

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	476462	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	29 DICIEMBRE 1.978		

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

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31) NUMERO				
	866.440		3 Enero 1.978		EE.UU. Norteamerica

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			e07c		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE UN HIDROALQUILATO MEDIANTE EL EMPLEO DE UNA MEZCLA CATALÍTICA".

71	SOLICITANTE (S)
	PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72	INVENTOR (ES)
	Timothy P. Murtha.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

La invención se refiere a un proceso de hidroalquilación, una composición útil como catalizador en dicho proceso y un método para producir dicha composición.

Los catalizadores conocidos en el terreno de la hidroalquilación ofrecen diversos inconvenientes. Entre las deficiencias de los anteriores catalizadores para ser empleados en las reacciones de hidroalquilación figuran:

1) el uso de materiales de soporte para ciertos catalizadores, que no son capaces de resistir la temperatura empleada en una típica operación de regeneración por quemado al aire. Dichas operaciones de regeneración son corrientes en la técnica catalítica para las conversiones de hidrocarburos de diversos tipos y es sumamente conveniente que los catalizadores a utilizar en un proceso de hidroalquilación sean estables a dichas condiciones de regeneración, típicamente empleadas. 2) la producción es bastante baja, a juzgar por las bajas velocidades espaciales horarias de líquido (LHSV) que se emplean en la técnica. Así pues, es deseable un catalizador de hidroalquilación más activo y más selectivo. 3) Una serie de catalizadores empleados hasta ahora para las reacciones de hidroalquilación se preparan mediante procesos muy complejos y prolongados en el tiempo. Por ejemplo, comenzando con un soporte de zeolita cristalizada en polvo; dicho soporte es sometido a un intercambio de cationes, lavado y luego incorporado a la matriz de otro material, como sílice-alúmina. Esta combinación se calcina, se enfría y se impregna con determinadas sales metálicas. Finalmente, el compuesto se moldea en forma de pastillas y similares. Así pues, es deseable encontrar un proceso más simplificado y menos costoso para preparar ca-

talizadores activos y selectivos. 4) Ciertos catalizadores empleados anteriormente en las reacciones de hidroalquilación tenían acidez fija, debido al tipo de material de soporte utilizado. Esto hacía que sólo pudieran realizarse pequeñas variaciones en esta importante propiedad de los catalizadores de la hidroalquilación. Es, pues, deseable que se desarrollen catalizadores en los que sus características de acidez se modifiquen fácilmente. 5) Ciertos catalizadores utilizados anteriormente eran compuestos químicos caros. Es deseable desarrollar un sistema de catálisis, que sea tan eficaz como aquellos que recurren a componentes muy caros, pero que utilice sustancias químicas más baratas para reducir el coste de dicho sistema de catálisis. 6) Frecuentemente, las corrientes de alimentación de la hidroalquilación contienen azufre y ciertos sistemas de catálisis de la hidroalquilación son muy sensibles a la presencia de azufre en la corriente de alimentación hidrocarbonada. Así pues, es deseable desarrollar un sistema catalizador que sea menos sensible a la presencia de azufre en la corriente hidrocarbonada de alimentación en comparación con ciertos sistemas catalizadores empleados anteriormente.

Un objetivo de la presente invención es hidroalquilar compuestos aromáticos.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir un compuesto útil como catalizador de la hidroalquilación.

Otro objetivo de la invención es la obtención de un compuesto útil como catalizador en las reacciones de hidroalquilación que se regenere por quemado al aire.

Otro objetivo de la invención es preparar un compuesto útil como catalizador en las reacciones de hidroalquilación, que sea más activo y más selectivo que los catalizadores empleados anteriormente en la técnica y que sea menos sensible a la presencia de compuestos de azufre en la alimentación, en comparación con ciertos compuestos anteriormente empleados.

Otro objetivo de la invención es la preparación de una composición útil como catalizador en las reacciones de hidroalquilación que sea más sencillo y menos caro de producir en comparación con los catalizadores anteriormente conocidos.

Otro objetivo más de la invención es producir un compuesto útil como catalizador en las reacciones de hidroalquilación en el que puede ajustarse la acidez del catalizador.

De acuerdo con la invención, se pone en contacto un hidrocarburo aromático, en condiciones de hidroalquilación y en presencia de hidrógeno, con una composición que contiene, por lo menos, un compuesto de renio en soporte de zeolita cristalizada tratada con níquel y tierras raras que se ha calcinado para producir un soporte ácido antes o después de impregnar el compuesto de renio en el soporte. Cuando se emplea como catalizador, dicha composición puede regenerarse por quemado al aire y constituye un catalizador sumamente activo y selectivo. Además, se piensa que este sistema catalizador es menos sensible al envenenamiento por azufre en comparación con otros sistemas.

También según la invención, el compuesto incluye por lo msnos, un compuesto de renio soportado en zeolita

cristalizada, calcinada, ácida, tratada con níquel y
tierras raras.

También según la invención, la composición anterior se prepara poniendo en contacto una zeolita cristalizada con una solución acuosa cambiadora de cationes que incluye compuestos de metal de tierras raras, níquel y amonio; eliminando la zeolita de cationes así intercambiados de dicha solución y lavando dicha zeolita con agua para eliminar los iones en exceso; calcinando la zeolita así lavada; enfriando la zeolita así calcina e impregnando dicha zeolita de cationes intercambiados antes o después del proceso de calcinado con una solución que contenga, al menos, un compuesto de renio en un disolvente adecuado y luego eliminando dicho disolvente por evaporación. La acidez de la composición anterior se ajusta fácilmente variando las condiciones en las que se desarrolla la fase de intercambio de cationes, tal como, por ejemplo, variando la concentración del compuesto de amonio en la solución de intercambio de cationes.

Descripción detallada de la invención

La composición del procedimiento de la presente invención puede describirse brevemente como una zeolita cristalizada que ha sido sometida a intercambio de cationes con compuestos de tierras raras, níquel y amonio seguido de una fase de calcinado y un compuesto de renio que ha sido impregnado en la zeolita de cationes intercambiados, bien antes o bien después de la fase de calcinado, para dar la composición final. Aunque no es absolutamente necesario, es preferible que la anterior composición se trate con hidrógeno antes del contacto de la composición

ción con el hidrocarburo aromático en el proceso de hidroalquilación, porque este tratamiento previo proporciona mejores resultados.

Las composiciones del procedimiento de la presente invención son útiles como catalizadores y, hasta cierto punto, resuelven o evitan cada una de las deficiencias mencionadas anteriormente, de los catalizadores conocidos.

Por ejemplo, los soportes empleados para las composiciones de la presente invención son estables en las condiciones de regeneración empleadas en las operaciones típicas de quemado al aire; operan con niveles más altos de producción, ya que muestran un mayor grado de actividad y selectividad que algunos de los catalizadores anteriormente conocidos; el proceso de preparación de las composiciones de la presente invención es simple y claro y las composiciones así obtenidas son menos costosas que las anteriores, que recurren a fases muy complicadas en su preparación o a productos químicos más caros que los compuestos de renio; y las composiciones de la presente invención pueden obtenerse con un alto grado de flexibilidad en el grado de acidez, simplemente ajustando las condiciones de intercambio de cationes en el soporte de zeolita cristalizada empleado para las composiciones de esta invención.

