

Patente nº 143.717

=====



Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de Universal Oil Products Co., residente en CHICAGO, Illinois (Estados Unidos de América), por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS NORMALES DE CADENA RECTA", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere más particularmente al tratamiento de hidrocarburos parafínicos de estructura normal o de cadena recta, mediante el cual se convierten, en grado importante, en hidrocarburos parafínicos de estructura isómera o de cadena ramificada.

Más específicamente aún, el invento se refiere a un procedimiento que supone la utilización de catalizadores especiales y de condiciones especiales de trabajo para lograr los objetos antes mencionados. El procedimiento puede aplicarse a cualquier parafina normal de peso molecular más elevado que el propano, incluido el n-butano, que ordinariamente es gaseoso en las condiciones normales, y los hidrocarburos n-parafínicos, que son ordinariamente líquidos, comenzando con los pentanos y ascendiendo progresivamente por los hexanos, heptanos, octanos y otros más altos. El procedimiento produce en general un desplazamiento de los grupos extremos hacia el centro de la cadena de carbono, y, por eso, puede aplicarse a cualquier hidrocarburo parafínico cuya estructura permita alguna ulterior modificación para producir compuestos de un tipo más condensado.

Desde el punto de vista del refinador de petróleo, los hidrocarburos parafínicos isómeros son de un valor mucho mayor que los compuestos normales, ya que, en general, poseen una mayor reactividad.



25
30
35
40
45
50
55
vidad con otros hidrocarburos en presencia de catalizadores y, en el caso de hidrocarburos líquidos del orden de ebullición de la gasolina, un carácter antidetonante decididamente mayor. Así, los octanos formados de isobutano por las sucesivas fases de deshidrogenación en butenos, polimerización de los butenos en octenos e hidrogenación de los octenos en octanos, son de un poder antidetonante mayor que los producidos del n-butano por fases similares. Además, el isobutano, junto con otros hidrocarburos parafínicos isómeros y normalmente líquidos, se alquila mucho más fácilmente por las olefinas en presencia de catalizadores. El presente procedimiento puede también aplicarse directamente a los combustibles de hidrocarburos que contienen porcentajes relativamente elevados de hidrocarburos n-parafínicos, con objeto de isomerizar estos compuestos y aumentar el poder general antidetonante del combustible.

En una forma específica de ejecución, el presente invento comprende el tratamiento de hidrocarburos n-parafínicos, con objeto de isomerizarlos con catalizadores que comprenden halogenuros metálicos y ácidos halogenhídricos, a temperaturas y presiones elevadas.

Los halogenuros metálicos, que pueden emplearse, comprenden, por definición, los cloruros, bromuros, y yoduros, y los ácidos halogenhídricos comprenden el ácido clorhídrico, el bromhídrico y el yodhídrico. Se ha encontrado ser esencial, para el buen resultado del procedimiento isomerizador propuesto, el tener porcentajes definidos, aunque relativamente pequeños, de los ácidos halogenhídricos. Para las aplicaciones prácticas, es preferible el empleo de cloruros metálicos y ácido clorhídrico, y, entre los metales, cuyos halogenuros pueden emplearse, mencionaremos el aluminio, cinc, hierro, circonio, estaño, berilio, columbio, tántalo y boro. Los compuestos de estos metales variarán en su eficacia al isomerizar una parafina o mezcla de parafinas dadas, y, por consiguiente, sus actuaciones se fundarán en una base no equivalente. La combinación catalítica más generalmente aplicable es aquella en que el halogenuro metálico



