

15 DIC. 1978

18 ES
21
22

NUMERO	46 3999	19 A3
FECHA DE PRESENTACION	10-11-77	



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J; C10 G
54 TITULO DE LA INVENCIÓN "UN METODO PARA REGENERAR EL CATALIZADOR EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION CATALITICA DE HIDROCARBUROS"	
58 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION EE.UU. 15-9-75 Nº 4.046.673.	
71 SOLICITANTE (S) EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY	(U.S. Pat. 4.046.673)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.	
72 INVENTOR (ES)	
73 TITULAR (ES)	
74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.- 67.266)

lfg

1

FUNDAMENTOS DEL INVENTO

1. Campo del invento.

El presente invento se refiere a un método para regenerar catalizadores que contienen iridio, soportados, para conversión de hidrocarburos. En particular, el presente invento se refiere a un procedimiento para la regeneración controlada de un catalizador que contiene iridio, soportado, para conversión de hidrocarburos, que ha sido desactivado por la deposición de residuos carbonosos sobre él durante el contacto con una materia prima de alimentación hidrocarbonada a temperaturas elevadas.

5

10

2. Descripción de la técnica anterior

15

20

La desactivación de catalizadores que contienen metales nobles, para conversión de hidrocarburos, debida a la deposición de residuos hidrocarbonados durante una utilización áspera, es un fenómeno bien conocido. La desactivación de los catalizadores es particularmente aguda con respecto a catalizadores que contienen metales nobles, soportados, utilizados en la hidroformación de materias primas de alimentación de nafta.

25

30

Los catalizadores para reforma, que contienen metales nobles, en particular catalizadores que contienen platino, han sido tradicionalmente preparados quemando el coque o los residuos carbonosos a partir del catalizador seguido por una operación de nueva dispersión con lo que el platino contenido sobre el catalizador, que es aglomerado con pérdida de superficie específica durante la operación de combustión, es vuelto a dispersar por tratamiento con reactivos que proporcionan cloro u otro halógeno, solos o en combinación con oxígeno, a temperaturas elevadas. Las

1 técnicas relativamente simples empleadas para volver a dis
persar el platino no son aplicables directamente para la
nueva dispersión del iridio. Una de las razones de este
hecho consiste en que el iridio no protegido tiende a aglo
5 merarse para formar cristalitas de iridio metálico de baja
superficie específica y/o de óxido de iridio cuando es ex-
puesto a oxígeno exento de halógeno, a temperaturas eleva-
das. Se han desarrollado procedimientos para efectuar la
fácil nueva dispersión del iridio después de una operación
10 de combustión de residuos carbonosos. No obstante, la rea-
lización de la operación de nueva dispersión es relativa-
mente larga y aumenta la cantidad de tiempo en que no se
encuentra en uso una unidad comercial.

RESUMEN DEL INVENTO

15 De acuerdo con el presente invento, se ha des-
cubierto que las largas operaciones de nueva dispersión ne-
cesarias para volver a dispersar iridio contenido sobre un
catalizador soportado para conversión de hidrocarburos, se
pueden evitar sustancialmente realizando la operación pre-
20 liminar de combustión de residuos carbonosos de una manera
tal que el iridio presente en el catalizador no sea aglo-
merado sustancialmente, es decir que menos de 20% en peso,
preferiblemente menos de 10% en peso del iridio total en
el catalizador, sea convertido durante una única operación
25 de combustión de aglomerados de iridio metálico y/o de
óxido de iridio que tienen tamaños de cristalitas mayores
de aproximadamente 50 Angstroms (longitud de un lado de un
cristalito supuestamente cúbico).

30 La sucesión de regeneración del presente inven-
to comprende las operaciones de (1) poner en contacto el

1 catalizador que contiene residuos carbonosos, después de
haber sido puesto en contacto con materia prima de alimen-
tación hidrocarbonada (durante o después de dicho contac-
to) pero antes de entrar en contacto con oxígeno a una
5 temperatura mayor de alrededor de 412°C, con un reactivo
que contiene cloro en cantidades suficientes para aumen-
tar el contenido de cloro del catalizador hasta un nivel
dentro del margen de desde aproximadamente 0,7 a 2,0 % en
10 peso, basado en catalizador anhidro, exento de residuos
carbonosos, (2) poner en contacto el catalizador que con-
tiene residuos carbonosos, tratado con cloro, con una mez-
cla gaseosa sustancialmente exenta de azufre, que contiene
oxígeno, a una temperatura máxima que varía entre aproxi-
madamente 413°C y 482°C, durante un tiempo suficiente para
15 eliminar por combustión desde el catalizador al menos una
porción de los residuos carbonosos, al tiempo que se man-
tiene al menos 0,7% en peso de cloro en el catalizador y
(3) poner en contacto el catalizador agotado con residuos
carbonosos, procedente de la operación 2, antes de entrar
20 en contacto con un gas que contiene oxígeno, a una tempe-
ratura superior a aproximadamente 482°C, con la materia
prima de alimentación al proceso, en condiciones de con-
versión de hidrocarburos.

En una forma de realización particularmente
25 preferida, el método de regeneración comprende las opera-
ciones conducidas sucesivamente, de (1) poner en contacto
un catalizador que contiene iridio, total o parcialmente
desactivado, durante, o inmediatamente a continuación de,
las operaciones de conversión de hidrocarburos, con un
30 reactivo que contiene cloro en cantidades suficientes para

1 - aumentar el contenido de cloro del catalizador hasta un ni
vel dentro del margen de desde aproximadamente 0,7, prefe-
riblemente desde aproximadamente 0,8, a 2,0 % en peso, ba-
sado en catalizador anhidro, exento de residuos carbonosos,
5 (2) purgar el catalizador con un gas inerte para eliminar
hidrocarburos desde la zona de reacción que contiene el ca-
talizador, (3) poner en contacto el catalizador tratado
con cloro, con una mezcla gaseosa sustancialmente exenta
de azufre, que contiene cantidades secundarias de oxígeno,
10 a una temperatura máxima dentro del margen de desde apro-
ximadamente 413°C a 482°C durante un tiempo suficiente pa-
ra eliminar por combustión desde el catalizador al menos
una porción de los residuos carbonosos al tiempo que se
mantiene al menos 0,7% en peso de cloro en el catalizador
15 y (4) devolver al servicio el catalizador, sin poner en
contacto subsiguientemente el catalizador, agotado de resi-
duos carbonosos, con un gas que contiene oxígeno a una tem-
peratura superior a la temperatura máxima (normalmente la
temperatura del frente de llama de combustión) empleada du-
20 rante la operación para eliminar por combustión desde el ca-
talizador residuos carbonosos.

