

442,836

20 NOV. 1975

442836

P.- 61.743

File 4543-A
RECOVERY OF
ACRYLONITRILE"

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. C07C; B010

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio 44115,
Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA RECUPERACION Y PURIFI-
CACION DE ACRILONITRILO O METACRILONITRILO"

20 DIC. 1976

15.11.75

COMENSA

POOR
QUALITY

FUNDAMENTO DEL INVENTO

5 Se conocen sistemas de recuperación y purificación para acrilonitrilo y metacrilonitrilo obtenidos por la amoxidación de propileno o isobutileno, véanse por ejemplo las patentes de EE.UU. 3.433.822; 3.399.120; y 3.535.849. Los sistemas empleados implican el contacto directo del efluente del reactor con un líquido acuoso de enfriamiento rápido en un sistema de enfriamiento. En el sistema de enfriamiento rápido, el efluente del reactor se enfría generalmente a una temperatura 10 entre aproximadamente 32°C y aproximadamente 110°C.

Los gases del sistema de enfriamiento rápido se dirigen luego normalmente a una columna de absorción en donde el acrilonitrilo o metacrilonitrilo y los subproductos solubles 15 en agua se absorben en agua. La solución acuosa formada en la columna de absorción se trata luego en diversas columnas de destilación para obtener el producto deseado. El sistema total para recuperación y purificación puede variar ampliamente en el conjunto de los componentes individuales. Sin embargo, generalmente implican al menos cuatro componentes: uno que separa el acetonitrilo; uno que separa el cianuro de hidrógeno; 20 otro que seca el producto de acrilonitrilo o metacrilonitrilo; y otro que recupera el producto. Muchos sistemas también emplean un componente de recuperación de sulfato de amonio. Los componentes particulares en los sistemas de recuperación y purifi- 25

cación totales no son críticos en el presente invento.

RESUMEN DEL INVENTO

5 Ahora se ha descubierto de acuerdo con el presente
invento que pueden realizarse economías sustanciales del capi-
tal y del coste de la operación junto con una recuperación me-
jorada de acrilonitrilo o metacrilonitrilo por la recirculación
de las fracciones del fondo de la columna del producto para
10 formar al menos parte del líquido de enfriamiento en el siste-
ma de enfriamiento. Más específicamente, esta mejora en la re-
cuperación y purificación de acrilonitrilo o metacrilonitrilo
producido por reacción de amoxidación de propileno o isobutile-
no, oxígeno molecular y amoníaco en presencia de un catalizador
15 de amoxidación se aplica al sistema conocido que consta de las
etapas de: (a) poner en contacto el efluente del reactor de
amoxidación con un líquido de enfriamiento rápido en un siste-
ma de enfriamiento para producir un efluente de enfriamiento
rápido gaseoso de dicho sistema de enfriamiento que tiene una
20 temperatura desde aproximadamente 32°C a aproximadamente 110°C;
(b) absorber el efluente gaseoso de enfriamiento rápido en agua
para formar una solución y separar la mayor parte de los sub-
productos obtenidos en la reacción de amoxidación y la mayor
parte del agua de la solución para obtener un producto de acri-
25 lonitrilo bruto o de metacrilonitrilo bruto; y c) destilar el

acrilonitrilo bruto o metacrilonitrilo bruto para obtener una corriente de fracciones de cabeza de acrilonitrilo o metacrilonitrilo de calidad de producto y una corriente de fracciones de fondo que contienen acrilonitrilo o metacrilonitrilo e impurezas. El invento como se aplica a esta recuperación y purificación conocidas comprende recircular al menos parte de la corriente de fracciones de fondo obtenidas en la etapa (c) y emplear esta corriente de fracciones de fondo como al menos parte del líquido de enfriamiento rápido en la etapa (a). Esta mejora del presente invento economiza el coste de capital de una columna de destilación fraccionada que ha sido empleada en la técnica y economiza el gasto de operación de esta columna eliminada. Además, se mejora la eficacia del sistema de recuperación y purificación.