11

está constituido por cloruro de aluminio anhidro. El correspondiente cloruro de circonio anhidro puede utilizarse a temperaturas ligeramente superiores a aquéllas que dan los mejores resultados con cloruro de aluminio, y los cloruros de columbio y de berilio pueden emplearse a temperaturas todavía más altas. La indicación de que estos diversos componentes pueden emplearse alternativamente si se quiere, se hace atendiendo al hecho de que pueden requerirse catalizadores de diferente poder isomerizador en el caso de parafinas de punto de ebullición, peso molecular y estructura diferentes. Por las mismas razones, las cantidades relativas de halogenuros metálicos y ácidos halogenhídricos que habrán de emplearse en las condiciones óptimas de isomerización, podrán ser diversas, y el determinar la proporción mejor es más bien un asunto de ensayos experimentales. La cantidad requerida de ácido halogenhídrico no excederá, normalmente, de 5%, en peso próximamente de las parafinas sometidas a la isomerización, y, en muchos casos, se obtendrán resultados satisfactorios con una cantidad de 0,1-2%. Las cantidades necesarias de ácidos halogenhídricos pueden, si se desea, producirse "in situ" por la adición de pequeñas cantidades de agua o de vapor a la zona de reacción.

La utilización de los diversos catalizadores alternativos puede efectuarse atendiendo a sus propiedades físicas y también a su actividad catalítica en una reacción dada de isomerización. Así, el fluoruro de boro, que normalmente es gaseoso, puede inyectarse en los vapores de hidrocarburos para isomerizarlos, o, en algunos casos, puede hacerse pasar por hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos líquidos, siempre que se produzca suficiente isomerización a temperaturas ordinarias o ligeramente elevadas. Pero, en una forma especial de utilizar el fluoruro de boro, pueden emplearse catalizadores compuestos que comprenden mezclas proporcionadas de fluoruro de boro, ácido fluorhídrico, agua y níquel. En otra forma de ejecución del procedimiento del invento, el cloruro de aluminio, que se sublima fácilmente, puede destilarse di-



90 rectamente en vapores o líquidos. El método más sencillo de apli-
car los catalizadores es el suspenderlos en estado granular, fi-
namente dividido, dentro de hidrocarburos líquidos, y mantenerlos
en suspensión, por agitación mecánica o ebullición del compuesto,
hasta que se obtenga el grado requerido de isomerización. Los cata-
lizadores pueden también emplearse como componentes de masas gra-
95 nulares que comprenden materiales soporte relativamente inertes,
como tierra de fuller, sílice, ladrillo refractario, carbón acti-
vado, etcétera, en cuyo caso puede prolongarse su vida manteniéndolo-
s en forma discreta en lugar de dejarlos que se aglutinen debido
a la acumulación, sobre sus superficies, de productos intermedios
100 análogos a lodos. Esta utilización de materiales soporte o espacia-
dores es de particular eficacia en el caso de cloruro de aluminio,
como representante de uno de los catalizadores más activos. La
incorporación de cloruro de aluminio en los poros de partículas
de carbón activado produce un material granular que se presta es-
105 pecialmente para tratamiento en fase de vapor.

Los n-butanos, que pueden isomerizarse por el presente pro-
cedimiento, se producen en cantidades considerables en la industria
de refinación del petróleo. Se presentan, en cantidades importantes,
en los gases naturales (en los que de ordinario predomina el com-
110 puesto normal), en los gases de refinerías que se desprenden de los
depósitos de almacenaje del petróleo crudo, y en la destilación
primaria de los crudos, y también se encuentran, en porcentajes
considerables, en los gases producidos con ocasión del cracking
de fracciones pesadas de petróleo para producir gasolina. En el
115 caso de mezclas gaseosas crackinizadas, las proporciones relativas
de butanos iso y normal varían, pero la relación del compuesto
iso al normal es por regla general considerablemente mayor que en
el gas natural. El siguiente cuadro presenta las propiedades co-
munes de los butanos iso y normales:



PROPIEDADES DE LOS BUTANOS.

<u>Nombre</u>	<u>Estructura</u>	<u>P.E. °C</u>	<u>Temperatura crítica, °C</u>	<u>Presión crítica, atm.</u>
n-butano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	+0,5	151	36
i-butano	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	-10,5	134,5	37

Los butanos pueden considerarse como compuestos más o menos secundarios por lo que se refiere a la conveniencia de su presencia en la gasolina ordinaria, esto es, un cierto porcentaje de los mismos es esencial para tener suficiente presión en el vapor que asegure la facilidad del arranque, pero todo exceso tiende a producir un cierre de vapor. Por estos motivos, el porcentaje total de hidrocarburos con cuatro átomos de carbono se ajusta comúnmente en relación con el punto de ebullición y la presión de vapor de los otros componentes de la gasolina, con objeto de producir una gasolina con las convenientes características de arranque según lo exija la estación del año.