El material de soporte para la composición empleada en la presente invención es una zeolita cristalizada que ha sido tratada en condiciones de intercambio de cationes, con una mezcla de compuestos de tierras raras, níquel y amonio, tal que el contenido de catión metal del soporte se intercambia parcialmente. En general, el metal catiónico es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo que se eli-

476462

mina en cantidad suficiente por intercambio de cationes.
En los casos en que el metal catión es un metal alcalino, el resto del contenido de metal alcalino tras la fase de intercambio de cationes estará, generalmente, dentro de los límites de 0,01 aproximadamente a 2 por ciento, aproximadamente, en peso, de dicha zeolita; sin embargo, sobre la base de las pruebas realizadas de acuerdo con la invención y como aquí queda expuesto, se piensa que pueden obtenerse mejores resultados cuando el contenido de metal alcalino de la zeolita sometida a intercambio de cationes esté dentro de los límites aproximados de 0,1 a 1 por ciento en peso de dicha zeolita. Algunas de las zeolitas cristalizadas más corrientemente empleadas, que son adecuadas para utilizar con la presente invención son del tipo X, Tipo L y Tipo Y de zeolitas cristalizadas y otras zeolitas cristalizadas con un diámetro de poro aproximado de 7 a 12 angstroms, que en ocasiones se denominan tamices moleculares debido al diámetro de su poro, esencialmente uniforme. Tales zeolitas cristalizadas, adecuadas, de Tipo X, Tipo Y y Tipo L, sintéticas, se describen, por ejemplo, en las Patentes norteamericanas 2.882.244, 3.013.982, 3.130.007, 3.200.082 y 3.236.762. Tales materiales están actualmente disponibles en el comercio, como por ejemplo, las zeolitas SK-40 (Tipo Y), SK-45 (Tipo L) y 13X (Tipo X), de Linde División de Unión Carbide Corporation, New York, N.Y.

La forma metal alcalino de las zeolitas cristalizadas, generalmente incluye al sodio como metal alcalino y dichas zeolitas se tratan en condiciones de intercambio de cationes, con una mezcla de al menos un compuesto de me

- [tal de tierras raras, un compuesto de níquel y un compues]
to de amonio, según la presente invención, a fin de propor
cionar un material de soporte adecuado para su uso en la
preparación de las composiciones de la invención. En gene-
5 ral se emplea una solución cambiadora de iones acuosa; sin
embargo puede emplearse cualquier disolvente adecuado, así
como la mezcla de dos o más disolventes. Se prefiere el
agua porque está fácilmente disponible y, desde luego, no
cuesta dinero. Los procedimientos de intercambio de iones
10 son lo suficientemente bien conocidos para permitir que
cualquier experto en la materia, ponga en práctica la in-
vención. Al preparar el soporte de zeolita cristalizada de
la presente invención, se cree que la cantidad de disolven
te utilizada al preparar la solución intercambiadora de
15 iones no es crítica y puede elegirse dentro de amplios lí-
mites. Frecuentemente, la cantidad de disolvente empleada
está aproximadamente entre 1 y 50 mililitros de diluyente
por gramo de compuestos intercambiadores de iones. En los
Ejemplos aquí descritos, la cantidad de disolvente emplea-
20 da fué aproximadamente de 4 litros por 400 gramos de com-
puestos intercambiadores de iones o aproximadamente 5,7
mililitros por gramo de compuestos intercambiadores de
iones.

25 Como es sabido por los expertos en la materia,
frecuentemente es deseable tratar la zeolita cristalizada
con aire a temperatura ambiente (22º 25º C) y a humedad
normal (30 a 70%) durante 24 a 48 horas, antes de la fase
de intercambio de cationes para hidratar parcialmente la
zeolita, lo que ayuda a proteger la zeolita del choque
30 [térmico durante la fase de intercambio de cationes.]

Se considera que puede emplearse en la solución de intercambio de cationes cualquiera de los compuestos metálicos de tierras raras, fácilmente obtenible. Generalmente los compuestos empleados son aquéllos en los que el ión que contiene el metal de tierras raras está presente en estado catiónico. Entre los compuestos representativos de metal de tierras raras figuran los nitratos, bromuros, acetatos, cloruros, ioduros, sulfatos y mezclas de dos o más de los anteriores de uno o más metales de tierras raras, incluyendo cerio, lantano, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Los compuestos de tierras raras anteriormente citados pueden emplearse sólo, aunque a menudo es conveniente emplear mezclas de dos o más tierras raras, tal como se encuentran disponibles en el mercado. Por ejemplo, las mezclas de compuestos de metales de tierras raras como los cloruros de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario y gadolinio se encuentran disponibles comercialmente a precio relativamente bajo y pueden utilizarse eficazmente.

Como se ha observado más arriba, el material de zeolita se somete a intercambio de cationes con una mezcla de compuestos de metal de tierras raras, compuestos de níquel y compuestos de amonio, según la presente invención. Puede emplearse cualquier compuesto conveniente de amonio, aunque se prefiere el cloruro porque es barato y fácil de encontrar. La relación en peso de los compuestos de amonio con los compuestos de níquel y los compuestos de tierras raras en la solución de intercambio puede elegirse dentro de amplios límites. En general, la relación

de peso de los compuestos de amonio con los compuestos de níquel y los compuestos de tierras raras combinados está dentro de los límites aproximados de 0,05:1 hasta 20:1, aunque, basados en los datos contenidos aquí, se cree que pueden emplearse con mejores resultados, valores entre 0,2:1 a y aproximadamente 5:1. La concentración de los compuestos de tierras raras en la solución de intercambio puede variarse dentro de amplios límites y las condiciones de intercambio pueden ajustarse de acuerdo con ello de modo que el contenido de tierras raras de la zeolita cristalizada sometida a intercambio de iones pueda seleccionarse dentro de un amplio margen. En general, el contenido de la zeolita sometida a intercambio de iones en términos de los elementos de tierras raras es aproximadamente de 2 a 25 por ciento en peso de dicha zeolita. Basados en los ensayos aquí descritos, se cree que el contenido de tierras raras de la zeolita sometida a intercambio de iones puede estar entre el 5 y el 20 por ciento en peso de dicha zeolita. Se han obtenido buenos resultados empleando un contenido de tierras raras de aproximadamente 31 10 por ciento en peso de dicha zeolita. Como se ha observado más arriba, el contenido de metal alcalino, por ejemplo sodio, de la zeolita sometida a intercambio de iones, se elimina parcialmente en la fase de intercambio de iones y el metal alcalino está generalmente dentro de los límites aproximados de 0,01 a 2 por ciento en peso de dicha zeolita; sin embargo, basados en las pruebas descritas aquí, se cree que pueden obtenerse buenos resultados utilizando un contenido de metal alcalino dentro aproximadamente de los límites de 0,1 a 1 por ciento en peso de dicha zeolita.

Los compuestos de níquel a emplear en mezcla con los compuestos de metal de tierras raras nombrados más arriba y con los compuestos de amonio son aquéllos en los que el ión níquel está presente en estado de catión. Algunos compuestos adecuados, representativos de los compuestos de níquel que pueden utilizarse en la invención incluyen los nitratos, bromuros, acetatos, cloruros, ioduros, sulfatos y mezclas de dos o más de ellos.

El contenido de níquel de la zeolita sometida a intercambio de iones puede elegirse también dentro de un amplio margen. En general, la zeolita de iones intercambiados contendrá aproximadamente de 0,01 a 15 por ciento en peso de níquel, basados en el peso de la zeolita, aunque los ensayos realizados de acuerdo con esta invención y descritos aquí sostienen la idea de que pueden obtenerse buenos resultados utilizando un contenido de níquel dentro aproximadamente de los límites de 1 a 3 por ciento en peso, basándose en el peso de la zeolita.