El procedimiento de eliminación de residuos
carbonosos del presente invento difiere de los métodos tí-
picamente empleados con catalizadores a base de platino
25 para conversión de hidrocarburos. Típicamente, los méto-
dos desarrollados para utilizarse en la regeneración de
un catalizador de platino tal como los descritos en las
patentes de los Estados Unidos número 3.201.355, 3.278.419;
3.622.520 y 3.673.109, están caracterizados por la utili-
30 zación de operaciones de combustión realizadas a tempera-

1 - turas bien por encima de las temperaturas empleadas en el
procedimiento del presente invento. Dicha puesta en con-
tacto a temperatura elevada serviría para deteriorar gra-
5 vemente el catalizador que contiene iridio por la forma-
ción de aglomerados de iridio metálico y/o de óxido de
iridio de reducida superficie específica.

Los cuerpos compuestos de catalizador que con-
tienen iridio, soportados, que son regenerados por el pro-
cedimiento del presente invento comprenden un material de
10 soporte o vehículo poroso en combinación con un componen-
te de iridio y, para ciertas utilizaciones, un componente
halogenado. El componente de soporte del catalizador es
preferiblemente un material adsorbente poroso, que tiene
una superficie específica, determinada por el método de
15 Brunauer-Emmett-Teller (BET) de aproximadamente 20 a 800,
preferiblemente 100 a 300 metros cuadrados por gramo. Es-
te material de soporte deberá ser sustancialmente refrac-
tario a las condiciones de temperatura y presión utiliza-
das en cualquier procedimiento establecido para conversión
20 de hidrocarburos. Materiales de soporte útiles incluyen:
(a) materiales a base de silicio tales como sílice o gel
de sílice, carburo de silicio, arcillas, silicatos natura-
les o sintéticos tales como tierra de infusorios, caolín,
arcilla de china, arcilla de atapulgita; (b) materiales
25 zeolíticos de aluminosilicato tales como erionita, morde-
nita, faujasita, de origen natural o sintético, etc., que
pueden o no haber sido convertidos previamente en una for-
ma de hidrógeno o de amoníaco, y disminuidos en su conte-
nido de carbonato de sodio en virtud de una reacción de
30 intercambio con diversos cationes metálicos, incluyendo

1 catalizadores de metales de tierras raras; (c) óxidos
inorgánicos refractarios, incluyendo alúmina, dióxido de
titanio, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de torio,
5 óxido de cromo, sílice-alúmina, alúmina-óxido de titanio,
sílice-óxido de zirconio, alúmina-óxido de cromo, etc., y
(d) mezclas de uno o varios de los materiales antes men-
cionados.

Materiales de óxidos inorgánicos refractarios
son materiales preferidos de soporte de catalizadores. En
10 general, se obtienen resultados superiores cuando se emplea
alúmina, en particular las formas gamma o eta de la misma.
La alúmina es el material de soporte para catalizadores pre-
ferido cuando el catalizador es empleado en operaciones de
reforma de nafta. Los materiales de soporte antes descri-
15 tos son artículos comerciales conocidos y pueden ser pre-
parados para utilizarse como constituyentes de catalizado-
res por muchas y variadas técnicas. Típicamente, los ma-
teriales de soporte son preparados en la forma de esferas,
gránulos, polvos, cuerpos extruídos o nódulos. El tamaño
20 o la forma exactos del material de soporte utilizado de-
pende de muchos factores de ingeniería, que no están den-
tro de los propósitos del presente invento.

Tal como se ha indicado anteriormente, el pro-
cedimiento de regeneración del presente invento está adap-
25 tado particularmente para el tratamiento de catalizadores
que contienen iridio que han resultado desactivados. El
iridio puede ser el único metal catalizador presente sobre
el soporte; no obstante, el iridio puede ser utilizado tam-
bién en combinación con otros metales del grupo VIII o con
300 metales de los grupos IB, VIA o VIIA de la Tabla Periódica

1 de los Elementos. Más específicamente, el iridio puede
ser utilizado en unión con uno o más metales catalizadores
adicionales seleccionados de cobre, plata, oro, hierro,
cobalto, níquel, wolframio, molibdeno, cromo, platino,
5 paladio, rodio, rutenio, osmio, manganeso o renio. Los
catalizadores pueden contener también germanio, estaño o
plomo. Catalizadores para reforma de naftas, particular-
mente eficaces, son combinaciones de iridio y platino.
Del modo más preferible, los metales catalizadores están
10 presentes en la forma de racimos altamente dispersados de
átomos de dichos metales.

Ciertas cantidades mínimas de iridio, sólo o en
combinación con metales catalizadores adicionales, debe-
rán estar presentes en el catalizador. Esto es válido par-
15 ticularmente con respecto a catalizadores empleados en una
operación de reforma de nafta en que el catalizador deberá
contener más de aproximadamente 0,1 % en peso de iridio,
basado en el peso en seco del catalizador total. Para -
otros tipos de operaciones, pueden emplearse cantidades
20 menores de iridio. Específicamente, el iridio puede estar
presente en el catalizador en cantidades que varían desde
aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 3,0 % en peso,
preferiblemente en cantidades que varían desde mayores de
aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1,0 % en peso,
25 basado en el peso total del catalizador seco. Típicamen-
te, cualesquiera metales catalizadores adicionales, tales
como platino, están presentes en el catalizador en cantida-
des que varían desde aproximadamente 0,01 a 3,0 % en peso,
preferiblemente de 0,1 a 1,0 % en peso, basado en el peso
30 en seco del catalizador. Un catalizador para reforma de

1 naftas a base de iridio/platino que tiene una máxima efi-
cacia contiene normalmente 0,15 a 1,0% en peso de cada uno
de éstos, preferiblemente 0,15 a 0,5 % en peso de cada, de
iridio y de platino, basado en el catalizador total.

