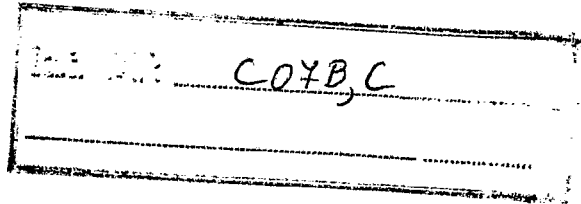


437676

28 MAYO 1975

P.- 60.255

L-9443-SP



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York,  
10017, Estados Unidos de América.

por: " UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE ISOMERIZACION "

17.5.75

- 1 -

La presente invención se refiere en general a un procedimiento para mejorar el índice de octano de ciertas fracciones de petróleo, y, más particularmente, a un procedimiento para separar continuamente hidrocarburos  
5 normales de una mezcla de los mismos con hidrocarburos de cadena ramificada, e isomerizar la fracción de normales para formar hidrocarburos de cadena ramificada de mayor índice de octano.

La gasolina de alto índice de octano ha llega-  
10 do a escasear de modo crítico, y se han ideado muchos procedimientos para mejorar esta situación haciendo la conversión más eficiente posible del petróleo disponible. Históricamente se ha empleado el reformado, en muchas versiones de tratamientos detallados, para convertir frac-  
15 ciones del intervalo de la gasolina de bajo índice de octano, tales como naftas pesadas, en productos de gasolina de superior índice de octano. También se ha empleado la isomerización, otro procedimiento catalítico de conver-  
sión de hidrocarburos. La aparición de procedimientos de  
20 separación por adsorción, selectivos en cuanto a formas o a tamaños, con tamices moleculares, ha ofrecido a la industria del refino de petróleo otro método más para ob-  
tener un producto de alto índice de octano, por extrac-  
ción de los hidrocarburos de cadena recta del intervalo  
25 de la gasolina de inferior índice de octano. Cuando se

usaban sólo, los procedimientos catalíticos y de adsorción selectiva tenían ciertos inconvenientes, bien en cuanto al rendimiento o a la conversión en un producto de alto índice de octano, o en el índice de octano del producto. Se ha ideado un cierto número de procedimientos que reúnen un procedimiento catalítico y un procedimiento de adsorción selectiva, pero ninguno ha conseguido una integración con éxito de tales procedimientos para conseguir la efectividad y la sencillez del nuevo procedimiento de la presente invención.

En el procedimiento de isomerización que comprende disponer tres lechos adsorbentes fijos, todos los cuales tienen esencialmente la misma capacidad de adsorción y el mismo espacio vacío, y que contienen partículas que comprenden un adsorbente de tamiz molecular zeolítico cristalino que tiene un diámetro de poros efectivo de desde más de 4 hasta menos de 6 angstroms, y proporcionar además como material de alimentación de adsorción una mezcla de compuestos de hidrocarburos normales y no normales, cuyo componente de parafina normal comprende n-pentano y n-hexano, adsorber el n-pentano y el n-hexano de dicho material de alimentación en dichos lechos fijos de adsorbente por paso del material de alimentación por uno de los extremos de dichos lechos, y recuperar los compuestos de hidrocarburos no normales no adsorbidos

por el otro extremo de cada uno de los lechos, desorber el n-pentano y el n-hexano de cada uno de dichos lechos por purga con hidrógeno en una dirección en contracorriente con la dirección del flujo de entrada de dicho material de alimentación, y hacer pasar el hidrógeno, el n-pentano y el n-hexano efluentes en mezcla a través de un reactor que contiene un catalizador de isomerización de tamiz molecular zeolítico en condiciones de isomerización, la presente invención proporciona el perfeccionamiento que comprende desorber los tres lechos citados de tal modo que en ningún momento se estén sometiendo a desorción más de dos lechos, y la etapa terminal de desorción en uno de los tres lechos es simultánea con la etapa inicial de desorción en otro de los tres lechos.

El procedimiento antedicho proporciona un medio muy satisfactorio para resolver un problema que surge en la separación de hidrocarburos normales de no normales por adsorción selectiva de los normales en adsorbedores selectivos de lecho fijo, y desorción posterior de los normales con un gas de purga para producir una corriente efluente que se introduce directamente en el isomerizador catalítico. El problema surge del hecho de que los hidrocarburos adsorbidos no se desorben ni salen del lecho de adsorción a una velocidad uniforme. Están implicados cierto número de factores, pero el efecto global

es que la concentración de hidrocarburos normales en el efluente del aparato de adsorción es mucho mayor en las etapas iniciales de la desorción que en las etapas finales. Cuando este efluente del aparato de adsorción se hace pasar directamente al aparato de isomerización catalítica, la velocidad espacial horaria en peso (VEHP) de los hidrocarburos normales a través del isomerizador fluctúa en intervalos amplios no deseables. Aunque la VEHP puede variar en el intervalo de desde aproximadamente 1 a 10 (peso de hidrocarburo por hora, por peso de composición de catalizador) para cualquier unidad de isomerización dada, el valor óptimo dentro de este intervalo viene determinado por las demás condiciones de trabajo seleccionadas. En la práctica no es factible ajustar y correlacionar constantemente todas las condiciones de trabajo a un valor de VEHP continuamente cambiante en el curso del procedimiento de isomerización. Así, cuando los valores de VEHP fluctúan, el resultado es inevitablemente un distanciamiento del funcionamiento global óptimo, con la correspondiente pérdida de rendimiento y/o velocidad de conversión.

Según la presente invención, la desorción escalonada de dos lechos, de modo que el efluente inicial rico en hidrocarburos de uno de los lechos se reúne con el efluente final pobre en hidrocarburos del otro lecho,

reduce mucho las fluctuaciones de VEHP en el isomerizador, y por lo tanto permite lograr una operación mucho mejor.

El procedimiento de la presente invención minimiza también un problema que se encuentra ordinariamente cuando el material de alimentación que ha de isomerizarse catalíticamente comprende una mezcla de hidrocarburos de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>. El problema es de control de temperatura en el isomerizador, e implica varios factores. La temperatura óptima para isomerizar n-hexano depende en parte de la composición de catalizador particular empleada, pero en cualquier caso implica un equilibrio entre el grado de conversión del n-hexano en las formas isómeras de alto índice de octano y el grado de craqueo del n-hexano en productos no deseados. Una temperatura relativamente baja favorece la producción de altos rendimientos de un producto de isomerización de bajo índice de octano por paso a través del isomerizador. Aumentando ligeramente la temperatura se puede obtener un producto de índice de octano algo más alto, pero con rendimientos sustancialmente menores. Al aumentar continuamente las temperaturas de isomerización, el rendimiento del producto deseado, C<sub>5+</sub>, desciende rápidamente a causa de un craqueado hidrogenante excesivo, aunque el índice de octano del producto deseado no aumenta mucho.

Las mismas consideraciones valen para el caso

de isomerizar n-pentano. No obstante, la temperatura óptima de isomerización del n-pentano no es la misma que la del n-hexano, y cuando han de isomerizarse mezclas de n-pentano y n-hexano, las proporciones relativas de los dos compuestos al entrar en el isomerizador determinan la temperatura óptima del procedimiento de isomerización.