El procedimiento por el que se trata la zeolita con soluciones de compuestos de metal de tierras raras, compuestos de níquel y compuestos de amonio para sustituir una parte del contenido de metal alcalino de la zeolita es un proceso de intercambio de cationes que puede desarrollarse en un lote o de forma continua. Como ejemplo de proceso adecuado, para ilustración, el proceso de intercambio puede llevarse a cabo de forma continua en las siguientes condiciones típicas. Un lecho fijo del material de zeolita puede tratarse con una solución acuosa de los compuestos de metal de tierras raras, com-

puestos de níquel y compuestos de amonio a una temperatura aproximada de 90 a 110°C, en condiciones tales que aproximadamente de 0,1 a 0,5 del volumen de la solución acuosa por volumen de zeolita está en contacto con dicha zeolita por hora, o en otras palabras, una LHSV entre 0,1 y 0,5 aproximadamente, empleada en el proceso de intercambio. En estas condiciones, el proceso de intercambio puede terminarse en 48 horas o menos para lograr el nivel deseado de iones de tierra rara, níquel y amonio en la zeolita. La zeolita intercambiada puede lavarse entonces con agua para liberarla del exceso de iones de la fase de intercambio. El agua de lavado puede eliminarse secando la zeolita a temperatura aproximada entre 100°C a 300°C, antes del calcinado. El catalizador puede calcinarse antes de la impregnación con el compuesto de renio o la impregnación puede realizarse antes de la fase de calcinación. En ambos casos, la calcinación puede realizarse calentando lentamente la zeolita hasta una temperatura aproximada de 100°C a 200°C y aumentando lentamente la temperatura hasta una temperatura aproximada de 450 a 550°C a fin de calcinar la zeolita y transformar los cationes de amonio en la forma hidrógeno. Generalmente, la calcinación se lleva hasta peso constante del material zeolítico, lo que generalmente invierte aproximadamente de 2 a 10 horas. Entonces, la zeolita calcinada puede enfriarse al aire ambiente, es decir, en condiciones de humedad normal.

El soporte empleado en la invención se impregna con una solución de al menos un compuesto de renio, siguiendo la evaporación del disolvente empleado en la fase

476462

de impregnación. La evaporación del disolvente puede realizarse al vacío si se desea. Entre los disolventes adecuados están el agua, alcoholes y cetonas. Algunos de los diversos compuestos de renio que pueden emplearse en la fase de impregnación son : ácido perrénico - HReO_4 , perrenato amónico - NH_4ReO_4 , hexaclororrenato potásico - K_2ReCl_6 , perrenato potásico - KReO_4 , carbonil renio - $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, heptóxido de renio - Re_2O_7 , pentacloruro de renio - ReCl_5 , tricloruro de renio - ReCl_3 , trióxido de renio - ReO_3 , perrenato sódico - NaReO_4 y mezclas de dos o más de ellos. Por razones evidentes de economía, la impregnación se hace en general, bajo lo que puede llamarse "impregnación total" por la cual la totalidad de los sólidos de las soluciones empleadas en la impregnación se depositan en el soporte catalizador y el disolvente líquido del compuesto o compuestos de renio se elimina simplemente por evaporación; sin embargo, pueden emplearse muchos procedimientos de impregnación si se desea. La cantidad de disolvente utilizada debe ser suficiente para distribuir adecuadamente el compuesto de renio sobre el soporte, tal como se conoce en el arte.

El contenido de renio de la composición catalizadora final puede elegirse dentro de amplios límites. Generalmente, el contenido de renio aproximadamente entre 0,01 a 1 por ciento en peso del catalizador aunque, basándose en los ensayos descritos aquí, se cree que pueden obtenerse buenos resultados empleando un contenido de renio aproximadamente entre 0,05 y 0,25 por ciento en peso del catalizador.

El catalizador de la invención puede emplearse

en la hidroalquilación de hidrocarburos aromáticos para producir hidrocarburos cicloalquílicos aromáticos. Algunas de las materias adecuadas para su uso en la presente invención son compuestos aromáticos, es decir, hidrocarburos aromáticos monocíclicos e hidrocarburos aromáticos monocíclicos alquilsustituídos; sin embargo, pueden utilizarse los compuestos aromáticos policíclicos si se desea.

Generalmente, las sustancias aromáticas adecuadas para su empleo en la invención tienen átomos de carbono en número entre 6 a 24 aproximadamente. Algunos ejemplos específicos de ellos con el benceno, tolueno, xilenos naftaleno, antraceno y mezclas de dos o más de ellos. Mientras que en muchas reacciones de hidroalquilación es necesario que las sustancias hidrocarbonadas aromáticas estén esencialmente libres de compuestos que contengan azufre y otros tóxicos conocidos de los catalizadores de la hidrogenación, se cree que las composiciones basadas en el reino de la presente invención son menos sensibles a la presencia de compuestos que contienen azufre, en comparación con ciertos otros sistemas catalizadores de la hidroalquilación. Se piensa también que una pequeña cantidad de agua por ejemplo, 20-50 ppm en la sustancia es beneficiosa para mantener la actividad del catalizador durante un periodo prolongado de tiempo, por ejemplo, varios días.

La invención es especialmente válida para la transformación del benceno en ciclohexilbenceno. El ciclohexilbenceno es conocido como un valioso disolvente y compuesto intermedio. Puede transformarse, con alto rendimiento, en fenol y ciclohexanona por autooxidación con el consiguiente tratamiento ácido. Es también útil como compuesto

intermedio en la producción de ciclohexeno que, a su vez, puede utilizarse en la producción de ácido adípico y caprolactam.

La sustancia hidrocarbonada aromática se pone en presencia del catalizador en una zona de reacción manejable con un amplio margen de condiciones. La velocidad espacial horaria líquida de la sustancia (LHSV), la temperatura de reacción y la presión y la velocidad de suministro de hidrógeno no son especialmente críticas; sin embargo, la velocidad espacial horaria líquida (LHSV) está generalmente entre 1 y 100 aproximadamente, la presión de reacción está generalmente entre 690 y 13.800 kPa (aproximadamente 100 a 2.000 psig), la velocidad de suministro de hidrógeno está, generalmente, entre 0,2 y 1 mol, aproximadamente, por mol de sustancia hidrocarbonada aromática por hora y la temperatura de reacción está, generalmente entre 100 y 250° C. aproximadamente. Basados en los ensayos descritos aquí, pueden obtenerse buenos resultados empleando una velocidad espacial horaria líquida (LHSV) aproximada entre 5 y 25, una presión de reacción aproximada entre 1.380 y 6.900 kPa (aproximadamente 200 a 1.000 psig), una velocidad aproximada de suministro de hidrógeno a 0,2 a 1 mol por mol de producto hidrocarbonado aromático por hora y una temperatura de reacción aproximada de 140 a 200°C.

La reacción de hidroalquilación se desarrolla adecuadamente teniendo el catalizador descrito más arriba en un reactor de lecho fijo y poniendo en contacto dicho catalizador con la sustancia hidrocarbonada aromática y el hidrógeno en una disposición de flujo ascendente o descen-

dente. También se puede emplear un flujo a contracorriente del hidrógeno y de la sustancia aromática hidrocarbonada sobre el catalizador en la zona de reacción. También se puede desarrollar la reacción de hidroalquilación en condiciones de lote, aunque el proceso de lote es menos preferido porque normalmente es más caro de operar y los costes iniciales de equipo son más elevados para el mismo volumen de procesado.

Aunque anteriormente se menciona un reactor de lecho fijo, pueden emplearse la mayoría de los tipos de zona de reacción, ya que no se piensa que el tipo concreto de zona de reacción sea un parámetro crítico de la inversión.

La mezcla de reacción de la zona de reacción puede separarse adecuadamente en general en los componentes deseados por simple destilación fraccionada, pudiendo realizarse, cuando se desee, el reciclaje de la sustancia de alimentación y el hidrógeno que no han reaccionado. Posteriormente, pueden purificarse los productos de hidroalquilación como se desee, una vez separados de la sustancia de alimentación que no ha reaccionado.

En general, es deseable pretartar el catalizador con hidrógeno gaseoso antes de poner en contacto el catalizador con el hidrocarburo aromático a fin de reducir previamente el catalizador. Esta fase de reducción previa se realiza, generalmente, durante un periodo de tiempo aproximado de 10 minutos a 2 horas, a una temperatura entre 150°C y 250°C aproximadamente, a una presión de 690 kPa (100 psig) a 6900 kPa (1.000psig) aproximadamente y con una velocidad de flujo de hidrógeno de 0,01 a 10 litros

por minuto aproximadamente. En los ensayos de hidroalquilación de los ejemplos que se describen a continuación, el catalizador del reactor se redujo primero a 170°C aproximadamente, durante 15 minutos, bajo 3,450 kPa (500 psig) de hidrógeno con una velocidad de flujo de hidrógeno de 0,32 litros por minuto, antes de introducir el benceno en el reactor. La presión de hidrógeno durante el proceso de hidroalquilación se mantuvo en 3,450 kPa (500 psig), con una velocidad de flujo de 0,32 litros por minuto aproximadamente.

