

193237

PATENTE DE INVENCION

U.S. 97.285

193237



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de polímeros de
"propileno".

=====

SOLICITANTES: CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION
residentes en 200 Bush Street, SAN FRANCISCO,
California, Estados Unidos de America.

=====

Este invento se refiere a un método para la
obtención de polímeros de propileno de punto de ebullición
superior a 177° C. y, más especiaomente, a polímeros de
propileno de punto de ebullición comprendido entre los
5. límites de 177° C. y 260° C.

Con anterioridad, el propileno se ha polimerizado
para obtener hidrocarburos líquidos de punto de ebullición
análogo al de las gasolinas, para emplearlos como
carburante para motores. Más recientemente, se ha
10. comprobado que los polímeros más elevados de propileno ,

193237

- 2 -



- tales como el tetramero y el pentamero, pueden usarse para alcoholizar benceno y que el producto de reacción puede sulfonarse para obtener un detergente o deteritivo de elevada calidad. Este descubrimiento ha llevado a la práctica de la polimerización comercial del propileno con destino a la obtención de polímeros elevados de propileno. En una operación comercial típica, un propileno que contenga hidrocarburos gaseosos, se polimeriza por contacto con un "catalizador de ácido fosfórico sólido", a una temperatura
15. del orden de 191° C. a 232° C., bajo una presión de 18,5 kg./cm² por lo menos. El producto de reacción se despropaniza y se separa en una fracción que hierve por debajo de unos 177° C. y en otra de punto de ebullición superior a unos 177° C. que comprende los polímeros densos de propileno
20. deseados. La fracción más ligera de punto de ebullición inferior a 177° C. se recircula en la zona de polimerización, junto con material de partida nuevo. En la práctica corriente, con objeto de obtener los rendimientos máximos del polímero denso deseado se precisa una relación de
25. polímero recirculado a propileno, de 4 : 1 a 6 : 1, o más elevada.
- 30.

- Este procedimiento tiene dos graves inconvenientes. Primero, la alta temperatura a que se aplica es desfavorable para la producción del polímero denso deseado y, por tanto,
35. la conversión por "paso" u operación es reducida; por esta razón se precisan elevadas relaciones de recirculación, con objeto de obtener una conversión total aceptable. Segundo, en las condiciones de temperatura y relación de recirculación empleadas en el procedimiento, se producen
40. cantidades apreciables de hidrocarburos saturados, que

193237

- 3 -



tienden a acumularse en la corriente de recirculación, haciendo necesaria la adopción de medidas para su expulsión, con objeto de permitir la operación continuada con proporciones razonables de transformación. Por estas dificultades,

45. la conversión del propileno introducido en los polímeros densos deseados, es corrientemente del orden de 80% y raras veces excede del 85%. Cuando el polímero de propileno así obtenido se emplea para obtener detergentes alcohol-, aril-, sulfonato, del modo antes indicado, se

50. observa que la calidad del detergente está relacionada con la composición del polímero mejorando aquella apreciablemente cuando es elevada la relación de olefinas C₁₂ a C₁₅ del polímero. Esta relación, con preferencia, es de 2 : 1, por lo menos. El procedimiento comercial en la

55. actualidad empleado para la producción de polímero de propileno denso, no proporciona medio adecuado alguno para controlar esta relación.

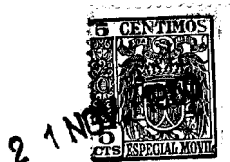
Se ha descubierto que el propileno puede convertirse en polímeros de propileno de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C., con extraordinaria eficiencia, por un procedimiento que comprende la etapa de poner en contacto el propileno y los polímeros de propileno de punto de ebullición inferior a 177° C., con ácido fosfórico líquido concentrado.

65. Un objeto de este invento es proporcionar un método para la conversión del propileno en polímeros de propileno de punto de ebullición superior a 177° C., caracterizados por elevados rendimientos, sensiblemente en exceso de los que pueden obtenerse corrientemente en la práctica comercial.

70.

193237

- 4 -



Otro objeto de este invento, es el realizar la conversión del propileno en polímeros de propileno de punto de ebullición elevado, sin la producción simultánea y apreciable de hidrocarburos saturados.

75. Un nuevo objeto de este invento es proporcionar un método para controlar la relación entre los polímeros C_{12} y los C_{15} en una mezcla de polímero de propileno de punto de ebullición del orden de $177^{\circ} C.$ a $260^{\circ} C.$ aproximadamente.

80. Otro objeto de este invento es proporcionar un método para convertir los polímeros de propileno de punto de ebullición inferior a $177^{\circ} C.$ en polímeros de propileno de punto de ebullición del orden de $177^{\circ} C.$ a $2060^{\circ} C.$, aproximadamente.