Por lo tanto, es importante, por estas y otras razones, evitar grandes fluctuaciones en la concentración del n-pentano o del n-hexano en el material de alimentación introducido en el isomerizador. Tales fluctuaciones proceden de modo inherente de la introducción directa en el isomerizador del efluente procedente de un sólo lecho de adsorción usado para adsorber selectivamente n-pentano y n-hexano de una mezcla de los mismos con isopentanos e isohexanos. Como el n-hexano es adsorbido más fuertemente por los tamices moleculares zeolíticos que el n-pentano, el n-hexano tiende a concentrarse más en el extremo de entrada del lecho de adsorción, y el n-pentano a estar más concentrado en el extremo de salida del lecho. Así pues, durante la desorción del lecho por purgado para obtener un material de alimentación para el isomerizador, tienen lugar grandes cambios de composición en el efluente desorbido. Hasta ahora, la uniformidad de este material de alimentación se conseguía usando grandes depósitos de retención en los que se acumulaba todo el produc-

to de desorción del lecho de adsorción, y se mezclaba antes de introducirse en el isomerizador. Este tiempo de acumulación y el aparato costoso implicado se eliminan con el procedimiento de la presente invención. Por medio de la desorción coordinada y escalonada de dos de los lechos de adsorción conjuntamente en ciertos momentos, de modo que el efluente enriquecido en n-hexano procedente de la etapa final de desorción de uno de los adsorbedores se mezcle en la tubería que va al isomerizador con el efluente enriquecido en n-pentano procedente de la etapa inicial de desorción de otro adsorbedor, una temperatura óptima previamente seleccionada en el isomerizador es continuamente apropiada para convertir el material de alimentación en un producto de alto índice de octano.

Los materiales de alimentación cuyo índice de octano hay que aumentar según el procedimiento de la presente invención se componen principalmente de las diversas formas isómeras de hidrocarburos saturados que tienen de 5 a 6 átomos de carbono, inclusive. Ventajosamente, los isómeros de hidrocarburos saturados de  $C_5$  y  $C_6$  comprenden al menos 40 moles por ciento del material de alimentación, constituyendo individualmente el n-pentano y el n-hexano al menos un 10 por ciento molar del total del material de alimentación.

Como se ilustrará más adelante, la composición del material de alimentación disponible determinará, en cierto grado, el uso preferente en una realización dada del procedimiento. Es decir, el material de alimentación de nueva aportación puede entrar en el procedimiento a través de la unidad de isomerización o de la unidad de adsorción selectiva, o de ambas. La situación del punto de alimentación específico depende de uno o más aspectos de la composición del material de alimentación.

En la realización del procedimiento en la que el material de alimentación se introduce en el sistema a través de la unidad de adsorción, el material de alimentación se compone principalmente de las diversas formas isómeras de hidrocarburos saturados que tienen de 5 a 6 átomos de carbono, inclusive. El material de alimentación puede contener cantidades importantes de moléculas de iso-C<sub>7</sub>, pero ha de estar relativamente exento de n-C<sub>7</sub> e hidrocarburos superiores. La presencia de iso-C<sub>7</sub> en el material de alimentación del procedimiento de esta invención es permisible porque el material de alimentación entra primero en la etapa de separación por tamices moleculares, desde la que el iso-C<sub>7</sub> se dirige a la recogida de producto de mayor índice de octano más que a la etapa de conversión catalítica, en la que sería craqueado y contribuiría a la formación de coque. Los hidrocarburos

olefínicamente no saturados han de estar ausentes del material de alimentación en el grado posible, ya que consumen hidrógeno durante la operación de isomerización y forman residuos en el lecho de adsorción. Es ventajoso que

5 los isómeros de hidrocarburos saturados de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> comprendan al menos el 40 por ciento molar del material de alimentación, siendo al menos el 10 por ciento molar pentano normal y/o hexano normal. El material de alimentación contiene con frecuencia naftenos, a veces hasta el 20

10 por ciento. Es típico un material de alimentación de la composición siguiente:

	<u>Componentes</u>	<u>% en peso</u>
	i-C <sub>5</sub>	16,6
15	n-C <sub>5</sub>	23,2
	i-C <sub>6</sub>	21,2
	n-C <sub>6</sub>	22,2
	i-C <sub>7</sub>	16,7
	n-C <sub>7</sub>	nada

20 En la realización del procedimiento en la que el material de alimentación se introduce en el sistema a través del isomerizador, el material de alimentación se compone principalmente de las diversas formas isómeras de hidrocarburos saturados que tienen de 5 a 6 átomos

25 mos de carbono, inclusive. Tales materiales de alimenta-

ción son normalmente el resultado de las operaciones de destilación en las refinerías, y por lo tanto pueden contener pequeñas cantidades de hidrocarburos de  $C_7$  e incluso superiores, pero éstos sólo están presentes con frecuencia, si lo están, en cantidades traza. Es ventajoso que los hidrocarburos olefínicos estén presentes en menos de aproximadamente 4 moles por ciento en el material de alimentación, por las mismas razones explicadas anteriormente. Las moléculas aromáticas y cicloparafínicas tienen un índice de octano relativamente alto, pero se craquean y/o se convierten en proporción importante en el isomerizador en moléculas de índice de octano mucho menor. Por consiguiente, el material de alimentación no ha de contener más de aproximadamente 15 moles por ciento en conjunto de hidrocarburos aromáticos y cicloparafínicos. Ventajosamente, las parafinas no cíclicas de  $C_5$  y  $C_6$  constituyen al menos el 85 por ciento molar del material de alimentación, siendo al menos el 10 por ciento molar pentano normal y/o hexano normal. Es típico un material de alimentación de la composición siguiente:

	<u>Componentes</u>	<u>% en peso</u>
	i-C <sub>5</sub>	12,5
	n-C <sub>5</sub>	29,5
5	i-C <sub>6</sub>	32,0
	n-C <sub>6</sub>	24,6
	i-C <sub>7</sub>	1,4
	n-C <sub>7</sub>	nada

En la descripción anterior de los materiales de alimentación tratados adecuadamente según el procedimiento de la presente invención, la expresión "las diversas formas isómeras de pentano y hexano" indican todas las formas de cadena ramificada de los compuestos, así como las formas de cadena recta. Asimismo, los prefijos "iso" e "i" son denominaciones genéricas de todas las formas de cadena ramificada del compuesto indicado.

La corriente de hidrógeno usado como gas de purga para desorber el lecho de adsorción y como material de hidrogenación en el reactor de isomerización no necesita ser puro, y en general se compone de una o una combinación de dos o más corrientes de hidrógeno de refinería, tales como hidrógeno de reformado y similares. Cualquier impureza presente ha de ser relativamente no adsorbible e inerte, frente al adsorbente de zeolita, el catalizador de zeolita y el hidrocarburo del sistema. Ha de entender-

se que en el hidrógeno de recicló aparecerán hidrocarburos ligeros que contienen de 1 a 4 átomos de carbono inclusive, en el curso de la operación del procedimiento, ya que estos materiales de bajo punto de ebullición se producen en la unidad catalítica. Preferiblemente, la corriente de hidrógeno de recirculación es al menos 60 por ciento molar en hidrógeno.

El tamiz molecular zeolítico empleado en el lecho de adsorción ha de ser capaz de adsorber selectivamente las parafinas normales del material de alimentación empleando como criterio el tamaño y la configuración molecular. Por lo tanto, tal tamiz molecular ha de tener un diámetro de poro aparente de menos de aproximadamente 6 angstroms y mayor de aproximadamente 4 angstroms. Una zeolita de este tipo particularmente adecuada es la zeolita A, descrita en la Patente de los EE. UU. nº 2.883.243, que en varias de sus formas cambiadas divalentes, particularmente la forma de catión calcio, tiene un diámetro aparente de poros de aproximadamente 5 angstroms, y tiene una capacidad muy grande para adsorber parafinas normales. Otros tamices moleculares adecuados incluyen la zeolita R, Patente de los EE. UU. nº 3.030.181; la zeolita T, Patente de los EE. UU. nº 2.950.952, y los tamices moleculares zeolíticos naturales chabacita y erionita. La expresión "diámetro aparente de poros", tal como aquí se usa,

puede definirse como la dimensión crítica máxima de las especies moleculares que son adsorbidas por el adsorbente en condiciones normales. La dimensión crítica se define como el diámetro del menor cilindro en el que pueda colocarse un modelo de la molécula construido usando los valores disponibles de las distancias de los enlaces, ángulos de enlace y radios de Van der Waals. El diámetro aparente de poro es siempre mayor que el diámetro de poro estructural, que puede definirse como el diámetro libre del anillo de silicato apropiado en la estructura del adsorbente.

