %	4,0 %
30	Ejemplo comparativo 7 La temperatura de admisión de aire caliente en la deshidratadora por aspersión se mantuvo a 350 °C	3,5 %

Ejemplo 1 Método del presente invento 0,5 %

NOTA: En el ejemplo comparativo 6, se llevó a cabo la preparación de las suspensiones espesa de materia prima para el catalizador de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se emplearon 10,00 kg de sol sílice con un pH de 9,5, que contenía 50,0 % en peso de SiO_2 y que contenía además, como Na_2O , 0,87 % en peso de Na como estabilizador.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Japón, bajo el número 33406/1974, de fecha de 27 de marzo de 1.974, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ACRILONITRILLO"; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para producir acrilonitrilo reaccionando propileno con amoníaco y oxígeno en un reactor de lecho fluidizado, en presencia de un catalizador que contiene óxido de molibdeno, bismuto, hierro y fósforo, sobre soporte de sílice, caracterizado porque comprende las etapas de: (1) preparar una lechada de materia prima de catalizador utilizando en primer lugar un sol de sílice que contiene o no sodio, después ácido fosfórico y molibdeno, bismuto, hierro y, si fuera necesario, sodio en forma de sus sales solubles en agua o en ácido

nítrico, para proporcionar finalmente un catalizador que tiene la composición mencionada a continuación, y además para proporcionar 40 % en peso o menos de materias sólidas no volátiles en la lechada cuando se deshidrata en la etapa ulterior de secado por aspersión; (2) secar por aspersión, la lechada resultante a una temperatura de 300°C o inferior; (3) calcinar el polvo resultante a una temperatura del orden de entre 650°C y 710°C, y opcionalmente calcinar previamente a una temperatura del orden de entre 250°C y 500°C, antes de dicha calcinación; (4) obtener, de este modo, un catalizador consistente en óxidos de los elementos de molibdeno, bismuto, hierro y fósforo y como componente esencial adicionalmente añadido, óxido de sodio, sobre soporte de sílice al 45 - 55 % en peso, y que tiene la relación de los componentes expresada por la fórmula general $Mo_{12}Bi_aFe_bNa_cP_d$ donde los subíndices a, b, c, y d son relaciones atómicas de cada uno de los elementos con relación a Mo_{12} y, a es del orden de 4 a 6, b es del orden de 4 a 6, c es del orden de 1,1 a 6 y, d es del orden de 0,5 a 1,5; y (5) fluir el catalizador obtenido anteriormente mediante una corriente de gas mezclado que comprende propileno, amoníaco y aire en una relación en volúmen de 10:1,0 - 1,3:9,0 - 11,0, en un tiempo de contacto comprendido entre 1 y 10 segundos, a una temperatura de reacción de 440 - 500°C y una presión de reacción de 0-1 kg/cm² (relativo).

2.- Procedimiento para producir acrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

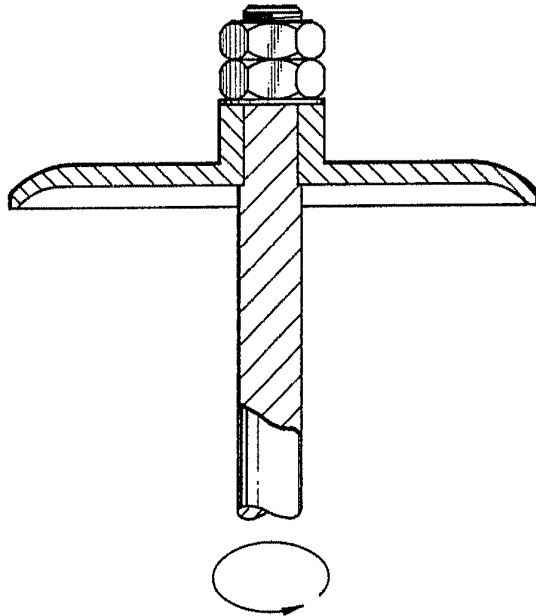
Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -4 FEB. 1976

ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA.

L. GOMEZ ACEBU Y MODEI
M. R. FERNANDEZ LA CRUZ ESCOBAR

ESCALA
VARIABLE



-4 FEB. 1976

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
c/ P. Fernández L. Costa Fernández