Los butanos, en la actualidad, tienen, además, una importante relación con las refinerías de aceite, ya que su producción excesiva se utiliza como una fuente de gasolina, bien por cracking térmico ordinario o bien por deshidrogenación especial catalítica seguida de polimerización, en la que pueden o no utilizarse catalizadores. Mediante investigaciones, se ha comprobado que el isobutano se presta mucho mejor al cracking y a la deshidrogenación, tanto con o sin catalizadores, que el compuesto normal. Por lo que respecta a las monoolefinas correspondientes, los butenos normales son considerablemente más difíciles de polimerizar, bien térmica bien catalíticamente, que el isobuteno, y se ha descubierto también que los octenos, representantes de los dímeros del isobuteno, son de un poder antidetonante mayor que aquéllos n-butenos, lo que también ha de decirse de los octanos producidos por hidrogenación de los octenos. Por consiguiente, en la actualidad es de importancia considerable el convertir cuanto sea posible la producción de



150 butano normal en isobuteno, y el presente invento se refiere es-
pecialmente a un procedimiento para lograr este objeto.

11 1 Empleado la clase de catalizadores mencionados y en particu-
lar con el empleo simultáneo de presiones considerablemente superio-
res a la atmosférica, hemos comprobado que el butano normal puede
155 convertirse en isobutano con un rendimiento de hasta 60% a 65%.
Evidentemente, el empleo de presiones superiores a la atmosférica, del
orden de 10-15 at. a temperaturas de 150°C y superiores, al mismo
tiempo que reduce la volatilización de los catalizadores granula-
res, tiende también a reducir numerosas reacciones secundarias
160 inconvenientes que darían por resultado la formación de hidrógeno
y de hidrocarburos de peso molecular bajo, de suerte que la
reacción proceda más o menos en una dirección hasta que se esta-
blezca el equilibrio.

El procedimiento del invento puede también utilizarse para
165 convertir el pentano normal en sus correspondientes isómeros de
5 átomos de carbono, en los que dos grupos metilos se encuentran
unidos a un átomo extremo de carbono. Con objeto de tener una
referencia, se señalan a continuación las fórmulas y las propie-
dades principales de los tres pentanos:

170	<u>COMPUESTO</u>	<u>FORMULA</u>	<u>PUNTO EBULLICION</u>	<u>DENSIDAD</u>
	n-pentano	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	36,5°C.	0,6475 a 0°C
	iso-pentano	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} CHCH_2CH_3$	28	0,6394 a 0°C
	neo-pentano	$C(CH_3)_4$	9,5	0,6251 a 14,4°C.

Los pentanos son los componentes normales de las fracciones
175 de más bajo punto de ebullición de casi todas las gasolinas, apare-
ciendo especialmente en el caso de las gasolinas de obtención di-
recta producidas de crudos altamente parafínicos, tales como los
obtenidos en Pensilvania y Michigan. Por los puntos de ebullición
señalados, puede verse que el pentano normal y el isopentano se en-
180 encuentran en las primeras fracciones destiladas de la gasolina or-
dinaria. El n-pentano posee un número octano de 63-64 determinado



por el método del motor C.F.R., mientras que el isopentano producido por el presente procedimiento posee un número octano de 86-90. Los coeficientes de las mezclas serán algo más elevadas que estas cifras, aunque se encontrarán en una relación aproximada. Las proporciones de pentanos, en gasolinas crackinizadas y en gasolinas producidas de petróleos de una base mixta o de carácter nafténico, serán necesariamente algo inferiores a las existentes en gasolinas de petróleo parafínico; los amilenos y naftenos de bajo punto de ebullición, de la naturaleza de los compuestos de ciclometileno con menos de 6 átomos de carbono en el anillo, constituyen sus sustitutos.