85. De acuerdo con este invento, el propileno se pone en contacto íntimo con ácido fosfórico líquido concentrado, en condiciones de polimerización, en una zona de polimerización; se extrae continuamente una mezcla de polímeros y de ácido de la zona de polimerización, y se manda a una zona de posado o sedimentación donde se deja en reposo

90. para separar una fase hidrocarburada superior y otra inferior ácida. Esta, se devuelve continuamente a la zona de polimerización desde la zona de reposo, y la fase hidrocarburada se extrae continuamente de la zona de sedimentación y se destila fraccionadamente para separar una fracción

95. superior o ligera de punto de ebullición inferior a $177^{\circ} C.$ aproximadamente, una fracción del producto de punto de ebullición del orden de $177^{\circ} C.$ a $260^{\circ} C.$ y una fracción de "colas" o residuos. La fracción superior o ligera se re-introduce continuamente en la zona de polimerización y,

100. además, de la corriente de este producto de recirculación,

193237

- 5 -



se introduce continuamente en dicha zona de polimerización una cantidad apreciable de polímeros de propileno de punto de ebullición inferior a unos 177° C. procedentes de un origen distinto.

105. Cuando el procedimiento se aplica de este modo, se obtienen elevados rendimientos de producto polímero deseado de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C., y puede controlarse la distribución de los intermedios de ebullición del producto, variando la cantidad de polímeros de propileno del exterior, de punto de ebullición inferior a 177° C. introducidos en la zona de polimerización, introduciendo un volumen de polímero externo de bajo punto de ebullición, aproximadamente igual a la mitad del volumen de propileno introducido, la relación entre
110. C_{12} y C_{15} del producto puede aumentarse desde entre 1 y 2 a 1, a una relación superior a 5 a 1.
- 115.

- El procedimiento de este invento puede aclararse haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que la fig. 1, es una representación esquemática de un aparato y del diafragma de circulación adecuados para la aplicación práctica de este invento; la fig. 2, es una representación esquemática del aparato y del diagrama de circulación adecuados para la aplicación práctica de este invento, que pueden resultar especialmente interesantes para emplearlos
120. en combinación con las facilidades de polimerización corrientemente en existencia en una refinería de petróleo; la fig. 3, es una representación gráfica de la distribución de los intermedios de ebullición de los polímeros de propileno obtenidos por el procedimiento de este invento;
125. y la fig. 4, es una representación gráfica del efecto de
- 130.

193237

- 6 -



la adición de polímeros ligeros exteriores sobre la relación de C_{12} a C_{15} en el producto polímero de punto de ebullición de 177° C. a 260° C., y sobre el rendimiento de este producto polímero.

135. Con referencia a la fig. 1, el polímero de propileno, de punto de ebullición inferior a 177° C., y obtenido de un origen externo, se introduce en la tubería 1, y, por la tubería 2 pasa al secador 3. Un gas que contenga propileno en fase líquida se hace pasar por medio de una bomba a la tubería 4 y desde ésta a la tubería 2 para juntarse con el polímero ligero en su paso al secador 3, éste preparado para eliminar el agua arrastrada. La corriente de propileno y polímero ligero procedente del secador 3, pasa por la tubería 5 al interior de la tubería ramificada 6 y luego, por cualquiera de las tuberías 7 u 8, al interior de los secadores 9 o 10, respectivamente, y desde éstos, por las tuberías 11 o 12, respectivamente, a la tubería 13. Los secadores 9 y 10 eliminan el agua disuelta y están conectados para la circulación en paralelo, de modo que uno puede estar funcionando mientras se regenera el agente secador del otro. El propileno y los polímeros ligeros secados, por la tubería 13 pasan al reactor de polimerización 14 en el que se mezclan íntimamente con ácido fosfórico líquido concentrado. La hélice 15, movida por el motor 16, impulsa una mezcla de ácido e hidrocarburos a lo largo del tubo de circulación 17 del reactor 14 para obtener una dispersión íntima de hidrocarburos y ácido. Del reactor de polimerización 14 se extrae continuamente, por la tubería 18, una mezcla de hidrocarburos y ácido que se hace pasar al sedimentador o separador 19,
- 140.
- 145.
- 150.
- 155.
- 160.

193237

- 7 -



- en el que la mezcla se mantiene en reposo para dar lugar a una fase superior hidrocarburada y a otra inferior ácida. La zona de posado, puede ser sencillamente una vasija en la que la separación de fases se realiza por la acción de la gravedad o puede ser una zona de separación en la que se aplica una acción separadora enérgica, pudiendo emplearse una centrífuga, por ejemplo. La fase ácida se extrae continuamente del separador 19 por la tubería 20, y se devuelve al reactor de polimerización 14. La fase hidrocarburada se retira continuamente del sedimentador 19, por la tubería 21, y se hace pasar al tambor 22 relleno de piedra caliza, en el que se neutraliza cualquier ácido, que el hidrocarburo pueda arrastrar. El hidrocarburo neutralizado pasa desde el tambor 22 al estabilizador 24, por la tubería 23. La fracción ligera o superior del estabilizador 24 está constituida principalmente por propano y propileno no-convertido o sin transformar, y por la tubería 25 y el cambiador de calor 26 pasa al tambor de reflujo 27. Una parte del líquido del tambor de reflujo 27 se devuelve, por la tubería 28, al estabilizador 24, como reflujo. Los residuos o fracción inferior del estabilizador 24 se retiran por la tubería 29 y pasan al interior de un alambique de refinación 30, del que, por la tubería 31 se extrae una fracción superior o ligera de punto de ebullición inferior a unos 177° C. Esta fracción, desde la tubería 31 y a través del cambiador de calor 32, pasa al tambor de reflujo 33. Una parte del líquido del tambor de reflujo 33 se extrae por la tubería 34 y se impulsa por una bomba, y por la tubería 35, al interior del alambique o destilador de refinación 30, como reflujo. El resto del
- 165.
- 170.
- 175.
- 180.
- 185.
- 190.