El aspecto central del presente invento es la recirculación de las fracciones del fondo de la columna del producto para formar al menos parte del líquido de enfriamiento rápido en la etapa de enfriamiento rápido de la recuperación y purificación de acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

El procedimiento del presente invento se aplica a cualquier sistema que tenga dos componentes: el primero de los cuales es un sistema de enfriamiento rápido y el segundo es una columna de destilación de producto final. Naturalmente, todos los sistemas de recuperación y purificación contienen un número de etapas de purificación y separación intermedias, pero la

naturaleza de estas etapas no es crítica en el presente invento.

5 El primer punto crítico de la recuperación y purificación es el sistema de enfriamiento rápido. El sistema de enfriamiento rápido en el esquema de recuperación y purificación pone en contacto directamente un líquido de enfriamiento rápido con el efluente del reactor de amoxidación. El gas efluente del reactor tiene generalmente una temperatura entre aproximadamente 371°C y 482°C. Normalmente, este gas efluente del reactor se enfría a una temperatura de aproximadamente 232°C en un refrigerante de gas. Sin embargo el enfriamiento a 10 temperaturas del gas por debajo de 232°C, en refrigerantes, de contacto indirecto es indeseable debido a los depósitos que se forman sobre las superficies del refrigerante.

15 En el sistema de enfriamiento rápido, el efluente del reactor de amoxidación se enfría a una temperatura de aproximadamente 32 a aproximadamente 110°C. En la práctica preferida del invento, el efluente del reactor se enfría a una temperatura de aproximadamente 38 a aproximadamente 99°C y en la práctica más preferida del invento, el efluente del reactor se enfría a aproximadamente 93°C. Estas temperaturas se alcanzan controlando el caudal y la temperatura del líquido de enfriamiento rápido con relación al caudal y temperatura del gas enfriado.

25 El efluente del sistema de enfriamiento rápido va

a un sistema intermedio que no es crítico en el presente invento. El sistema intermedio consiste normalmente en una columna de absorción en la que se disuelven los productos solubles en agua para formar una solución, y un número de columnas de destilación en los que se separan y purifican los componentes de la solución. Este sistema intermedio no es crítico en el presente invento debido a que esta recuperación, separación y purificación pueden llevarse a cabo por cierto número de técnicas conocidas.

10 En el presente invento, sin embargo, la separación y purificación más preferidas de la solución formada en la columna de absorción consta de las etapas de: (i) hacer pasar la solución a una columna de destilación en la que se lleva a cabo la destilación para producir una corriente gaseosa de fracciones de cabeza que contiene acrilonitrilo o metacrilonitrilo, HCN y agua y una corriente líquida de fracciones del fondo que contiene acrilonitrilo y agua; (ii) condensar dicha corriente gaseosa y dejar formar una capa acuosa y una capa orgánica; (iii) transferir la capa orgánica a una columna de destilación y destilar la capa orgánica para obtener un producto gaseoso de fracciones de cabeza que contiene sustancialmente todo el HCN, y una corriente líquida de fracciones de fondo que contiene acrilonitrilo o metacrilonitrilo y agua; y (iv) transferir la corriente de las fracciones de fondo de (iii) a una columna de destilación en donde se separa el agua como vapor

saliente de cabeza y se produce acrilonitrilo bruto o metacrilonitrilo bruto en una corriente de fracciones de fondo. Este tratamiento intermedio preferido podría sustituirse por cualquier otro número de sistemas conocidos para producir un producto de nitrilo bruto de la solución de absorción.

La segunda etapa crítica en la recuperación y purificación es la etapa en la que se destila el acrilonitrilo bruto o metacrilonitrilo bruto en una columna de destilación también llamada una columna de producto, para producir un acrilonitrilo o metacrilonitrilo de calidad de producto. En esta columna de destilación, se lleva a cabo la destilación para obtener una corriente gaseosa de cabeza de acrilonitrilo o metacrilonitrilo de calidad de producto y una corriente líquida de fondo que contiene acrilonitrilo o metacrilonitrilo e impurezas.

La naturaleza exacta de las impurezas varía ampliamente dependiendo ampliamente de la naturaleza del tratamiento que ha precedido a la destilación última. En el presente invento, la composición exacta de estas impurezas no es crítica debido a que se ha encontrado que tiene un efecto beneficioso en lugar de perjudicial sobre el sistema de enfriamiento rápido.