El presente invento puede emplearse para isomerizar pentano normal, o fracciones de hidrocarburos que contienen este compuesto en cantidades algo importantes, en sus isómeros, principalmente el segundo compuesto presentado en el cuadro anterior, ya que el tercer isómero, que contiene un átomo de carbono cuaternario, es un compuesto raro que se presenta pocas veces lo mismo en las mezclas naturales que en las sintéticas de hidrocarburo, y si se produce por las operaciones del presente procedimiento es en muy poca cantidad. Evidentemente, se obtienen ventajas al isomerizar el pentano normal, por lo que se refiere al mayor poder antidetonante de las fracciones de combustibles de bajo punto de ebullición para motores, y, además, se logran otras ventajas debidas al hecho de que, en la alquilación de hidrocarburos parafínicos por olefinas o miembros de otras series, para producir compuestos de más alto punto de ebullición, las isoparafinas son mucho más reactivas que los compuestos normales. En la deshidrogenación catalítica, la producción de amilenos se efectúa en el caso del isopentano mucho más fácilmente que en el caso del pentano normal, y los amilenos producidos son en general más ramificados y capaces de producir fracciones de poder antidetonante más elevado, bien como resultado de la polimerización directa, bien como resultado de otras reacciones de alquilización o condensación.



215 Hemos comprobado que empleando porcentajes de halogenuros
metálicos anhidros, por ejemplo de cloruro de aluminio, en las can-
tidades de aproximadamente 5 a 10%, en peso, en presencia de ácido
clorhídrico o de otros halogenhídricos en una cantidad igual apro-
ximadamente a 0,1-1% en peso del pentano normal, la concentración
220 de equilibrio de los isopentanos, en los productos del tratamiento
de n-pentano, puede ser de hasta 60%, dependiendo de los factores,
relacionados entre sí, del tiempo de contacto y de la temperatura.
En todos los casos, los productos de una isomerización primaria, en
una combinación dada de condiciones, pueden fraccionarse para ob-
225 tener los productos isómeros, en tanto que el material no transforma-
do se vuelve al ciclo para ponerlo de nuevo en contacto con nuevas
cantidades de catalizadores, de suerte que la transformación total,
como resultado de esta nueva vuelta al ciclo, puede elevarse hasta
90% sin dificultades extraordinarias. En el caso de los pentanos,
230 pueden emplearse temperaturas desde la atmosférica ordinaria hasta
de 200°C, y tiempos de contacto inversamente proporcionales a la
temperatura, que pueden ser desde el orden de 4 a 5 días, a la tem-
peratura atmosférica, hasta de media hora a temperaturas de 200°C.

El invento no se limita al empleo de ninguna presión particu-
235 lar. con temperaturas atmosféricas y tiempos de contacto relativa-
mente largos con el catalizador se encuentran concentraciones
más elevadas de equilibrio de los compuestos iso, mientras que a
temperaturas más altas, a las que las operaciones se conducen en
fase mixta o de vapor, puede llegarse a transformaciones del orden
240 de 25% por cada paso, cuyos rendimientos se aumentan por fracciona-
miento de los productos, y volviendo al ciclo el material no trans-
formado. Los siguientes ejemplos servirán para indicar los efectos
de los factores citados.

Los catalizadores preferidos pueden emplearse para aumentar
245 el valor antidetonante de los hidrocarburos de orden de ebullición
de la gasolina, los cuales contienen grandes porcentajes de hidro-



carburos parafínicos de cadena recta, dependiendo la temperatura, presión y el tiempo de tratamiento, empleados con los diversos catalizadores seleccionados, del porcentaje de parafinas presentes de
250 cadena recta y del grado de isomerización perseguido.

Los siguientes ejemplos se aducen para indicar, de modo general, la naturaleza de los resultados obtenibles por el presente procedimiento, aunque no se aducen con intención de limitar correspondientemente el objeto del invento.