El catalizador de la presente invención puede regenerarse empleando un procedimiento que incluye, típicamente, el calentamiento del catalizador en presencia de aire a una temperatura entre 400°C y 500°C aproximadamente, seguido de enfriamiento bajo una corriente de nitrógeno hasta una temperatura próxima a la que va a ser utilizado en la reacción de hidroalquilación y luego introducción de hidrógeno próximo a la temperatura de reacción para reducir (reactivar) el catalizador en las condiciones descritas más arriba.

E J E M P L O I

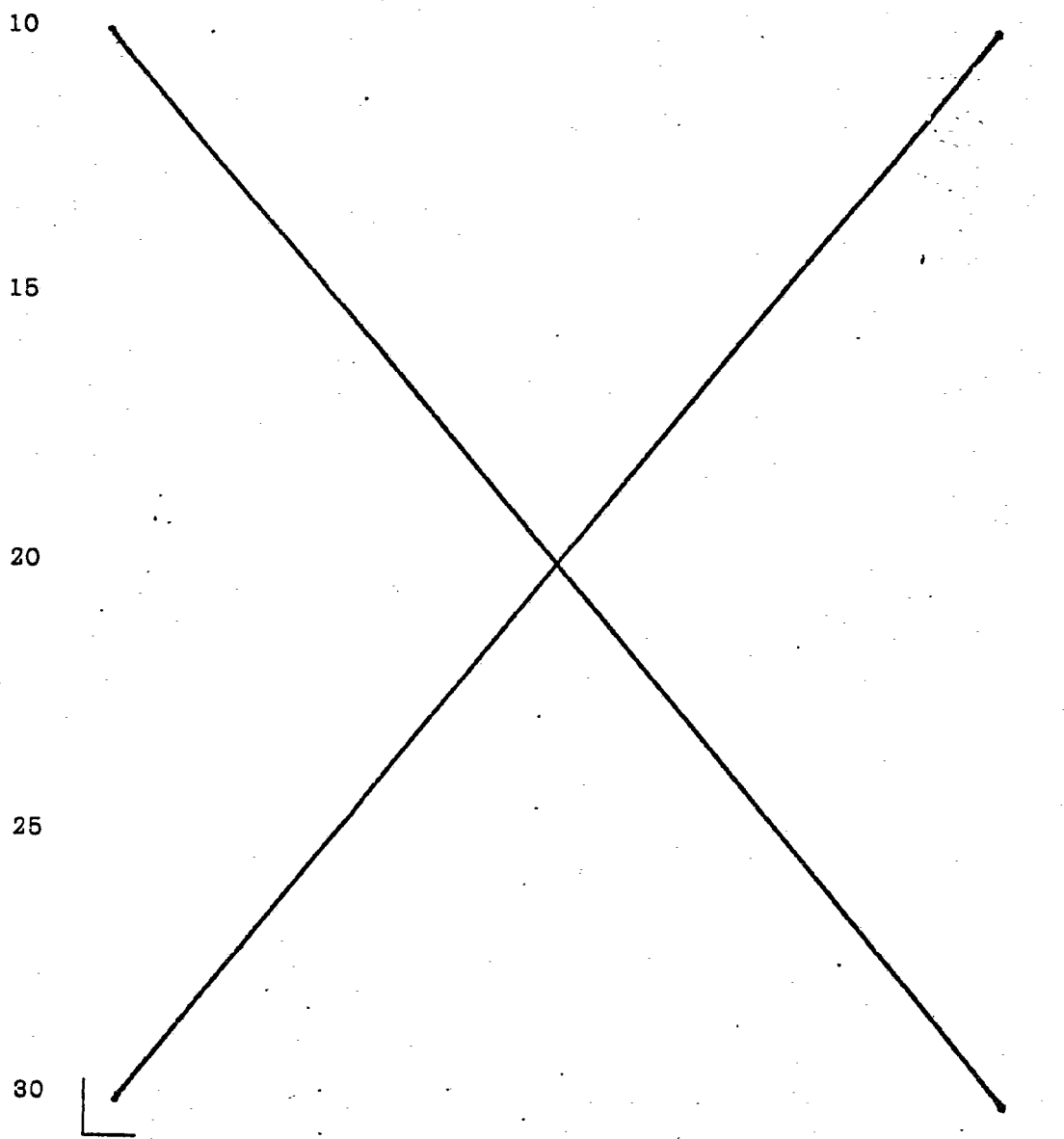
Se preparó un catalizador (nº 1) según la presente invención, de la siguiente manera: se trataron 350 g de zeolita cristalizada Tipo X (tamiz molecular Davison 13X, grado 544, malla 8-12) a temperatura ambiente (22 a 25°C), bajo corriente de aire fluyente de humedad ambiente (30 a 70%), durante un periodo de tiempo de dos días, para hidratar parcialmente el catalizador, a fin de evitar un choque térmico de las perlas de zeolita cristalizada durante la fase de intercambio de cationes. Después del tra-

1 - [tamamiento con aire, la zeolita pesaba 424 g. El material
de zeolita se colocó en un reactor tubular de vidrio equi-
pado con medios de calentamiento y medios para la entrada
y salida de las soluciones de intercambio de cationes. Se
5 preparó una solución acuosa cambiadora de cationes, de
400 g. de cloruro amónico, 100 g. de cloruros de tierras
raras y 200 g. de clorhidrato de níquel en 4 litros de
agua desionizada. Dichos cloruros de tierras raras se
emplearon en forma de mezcla obtenida de la American Potash
10 Corporation, con la siguiente composición: $MCl_3 \cdot 6H_2O$,
donde M equivale al 23% de lantano, 43,5% de cerio, 5,4%
de praseodimio, 17,9% de neodimio, 1,9% de samario, 0,6%
de gadolinio y 0,2% de otros. El material de zeolita cris-
talizada se humedeció primero con una parte de la solución
15 anterior y luego se cargó en el reactor tubular de vidrio
y se bombeó el resto de la solución acuosa sobre la zeoli-
ta cristalizada a una velocidad de 142 ml por hora, aproxi-
madamente. La temperatura en la zona de intercambio de ca-
tiones era aproximadamente de 95° C. Se preparó una canti-
20 dad adicional de 2.835 ml de la solución intercambiadora
de cationes, con la misma concentración de cloruro amónico,
cloruro de níquel y cloruros de tierras raras que se ha
descrito anteriormente, bombeándola también sobre el mate-
rial de zeolita cristalizada. Una vez que toda la solución
25 hubo sido bombeada a través del lecho de zeolita cristali-
zada, la zeolita se enfrió, se filtró y se lavó 6 veces
con porciones de 500 ml de agua y se la dejó secar al aire
ambiente. El peso de la zeolita de cationes intercambiados
era 512 g. Entonces, se trató una porción (73,1 g) de la
30 zeolita cristalizada de cationes intercambiados con una

solución de 0,078 g. de tricloruro de renio en aproximada-
mente 80 ml de etanol absoluto en condiciones de impregna-
ción total. El etanol se eliminó en un evaporador girato -
rio a baja presión y el catalizador se trató por segunda
5 vez con etanol y se secó de nuevo en el evaporador para
dar 63,2 g. de material de zeolita impregnada. Aproximada-
mente la mitad (32,6 g) de la zeolita impregnada se calci-
nó calentando el material hasta aproximadamente 930C y man-
teniendo la zeolita a dicha temperatura durante una noche
10 y luego aumentando posteriormente la temperatura hasta
5042 C en un periodo de tiempo de aproximadamente 7,5 ho-
ras. El material calcinado se dejó enfriar y luego se puso
en un recipiente hermético al aire antes de emplearlo en
pruebas de hidroalquilación de benceno. El catalizador así
15 preparado contenía 0,10 peso % de renio, un 4,6% estimado
de níquel, 9,5% de tierras raras y 0,6% de sodio en peso.