El catalizador zeolítico empleado en el reactor de isomerización puede ser cualquiera de las diversas composiciones de catalizador basadas en tamices moleculares conocidas en la técnica que muestre una actividad de isomerización importante y selectiva en las condiciones de trabajo del procedimiento de la presente invención. Como clase general, tales catalizadores comprenden los tamices moleculares zeolíticos cristalinos que tienen un diámetro aparente de poros lo bastante grande para adsorber neopentano; una proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mayor de 3; menos de 60, y preferiblemente menos de 15, equivalentes por ciento de cationes de metal alcalino, y que tienen los tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  no asociados con cationes de metales alcalinos, o bien no asociados con ningún

cación metálico, o asociados con cationes metálicos divalentes u otros polivalentes, estando combinado dicho componente zeolítico con un catalizador de hidrogenación, preferiblemente un metal noble del grupo VIII del Sistema Periódico de los Elementos. La composición de catalizador puede usarse sólo o puede combinarse con un diluyente de óxido inorgánico poroso como material aglutinante. El agente de hidrogenación puede tener como soporte, bien el componente zeolítico o/y el aglutinante. Se coloca en la técnica una amplia variedad de materiales diluyentes de óxido inorgánico, algunos de los cuales tienen actividad hidrogenante per se. Ha de entenderse, por lo tanto, que la expresión "un diluyente inorgánico que tiene sobre sí un agente de hidrogenación" significa uno que incluye tanto los diluyentes que no tienen actividad de hidrogenación per se y llevan un agente de hidrogenación separado, como los diluyentes que son, per se, catalizadores de hidrogenación. Son óxidos adecuados como diluyentes, que tienen por sí mismos actividad de hidrogenación, los óxidos de los metales del Grupo VI de la Tabla Periódica de los Elementos de Mendeleev. Son ejemplos representativos de estos metales el cromo, molibdeno y wolframio. Se prefiere, no obstante, que el material diluyente no tenga per se una acusada actividad catalítica, especialmente actividad de craqueo. En todo caso, el diluyente no ha

de tener un grado cuantitativo mayor de actividad de cra-  
queo que el componente zeolítico de la composición catali-  
zadora global de isomerización. Son óxidos adecuados de  
esta última clase las alúminas, las sílices, los óxidos  
5 de los metales de los Grupos III, IV-A y IV-B de la Ta-  
bla Periódica de Mendeleev, y los cogeles de sílice y óxi-  
dos de los metales de los grupos III, IV-A y IV-B, espe-  
cialmente la alúmina, el óxido de circonio, el óxido de  
titanio, el óxido de torio y sus combinaciones. Las arcil-  
10 llas de aluminosilicatos tales como el caolín, la atapul-  
gita, la sepiolita, la poligarskita, la bentonita, la  
montmorillonita y similares, cuando se llevan a un esta-  
do similar a un plástico flexible por mezcla íntima con  
agua, son también materiales diluyentes adecuados, parti-  
15 cularmente cuando dichas arcillas no se han lavado con  
ácidos para extraer cantidades importantes de alúmina.  
En la Patente de los EE. UU. nº 3.236.761 y en la Paten-  
te de los EE. UU. nº 3.236.762 se describen con detalle  
catalizadores superiores para las reacciones de isomeriza-  
20 ción. Un catalizador particularmente preferido es el pre-  
parado a partir de una zeolita Y (Patente de los EE. UU.  
3.130.007) que tiene una proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de  
aproximadamente 5, reduciendo el contenido de catión  
sodio a menos de aproximadamente 15 equivalentes por cien-  
25 to por cambio de catión amonio, introduciendo después en-

tre aproximadamente 35 y 50 equivalentes por ciento de cationes de metales de las tierras raras por cambio de iones, y calcinando después la zeolita para realizar una desaminación sustancial. Como componente de hidrógenación pueden colocarse sobre la zeolita, por cualquier método convencional, platino o paladio en una proporción de aproximadamente 0,1 a 1,0 por ciento en peso.

Según la composición de catalizador particular empleada, la temperatura de trabajo de isomerizador está en general en el intervalo de 240°C a 390°C, y la presión está en el intervalo de 12,2 a 42 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. Aunque es preferible efectuar el procedimiento global de separación por adsorción y de isomerización en condiciones esencialmente isobáricas e isotérmicas, las condiciones de trabajo efectivas en los lechos de adsorción son algo más amplias en cuanto a sus límites que en el isomerizador. Para el funcionamiento de los adsorbedores son adecuadas las presiones por encima de la atmosférica juntamente con temperaturas en el intervalo de 240 a 390°C, que mantienen el material de alimentación en estado de vapor.

En el procedimiento de la presente invención, la proporción molar de hidrógeno a hidrocarburos que tienen de 5 a 6 átomos de carbono del material que entra en el isomerizador es de al menos 2, y preferiblemente de al menos 3, y de hasta aproximadamente 30. En el caso de que

el contenido de hidrógeno del efluente procedente de la unidad de adsorción y que entra en el isomerizador sea inadecuado en cualquier momento para mantener el mínimo de este intervalo de proporciones, puede añadirse hidrógeno suplementario a la corriente de alimentación que entra en el isomerizador, desde cualquier fuente adecuada, pero preferiblemente es una porción desviada de la corriente de hidrógeno de recirculación del mismo sistema del procedimiento.

El "espacio vacío del lecho" quiere decir, para los fines de esta invención, cualquier espacio del lecho no ocupado por material sólido, excepto las cavidades intracristalinas de los cristales de zeolita. Se considera que los poros del interior de cualquier material aglutinante que pueda usarse para formar aglomerados de los cristales de zeolita son espacio vacío.

Con respecto a la operación de desorción que experimentan los tres lechos adsorbentes como resultado del paso en contracorriente del hidrógeno de purga, la expresión "etapa inicial" no quiere decir ninguna fracción particular del periodo total de desorción, sino más bien la primera porción del período de desorción que incluye la concentración máxima de n-pentano en el efluente de lecho. En ningún caso, la "etapa inicial" excederá del primer 50 por ciento del período de desorción del lecho, y

sólo puede ser el primer 5 por ciento o menos del período de desorción, según factores tales como la concentración de hidrocarburos normales en el material de alimentación que se está tratando, y la concentración relativa de n-pentano y n-hexano entre sí. De igual modo, la "etapa final" es una parte final del período de desorción que comprende la máxima concentración de n-hexano en el efluente del lecho, y es de igual duración que la antedicha "etapa inicial".

10                    En los dibujos:

La figura 1 es un diagrama de procesos esquemático que ilustra la realización del procedimiento de esta invención en la que el material de alimentación se introduce inicialmente en la unidad de adsorción-separación y el efluente del isomerizador se recircula a la unidad de separación.

La figura 2 es un diagrama de procesos esquemático que ilustra la realización del procedimiento en la que el material de alimentación se introduce inicialmente en el isomerizador, y el efluente del mismo se recircula a la unidad de adsorción-separación.