El invento implica el sistema de enfriamiento rápido crítico y la columna de destilación del producto crítica. En el invento, al menos parte de la corriente de fondo de la co-

lumna de destilación de producto se recircula y emplea como al menos parte de líquido de enfriamiento rápido en el sistema de enfriamiento rápido.

5 Este invento da como resultado ahorros significativos de capital y de operación. Normalmente, las fracciones del fondo de la columna de destilación del producto se alimentan a otra columna de destilación en la que el producto adicional se recupera como fracciones de cabeza y la corriente de las fracciones de fondo líquidas se desecha. El empleo del presente invento ahorra gasto de capital y de operación de esta 10 columna. Además, la corriente residual de esta destilación extra contiene productos químicos valiosos que se añaden de modo deseable a la columna de enfriamiento rápido. Además, la eliminación de la corriente residual de esta segunda columna concentra el efluente residual de modo que el tratamiento para eliminar los contaminantes de la polución pueda efectuarse más fácilmente. 15

20 En la práctica más preferida del presente invento, se purifica además una corriente de las fracciones de fondo de la primera columna de destilación después de la columna de absorción. Esta corriente de las fracciones de fondo contiene acrilonitrilo y agua. Esta corriente de fracciones de fondo en la práctica más preferida del invento se alimenta a una columna de destilación en donde se lleva a cabo la destilación para producir acrilonitrilo como corriente gaseosa 25

de fracciones de cabeza y una corriente líquida de fracciones de fondo que contiene agua e impurezas. Al menos parte de esta corriente se recircula también al sistema de enfriamiento rápido para formar al menos parte del líquido de enfriamiento rápido. De nuevo, la naturaleza exacta de estas impurezas no es crítica debido a que se ha encontrado que son aceptables en el sistema de enfriamiento rápido. En el pasado las fracciones de fondo de esta columna de acrilonitrilo se descargaban como residuos en una corriente separada. Ahora, sin embargo, de acuerdo con este aspecto más preferido del presente invento, esta corriente residual separada se elimina. Las corrientes residuales se concentran en una zona que es las fracciones líquidas de fondo de enfriamiento rápido. La concentración de estas corrientes residuales en una fuente proporciona una corriente que tiene una composición relativamente constante, simplificando así el tratamiento residual para eliminar los contaminantes orgánicos y proporciona también una corriente en lugar de varias de corriente que deben recogerse.

En la práctica del invento, la totalidad de las fracciones de fondo de la columna de producto y la totalidad de las fracciones de fondo de la columna de acetonitrilo que normalmente se enviarían al tratamiento residual se recirculan para formar parte del líquido de enfriamiento rápido en el sistema de enfriamiento. El pH de estas corrientes de recirculación está normalmente entre 3 y menor de 7 como resultado del procedimiento.

to de recuperación y purificación. Si es necesario, podría emplearse para mantener un pH ácido un ácido orgánico, tal como ácido acético o ácido oxálico.

DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

5
10
15
20
25

Con referencia a los dibujos, que son un diagrama de un proceso industrial, se muestra una realización del procedimiento de recuperación y purificación mejorado del invento en líneas continuas y se indican los procedimientos de la técnica anterior en líneas de puntos. De acuerdo con este invento, el efluente del reactor de amoxidación (no mostrado) en donde se trata propileno con amoníaco y oxígeno molecular en la fase vapor sobre un catalizador de amoxidación entra a un refrigerante de gases 1 en el que se enfría a una temperatura de aproximadamente 426°C a aproximadamente 232°C. El efluente del refrigerante de gases, 1, entra a un sistema de enfriamiento rápido que consiste en una corriente de recirculación (que se describirá más adelante) pulverizada en el gas en el punto 3 y un lavador de gases 2. El lavador de gases 2 contiene un líquido acuoso en el fondo que se mantiene a una temperatura de aproximadamente 82°C. Dicho líquido acuoso se circula continuamente a través del paso, 3, por medio de la de la bomba, 4, a una boquilla de pulverización, 5, cerca de la parte superior del lavador, 2, en donde la pulverización

del líquido acuoso se pone en contacto con el efluente del reactor entrante. La corriente de recirculación podría añadirse a este líquido acuoso entre la bomba, 4, y la boquilla de pulverización, 5, por una tubería no mostrada. El material de elevado punto de bullición del efluente del reactor se deposita en el líquido acuoso en el fondo del lavador de gases 2 y los materiales volátiles en el efluente se hacen pasar en forma de vapor a través de una tubería, 6, a una cámara de burbujeo, 7, que contiene ácido sulfúrico acuoso en donde la mayor parte del amoníaco en el efluente se convierte en sulfato de amonio.