El catalizador descrito más arriba se empleó en
la hidroalquilación de benceno. En estos ensayos de hidro-
alquilación de benceno. En estos ensayos de hidroalquila-
20 ción, se cargó un pequeño reactor tubular, equipado para
la reacción continua, con 11,6 g. (15 ml) del catalizador
nº 1, anteriormente descrito. El catalizador se redujo
previamente a 1702C bajo 3.450 kPa (500 psig) de presión
de hidrógeno, con una velocidad de flujo de hidrógeno de
25 0,32 litros por minuto, durante un periodo de tiempo de
15 minutos. Durante cada prueba de hidroalquilación de
benceno, la presión de hidrógeno se mantuvo a 3.450 kPa
(500 psig) y con una velocidad de flujo de 0,32 litros por
minuto de hidrógeno. La alimentación de benceno se realizó
30 en el reactor tubular con una velocidad espacial horaria

de líquido (LHSV) de 20. El efluente del reactor tubular se analizó por cromatografía de fase gas-líquido a fin de establecer la cantidad de benceno transformado y la selectividad para el ciclohexilbenceno y otros productos de la reacción. Cada ensayo se hizo empleando el mismo catalizador pero, en algunos casos (como se indica), el catalizador se regeneró antes de la siguiente prueba. En la Tabla I se exponen distintas condiciones de reacción y los resultados obtenidos en las pruebas de hidroalquilación.



T A B L A I

(Pruebas con el catalizador No 1)

Prueba No	Temp. °C	%Conv. Benz.	Selectividad Peso %				Rel. Peso CHB/CH	
			CH (a)	C ₁₂ H ₂₂ (b)	MCPB (c)	CHB (d)		Pesos (e)
1	180	10,5	6,55	0,10	1,72	83,6	7,6	12,7
2	172	8,0	7,77	tr	1,24	84,9	6,1	10,9
3 (f)	150	8,2	10,4	0,13	0,66	82,4	6,3	7,9
4 (g)	150	9,2	8,4	0,12	0,50	82,1	8,9	9,8

(a) CH - ciclohexano.

(b) C₁₂H₂₂ = Compuestos de la fórmula general indicada, incluyendo el biciclohexil.

(c) MCPB = Metilciclopentilbenceno.

(d) CHB = Ciclohexilbenceno.

(e) Pesos = Mezclas de compuestos de peso molecular superior al del C₁₂H₂₂.

(f) Prueba realizada después de regenerar el catalizador por calentamiento a 500 - 550°C en flujo de aire a presión atmosférica, durante unas tres horas. El catalizador se enfrió en corriente de nitrógeno y luego se redujo en presencia de aporte de benceno.

(g) Prueba realizada tras una segunda regeneración del catalizador, esencialmente de la misma manera que en (f).

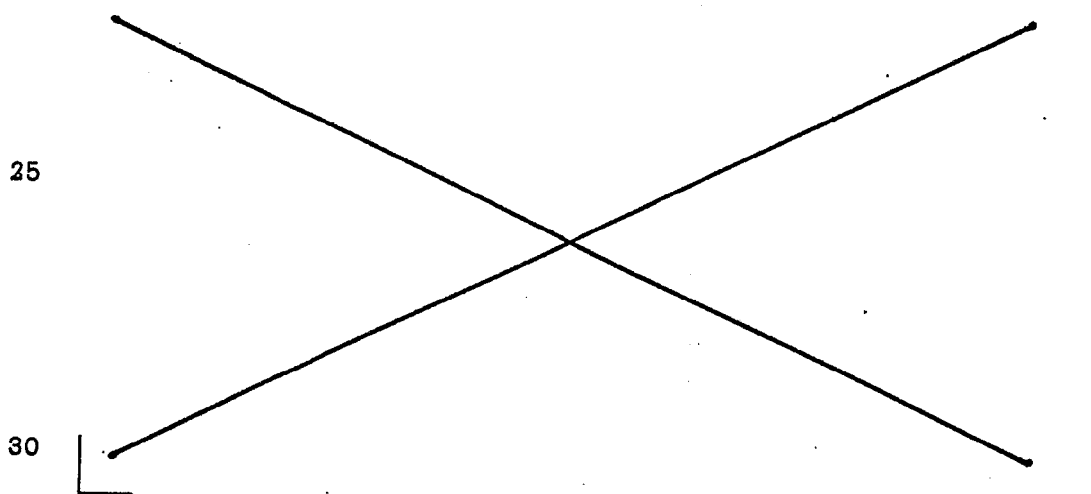
Los resultados muestran que el catalizador Nº 1 es eficaz para hidroalquilar un hidrocarburo aromático como el benceno, en las condiciones empleadas. La prueba 1 proporcionó los mejores resultados, mostrando tanto respecto a la elevada transformación del benceno como a la máxima relación de peso CBH/CH.

E J E M P L O II

Se preparó otro catalizador (Nº 2), según la presente invención. En el catalizador Nº 2 se emplearon 73 g de un tamiz mol Tipo X (Davison 13X), que había sido tratado en condiciones de intercambio de cationes, esencialmente de la misma forma que se describe para la preparación del catalizador Nº 1 del Ejemplo I, precedente. Así pues, en la fase de intercambio de cationes se emplearon las mismas concentraciones de cloruro amónico, cloruros de tierras raras y cloruro hexahidrato de níquel que se describen para la preparación del catalizador Nº 1. La muestra de 73 g. de zeolita cristalizada con cationes intercambiados se impregnó con una solución de 0,0515 g. de ácido perrénico (HReO_4) en unos 80 ml de etanol absoluto. El etanol se eliminó en un evaporador giratorio y a continuación se trató el catalizador con etanol por segunda vez, secándolo como antes en el evaporador giratorio para obtener 66 g de material catalizador. La mitad del catalizador tratado se calcinó elevando primero la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 193°C durante una noche y luego aumentando lentamente la temperatura hasta 502°C durante, aproximadamente 7,75 horas. Se dejó enfriar el catalizador al aire y se colocó en un recipiente hermético al aire. El peso del catalizador era

entonces 24,8 g. El contenido de renio, niquel, tierras raras y sodio era esencialmente el mismo que se describe anteriormente para el catalizador N^o 1.

El catalizador N^o 2 se empleó en la hidroalquilación de benceno en varias pruebas. En estas pruebas de hidroalquilación, se cargó un reactor tubular, equipado para el funcionamiento en reacción continua, con 11,1 g. (15 ml) del catalizador N^o 2. El catalizador se redujo previamente a 170°C bajo 3.450 kPa (500 psig) de hidrógeno con una velocidad de flujo de 0,32 litros por minuto, durante un periodo de 15 minutos. Durante cada prueba de hidroalquilación del benceno, la presión del hidrógeno se mantuvo a 3.450 kPa (500 psig) y a una velocidad de flujo de 0,32 litros por minuto de hidrógeno. Seguidamente se exponen en la Tabla II otras condiciones de reacción y los resultados obtenidos en las pruebas de hidroalquilación. Como en ensayos anteriores, descritos en el Ejemplo I, el efluente del reactor tubular se analizó por cromatografía de fase gas-líquido (GLC) para establecer la amplitud de la conversión del benceno y la selectividad al ciclohexilbenceno y otros productos.