La invención se ilustra por medio de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

25                    Un material de alimentación que tenía la compo-

sición que se indica a continuación se isomerizó según una realización preferida del procedimiento de la presente invención:

	<u>Componente del material de alimentación</u>	<u>% molar del material de alimentación total</u>
5	isopentano	18,2
	n-pentano	25,6
	ciclopentano	3,2
	2,2-dimetilbutano	0,73
10	2,3-dimetilbutano	1,95
	2-metilpentano	13,4
	3-metilpentano	8,5
	n-hexano	19,5
	benceno	1,17
15	ciclohexano	0,45
	metilciclopentano	7,3

Al describir el procedimiento cíclico ha de entenderse que el sistema se ha hecho trabajar durante un tiempo suficiente para alcanzar un estado estable usando esencialmente el mismo material de alimentación descrito anteriormente. Haciendo referencia a la Figura 1, un material de alimentación de nueva aportación entra en el sistema a través de la conducción 10 y se entremezcla con la fracción de condensado del efluente del isomerizador, suministrada a través de la conducción 11, en el

cilindro 12 de alimentación, en el que la temperatura es de aproximadamente 32° C y la presión es de 11,5 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. El material de alimentación mixto procedente del cilindro 12 de alimentación entra, a través de la

5 conducción 13 y de la bomba 14, en el cambiador de calor 15, el horno 16, y después va, a través de la conducción 17 y de la válvula 18, al adsorbedor 19. En el momento en que el material de alimentación entra en el adsorbedor

10 19, está a una temperatura de 371° C, a una presión de 16,7 kg/cm<sup>2</sup> absolutos, y tiene la siguiente composición:

	<u>Componente del material de alimentación</u>	<u>% molar del total de material de alimentación</u>
	Hidrógeno	0,43
	Metano	0,37
15	Etano	0,25
	Propano	0,54
	iso-butano	0,43
	n-butano	0,19
	isopentano	26,41
20	n-pentano	24,14
	ciclopentano	1,94
	2,2-dimetilbutano	2,80
	2,3-dimetilbutano	2,36
	2-metilpentano	12,62
25	3-metilpentano	8,04

	<u>Componente del material de alimentación</u>	<u>% molar del total de ma- terial de alimentación</u>
	n-hexano	14,16
	benceno	0,65
5	ciclohexano	0,27
	metilciclopentano	4,39

El adsorbedor 19, como los adsorbedores 20 y 21 respectivamente, contiene un lecho fijo de núvulos de 1,6 mm de diámetro de tamiz molecular zeolítico de Tipo 5A que tiene unas aberturas efectivas de poro de 5 unidades angstroms aproximadamente. La apertura de la válvula 18 para que entre el vapor de hidrocarburo calentado comprimido inicia la operación de adsorción-llenado del proceso, punto en el que el adsorbedor contiene esencialmente hidrógeno gaseoso a 371° C y 16,7 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. A medida que los vapores de hidrocarburo de alimentación entran en el adsorbedor, el hidrógeno gaseoso sale por el otro extremo del adsorbedor a través de la válvula 22, entrando en el conducto distribuidor múltiple 23 y por la válvula 24 al adsorbedor 20, experimentando simultáneamente la operación de desorción del procedimiento. La válvula 35 está abierta y el adsorbedor 21 está siendo purgado simultáneamente. En este punto, ha de entenderse que aunque el adsorbedor 19 está en la operación de adsorción-llenado, el adsorbedor 21 está simultáneamen-

te en la operación de copurgado y el adsorbedor 20 está en la operación de desorción por purgado en contracorriente, y que todos y cada uno de los adsorbedores experimenta sucesivamente las operaciones de adsorción-llenado, co-  
5 -purgado o purgado simultáneo y desorción por purgado en contracorriente. Durante el período del ciclo de adsorción en el adsorbedor 19 en el que el volumen de un lecho de hidrógeno se está empujando desde el adsorbedor, la corriente de gas efluente que atraviesa la válvula 22 se  
10 dirige, a través del distribuidor múltiple 23 y la válvula 24, al adsorbedor 20. Cuando el producto de parafinas no normales que obligan al hidrógeno a salir del adsorbedor 19 llegan al extremo del efluente de dicho adsorbedor 19, la válvula 22 se cierra y los hidrocarburos no  
15 normales del producto entran, a través de la válvula 25, en el colector múltiple 26, y se extraen del sistema una vez que la parte principal del hidrógeno que arrastran se ha extraído en la unidad 27 de refrigeración. El ciclo de adsorción en el adsorbedor 19, con la recuperación de no-  
20 normales del producto, se interrumpe antes del momento en que el contenido de parafinas normales del material de alimentación existente en el espacio vacío del adsorbedor excede de la capacidad de sorción no utilizada del lecho para los hidrocarburos normales del material de  
25 alimentación. En cualquier caso, el ciclo de adsorción

se termina antes de atravesar la zona de transferencia de los hidrocarburos normales.

Suponiendo un período de tiempo de doce unidades iguales para un ciclo completo de adsorción, purgado en flujo concurrente y desorción para cada uno de los lechos adsorbedores 19, 20 y 21, la representación gráfica siguiente muestra la relación en tiempo de las tres operaciones que experimentan los tres adsorbedores de este ejemplo:

10

Unidades de tiempo

Adsorbedor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
19	Adsorción				Co-purgado			Desorción				
20	Desorción				Adsorción			Co-purgado		Desorc.		
21	Co-purgado			Desorción				Adsorción				

15

20

Por consiguiente, durante el período desde el comienzo del ciclo de adsorción en el lecho 19 hasta el cierre de la válvula 22, el efluente de hidrógeno procedente del adsorbedor 19 se emplea en desorber por purgado el adsorbedor 20. Para completar la desorción del adsorbedor 20, y coincidiendo con la terminación del ciclo de

25

adsorción en el adsorbedor 19, un hidrógeno gaseoso de  
purga que comprende hidrógeno de recirculación de la uni-  
dad refrigerante 44 e hidrógeno complementario adicional,  
según se necesite, que entra en el sistema a través de la  
5 conducción 28, se introduce a través de la conducción 29,  
la soplante 47, el cambiador de calor 30, el horno 31, la  
conducción 32 al distribuidor múltiple 23, y de aquí a tra-  
vés de la válvula 24. Coincidiendo con el comienzo del ci-  
clo de adsorción en el adsorbedor 19, la desorción del ad-  
10 sorbedor está ya bastante avanzada, y el efluente consta  
de una mezcla de hidrógeno gaseoso de purga e hidrocarburo-  
ros normales desorbidos. En el mismo momento, en el adsor-  
bedor 21 se acaba de completar un ciclo de adsorción y tie-  
ne una capacidad de adsorción no utilizada suficiente para  
15 adsorber todos los hidrocarburos normales presentes en el  
material de alimentación contenido en el espacio vacío del  
lecho. En este punto, el efluente saliente del adsorbedor  
20 por la válvula 48 se dirige al distribuidor múltiple  
33 y atraviesa la válvula 34, donde suministra una purga  
en flujo concurrente para el adsorbedor 21. El purgado en  
flujo concurrente del adsorbedor 21 se continúa mientras  
los hidrocarburos no normales efluentes que salen del le-  
cho a través de la válvula 35 son de la pureza deseada.  
Esta porción de los hidrocarburos no normales del produc-  
25 to se introduce a través del distribuidor múltiple 26 y