El ácido sulfúrico acuoso en la cámara, 7, se mantiene a una temperatura de aproximadamente 82°C, y los productos volátiles diferentes del amoníaco continúan a través de la tubería, 8, a la columna de absorción, 9. El nivel de ácido sulfúrico acuoso en la cámara de burbujeo, 7, se mantiene sustancialmente constante por la retirada continua de solución de sulfato de amonio en el fondo, 10, y adición de ácido sulfúrico de nuevo aporte a través de la tubería, 11. En la columna de absorción, 9, se pone en contacto una corriente de agua en, 12, con la corriente gaseosa de, 8, y se separa el material soluble en agua en el fondo de la columna de absorción, 9, a través de la tubería, 13, y se dirige a la columna de recuperación, 14, en donde se recoge una fracción ligera de cabeza y se transfiere a la columna de HCN, 15, y

las fracciones del fondo de la columna de recuperación, 14, van a la columna de separación de volátiles, 16, a través de la tubería, 18.

5 Desde la columna de separación de volátiles 16 se retira una fracción de cabeza, 17, para recuperar el acetonitrilo como subproducto. La parte principal en las fracciones de fondo de la columna de extracción se devuelve por la tubería, 20, a la columna de absorción, 9, en el punto, 12, antes descrito. La parte restante, que se tomó antes como desecho residual, 19, se toma ahora en el punto, 32, a través de la tu-
10 bería, 31, y se pulveriza en el efluente del reactor.

En el tratamiento adicional del acrilonitrilo, el HCN se separa como fracción de cabeza, 21, en la columna de HCN 15 y las fracciones de fondo de esta columna se transmiten a una columna de secado, 22, a través de la tubería, 23. En la
15 columna de secado, 22, se separa agua como fracción de cabeza y las fracciones de fondo van a la columna de acrilonitrilo, 24, a través de la tubería 25. El acrilonitrilo se recupera como fracción de cabeza de la columna de acrilonitrilo, 24.

20 De acuerdo con el procedimiento de la técnica anterior, las fracciones de fondo de la columna de acrilonitrilo se transfirieron por la tubería, 26, a una segunda columna de destilación, 27, en donde se recogió el acrilonitrilo como fracción de cabeza, 28, y las fracciones de fondo se llevaron
25 a la evacuación de residuos por medio de la tubería, 29. En el procedimiento del invento, sin embargo, las fracciones de fon-

15.11.75

do de la columna, 24, que son normalmente ligeramente ácidos (pH aproximadamente 3-5) se dirigen por la tubería, 30, a la tubería, 31, y vuelven al punto, 32, en donde se mezclan con el efluente del reactor que acaba de ser enfriado en el refrigerante de gases, 1, que entra luego al lavador de gases, 2, y completa el ciclo de recuperación. Alternativamente, esta corriente de recirculación podría pulverizarse por la boquilla, 5, en lugar de en el punto 32.

Como se ha descrito en la patente de EE.UU. 3.433.822 el efluente del reactor se enfría previamente a una temperatura tan baja como 171°C en un refrigerante de tubos antes de entrar en el lavador de gases. Sin embargo, a esta baja temperatura, se produce ensuciamiento significativo del refrigerante de tubos debido a que condensan algunos de los compuestos de elevado punto de ebullición en el efluente sobre las paredes de los tubos de refrigerante y originan el ensuciamiento de los tubos. A pesar del hecho de que el líquido del fondo del lavador de gases se pulverice frecuentemente en los tubos del refrigerante para limpiar los materiales grasientos durante la operación, el funcionamiento del reactor tiene que detenerse de vez en cuando con el fin de limpiar apropiadamente los tubos del refrigerante.