255 EJEMPLO I.

100 partes, en peso, de butano normal, 20 partes, en peso, de cloruro de aluminio y 2 partes, en peso, de ácido clorhídrico se introdujeron, a una presión de aproximadamente 5 at., dentro de un depósito de presión que luego se hizo girar y se calentó
260 durante 12 horas a una temperatura media de 150°C, siendo la presión máxima desarrollada de unas 30 at. Después de enfriar la retorta, se sacaron los hidrocarburos y se fraccionaron, y se comprobó que estaban constituidos por 66,5% de isobutano y 31,9% de butano normal. Esto indica que el equilibrio en estas condiciones
265 se presenta considerablemente en favor del isobutano.

EJEMPLO II.

Los vapores de pentano normal, mezclados con próximamente 1%, en volumen, de ácido clorhídrico, se hicieron pasar a través de una masa de catalizador granular formado por partículas de 10 a 20
270 mallas de carbón activo, que servían de soporte a un peso igual de cloruro de aluminio anhidro. La temperatura empleada fué de 200°C y se mantuvo una presión de 30 at. para reducir la volatilización del cloruro de aluminio. Los vapores de 25 partes, en peso, de n-pentano se hicieron pasar sobre 30 partes, en peso, del compuesto
275 catalizador, por cada hora. El fraccionamiento de los productos indicó que el rendimiento, de un solo paso, en isopentano fué de unos 27%, en volumen, del n-pentano de la carga. Se produjo además 3,5%, en volumen, de isobutano y 3,5%, en volumen, de n-butano. Trabajando de forma continua y volviendo al ciclo el compuesto



280 normal inalterado, el rendimiento definitivo total en isopentano
fué aproximadamente de 80%.

EJEMPLO III.

En este ejemplo, se trató una fracción de gasolina con punto
de ebullición de 50-90° obtenida de una gasolina de Michigán al-
285 tamente parafínica. La fracción poseía un número octano de 54 y
correspondía, aproximadamente, a una mezcla de hexanos, ya que el
n-hexano hierve a unos 70°C.

Esta fracción se sometió a la isomerización, para mejorar su
valor antidetonante, en presencia de cloruro de aluminio y de ácido
290 clorhídrico, a dos temperaturas diversas, para observar el efecto
de cada una de ellas. La fracción de gasolina se colocó en un de-
pósito de presión, el cloruro de aluminio se incorporó y el caldeo
se realizó durante un período de 6 horas, después de lo cual se
enfrió el depósito y se recogieron y examinaron los productos lí-
295 quidos y gaseosos. El siguiente cuadro presenta los resultados
principales obtenidos en las dos operaciones:

	Operación 1ª	Operación 2ª
Temperatura	150°C	200°C
Carga en el depósito de "gasolina", 300 pts. en peso	200,0	200,0
AlCl ₃ , pts. en peso	20,0	20,0
HCl, partes en peso (próximamente)	5	5
Presión máxima, at.	16	45
Productos de la reacción en porcentos, en peso, 305 de la "gasolina" primitiva.		
Propano	3,5	8,6
Butano (al menos 85% iso)	6,0	12,2
Capa superior	78,5	63,5
310 Hidrocarburo en capa inferior	8,7	11,8
Pérdida	3,5	3,9
Número octano de capa superior	65	72

Los anteriores ensayos demuestran un aumento considerable en
el poder antidetonante, sólo con pérdidas moderadas. Mediante un
315 tratamiento químico limitado, otras cantidades de hidrocarburos
obtenidas por la hidrólisis de las capas inferiores de lodos de
cloruro de aluminio se hicieron utilizables en la capa de gasolina,
de suerte que el rendimiento general resulta más elevado que el



se someten a la acción isomerizadora de los catalizadores compuestos que comprenden halogenuros metálicos y ácidos halogenhídricos.