5 Los catalizadores que contienen iridio pueden
ser preparados empleando simples técnicas de impregnación.
Dicho catalizador puede ser preparado impregnando un ma-
terial de soporte con una solución de un compuesto de iri-
dio soluble y de compuestos solubles de cualesquiera meta-
10 les adicionales que hayan de ser incorporados en el cata-
lizador. Generalmente, se utiliza una solución acuosa de
los compuestos metálicos. En la utilización de sistemas
multimetálicos, el material de soporte puede ser impreg-
nado con los diversos compuestos que contienen metales,
15 bien sea sucesivamente bien sea simultáneamente. No obs-
tante, es altamente deseable que los compuestos metálicos,
en el caso de un sistema polimetálico, sean impregnados
sobre el soporte de catalizador simultáneamente para hacer
máxima la deseada interacción entre los compuestos metáli-
cos y de este modo favorecer la formación de una estruc-
20 tura de racimos polimetálicos altamente dispersada, en
la forma reducida final del catalizador. El material de
soporte es impregnado con soluciones de concentración apro-
piada para proporcionar la deseada cantidad de metal en
25 el catalizador terminado. En el caso de catalizadores que
contienen iridio, compuestos apropiados para la impregna-
ción de iridio sobre el soporte incluyen, entre otros,
ácido cloroirídico, tribromuro de iridio, tricloruro de
iridio, y cloroiridiato de amonio. Metales catalizadores
30 adicionales pueden ser incorporados en el soporte emplean

1 do compuestos tales como ácido cloroplatínico, cloroplati
nato de amonio, sales amónicas de platino, ácido per-réni
co, tricloruro de rutenio, tricloruro de rodio, nitrato
de rodio, cloruro de paladio, sales amónicas de paladio,
5 tricloruro de osmio, ácido cloro-ósmico, ácido aúrico,
ácido cloro-aúrico, nitrato de plata, nitrato de cobre,
cloruro de cobre, nitrato férrico, nitrato de cobalto, ni
trato de níquel, etc. La técnica preferida de producción
de catalizadores implica poner en contacto un soporte pre-
10 viamente preparado, tal como alúmina, con una solución
acuosa de un compuesto de iridio, sólo o en combinación
con un compuesto de al menos un metal catalizador adicio-
nal.

Después de impregnación del soporte, el catali
15 zador compuesto es secado a una temperatura que varía des-
de aproximadamente 104,5 a 121°C. El catalizador puede
ser secado en aire a las temperaturas antes expuestas o
puede ser secado tratando el catalizador en una corriente
circulante de gas inerte o hidrógeno. La operación de
20 secado puede ser seguida por una operacional adicional de
calcínación a temperaturas de aproximadamente 260 a 371°C.
Debe tenerse cuidado de evitar la puesta en contacto del
catalizador a temperaturas superiores a aproximadamente
413 hasta 426,5°C con aire o con otros gases con elevada
25 concentración de oxígeno. Si el catalizador es puesto
en contacto con oxígeno a una temperatura demasiado alta,
será oxidada al menos una porción del iridio presente, con
pérdida de superficie específica, para formar cristalitos
de óxido de iridio, y en el caso de sistemas polimetáli-
30 cos, la deseada estructura de racimos polimetálicos no será

1 - obtenida al efectuar la reducción.

5 Materiales adicionales pueden ser añadidos al
cuerpo compuesto catalizador que contiene iridio para ayu-
dar a la activación de diversos tipos de reacciones de
5 conversión de hidrocarburos para las que puede emplearse
el catalizador. Por ejemplo, la actividad de reforma de
naftas del catalizador es acrecentada marcadamente por la
adición de un radical halogenado, particularmente un radi-
cal clorado o fluorado, al catalizador. El halógeno de-
berá estar presente en el catalizador en cantidades que
10 varíen desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,0 %
en peso, basado en el peso en seco total del catalizador.
El halógeno puede ser incorporado en el catalizador en
cualquier etapa apropiada de la operación de producción
15 del catalizador, es decir antes, durante o después de in-
corporación del componente de metal alcalino sobre el mate-
rial de soporte. El halógeno es incorporado frecuentemen-
te en el catalizador impregnando un soporte con compuestos
metálicos portadores de halógenos, tales como ácido cloro-
20 irídico. Cantidades adicionales de halógeno pueden ser
incorporadas en el catalizador, poniéndolo en contacto
con fluoruro de hidrógeno, fluoruro de amonio, cloruro
de hidrógeno, o cloruro de amonio, antes de, o subsiguien-
tamente a, la operación de impregnación. Otros componen-
25 tes pueden ser añadidos también al cuerpo compuesto cata-
lizador. Por ejemplo, el catalizador puede ser sometido
a sulfuración antes o durante el uso. Para ciertas apli-
caciones distintas de la reforma de naftas, se pueden aña-
dir el catalizador compuestos de metales alcalinos o alca-
30 lino-térreos.

1 Los cuerpos compuestos catalizadores que contie
nen iridio pueden ser utilizados para activar una amplia
variedad de reacciones de conversión de hidrocarburos ta-
les como hidrocraqueo, isomerización, deshidrogenación,
5 hidrogenación, alcoholación, polimerización, craqueo y si-
milares. Los catalizadores son particularmente útiles pa-
ra activar las reacciones de deshidrogenación, isomeriza-
ción, deshidrociclización e hidrocraqueo que se realizan
en un procedimiento de hidroformación de naftas.