se recoge por el refrigerador 27. Una vez completado el período de purgado en flujo concurrente en el adsorbedor 21, la válvula 35 se cierra, y se hace pasar a través de la válvula 36, procedente del distribuidor 23, una corriente de hidrógeno de purga-desorción, y los hidrocarburos normales desorbidos y el hidrógeno gaseoso de purga se hacen entrar, a través de la válvula 34, del distribuidor múltiple 33, el cambiador de calor 15, y la conducción 37, al isomerizador catalítico 39. Como el purgado del adsorbedor 21 en flujo concurrente se efectuó usando como gas de purga la mezcla de hidrógeno e hidrocarburos normales del distribuidor 33, al principio del período de desorción por purgado en el adsorbedor 21 el espacio vacío del lecho del adsorbedor 21 contiene una concentración mayor de hidrocarburos normales que la que habría en el caso de haber empleado hidrógeno esencialmente puro para la operación de purga en flujo concurrente. Además, si se hubiera usado hidrógeno esencialmente puro como gas de purga en flujo concurrente, habría habido alguna descarga de producto de adsorción de hidrocarburos normales por el extremo de entrada del adsorbedor. Por consiguiente, al comienzo del período de adsorción en contracorriente en el adsorbedor 21, el primer efluente del mismo, que se introduce directamente en el isomerizador 39, habría sido muy pobre con respecto a hidrocar-

buros. Como las fluctuaciones en la concentración de hidrocarburos del material de alimentación que va al isomerizador 39 son indeseables, es ventajoso evitar este tipo de operación. El procedimiento de la presente invención minimiza mucho estas fluctuaciones indeseables por medio de la operación particular de purga en flujo concurrente descrita anteriormente, en la que el producto de adsorción de hidrocarburos no se descarga por el extremo de entrada del adsorbedor durante la purga en flujo concurrente. Así, el efluente inicial del adsorbedor 21 durante el período de desorción por purgado no es indbidamente pobre con respecto a hidrocarburos. El catalizador en el isomerizador 39 es una composición de zeolita Y-paladio en la que la zeolita tiene una proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5, una población de catión sodio de aproximadamente 10 equivalentes por ciento, una población de cationes de elementos de las tierras raras de aproximadamente 43 equivalentes por ciento, y que tiene los restantes puntos catiónicos en el estado que resulta de la calcinación de la zeolita a  $550^\circ\text{C}$  durante 2 horas cuando dichos puntos estaban ocupados por cationes amonio. La composición contiene 0,5 por ciento en peso de paladio finamente dividido.

Con respecto a la representación gráfica anterior de la relación de tiempos, se observará que la parte final

del período de adsorción en el adsorbedor 20 es simultánea a la etapa inicial de la desorción en el adsorbedor 21, y también que hay una superposición similar de las etapas del período de desorción del adsorbedor 21 con respecto al 19 y del adsorbedor 19 con respecto al 20. Como, durante su etapa final de adsorción, el efluente del adsorbedor 20 es relativamente pobre en hidrocarburos desorbidos, y el efluente del adsorbedor 21, durante su etapa inicial de desorción, es relativamente rico en hidrocarburos, la corriente de producto de desorción en el distribuidor 33 procedente de los adsorbedores 20 y 21 es mucho más uniforme en todo momento, en lo referente a la concentración de hidrocarburos, que en cualquier otro caso.

La temperatura en el reactor 39 se mantiene en aproximadamente 260° C y la presión interior es de aproximadamente 15,4 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. Corrientemente, el funcionamiento del sistema tal como se ha descrito anteriormente mantendrá por encima de 2 la proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo en el reactor, pero en el caso de que por algún cambio en el sistema esta proporción en la corriente gaseosa que entra en el reactor se haga menor de 2, se añade más hidrógeno del hidrógeno de recirculación de la conducción 29, a través de la válvula 41, la conducción 42 y la válvula 38. El

efluente procedente del reactor 39 que atraviesa la conducción 40 y el cambiador de calor 30 tiene la composición:

	<u>Componente</u>	<u>% molar</u>
5	Hidrógeno	68,45
	Metano	8,75
	Etano	1,49
	Propano	1,30
	Isobutano	0,47
10	n-butano	0,16
	Isopentano	8,52
	n-pentano	4,65
	Ciclopentano	0,00
	2,2-dimetilbutano	1,13
15	2,3-dimetilbutano	0,55
	2-metilpentano	2,08
	3-metilpentano	1,33
	n-hexano	1,11

20 y después de pasar a través de la válvula 43, el separador de recirculación 44, para eliminar la mayor parte de hidrógeno y los hidrocarburos ligeros, principalmente los que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, se recircula a la  
 25 unidad de adsorción a través de la válvula 45 y la conducción 11.

Para el funcionamiento de la realización del procedimiento antes descrita, no es esencial eliminar el hidrógeno del efluente del isomerizador en la unidad de refrigeración 44 antes del paso a la unidad de adsorción que comprende los lechos 19, 20 y 21. Si se desea, la unidad de refrigeración 44 puede dejarse en derivación por medio de la válvula 43, la conducción 51 y la válvula 45, y toda la corriente efluente del isomerizador 39 puede recircularse a través de la conducción 11. Cuando se hace ésto, el sistema se mantiene a una presión de trabajo sustancialmente mayor que en la realización antes descrita, para que la presión parcial de los componentes de hidrocarburo del material de alimentación que entra en los lechos adsorbedores esté en un valor adecuado para un funcionamiento eficaz de los adsorbedores. Para este fin es muy adecuada una presión de aproximadamente  $49 \text{ kg/cm}^2$  absolutos en el adsorbedor, pero no es un valor crítico. En esta manera de trabajo a "alta presión", el hidrógeno que se usa en la desorción del lecho de adsorción se recircula a través de la conducción 50 desde la unidad de refrigeración 27, en la que se eliminan del sistema los productos no normales. Se emplean medios 49 de comunicación con la atmósfera para eliminar del sistema una fracción de la corriente de hidrógeno de la unidad de refrigeración 49, ya que esta corriente con-

tiene también una pequeña porción de hidrocarburos ligeros no eliminados por la unidad de refrigeración 27, y de otro modo se acumularían de modo indeseable. Al sistema se le añade una cantidad de hidrógeno de compensación a través de la conducción 28.

### Ejemplo 2

Se isomerizó, según otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, un material de alimentación que tenía la composición siguiente:

	<u>Componente del material de alimentación</u>	<u>% molar del material de alimentación total</u>
	isopentano	18,23
	n-pentano	25,56
15	ciclopentano	3,21
	2,2-dimetilbutano	0,73
	2,3-dimetilbutano	1,95
	2-metilpentano	13,41
	3-metilpentano	8,50
20	n-hexano	19,56
	benceno	1,08
	ciclohexano	0,45
	metilciclopentano	7,32

Al describir el proceso cíclico ha de entenderse que el sistema ha estado funcionando durante un tiempo

suficiente para alcanzar un estado estacionario usando esencialmente el mismo material de alimentación descrito anteriormente. Haciendo referencia a la figura 2, entra en el sistema un material de alimentación de nueva aportación a través de la conducción 52 y atraviesa el cambiador de calor 53, la conducción 54, la conducción 55, y entra en el isomerizador. La temperatura en el isomerizador es de aproximadamente 260°C y se hace trabajar a una presión de aproximadamente 15,4 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. Los hidrocarburos normales desorbidos de la unidad de adsorción selectiva y el hidrógeno empleado en su desorción por purgado se mezclan con el material de alimentación de nueva aportación que entra en el reactor procedente del distribuidor 57. En el isomerizador 56, el catalizador es una composición de zeolita Y-paladio, en la que la zeolita tiene una relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5, una población de catión sodio de aproximadamente 10 equivalentes por ciento, una población de cationes de metales de las tierras raras de aproximadamente 43 equivalentes por ciento, y que tiene los restantes puntos catiónicos en el estado resultante de la calcinación de la zeolita a 550°C durante 2 horas cuando dichos puntos estaban ocupados por cationes amonio. La composición contiene 0,5 por ciento en peso de paladio finamente dividido.