Se ha encontrado en el invento que la condensación de los materiales de elevado punto de ebullición del efluente del reactor es significativamente menor cuando los gases del

refrigerante se mantienen a una temperatura de aproximadamente 232°C o superiores. Por tanto es ventajoso no enfriar el efluente del reactor por debajo de la temperatura de aproximadamente 232°C en la unidad del refrigerante de gases. Este gas a 232°C o superior que viene del refrigerante de gases se introduce en la sección de un dispositivo de lavado de chorro a través del cual se hace circular una gran cantidad de agua desde el sumidero del lavador de gases y se pulveriza en el efluente del reactor para absorber y condensar los compuestos de elevado punto de ebullición allí presentes. La mayoría de los otros productos del efluente del reactor tal como acrilonitrilo, acetonitrilo, cianuro de hidrógeno, propionitrilo y amoníaco sin reaccionar permanecen en la fase gaseosa del efluente de reactor en el lavador de gases.

El agua de lavado del fondo del lavador de gases puede enfriarse externamente antes de entrar en la boquilla de pulverización de modo que la temperatura del efluente del reactor en el lavador de gases pueda controlarse para originar una condensación parcial del producto de reacción de vapor de agua presente en el efluente del reactor. En otras palabras, la temperatura del agua de lavado en el lavador de gases se mantiene algo inferior a la temperatura del punto de rocío del efluente del reactor.

Un flujo de agua equivalente a la cantidad condensada del efluente del reactor se retira continuamente como resi-

duo desde el fondo del lavador de gases con el fin de mantener un nivel de líquido apropiado en el sumidero del lavador de gases. Generalmente hay aproximadamente 20% en peso de materiales grasientos de elevado punto de ebullición en el agua residual extraída del fondo del lavador de gases y este material se desecha generalmente por incineración.

En otro caso, el agua de lavado del fondo de lavador de gases no se enfría externamente. Se evapora bruscamente de modo parcial en el lavador de gases. Esto enfría rápidamente el efluente del reactor desde 232°C hasta aproximadamente 82°C. Después que se separan los compuestos de elevado punto de ebullición, el efluente de reactor se envía al siguiente equipo de tratamiento con un elevado contenido de vapor de agua. Por lo tanto se requiere la adición de agua en el sumidero del lavador de gases con el fin de mantener un nivel de líquido apropiado en el sumidero del lavador de gases. El caudal de esta adición de agua se mantiene suficientemente grande para compensar también la extracción de una corriente de agua del sumidero. La corriente de agua extraída que contiene aproximadamente 20% de materiales grasientos se quema normalmente y se desecha en un incinerador.

En cualquier caso, la pérdida de acrilonitrilo en la recuperación y purificación de acrilonitrilo preparado por la amoxidación de propileno en los procedimientos de la técnica anterior es generalmente del orden de 2,5% o incluso supe-

rior.

5 Se ha descubierto que las corrientes de recirculación del presente invento reducen sustancialmente esta pérdida de acrilonitrilo. En los procedimientos de la técnica, la cantidad significativa de amoníaco disuelto en el agua de lavado origina un pH alcalino generalmente alrededor de 8,5. Este estado alcalino del agua conduce a reacciones de polimerización y condensación entre el amoníaco, acrilonitrilo, cianuro de hidrógeno y compuestos de carbonilo y otros compuestos presentes en el efluente del reactor cuando se pone en contacto el efluente del reactor con el agua de lavado. Las elevadas temperaturas del efluente en el agua de lavado también conducen a más polimerización y condensación de los materiales en el efluente. Estas fuerzas son contrarrestadas por el presente invento.

10

15

Por el empleo del presente invento, se ha reducido la pérdida de acrilonitrilo desde aproximadamente 2,5% del acrilonitrilo presente en el efluente del reactor a una cantidad de aproximadamente 1,1%. Aunque esto es una diferencia relativamente pequeña en porcentaje, es decir 1,4% la reducción en porcentaje es muy superior al 50%, y las ramificaciones comerciales de esta mejora dan como resultado ahorros de literalmente millones de kilos de acrilonitrilo producido útil por año.