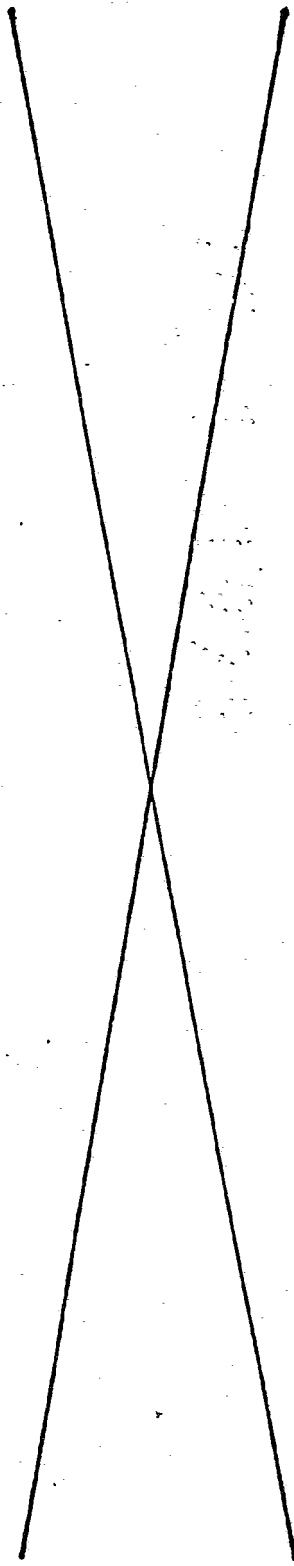
30 25 20 15 10 5 1

T A B L A II

(Pruebas con el catalizador No 2)

Prueba No	Temp. °	Benceno LHSV %Conv.	Selectividad, Peso %				Relac. Peso CHB/CH	
			CH	C ^H ₁₂ ^H ₂₂	MCPB	CHB		Pesos
5	172	20	7,23	tr.	1,02	85,2	6,6	11,8
6	151	10	8,0	0,10	0,64	83,3	8,1	10,4
7(a)	153	20	9,1	0,04	0,74	81,4	8,6	8,9

(a) Prueba hecha tras regenerar el catalizador esencialmente de la misma manera que en la prueba No 3 de la Tabla I.



Los resultados muestran que el catalizador N^o 2 fué un catalizador eficaz de la hidroalquilación del benceno en las condiciones empleadas.

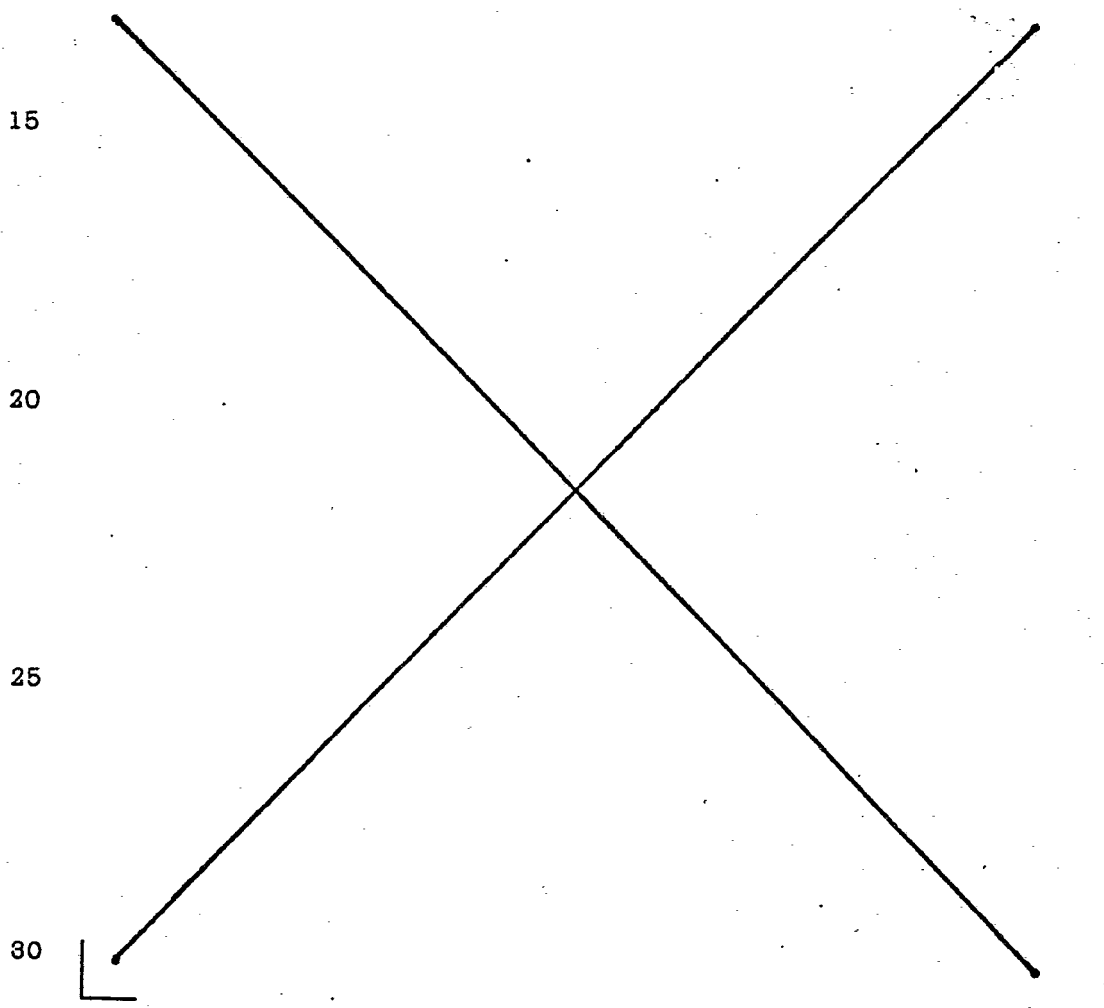
E J E M P L O III

5 El catalizador N^o 3 se preparó básicamente de la misma manera descrita para el catalizador N^o 2 del Ejemplo II. Este catalizador se empleó en pruebas de hidroalquilación del benceno que se prolongaron durante muchos días. Estas pruebas, que incluían una serie de ciclos de regeneración, demostraron las amplias posibilidades de vida del catalizador de la presente invención. Además, se determinaron las condiciones más adecuadas para la reducción previa del catalizador antes de la hidroalquilación y los niveles idóneos de agua en la alimentación de benceno a la zona de hidroalquilación. La prueba N^o 8 de este Ejemplo se prolongó durante 453 horas y produjo unas 20 libras (9 kgs) de ciclohexilbenceno, mientras que la prueba N^o 9 duró 741 horas y produjo 33 libras (15 kgs) de ciclohexilbenceno. Este último resultado se obtuvo con 11 g. de catalizador de renio de 0,1 peso%, lo que indicaba una producción de aproximadamente 1.400.000 g. de ciclohexilbenceno por gramo de renio en el catalizador.

En las pruebas de este Ejemplo era conveniente mantener la conversión de benceno a aproximadamente 10% en peso, ya que el objetivo era producir una gran cantidad de ciclohexilbenceno en breve tiempo. Generalmente, la reacción se inició a 155 - 165°C y al decrecer la actividad del catalizador, la temperatura se aumentó gradualmente para mantener la conversión del benceno cerca del nivel 10%. El límite superior de la temperatura era aproximadamente 180 -

476462

185°C. Este límite superior se estableció por la cantidad de isómeros en el producto ciclohexilbenceno. Así pues, era deseable mantener el contenido de isómeros por debajo del 2% en peso. A temperaturas de reacción inferiores se redujo la concentración de isómeros, pero aumentó la producción de ciclohexano y disminuyó la conversión de benceno. Los resultados de las pruebas de este ejemplo se presentan en la Tabla III. Los valores indicados en la Tabla III, a continuación, se obtuvieron de muestras tomadas durante el ciclo indicado y se consideran representativos de los productos obtenidos empleando las condiciones de reacción que se indican.