10 En procedimiento de hidroformación de naftas
(reforma) una corriente de nafta sustancialmente exenta
de azufre, que contiene típicamente alrededor de 15 a 80%
en volumen de parafinas, 15 a 80% en volumen de naftenos
y aproximadamente 2 a 20% de compuestos aromáticos e hier
15 ve a la presión atmosférica a temperaturas sustancialmen-
te entre aproximadamente 27 y 232°C, preferiblemente entre
aproximadamente 65,5 y 190,5°C, es puesta en contacto con
el cuerpo compuesto catalizador que contiene iridio en
presencia de hidrógeno. Las reacciones se realizan típi-
20 camente en una fase vapor a una temperatura que varía en-
tre aproximadamente 343 y 538°C, preferiblemente a alrede
dor de 399 y 526,5°C. Las presiones en la zona de reac-
ción pueden variar entre aproximadamente 1 y 50, preferi-
blemente entre aproximadamente 5 y 30, atmósferas. La
25 corriente de alimentación de nafta es hecha pasar sobre
el cuerpo compuesto catalizador con velocidades espacia-
les que varían entre aproximadamente 0,5 y 20 partes en
peso de nafta por hora por cada parte en peso de catali-
zador (p/h/p), preferiblemente desde aproximadamente 1 a
30 10 p/h/p. La relación molar de hidrógeno a hidrocarburos

1 dentro de la zona de reacción es mantenida entre aproxima-
damente 0,5 y 20, preferiblemente entre aproximadamente 1
y 10. Durante el procedimiento de reforma, el hidrógeno
5 utilizado puede estar en mezcla con hidrocarburos gaseosos
ligeros. En una operación típica, el catalizador es man-
tenido como uno fijo estaría dentro de una serie de reac-
tores hechos funcionar adiabáticamente. La corriente de
producto procedente de cada reactor (excepto el último)
10 en la batería de reactores es calentado de nuevo antes de
pasar al siguiente reactor. Como una alternativa al pro-
cedimiento antes descrito, el catalizador puede ser utili-
zado en un lecho en movimiento en que la materia prima de
carga de nafta, hidrógeno y catalizador son hechos pasar
15 en paralelo a través del reactor o en un sistema fluidifi-
cado en que la materia prima de alimentación de nafta es
hecha pasar hacia arriba a través de un lecho turbulento
de partículas de catalizador finamente divididas. Final-
mente, si se desea, el catalizador puede simplemente ser
20 suspendido con la materia prima de carga y la mezcla re-
sultante puede ser transportada a la zona de reacción para
su ulterior reacción.

Independientemente de la reacción de conversión
de hidrocarburos, en que son empleados cuerpos compuestos
catalizadores que contienen iridio el catalizador tiende a
25 desactivarse después del uso debido al menos en parte a
la formación de coque o residuos carbonosos sobre la su-
perficie del catalizador. Los residuos carbonosos sobre
la superficie del catalizador cubren los lugares activos
del catalizador y disminuyen por lo tanto la actividad.
30 Correspondientemente, se hace necesario eliminar los depó-

1 sitios carbonosos desde el catalizador con el fin de devol
ver el catalizador a un nivel de actividad económicamente
viable.

5 La primera operación en la sucesión de regenera-
ción del presente invento consiste en tratar previamente
el catalizador desactivado por residuos carbonosos con un
reactivo que contiene cloro en una cantidad suficiente pa-
ra aumentar el contenido de cloro del catalizador (en for-
ma de cloro o de cloruro) para formar aproximadamente 0,7
10 a 2,0 % en peso, preferiblemente desde aproximadamente 0,8
a 1,5 % en peso, y más preferiblemente desde aproxima-
damente 1,0 a 1,5% en peso, basado en catalizador anhidro,
exento de residuos carbonosos. La manera en que el nivel
de cloro en el catalizador es llevado dentro de los lími-
tes deseados no es crítica, y esto se puede realizar en
15 un medio o atmósfera reductor o no reductor. El reactivo
que contiene cloro puede ser introducido con las alimen-
taciones hidrocarbonadas o con los gases de recirculación
de hidrógeno durante la realización del procedimiento.

20 Alternativamente, el reactivo que contiene cloro puede ser
introducido en una corriente gaseosa apropiada dentro de
la zona de reacción para proporcionar el deseado nivel de
cloro en el catalizador después de que el catalizador sea
retirado del ciclo, es decir en ausencia de hidrocarburos
25 o de materia prima de alimentación de nafta. El gas pue-
de ser un gas inerte, tal como un gas de combustión, ni-
trógeno, o un gas de colas de reformador. Si bien no es
crítica la manera en que el reactivo que contiene cloro
es introducido en la zona de reacción, es importante que
30 el reactivo sea puesto en contacto con el catalizador

1 desactivado antes de poner en contacto con oxígeno el ca-
talizador desactivado por residuos carbonosos, a tempera-
turas empleadas normalmente en la regeneración, es decir
5 temperaturas por encima de aproximadamente 413°C. Reacti-
vos que contienen cloro, útiles, contienen cloro elemen-
tal, hidrógeno, compuestos que contienen cloro o mezclas
de los mismos. Compuestos que contienen cloro útiles son
hidrocarburos clorados de 1 a 4 átomos de carbono tales
10 como tetracloruro de carbono, tricloroetileno, dicloruro
de etileno, cloruro de butilo terciario, etc. El cloruro
de hidrógeno es el reactivo que contiene cloro, preferi-
do. Aunque no son necesariamente gaseosos a la tempera-
tura ambiente, dichos reactivos que contienen cloro serán
gaseosos en las condiciones de la zona de regeneración.

15 Ordinariamente, es deseable que se utilice la
cantidad mínima de cloro, dentro de los márgenes antes
expuestos, para asegurar la necesaria protección del ca-
talizador durante la operación de combustión. Cargas de
catalizador con elevado contenido de cloro son normalmente
20 indeseables, debido a los problemas de corrosión y manipu-
lación que aparecen con la utilización de grandes cantida-
des de cloro o de compuestos que contienen cloro. Además,
cargas con elevado contenido de cloro en el catalizador
sirven, en algunos casos, para incombustibilizar al cata-
25 lizador y retardar la subsiguiente operación de combus-
tión. Puede ser deseable utilizar cargas con elevado con-
tenido de cloro cuando se empleen temperaturas de combus-
tión relativamente elevadas para eliminar desde el cata-
lizador residuos carbonosos. Por ejemplo, cuando se uti-
30 lizan temperaturas de combustión superiores a aproximada-

1 mente 454,5°C, el catalizador deberá contener desde apro-
ximadamente 1,3 a 2,0 % en peso de cloro, basado en cata-
lizador anhidro, exento de residuos carbonosos. Cuando
se emplean temperaturas de combustión por debajo de apr
5 ximadamente 454,5°C, se utilizan cargas de cloro que va-
rían entre aproximadamente 0,7 y 1,3% en peso, basado en
catalizador anhidro, exento de residuos carbonosos.