20

25

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son las que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento mejorado para la recuperación y purificación de acrilonitrilo o metacrilonitrilo producido por la reacción de amoxidación de propileno o isobutileno, oxígeno molecular y amoníaco en presencia de un catalizador de amoxidación, que consiste en las etapas de: (a) poner en contacto el efluente del reactor de amoxidación con un líquido de enfriamiento rápido en un sistema de enfriamiento rápido para producir un efluente de enfriamiento rápido gaseoso de dicho sistema de enfriamiento rápido que tiene una temperatura de aproximadamente 32°C a aproximadamente 110°C; (b) absorber dicho efluente gaseoso de enfriamiento rápido en agua para formar una solución y separar la mayor parte de los subproductos obtenidos en la reacción de amoxidación y la mayor parte del agua de dicha solución para obtener acrilonitrilo bruto o metacrilonitrilo bruto; y (c) destilar el acrilonitrilo bruto o metacrilonitrilo bruto para obtener una corriente gaseosa de fracción de cabeza

15

20

25

de acrilonitrilo o metacrilonitrilo de calidad de producto y una corriente de fracciones de fondo que contiene acrilonitrilo o metacrilonitrilo e impurezas, en el que la mejora comprende: recircular al menos parte de dicha corriente líquida de fracciones de fondo obtenida en la etapa (c) y emplear dicha corriente líquida de fracciones de fondo como al menos parte de dicho líquido de enfriamiento rápido en la etapa (a).

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde la temperatura del efluente del sistema de enfriamiento rápido es aproximadamente 30°C a aproximadamente 99°C.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde la temperatura del efluente del sistema de enfriamiento rápido es aproximadamente 93°C.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde la separación de los subproductos y el agua de la solución de la etapa (b) consiste en las etapas de: (i) hacer pasar dicha solución a una columna de destilación en donde se realiza la destilación para producir una corriente gaseosa de fracciones de cabeza que contiene acrilonitrilo o metacrilonitrilo, HCN y agua y una corriente líquida de fracciones de fondo que contiene acetonitrilo; (ii) condensar dicha corriente gaseosa y dejar que se forme una capa acuosa y una capa orgánica; (iii) transferir dicha capa orgánica a una columna de destilación y destilar la capa orgánica para obtener un producto gaseoso de fracciones de cabeza que contiene sustancialmente todo el HCN

y una corriente líquida de fracciones de fondo que contiene acrilonitrilo o metacrilonitrilo y agua; y (iv) transferir dicha corriente de fracciones de fondo de (iii) a una columna de destilación en donde se separa el agua como fracciones de cabeza y se produce acrilonitrilo bruto o metacrilonitrilo bruto en una corriente de fracciones de fondo.

5
10
15
20
25
5ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en donde dicha corriente líquida que contiene acetonitrilo de la etapa (i) se transfiere a una columna de destilación de acetonitrilo y se realiza la destilación para separar una corriente de fracciones de cabeza que contiene acetonitrilo y en donde al menos parte de las fracciones de fondo de dicha columna de destilación de acetonitrilo se emplean como parte de dicho líquido de enfriamiento rápido en la etapa (a).

15
20
25
6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde la totalidad de la corriente líquida de fracciones de fondo obtenida en la etapa (c) y la totalidad de dichas fracciones líquidas de dicha columna de destilación de acetonitrilo que se envía normalmente a un tratamiento de residuos se recircula a la etapa (a) y se emplea como al menos parte del líquido de enfriamiento rápido.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en donde el pH de la totalidad de las corriente líquidas de las fracciones de fondo recirculadas al sistema de enfriamiento rápido como parte del líquido de enfriamiento rápido se mantie-

nen entre 3 y menor de 7.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde dicho efluente del reactor de amoxidación tiene una temperatura de al menos 232°C antes de estar en contacto con el líquido de enfriamiento rápido.