El material de alimentación mixto que entraba en

el isomerizador 14 tenía la composición siguiente:

	Componente del material de alimentación	% molar del material de alimentación total
5	Hidrógeno	59,88
	Metano	11,4
	Etano	2,17
	Propano	1,53
	isobutano	0,71
10	n-butano	0,12
	isopentano	4,70
	n-pentano	8,49
	ciclopentano	0,55
	2,2-dimetilbutano	0,11
15	2,3-dimetilbutano	0,35
	2-metilpentano	2,30
	3-metilpentano	1,44
	n-hexano	4,86
	benceno	0,17
20	ciclohexano	0,07
	metilciclopentano	1,19

El efluente del reactor pasa por la conducción 58, el cambiador de calor 53 y la válvula 59, al separador 60, donde la mayor parte del hidrógeno y los hidrocarburos ligeros, principalmente los que contienen de 1 a

4 átomos de carbono, se eliminan a través de la conducción 61, y el resto del efluente se hace pasar después a través de la válvula 62, el calentador 63, la conducción 64 que contiene la bomba 65, y a través de la válvula 66 al lecho de adsorción 67. El adsorbedor 67, como los adsorbedores 68 y 69 respectivamente, contiene un lecho fijo de nódulos de diámetro de 1,59 mm de tamiz molecular zeolítico de Tipo 5A, que tiene unas aberturas de poro efectivas de aproximadamente 5 unidades angstroms. La apertura de la válvula 66 para que entre el vapor de hidrocarburo calentado comprimido inicia la operación de adsorción-llenado del proceso, momento en el que el adsorbedor contiene esencialmente hidrógeno gaseoso a 371°C y 16,7 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. A medida que entran en el adsorbedor vapores de hidrocarburo de alimentación, por el otro extremo del adsorbedor sale hidrógeno gaseoso del espacio vacío del lecho, a través de la válvula 70, y entra en el conducto distribuidor múltiple 71, y, por la válvula 72, en el adsorbedor 68, experimentando simultáneamente la operación de desorción del procedimiento. Se abre la válvula 73 y el adsorbedor 69 se está purgando simultáneamente. Ha de entenderse que, en este momento, mientras el adsorbedor 67 está en la operación de adsorción-llenado, el adsorbedor 69 está al mismo tiempo en la operación de co-purgado y el adsorbedor 68 está en la operación de desorción por purga

en contracorriente, y que todos y cada uno de los adsorbedores experimentan sucesivamente las operaciones de adsorción-llenado, co-purgado y desorción por purga en contracorriente. Durante el período del ciclo de adsorción en el adsorbedor 67 en el que se está obligando a salir del adsorbedor el volumen de un lecho de hidrógeno, la corriente de gas efluente que atraviesa la válvula 70 se dirige, a través del distribuidor 71 y la válvula 72, al adsorbedor 68. Cuando las parafinas no normales del producto que empujan al hidrógeno a salir del adsorbedor 67 alcanzan el extremo del efluente de dicho adsorbedor 67, la válvula 70 se cierra y las parafinas no normales del producto se llevan, a través de la válvula 74, al colector múltiple 75, y se eliminan del sistema una vez que la mayor parte del hidrógeno que arrastran se ha eliminado en la unidad de refrigeración 76. El ciclo de adsorción en el adsorbedor 67, con la recuperación de hidrocarburos no normales del producto, se interrumpe antes del momento en que el contenido de parafinas normales del material de alimentación del espacio vacío del adsorbedor excede de la capacidad de adsorción no utilizada del lecho para los hidrocarburos normales del material de alimentación. En todos los casos, el ciclo de adsorción termina antes de atravesar la zona de transferencia de la masa de hidrocarburos normales.

Suponiendo un período de tiempo de doce unidades iguales para un ciclo completo de adsorción, purga en flujo concurrente y desorción para cada uno de los lechos adsorbedores 67, 68 y 69, la representación gráfica siguiente muestra la relación de tiempo de las tres operaciones que experimentan cada uno de los adsorbedores de este ejemplo:

Unidades de tiempo

Adsorbedor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
67	Adsorción			Co-purgado			Desorción					
68	Desorción				Adsorción			Co-purgado		Desorc.		
69	Co-purgado		Desorción					Adsorción				

Por consiguiente, durante el período desde el comienzo del ciclo de adsorción en el lecho 67 hasta el cierre de la válvula 70, el efluente de hidrógeno del adsorbedor 67 se emplea en la desorción por purga del adsorbedor 68. Para completar la desorción del adsorbedor 68, al mismo tiempo que la terminación del ciclo de adsorción en el adsorbedor 67, un hidrógeno gaseoso de purga que comprende hidrógeno de recirculación de la unidad de refrigeración

ración 60, a través de la conducción 61, y el hidrógeno de compensación que se necesite que entra en el sistema por la conducción 77, se introduce a través de la conducción 78, la bomba 79; el horno 80, la conducción 81 que  
5 va al distribuidor múltiple 71, y de aquí a través de la válvula 72. En el momento del comienzo del ciclo de adsorción en el adsorbedor 67, la desorción del adsorbedor 68 está ya avanzada, y el efluente consta de una mezcla de hidrógeno gaseoso de purga y los hidrocarburos norma-  
10 les desorbidos. En el mismo momento, el adsorbedor 69 acaba de completar un ciclo de adsorción y tiene suficiente capacidad de adsorción no utilizada para absorber todos los hidrocarburos normales presentes en el material de alimentación contenido en el espacio vacío del lecho.  
15 En este momento, el efluente que sale del adsorbedor 68 a través de la válvula 82 se dirige a través del distribuidor 57 y la válvula 83, donde sirve como purga en contracorriente en el adsorbedor 69. La purga en flujo con-  
20 currente del adsorbedor 69 se continúa mientras los hidrocarburos no normales del efluente que salen del lecho a través de la válvula 73 son de la pureza deseada. Esta porción de los hidrocarburos no normales del producto se introduce a través del distribuidor 75 y se recoge a través del refrigerante 76. Una vez terminado el ciclo de purga  
25 en flujo concurrente en el adsorbedor 69, la válvula 73

se cierra, y una corriente de hidrógeno de desorción y purga se hace pasar a través de la válvula 84, desde el distribuidor 71, y los hidrocarburos normales desorbidos y el hidrógeno gaseoso de purga se hacen pasar, a través de la válvula 83 y del distribuidor múltiple 57, al isomerizador catalítico 56. Como la purga del adsorbedor 69 en flujo concurrente se efectuó usando como gas de purga la mezcla de hidrógeno e hidrocarburos normales del distribuidor múltiple 57, al comienzo del ciclo de desorción por purgado del adsorbedor 69 el espacio vacío del lecho del adsorbedor 69 contiene una concentración mayor de hidrocarburos normales que si se hubiera empleado hidrógeno esencialmente puro para la operación de purgado en flujo concurrente. Además, si se hubiera empleado hidrógeno esencialmente puro como gas de purga en flujo concurrente, se habría causado alguna descarga de producto de adsorción de hidrocarburos normales por el extremo de entrada del adsorbedor. Por consiguiente, al comienzo del ciclo de desorción en contracorriente en el adsorbedor 69, el primer efluente del mismo, que se hace pasar directamente al isomerizador 56, habría sido muy pobre en hidrocarburos. Como las fluctuaciones en la concentración de hidrocarburos del material de alimentación que entra en el isomerizador 56 son indeseables, es ventajoso evitar este tipo de operación. El procedimiento de la pre-

sente invención minimiza en efecto estas fluctuaciones indeseables por medio de la operación particular de purgado en flujo concurrente descrita anteriormente, en la que el producto de adsorción de hidrocarburos no se descarga por el extremo de entrada del adsorbedor durante el purgado en flujo concurrente. Así, el efluente inicial del adsorbedor 69, durante el ciclo de desorción por purgado, no es indebidamente pobre en hidrocarburos.