Después de la operación de tratamiento previo
con cloro, la zona de reacción que contiene el catalizador
10 con contenido de iridio puede ser purgada con un gas iner-
te para eliminar hidrocarburos volátiles. Esta operación
puede ser omitida si los hidrocarburos han sido purgados
desde la zona de reacción antes de la operación de trata-
miento previo con cloro, o durante la misma.

15 Después de ello, los residuos carbonosos son
eliminados al menos parcialmente desde el catalizador que
tiene un contenido de cloro de desde 0,7 a 2,0% en peso,
basado en catalizador anhidro, exento de residuos carbono-
sos, poniéndolo en contacto con una mezcla gaseosa sustan-
20 cialmente exenta de azufre que contiene cantidades secun-
darias, a saber desde aproximadamente 0,1 a 1% en moles,
preferiblemente desde aproximadamente 0,2 a 0,6 % en moles
de oxígeno, al tiempo que se mantiene al menos 0,7 % en
peso de cloro en el catalizador. Preferiblemente se man-
25 tendrán sobre el catalizador, durante la operación de com-
bustión de residuos carbonosos, desde aproximadamente 0,8
a 1,5 % en peso, del modo más preferible desde aproxima-
mente 1,0 a 1,5 % en peso de cloro (como cloro o como clo-
ruro) basado en catalizador anhidro, exento de residuos
30 carbonosos. Con el fin de mantener la cantidad requerida

1 de cloro sobre el catalizador a lo largo de la operación
de combustión, el catalizador puede ser tratado, antes de
poner en contacto el catalizador que contiene residuos
carbonosos con dicha mezcla gaseosa que contiene oxígeno,
5 con un reactivo que contiene cloro en una cantidad sufi-
ciente para asegurar la presencia de al menos 0,7 % en pe-
so de cloro en el catalizador. Alternativamente, el reac-
tivo que contiene cloro puede ser añadido al gas que con-
tiene oxígeno utilizado en la operación de combustión, en
10 cantidades suficientes para asegurarla. La concentración
de halógeno en la mezcla gaseosa que contiene oxígeno es
relativamente baja, es decir, el halógeno comprende desde
aproximadamente 0,005 a 5% en volumen, preferiblemente des-
de aproximadamente 0,02 a 1% en volumen, de la mezcla ga-
15 seosa. Se considera también una combinación de cualesquie-
ra de los métodos de adición de cloro. No obstante, se
prefiere tratar el catalizador con el reactivo que contie-
ne cloro, antes de la operación de combustión, siendo aña-
didas cantidades adicionales de dicho reactivo durante la
20 operación de combustión sólo en lo que pueda ser necesario
para mantener al menos 0,7 % de cloro sobre aquél.

Aunque puede estar presente un halógeno en la
mezcla gaseosa empleada en la operación de combustión, el
gas de tratamiento está de modo preferible sustancialmente
25 exento de halógeno y exento de azufre. Por sustancialmente
exento de halógeno y exento de azufre se entiende que el
nivel de azufre y halógeno (halógeno elemental y/o. com-
puestos que contiene halógeno) del gas de tratamiento que
es introducido en la zona de reacción que contiene el cata-
30 lizador que ha de ser sometido a tratamiento, es menor de

1 aproximadamente 20 ppm en volumen de halógeno (como halo-
genuro de hidrógeno equivalente) y menos de aproximadamen-
te 20 ppm en volumen de constituyentes de azufre (como
5 sulfuro de hidrógeno equivalente). Tal como antes se ha
mencionado, la concentración de halógeno, y para la pre-
sente cuestión la concentración de azufre, del gas de tra-
tamiento puede ser aumentada durante el curso del contac-
to del gas de tratamiento con el catalizador desactivado
por residuos carbonosos; no obstante, se prefiere que el
10 gas de tratamiento que es introducido en la zona de reac-
ción que contiene el catalizador tenga contenidos de haló-
geno y azufre por debajo de los límites antes expresados.
El gas de tratamiento puede contener agua en cantidades
que varían entre aproximadamente 10 y 40.000, preferible-
15 mente entre 1.000 y 20.000 ppm. en volumen.

La operación de combustión de residuos carbonos-
sos se realiza a una temperatura máxima (temperatura de
frente de llama) dentro del margen de desde aproximadamen-
te 413°C a menos de aproximadamente 482°C, y preferible-
20 mente a una temperatura máxima dentro del margen de desde
por encima de alrededor de 426,5°C hasta aproximadamente
454,5°C. Se prefiere que la temperatura del frente de lla-
ma de la operación de combustión sea lo más baja posible,
compatible con el objetivo de eliminar residuos carbonosos
25 indeseables desde el catalizador; no obstante, pueden uti-
lizarse temperaturas hasta de aproximadamente 496-510°C
si el catalizador contiene cantidades relativamente gran-
des de cloro, es decir, mayores de aproximadamente 1,5 %
en peso de cloro. La operación de combustión se realiza
30 típicamente a presiones que varían desde aproximadamente

1 - 1,05 hasta 14 kg/cm² manométricos. El procedimiento de
combustión se realiza durante un período suficiente para
eliminar al menos una porción, preferiblemente sustancial-
mente la totalidad, de los residuos carbonosos presentes
5 en el catalizador. Dependiendo de la cantidad inicial
de los residuos carbonosos sobre el catalizador, un pe-
ríodo de combustión de desde aproximadamente 2 a 50, pre-
feriblemente 8 a 24, horas es suficiente para disminuir el
contenido de residuos carbonosos del catalizador tratado
10 hasta menos de aproximadamente 0,4 % en peso, basado en
el catalizador anhidro. En una operación normal, la pue-
ta en contacto del catalizador con el gas que contiene
oxígeno se continúa hasta que cesa esencialmente la for-
mación de dióxido de carbono. En este punto se ha elimi-
15 nado desde el catalizador sustancialmente la totalidad de
los residuos carbonosos.