30 25 20 15 10 5 1

T A B L A III

(Pruebas con el catalizador No 3)

Prueba No	Ciclo No	Tpo (a) horas	Temp. °C	Benceno		Selectividad, Peso %				Relac. Peso CHB/CH
				LHSV	Conv. %	C ₁₂ H ₂₂	MCPB	CHB	Pesos	
8	1	8	148	15	9,9	25,8	0,71	64,2	8,78	2,5
	2	72	158	14	10,2	18,8	0,98	71,0	8,84	3,8
	3	296	178	17	10,3	8,6	1,79	80,8	8,06	9,4
	4	77	175	15	10,6	14,4	1,22	75,7	7,92	5,2
9	1	37	177	15	10,2	15,1	1,27	74,1	9,22	4,9
	2	114	182	20	7,6	12,2	1,45	72,7	13,0	5,8
	3	252	172	20	11,7	10,1	1,75	80,0	10,2	4,2
	4	146	174	20	9,4	8,0	1,03	80,9	8,6	5,9
	5	192	166	20	10,7	7,9	1,06	80,1	10,6	13,0
			163	20	8,9	6,3	0,93	80,0	10,4	8,0
			178	20	9,7	5,5	1,35	80,4	11,2	10,0
				20			1,03	83,9	10,2	10,1
										12,7
										15,0

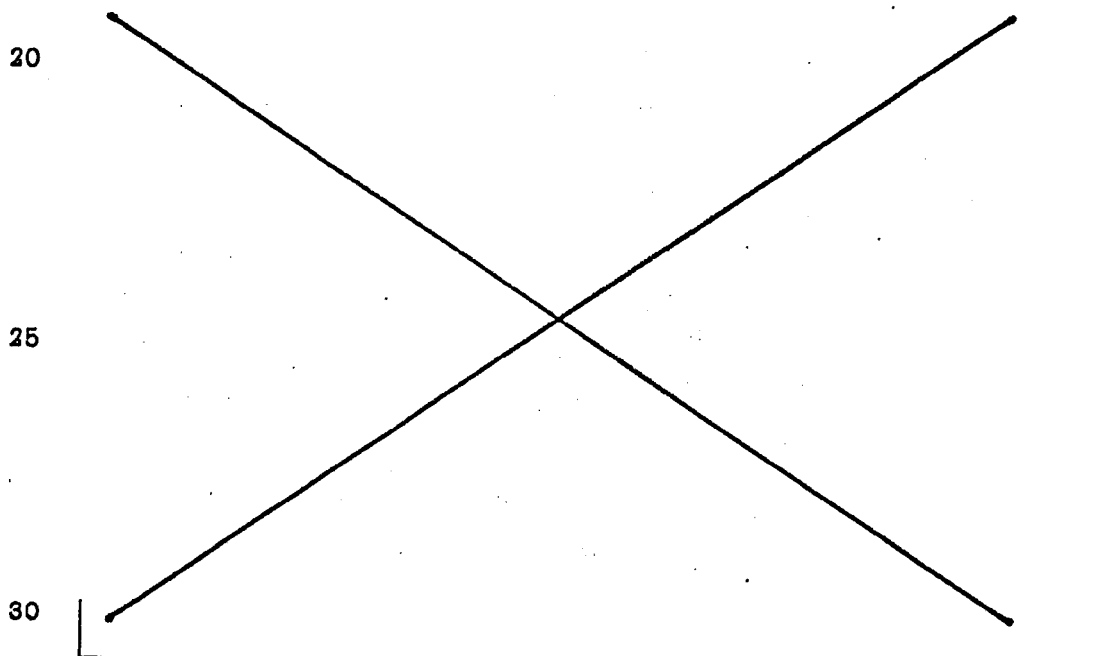
(a) Tiempo durante el cual el catalizador fué activado tras cada regeneración.

El catalizador de la prueba N^o 8 fué sustituido a las 458 horas (19 días) debido a ciertos resultados irregulares en términos de selectividad del ciclohexilbenceno y vida corta activada del catalizador. Una parte del mismo material catalizador se cargó en el reactor para la prueba N^o 9, pero se observan problemas similares en los dos primeros ciclos de la prueba N^o 9, como ya se habían observado en la prueba N^o 8. Se había advertido que era necesario mantener la temperatura de reacción relativamente alta durante la parte inicial de estas pruebas para mantener la actividad del catalizador a un nivel aceptable. Esta observación indicaba que el catalizador no estaba siendo reducido suficientemente durante la fase de reducción previa a fin de obtener la actividad adecuada del catalizador. Este efecto se estudió en detalle durante varios ciclos de la prueba N^o 9 y estos resultados se representan posteriormente en la Tabla IV. Así pués, tras regeneración del catalizador por calcinación, el catalizador se redujo durante 0, 0,7 y 1,5 horas, respectivamente. En todos los casos se observó que la temperatura inicial de reacción para una conversión alta de benceno era menor a medida que se alargaba el periodo de reducción previa. Esto indicaba que la actividad del catalizador durante la hidroalquilación dependía de la amplitud de la reducción previa obtenida.

El efecto perjudicial de un nivel de agua demasiado alto en la alimentación de benceno se observó también durante varios ciclos de la prueba N^o 9 de este Ejemplo. Así pués, en el ciclo 4 de la prueba N^o 9, la vida del catalizador se redujo considerablemente en comparación con

el ciclo 3, cuando la alimentación de benceno fué interrumpida durante el ciclo 4 y se estableció que la nueva alimentación de benceno que se empleó contenía 160 ppm. de agua, mientras que la alimentación de benceno original contenía 62 ppm de agua. Sin embargo, puede observarse que el catalizador que se desactivó por exceso de agua pudo regenerarse tras dicha desactivación para producir un catalizador con una actividad todavía muy buena y excelente selectividad para el ciclohexilbenceno. Se observa igualmente que el ciclo 5 de la prueba N^o 9 se terminó a las 192 horas porque se había obtenido la cantidad deseada de ciclohexilbenceno y el catalizador permanecía todavía activo tras ese periodo de tiempo.

En el ciclo 1 de la Tabla IV se tomó una muestra a las 19 horas de la iniciación del mismo. En los ciclos 2 al 5 de la Tabla IV, se tomaron dos muestras; la primera se tomó 18 a 24 horas después de la iniciación del ciclo y la segunda al final de éste.



80 20 15 10 5 1

T A B L A IV

(Prueba 9)

Reg. No	Tiempo, hr Reg. (a)	Tiempo hora en Vapor (b)	Regeneración (c) Temp. 9C Tiempo h.	Prerreducción (d) Temp 9C Tiempo h.	Reacción, Benceno Conv % Temp 9C	CHB Rel. Peso % CHB/CH
1	37	19	- nada -	- nada -	183	3,5 7,8
2	114	55 151	440 2,0	- nada -	183 182	8,1 9,5 6,4 13,0
3	252	170 403	440 2,5	210-165 0,70	172 174	9,4 8,0 7,5 10,0
4	146	421 549	435 2,0	260-200 1,5	166 163	10,3 9,3 7,7 7,0
5	192	573(e) 741	490 2,0	238-139 1,0	178 180	8,1 15,0 9,2 2,8

(a) Tiempo entre regeneraciones.

(b) Tiempo acumulado en corriente.

(c) Flujo de entrada de aire a presión atmosférica.

(d) Presión de hidrógeno de 3.450 kPa (500 psig).

(e) Se utilizó como alimentación benceno reciclado que contenía algo de ciclohexano.

476462

476462

Los resultados de las pruebas 8 y 9 muestran que el catalizador de la presente invención es capaz de producir ciclohexilbenceno a partir del benceno con alta selectividad, buena velocidad de conversión y con alta productividad. Los resultados demuestran también que el catalizador puede regenerarse fácilmente y emplearse durante períodos prolongados en la reacción de hidroalquilación.