En la operación de la realización del procedimiento antes descrita, no es esencial eliminar al hidrógeno del efluente del isomerizador en la unidad de refrigeración 60 antes del paso a la unidad de adsorción que comprende los lechos 67, 68 y 69. Si se desea, la unidad de refrigeración 60 puede dejarse en derivación por medio de la válvula 59, la conducción 85 y la válvula 62, y toda la corriente efluente del isomerizador 56 puede recircularse a través del calentador 63, la conducción 64 y la soplante 65. Cuando se hace ésto, el sistema se mantiene a una presión de trabajo sustancialmente mayor que en la realización antes descrita, para que la presión parcial de los componentes de hidrocarburo del material de alimentación que va a los lechos adsorbedores esté en un valor adecuado para lograr un funcionamiento eficiente de los adsorbedores. Para este fin es muy adecuada una presión de aproximadamente  $49 \text{ kg/cm}^2$  absolutos en el adsorbe-

dor, pero no es un valor crítico. En este modo de trabajo a "alta presión", el hidrógeno a emplear en la desorción del lecho de adsorción se recircula a través de la conducción 86 desde la unidad de refrigeración 76, en la que los hidrocarburos no normales del producto se eliminan del sistema. Se emplean medios 87 de comunicación con la atmósfera para eliminar del sistema una fracción de la corriente de hidrógeno de la unidad de refrigeración 76, ya que esta corriente contiene también una pequeña porción de hidrocarburos ligeros no eliminados por la unidad de refrigeración 76, y de otro modo se acumularían, lo que no es deseable. A través de la conducción 77 se añade al sistema una cantidad compensadora de hidrógeno.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 16 de Mayo de 1974, con el número 470.643, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-

17.5.75

tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento mejorado de isomerización que comprende disponer tres lechos adsorbentes fijos, todos los cuales tienen esencialmente la misma capacidad de adsorción y el mismo espacio vacío y contienen partículas que comprenden un adsorbente de tamiz molecular zeolítico cristalino que tienen un diámetro efectivo de poros de desde más de 4 a menos de 6 angstroms, y que proporciona además como material de alimentación de adsorción una mezcla de compuestos de hidrocarburos normales y no normales, cuyo componente de parafinas normales comprende n-pentano y n-hexano, adsorber el n-pentano y el n-hexano de dicho material de alimentación en dichos lechos fijos adsorbentes por paso del material de alimentación a un extremo de cada uno de dichos lechos, y recuperar los compuestos de hidrocarburos no normales y no adsorbidos por el otro extremo de cada lecho, desorber el n-pentano y el n-hexano de cada uno de dichos lechos por purgado con hidrógeno en una dirección en contracorriente a la dirección de entrada de dicho material de alimentación, y hacer pasar el hidrógeno, n-pentano y n-hexano efluentes en mezcla a través de un reactor, que contiene un catalizador de isomerización de tamiz molecular zeolítico, en condiciones de isomerización en el que la mejora comprende desorber los tres lechos

citados de tal manera que en ningún momento determinado se estén desorbiendo más de dos lechos, y la etapa final de desorción en uno de los tres lechos es simultánea a la etapa inicial de desorción en otro de los tres lechos.

5                    2ª.- Un procedimiento mejorado de isomerización.

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

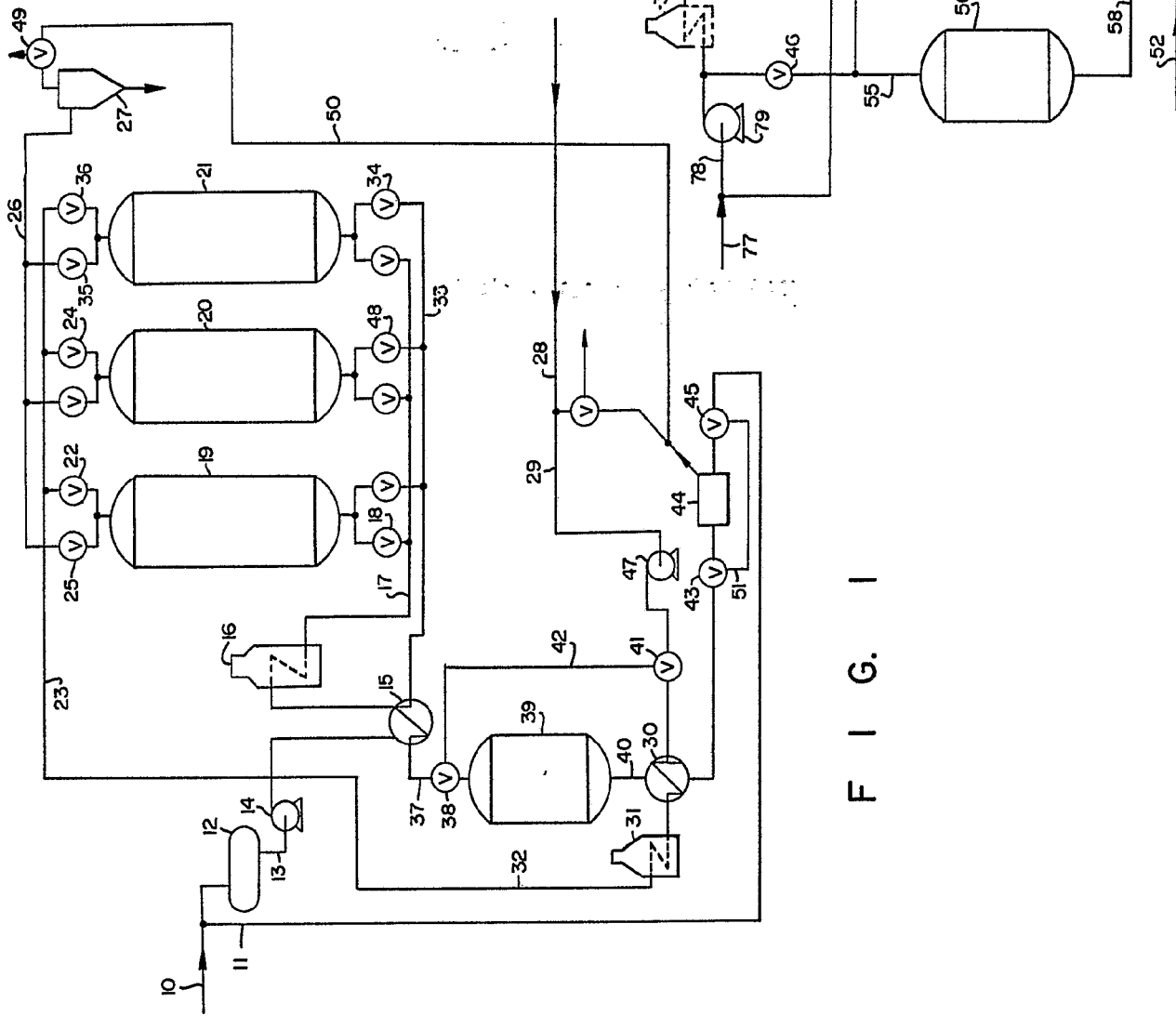
10                   Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 MAYO 1975

P.A.