Después de la operación de combustión, es de-
seable que el catalizador agotado de residuos carbonosos
sea puesto en contacto con un gas inerte, sustancialmente
20 exento de oxígeno, preferiblemente nitrógeno, para elimi-
nar desde la zona de reacción cualquier cantidad de monóxido
de carbono, dióxido de carbono y oxígeno que haya que-
dado después de la operación de combustión. A causa de
la presencia de oxígeno dentro de la zona de reacción, es
25 deseable que la operación de purga se lleve a cabo a una
temperatura por debajo de la temperatura máxima de frente
de llama utilizada en la operación de combustión, preferi-
blemente de alrededor de 399°C, y más preferiblemente por
debajo de alrededor de 343,5°C. La operación de purga se
30 puede lograr barriendo con nitrógeno a través de la zona

1 de reacción que contiene el catalizador. Alternativamente, la zona de reacción puede ser puesta a una presión hasta de aproximadamente 3 a 4 atmósferas con nitrógeno y luego puede ser reducida de presión.

5 Después de la operación de purga, si ésta se utiliza, el catalizador es devuelto al uso sin someterlo a una operación de nueva dispersión activada por halógeno. Se ha descubierto que siguiendo el procedimiento del presente invento sólo una porción secundaria, si lo es, del
10 iridio presente en el soporte es convertida en grandes cristalitós de iridio y/o de óxido de iridio. La operación de cloración previa sirve aparentemente para proteger al catalizador respecto de aglomeración durante la subsiguiente operación de combustión a baja temperatura. Preferiblemente, el catalizador agotado de residuos carbonosos procedentes de la operación de combustión y antes de entrar en contacto con un gas que contiene oxígeno a una temperatura superior a aproximadamente 482°C, preferiblemente antes de entrar en contacto con un gas que contiene
20 oxígeno a una temperatura superior a aproximadamente 413°C, es reducido por contacto con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura que varía entre aproximadamente -- 315,5°C y aproximadamente 538°C y es vuelto a poner en contacto con la materia prima de alimentación hidrocarbonada empleada en la operación de conversión de hidrocarburos
25 que es activada con el catalizador que contiene iridio. En el caso de una operación de hidroformación de nafta, la deseada reducción se puede lograr durante la operación inicial en ciclo del procedimiento en que el catalizador
30 es puesto en contacto tanto con hidrógeno como con materia

1 prima de alimentación de nafta. Si se desea, el cataliza-
dor puede ser sulfurado por contacto con un reactivo que
contiene azufre, tal como sulfuro de hidrógeno, antes de
la utilización.

5 DESCRIPCION DE LAS FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACION

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente
el procedimiento de regeneración del presente invento.

EJEMPLO 1

10 Se llevaron a cabo dos ensayos para demostrar
la utilidad del procedimiento del presente invento. En
el ensayo, se utilizó un primer catalizador (Catalizador
A) que comprendía 0,3% en peso de iridio y 0,3 % en peso
de platino sobre alúmina y contenía 30% de iridio aglome-
15 rado, con el fin de activar una operación de reforma de
nafta en condiciones severas hasta que el catalizador con-
tuviera aproximadamente 2,0 % en peso de residuos carbo-
nosos sobre el catalizador. Dos días después de hacer
cesar la puesta en contacto del catalizador con nafta, se
añadieron a la mezcla 50 ppm. en peso de cloruro de n-amilo,
20 siendo introducida la materia prima de alimentación en la
zona de reacción que contenía Catalizador A. Esto sirvió
para aumentar el nivel de cloro del catalizador a aproxi-
madamente 1,6 % en peso. Luego el Catalizador A fue reti-
rado del aceite y puesto en contacto con una mezcla de
25 oxígeno/nitrógeno en cantidades suficientes para producir
una temperatura de frente de llama de 480°C. La opera-
ción de combustión se llevó a cabo empaquetando 130 gramos
de Catalizador A en un reactor tubular con un diámetro de
25 mm, que estaba colocado dentro de un baño isotérmico
30 de arena. La mezcla de combustión de oxígeno/nitrógeno fue

1 hecha pasar hacia arriba sobre el catalizador durante apro-
ximadamente 2,75 horas a una presión de alrededor de 7
kg/cm² manométricos. Después de que se hubo completado
la operación de combustión, se encontró que el cataliza-
5 dor contenía alrededor de 1,13 % en peso de cloro, 1,2%
en peso de residuos carbonosos y 30% de iridio aglomera-
do.

En un experimento paralelo, otro catalizador de
0,3 % en peso de iridio/0,3 % en peso de platino sobre
10 alúmina, que no contenía aglomeración de iridio (Catali-
zador B) fue empleado en una operación de reforma de naf-
ta en condiciones similares a las empleadas con el Catali-
zador A. La operación de reforma se realizó hasta que el
catalizador contenía aproximadamente 5,2% en peso de resi-
15 duos carbonosos. El catalizador fue retirado del aceite
y sometido a una operación de combustión sustancialmente
idéntica a la utilizada con respecto al Catalizador A. El
catalizador no fue tratado previamente con halógeno y el
contenido de cloro del catalizador, antes de la operación
20 de combustión, era de 0,68% en peso. Después de la opera-
ción de combustión, el catalizador contenía 0,64% en peso
de cloro, 0,5 % en peso de residuos carbonosos, y se había
aglomerado 14% del iridio.

Los dos experimentos demuestran claramente la
25 eficacia del procedimiento del presente invento. En el
experimento con Catalizador A no se experimentó aglomera-
ción adicional de iridio. En contraste, 14% del iridio
en el Catalizador B se había aglomerado en la operación
de combustión, en la que no se empleó ninguna operación
30 de cloración previa.