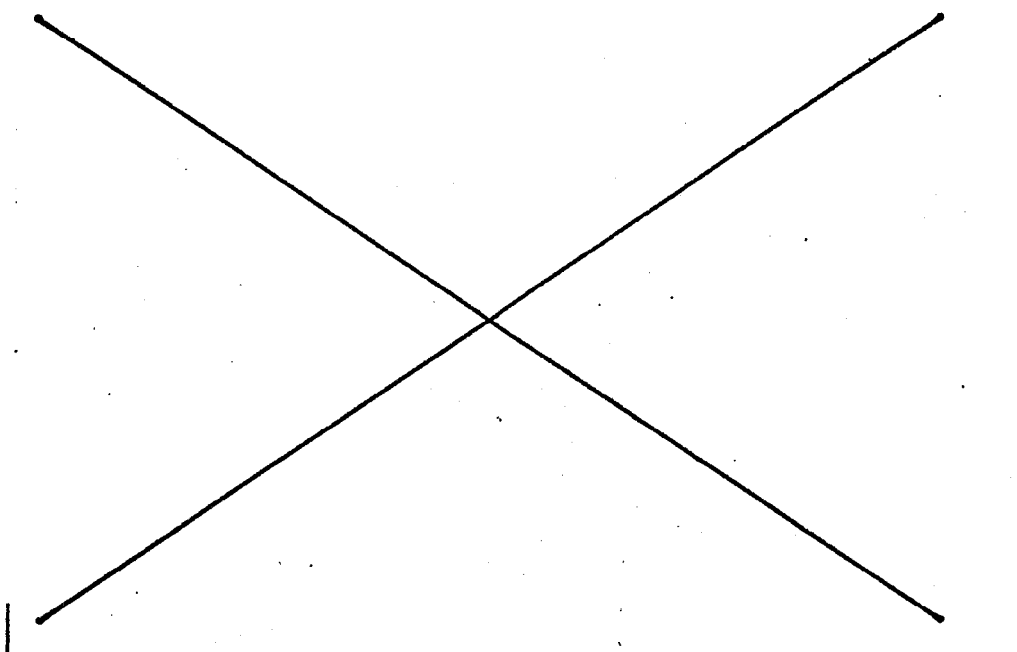
Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

20

25

30



REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la producción de un hidroalquilato mediante el empleo de una mezcla catalítica, caracterizado dicho procedimiento por la puesta en contacto de una mezcla de reacción que incluye un hidrocarburo aromático e hidrógeno en condiciones de hidroalquilación con un catalizador que incluye, al menos, un compuesto de renio en soporte de níquel ácido calcinado y zeolita cristalina tratada con metal de tierras raras y que ha sido sometida a diversas fases operativas.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la zeolita cristalina se ha seleccionado del grupo constituido por zeolitas con un diámetro de poro entre aproximadamente 7 y aproximadamente 12 Å; los compuestos de metal de tierras raras y los compuestos de níquel se eligen del grupo formado por nitratos, bromuros, acetatos, cloruros, ioduros, sulfatos y mezclas de dos o más de los anteriores; el metal de tierras raras se elige del grupo formado por cerio, lantano, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y mezclas de dos o más de los anteriores y el compuesto de renio se elige del grupo formado por el ácido perrénico - HReO_4 , perrenato amónico - NH_4ReO_4 , hexaclororrenato potásico - K_2ReCl_6 , perrenato potásico - KReO_4 , carbonil renio - $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, heptóxido de renio - Re_2O_7 , pentacloruro de renio - ReCl_5 , tricloruro de renio - ReCl_3 , trióxido de renio - ReO_3 , perrenato de sodio - NaReO_4 y mezclas de dos o más de los anteriores.

3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la zeolita cristalina es la forma metal

ME

alcalino con el contenido de metal alcalino del níquel
acídico calcinado y estando la zeolita cristalina tratada
con metal de tierras raras dentro de los límites del 0,05
al 1 por ciento en peso de dicha zeolita; el contenido de
5 tierras raras del níquel acídico calcinado y de la zeoli-
ta cristalina tratada con metal de tierras raras está den-
tro de los límites del 5 al 20 por ciento en peso de di-
cha zeolita; y el contenido en níquel del níquel acídico
calcinado y de la zeolita cristalina tratada con metal de
10 tierras raras están dentro de los límites del 1 al 8 por
ciento en peso de dicha zeolita.

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1)
o 2), caracterizado porque el hidrocarburo aromático es
benceno que se pone en contacto con dicho catalizador a
15 una velocidad de espacio horario líquido dentro de los
límites de 1 a 100, una presión de hidrógeno comprendida
entre 690 y 13.800 kilopascals, una velocidad de alimen-
tación de hidrógeno entre 0,1 y 10 moles por hora de hi-
drógeno por mol de hidrocarburo aromático por hora, y una
20 temperatura entre 100 y 250°C.

5). Procedimiento según reivindicaciones ante-
riores, caracterizado porque dicha mezcla catalítica ha
sido obtenida por medio de las siguientes fases:

- 25 a) poner en contacto una zeolita cristalina con una solu-
ción cambiadora de cationes que incluye compuestos de
metal de tierras raras, compuestos de níquel y compues-
tos de amonio;
- b) eliminar de dicha solución la zeolita que ha cambiado
sus cationes y lavar la zeolita así eliminada con agua
para librarla del exceso de iones;

30
mce

c) impregnar la zeolita que ha cambiado sus cationes con una solución formada al menos por un compuesto de renio en un solvente adecuado;

d) eliminar dicho solvente por evaporación;

5 e) calcinar la zeolita que ha cambiado sus cationes; y

f) enfriar la zeolita calcinada, habiendo realizado los pasos e) y f) antes o después de impregnar dicho compuesto de renio en la zeolita de cationes intercambiados.

10 6). Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado porque la zeolita cristalina se selecciona del grupo constituido por zeolitas que tienen un diámetro de poro entre 7 y 12 Å, aproximadamente; los compuestos de metal de tierras raras y los compuestos de níquel se
 15 eligen del grupo formado por nitratos, bromuros, acetatos, cloruros, ioduros, sulfatos y mezclas de dos o más de los anteriores; el metal de tierras raras se elige del grupo formado por cerio, lantano, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio,
 20 tulio, iterbio, lutecio y mezclas de dos o más de ellos y el compuesto de renio se toma del grupo formado por ácido perrénico - HReO_4 , perrenato amónico - NH_4ReO_4 , hexacloroperrrenato potásico - K_2ReCl_6 , perrenato potásico - KReO_4 , carbonil renio - $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, heptóxido de renio - Re_2O_7 ,
 25 pentacloruro de renio - ReCl_5 , tricloruro de renio - ReCl_3 , trióxido de renio ReO_3 , perrenato sódico - NaReO_4 y mezclas de dos o más de los anteriores; la relación de peso del compuesto amónico con el metal de tierras raras y los compuestos de níquel está dentro de los límites de 0,05 : 1 y
 30 20 : 1; dicha solución acuosa cambiadora de cationes se

30
 mCe

pone en contacto con la zeolita a velocidad de espacio hora
rio líquido entre 0,1 y 0,5; y después de lavar la zeolita
con agua y antes de dicho paso de la calcinación, la zeolita
se calienta a una temperatura entre 100 y 200°C para eli
minar el exceso de agua y a continuación la temperatura se
aumenta lentamente hasta un valor entre 450 y 550°C para cal
cinar la zeolita y transformar los cationes de amonio en la
forma hidrógeno.

7). Procedimiento según las reivindicaciones 5) ó
6), caracterizado porque dicha composición se trata con hi
drógeno después de la eliminación del solvente.

8). Procedimiento según cualquiera de las reivin
dicaciones 5) a 7), caracterizado porque la zeolita crista
lina se selecciona del grupo formado por zeolitas Tipo X,
Tipo L y Tipo Y; y el compuesto de renio es tricloruro de
renio, el compuesto de níquel empleado para tratar la zeoli
ta cristalina es cloruro hexahidrato de níquel y el compues
to de metal de tierras raras empleado para tratar la zeolita
cristalina es una mezcla de los cloruros de al menos uno
de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario y gadolinio.

9). "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN
HIDROALQUILATO MEDIANTE EL EMPLEO DE UNA MEZCLA CATALÍTICA".

Todo según queda expuesto y reivindicado en la pre
sente Memoria que consta de treinta y cuatro hojas foliadas
y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 29 de Diciembre de 1.978.

P. A.
Modesto Polo
P. P.