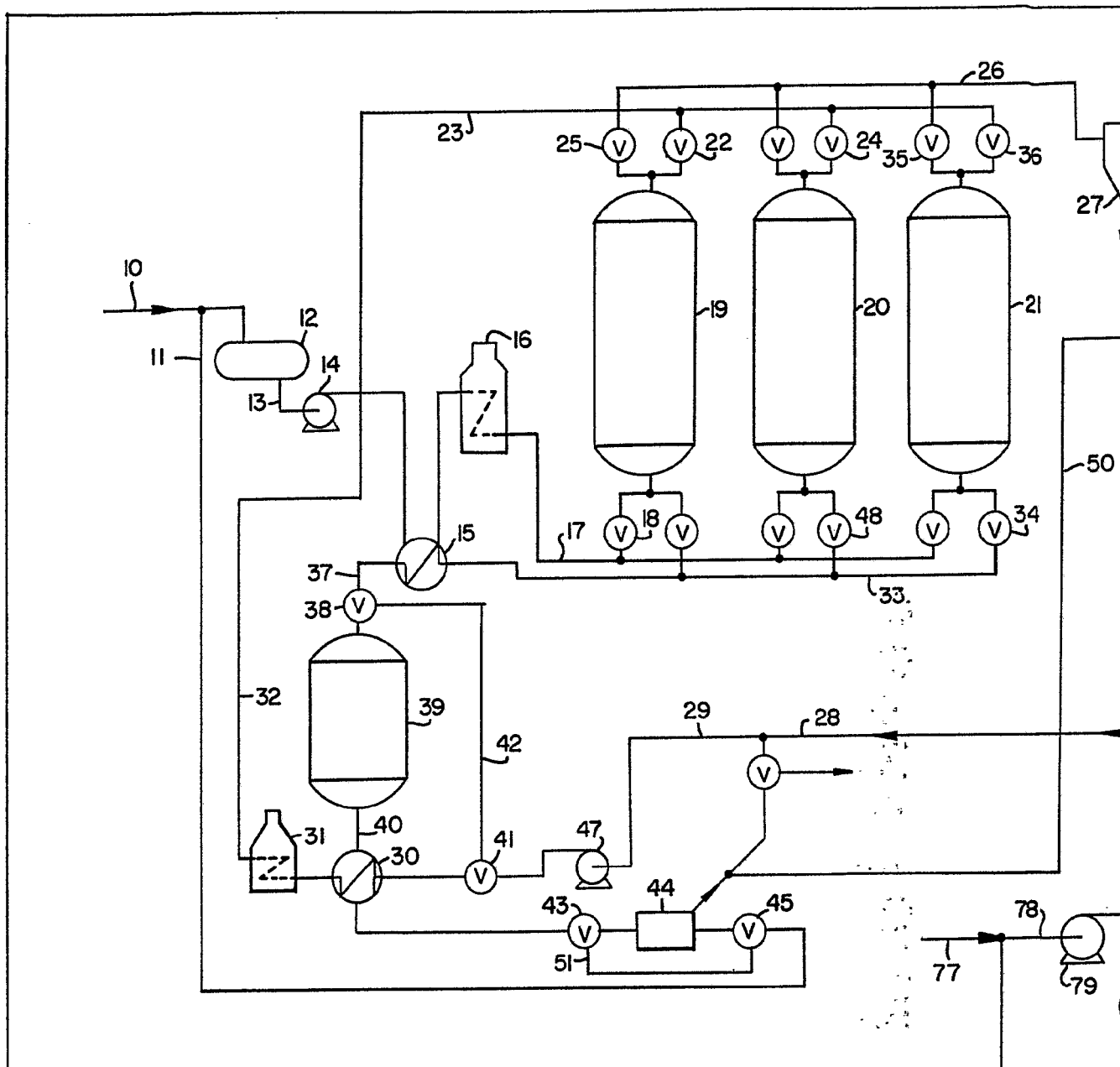
*[Firma manuscrita]*



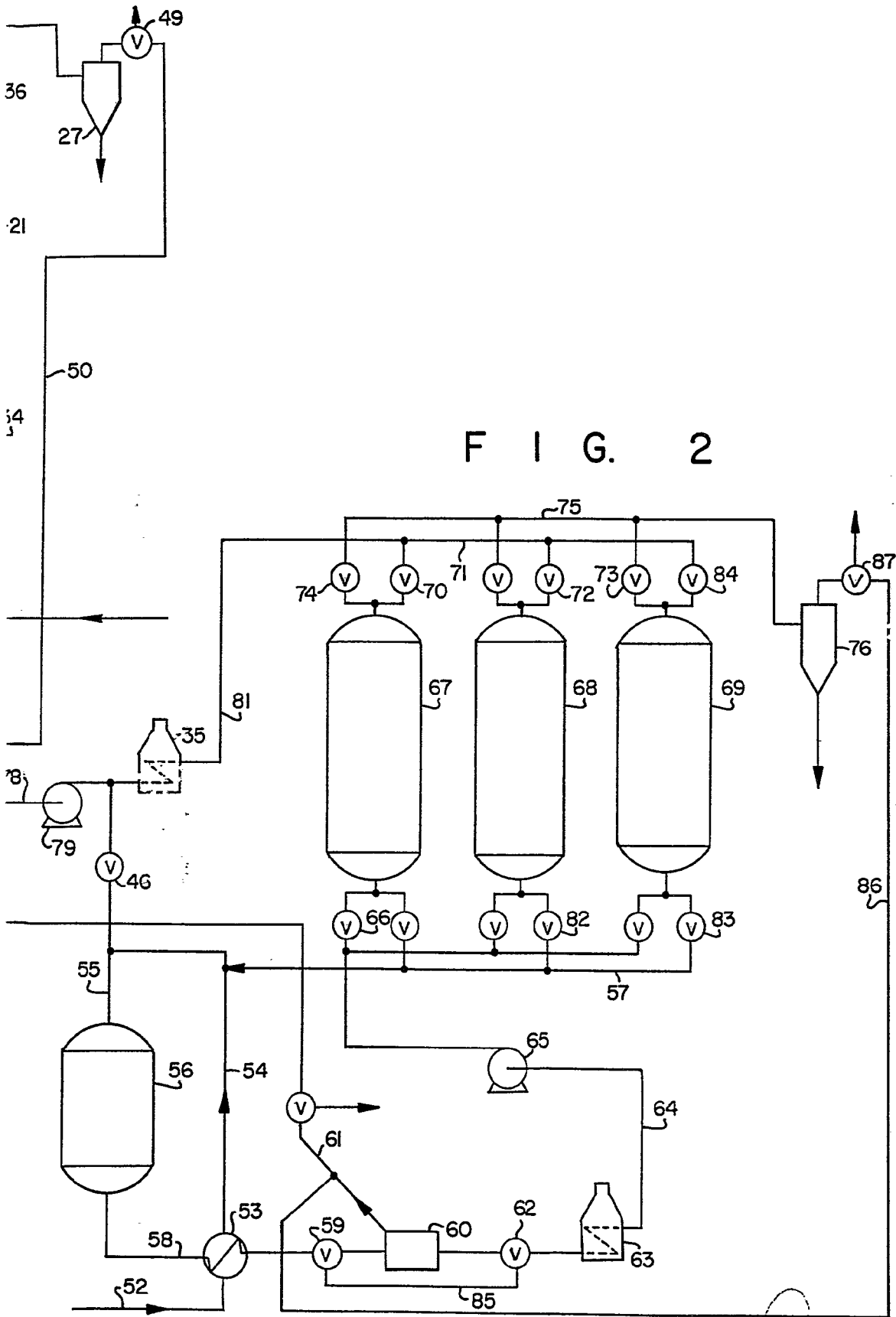
F I G. 2

F I G. 1

*Union Carbide*  
A I B C I  
C O R P O R A T I O N



F I G. I



F I G. 2

Albert G. ...