1 La aglomeración porcentual del iridio presente en
el Catalizador A y en el Catalizador B se determinó utili-
zando técnicas de análisis por difracción de rayos X, y es
la suma del porcentaje de iridio elemental aglomerado y de
5 porcentaje de óxido de iridio aglomerado (detectable por
métodos de difracción de rayos X) presente sobre el catali-
zador. En cada ensayo, se obtuvo un espectro de difracción
de rayos X del catalizador tratado y se midió el área por
debajo del pico de iridio elemental y del pico de óxido de
10 iridio del espectro. El porcentaje de óxido de iridio aglo-
merado presente en la muestra fue determinado entonces divi-
diendo la superficie específica del pico de óxido de iridio
de la muestra por la superficie específica del pico de óxi-
do de iridio de una muestra completamente aglomerada del
15 mismo catalizador (asegurado por calentamiento del catali-
zador en aire a 760°C durante varias horas). El porcenta-
je de iridio elemental aglomerado fue determinado dividién-
do la superficie específica del pico de iridio elemental
de la muestra por la superficie específica del pico de iri-
20 dio elemental de una muestra completamente aglomerada del
mismo catalizador que había sido reducido en hidrógeno a
538°C durante varias horas.

EJEMPLO 2

25 Para demostrar la utilidad del procedimiento del
presente invento, se llevó a cabo un procedimiento de re-
forma de nafta a largo plazo en que la puesta en contacto
de nafta fue interrumpida cinco veces para eliminar depó-
sitos de residuos carbonosos (coque) acumulados desde el
catalizador. En el ensayo, un catalizador que comprendía
30 0,3 % en peso de iridio y 0,3 % en peso de platino sobre

1 alúmina fue puesto en contacto con hidrógeno, y una nafta
virgen, que tenía un punto de ebullición verdadero que va-
riaba entre 71 y 176,5°C, en condiciones de una temperatu-
ra de 482°C y una presión de 10,5 kg/cm² manométricos. Du-
5 rante la operación en ciclo, tres partes en peso por mi-
llón de cloruro de n-amilo, basado en la materia prima de
alimentación total, fueron introducidas con la alimenta-
ción en la zona de reacción que contenía el catalizador.
La puesta en contacto del catalizador con la materia pri-
10 ma de alimentación de nafta fue hecha cesar después de que
el catalizador hubo sido parcialmente inactivado por depo-
sición de coque y después de que se hubo acumulado sobre
el catalizador más de aproximadamente 0,8% en peso de clo-
ro. Después de que la materia prima de alimentación de
15 nafta fue retirada de la zona de reacción, el catalizador
fue puesto en contacto con una mezcla gaseosa que compren-
día nitrógeno y contenía 0,3 % en moles de oxígeno. El
gas de tratamiento fue introducido a una velocidad sufi-
ciente para mantener una temperatura de combustión del
20 frente de llama que variaba entre 426,5 y 438°C. Después
de ello el catalizador fue puesto en contacto nuevamente
con la materia prima de alimentación de nafta y se conti-
nuó la operación hasta el siguiente ciclo de combustión.
En cada ciclo de combustión una porción del catalizador
25 fue analizada antes y después de la operación de combus-
tión para determinar la cantidad de cloro y coque que es-
taban presentes. Además, utilizando el método del Ejemplo
1, el catalizador fue analizado después de cada ciclo de
combustión para determinar la extensión de aglomeración de
30 iridio. Los resultados de los ensayos se exponen en la
Tabla I.

TABLA I

Experimento nº	Duración de combustión (horas)	Análisis del catalizador Antes de combustión		Análisis del catalizador Después de combustión	
		% en peso de Cl	% en peso de coque	% en peso de Cl	% en peso de coque aglomerados de Ir
1	7,5	0,85	5,3	0,82	0,6
2	4,5	0,83	3,4	0,83	0,6
3	3	0,90	1,5	0,88	0,3
4	7,5	1,01	6,3	0,92	0,7
5	3,0	0,87	1,9	0,86	0,2

1

EJEMPLO 3

5

10

15

20

25

30

Se realizaron una serie adicional de ensayos para demostrar adicionalmente la utilidad del presente invento. En cada caso, una muestra de 100-130 gramos de catalizador que contenía depósitos acumulados de residuos carbonosos, fue dispuesta dentro de un reactor tubular de 25 mm de diámetro que estaba colocado dentro de un baño isotérmico de arena. Una mezcla gaseosa que contenía nitrógeno y 0,3 % en moles de oxígeno fue hecha pasar hacia arriba sobre el catalizador durante períodos de tiempo variables a una presión de aproximadamente 7 kg/cm² manométricos y a una velocidad suficiente para mantener una temperatura de combustión del frente de llama en el margen de desde aproximadamente 424 a aproximadamente 440,5°C. En algunos ensayos, la mezcla contenía humedad y cloruro de hidrógeno. Similarmente, en algunos ensayos se continuó una circulación de la mezcla gaseosa después de la combustión hasta que la concentración de oxígeno a la salida del reactor se aproximase a la de la entrada. Después de completarse la operación de combustión, se tomaron muestras del catalizador a partir de diversas secciones del lecho, algunas de las cuales muestras fueron analizadas para determinar las cantidades de cloro y de coque presentes en ellas. La extensión de aglomeración de iridio fue determinada por el procedimiento del Ejemplo 1. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla II.

TABLA II

Experi- mento nº	Tempe- ratura ºC	Tiempo de tra- tamien- to, ho- ras (1)	Composición del gas			Análisis del catali- zador - Antes de com- bustión (2)		Análisis del catalizador Después de combustión (3)		
			ppm de H ₂ O	ppm de HCl	% en peso de Cl	% en peso de coque	% en peso de Cl	% en peso de coque	% en peso de Ir aglomera- do	
										3,4/3,43
1	426	2,5/4,3	-	-	0,86/0,78	3,4/3,43	0,87/0,82	0,55/0,57	0	
2	435,5	1,4/1,5	-	-	1,01/0,79	1,26/1,6	0,79/0,98	0,22/0,35	0	
3	439,5	5,3/2,4	-	-	0,86/0,78	3,4/3,43	0,91/0,79	0,47/0,88	0	
4	441	7,5/2,6	19900	-	-	-	1,1/1,08	1,04	0,11/0,22	0,59
5	435,5	0,9/1,9	-	-	0,85/0,89	1,87/1,88	0,84/0,86	0,2/0,25	0	
6	435	5,5/0,6	-	-	0,74	4,94	0,73/0,75	0,6/0,88	0	
7	430,5	5,6/1,7	13000	374	0,74	4,94	1,06/1,08	0,51/0,77	0	
8	424,5	12,5	19200	630	0,74	4,94	0,83/0,84	0,24/0,19	16/10	
9	437	4,4/64,4	19500	78	0,85	5,33	1,37/0,72	0,16/0,17	14/25	
10	429	5,1/1,3	-	-	1,01	4,34	0,47/0,49	0,45/0,46	0/5	
11	441	3,1/0,1	19900	125	0,85	5,33	0,76/0,7	0,25/0,26	16/26	

1 Notas:

5 (1) El primer número se refiere al tiempo requerido para que el frente de llama pase a través del lecho de catalizador. El segundo número se refiere al tiempo requerido para que la concentración de oxígeno a la salida del reactor se aproxime a la que existe en la entrada. En el Experimento 8, el tiempo de tratamiento que se muestra es la suma de ambos números.