5

9ª.- Procedimiento mejorado para la recuperación y purificación de acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

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 veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

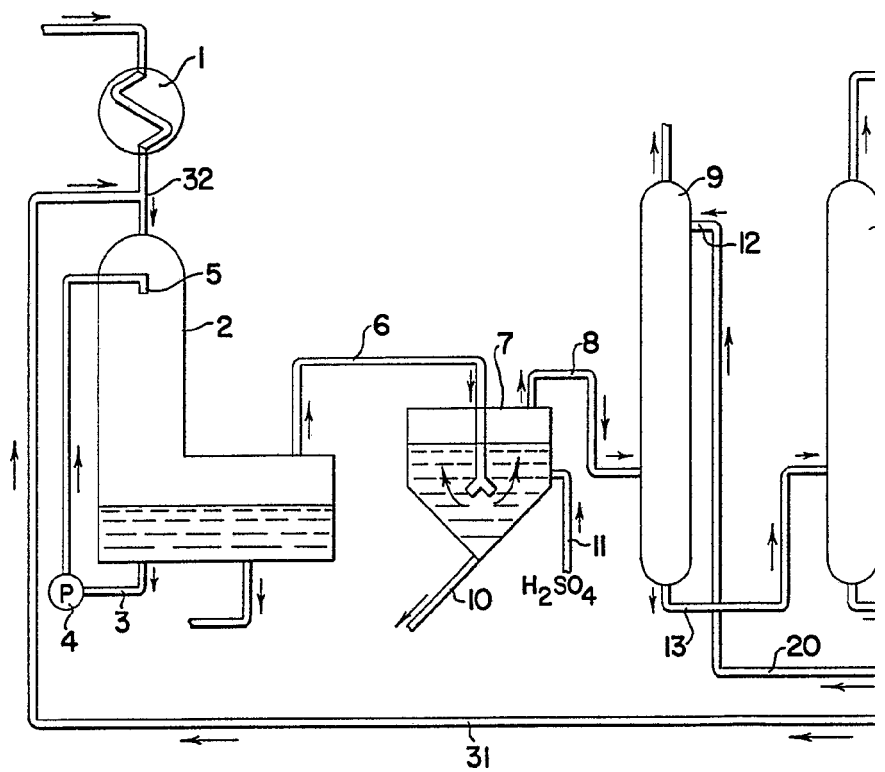
20 NOV. 1975

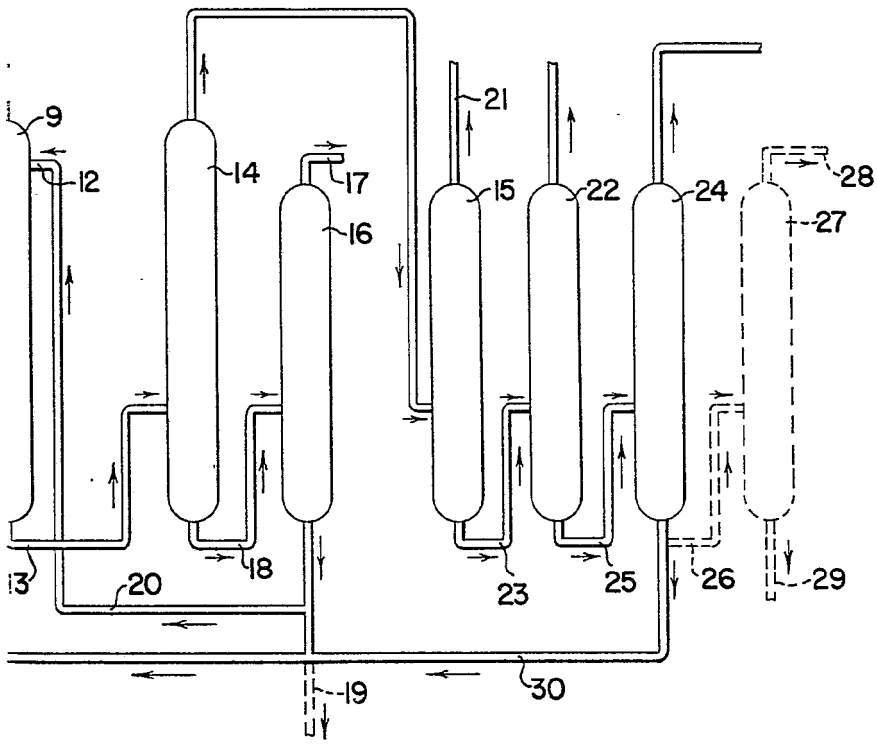
15

Oscar de Eizaburu
Por Poder

20

25





Security Printing
1950
Home