5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por que los hidrocarburos combustibles que contienen grandes porcentajes de parafinas de cadena recta o las fracciones de hidrocarburos hirvientes dentro del orden de ebullición de la gasolina y que contienen grandes porcentajes de parafinas de cadena recta se someten a la acción isomerizadora de los catalizadores compuestos, con lo que se aumenta el poder antidetonante de los indicados combustibles o fracciones.

6.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que las parafinas de cadena recta se someten, a presión esencialmente superior a la atmosférica, preferentemente superior a 10 atmósferas, y a temperaturas elevadas del orden de 150-200°C, a la acción isomerizadora de los catalizadores compuestos que comprenden halogenuros metálicos y ácidos halogenhídricos.

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que las parafinas de cadena recta se someten a la acción isomerizadora de catalizadores compuestos que comprenden mezclas proporcionadas de cloruro de aluminio y ácido clorhídrico.

8.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado por que las parafinas de cadena recta se someten a la acción isomerizadora de catalizadores compuestos que comprenden mezclas proporcionadas de cloruro de circonio y ácido clorhídrico.

9.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado por que las parafinas de cadena recta se someten a la acción isomerizadora de catalizadores compuestos que comprenden mezclas proporcionadas de fluoruro de boro y ácido fluorhídrico.

10.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 9, ca-



385

racterizado por que las parafinas de cadena recta se someten a la acción isomerizadora de catalizadores compuestos que comprenden mezclas proporcionadas de fluoruro de boro, ácido fluorhídrico, agua y níquel.

390

11.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que las parafinas de cadena recta se someten a la acción isomerizadora de catalizadores compuestos que comprenden halogenuros metálicos en cantidades del orden de 5 a 20%, en peso, y ácidos halogenhídricos en cantidades de unos 0,1 a 5%, en peso, de las parafinas sometidas al tratamiento isomerizador.

395

400

12.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos parafínicos de cadena recta se someten a la acción isomerizadora de catalizadores compuestos que comprenden halogenuros metálicos incorporados a materiales soporte relativamente inertes, tales como tierra de fuller, sílice, ladrillo refractario, carbón activado y similares, preferentemente en forma granular.

405

13.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que las parafinas de cadena recta se someten, en estado de vapor, a elevada temperatura y a presión superior a la atmosférica, a la acción isomerizadora de los catalizadores compuestos.

410

415

14.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 12 y 13, caracterizado por que los vapores de parafinas de cadena recta con punto de ebullición relativamente bajo, particularmente de n-butano, se hacen pasar, en corriente continua y a presión esencialmente superior a la atmosférica, por ejemplo de 10 atmósferas o más, y a temperatura elevada, a través de una masa de partículas de catalizador granular, que comprende un adsorbente, silíceo sólido o carbón activo, que sirve de soporte a una cantidad importante de halogenuro metálico anhidro, preferentemente cloruro de aluminio, en presencia de pequeñas cantidades de ácido clorhí-



drico, separándose las parafinas resultantes de cadena ramificada, y las parafinas no alteradas de cadena recta, preferentemente por fraccionamiento, y volviéndose al ciclo las indicadas parafinas inalteradas de cadena recta, con objeto de aumentar el rendimiento en parafinas de cadena ramificada.

15.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 12, caracterizado por que las parafinas de cadena recta, o las mezclas de hidrocarburos que contienen grandes porcentajes de las mismas, se someten, en fase líquida, a presión superior a la atmosférica y a temperaturas del orden de 150-200°C, a la acción isomerizadora de partículas de catalizador granular, que comprende un adsorbente silíceo sólido o carbón activo, que sirve de soporte a una cantidad importante de un halogenuro metálico anhidro, preferentemente cloruro de aluminio, en presencia de pequeñas cantidades de ácido clorhídrico, separándose, después, las parafinas inalteradas de cadena recta de las parafinas resultantes de cadena ramificada, y sometiéndose, de nuevo, preferentemente al mismo tratamiento, con objeto de aumentar el rendimiento definitivo en parafinas de cadena ramificada.

Esta patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ISOMERIZACION DE PARAFINAS NORMALES DE CADENA RECTA", como queda descrito en la presente Memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 16 de Junio de 1937.