10 (2) El Catalizador empleado en los Experimentos 1-3 y 5 se obtuvo a partir de otros ensayos de catalizadores en que se tomaron muestras del lecho de catalizador en 5 lugares, siendo analizadas las secciones 2 y 5.

15 (3) En los Experimentos 1-3 y 5-11, se tomaron muestras del lecho de catalizador en 5 lugares, siendo analizadas las secciones 2 y 5. En el Experimento 4, se tomaron muestras del lecho de catalizador en 5 lugares, siendo analizadas las secciones 2, 5 y 6.

20 Tal como resulta evidente de los datos presentados en la Tabla I y en los Experimentos 1 a 7 de la Tabla II, el presente procedimiento sirve para eliminar residuos carbonosos indeseables desde el catalizador que contiene irio sin deterioro, es decir sin aglomeración, del iridio con elevada superficie específica presente en el catalizador, con tal que se mantenga al menos 0,7, preferiblemente 0,8, % en peso de cloro sobre el catalizador durante la operación de combustión. En los Experimentos 25 8-9 de la Tabla II, la exposición del catalizador a tiempos de tratamiento extensos provocó aglomeración de iridio. La humedad presente en la mezcla gaseosa en los Experimentos 30 8 y 9 favoreció también la aglomeración de -

1 iridio. En el Experimento 10, el bajo nivel de cloro en
el catalizador después de la operación de combustión dió
como resultado la aglomeración del iridio.

5

10

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

10

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

20

25

30

1ª.- Un método para regenerar el catalizador en un procedimiento para la conversión catalítica de hidrocarburos en que una materia prima de alimentación hidrocarbonada es puesta en contacto con dicho catalizador que comprende desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3,0 % en peso de un componente de iridio contenido en un soporte de óxido inorgánico refractario en condiciones de conversión, habiendo sido el catalizador al menos parcialmente desactivado durante la puesta en contacto con dicha materia prima de alimentación por la deposición de residuos carbonosos sobre él, cuyo método para regenerar dicho catalizador comprende : 1.- poner en contacto dicho catalizador que contiene residuos carbonosos, después de haber sido puesto en contacto con dicha materia prima de alimentación pero antes de entrar en contacto con oxígeno a una temperatura mayor de aproximadamente 413°C, con un reactivo que contiene cloro en una cantidad suficiente para aumentar y mantener el contenido de cloro del catalizador de desde 0,7 a 2,0% en peso, basado en catalizador anhidro, exento de residuos carbonosos, para inhibir la aglomeración del

1 iridio no aglomerado en dicho catalizador durante la sub-
siguiente operación de combustión; 2.- poner en contacto
dicho catalizador clorado que contiene residuos carbonos-
5 sos con una mezcla gaseosa sustancialmente exenta de haló-
geno y exenta de azufre que contiene oxígeno a una tempe-
ratura máxima de desde aproximadamente 413°C a 482°C, duran-
te un tiempo suficiente para eliminar por combustión una
porción sustancial de dichos residuos carbonosos desde di-
10 cho catalizador al tiempo que se mantiene al menos 0,7% en
peso de cloro sobre dicho catalizador durante la puesta en
contacto con dicha mezcla gaseosa; y 3.- poner en contacto
dicho catalizador agotado de residuos carbonosos proceden-
te de dicha operación (2) con dicha materia prima de alimen-
15 tación hidrocarbonada en condiciones de conversión de hidro-
carburos sin haber puesto previamente en contacto dicho ca-
talizador con un gas que contiene oxígeno a una temperatura
superior a aproximadamente 482°C.

20 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en
el que dicho reactivo que contiene cloro es seleccionado del
grupo que consistió en cloro, cloruro de hidrógeno y mezclas
de los mismos.

25 3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª o
2ª, en el que el reactivo que contiene cloro se emplea en
(1) en una cantidad suficiente para aumentar y mantener el
contenido de cloro del catalizador entre 0,8 y 2,0% en pe-
so.

30 4ª.- Un método según una cualquiera de las rei-
vindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicha materia prima de ali-
mentación hidrocarbonada es una materia prima de alimentación

1 de nafta y dichas condiciones de conversión son condiciones de reforma de nafta.

5 5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el que dicha materia prima de alimentación de nafta e hidrógeno se ponen en contacto con dicho catalizador.

10 6ª.- Un método según la reivindicación 5ª, en el que dicho contenido de cloro del catalizador en (1) se incrementa hasta un valor comprendido entre aproximadamente 0,8 y 1,5% en peso, basado en catalizador anhidro exento de residuos carbonosos.

7ª.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que dicho catalizador comprende de 0,1 a 1,0% en peso de iridio y de 0,1 a 1,0% en peso de platino.

15 8ª.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que dicha puesta en contacto de dicho catalizador clorado con dicha mezcla gaseosa que contiene oxígeno se lleva a cabo a una temperatura máxima de más de aproximadamente 426,5° hasta aproximadamente 20 454,5°C.

25 9ª.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que dicho contenido de cloro del catalizador en (1) se incrementa hasta un valor comprendido entre aproximadamente 1,0 y 1,5% en peso, basado en catalizador anhidro exento de residuos carbonosos.

10ª.- Un método para regenerar el catalizador en un procedimiento para la conversión catalítica de hidrocarburos.

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

1

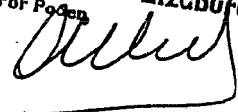
Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 28. JUL. 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



10

15

20

25

30

26078

JL/