193237

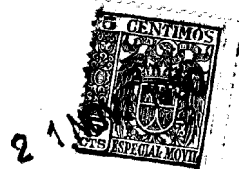
- 8 -



- condensado del reflujo del tambor 33 se extrae por la tubería 34 y por medio de una bomba se manda por la tubería 49 a la tubería 2, desde la cual penetra de nuevo en el reactor de polimerización 14 como corriente de recirculación.
195. Los residuos del alambique de refinación 30 se extraen por la tubería 36 y se hacen pasar al alambique de re-destilación 37. Una fracción superior o ligera, de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. aproximadamente, se retira del alambique de redestilación 37, por la tubería 38
200. y, a través del cambiador de calor 39, pasa al interior del tambor de reflujo 40. Una parte del líquido se extrae del tambor de reflujo 40 por la tubería 41 y, por la tubería 42, penetra en el alambique de redestilación 37, como reflujo. El resto del líquido del tambor de reflujo 40
- 205, se retira por las tuberías 41 y 43 como un producto del procedimiento. Al alambique 37 se le suministra calor por medio del recalentador 44 del que, por la tubería 45 se extrae una pequeña cantidad de material de punto de ebullición superior a 260° C. La regeneración del
210. agente de secado de los desecadores 9 y 10, se realiza haciendo pasar una parte del condensado de reflujo del tambor de reflujo 27 por las tuberías 46 y 47 y el cambiador de calor 48, en el que la temperatura se eleva hasta unos 216° C., al interior de la tubería ramificada 50. Este
- 215 gas caliente, se hace pasar luego por las tuberías 7 u 8, a los secadores 9 o 10, respectivamente, según cual de ellos esté en regeneración, y luego a la tubería ramificada 51 y a la tubería 52. El gas, se hace retornar por la tubería 52 y el cambiador de calor 26, en el que
220. se enfría hasta unos 32,2° C. y desde el cual pasa al interior

193237

- 9 -



del tambor de reflujo 27. En éste, el gas enfriado se encuentra en fase líquida y por la tubería 53 se elimina del tambor de reflujo 27 todo el agua, excepto la de solubilidad. Parte del líquido del tambor de reflujo 27 se extrae
225. continuamente por las tuberías 46 y 54, para emplearlo como gas de petróleo liquidado.

Si el procedimiento antes descrito se aplica con re-circulación de todo el producto polímero ligero por la tubería 49, pero sin introducción de polímero ligero de otro origen por la tubería 1, y el procedimiento funciona
230. en condiciones constantes, se desarrolla un estado continuo o estacionario en el sistema, que se caracteriza por una proporción especial de polímeros de punto de ebullición inferior a 177° C. en la corriente de polímero estabilizado
235. procedente del estabilizador 24 y que circula por la tubería 29.

En estas condiciones, los únicos productos extraídos del sistema de reacción son la fracción de polímeros densos de punto de ebullición comprendido entre 177 y 260° C, y
240. las colas o residuos de punto de ebullición superior a 260° C. El polímero ligero se hace circular de nuevo hasta la extinción, en el sentido de que la proporción de re-circulación es constante, y no se retira producto polímero ligero alguno. Cuando además de la corriente de re-circulación
245. de polímero ligero, se introducen en el depósito de polimerización 14 polímeros ligeros de origen exterior, junto con el polímero ligero de recirculación y el propileno, se desarrolla también un estado continuo o estacionario caracterizado por una proporción especial de polímeros de punto de
250. ebullición inferior a 177° C. en la corriente de polímero

193237

- 10 -



estabilizado que sale del estabilizador 24. En este último caso, la proporción de polímero ligero en el producto estabilizado es mayor que en el caso de no introducirse polímero ligero de origen exterior; el efecto de este aumento en el rendimiento y en la relación C_{12}/C_{15} se describe a continuación con referencia a la fig. 4 de los dibujos.

La fig. 2 de los dibujos adjuntos representa una combinación especialmente ventajosa del procedimiento descrito con referencia a la fig. 1, con un procedimiento para la polimerización del propileno por contacto con un catalizador de ácido fosfórico sólido. En la producción comercial de polímeros de gasolina partiendo del propileno, se emplean corrientemente elementos varios de polimerización con ácido fosfórico sólido. Estas instalaciones, junto con su equipo auxiliar de destilación, pueden combinarse fácilmente con un reactor de polimerización por medio de ácido fosfórico líquido, para obtener polímeros de propileno de punto de ebullición comprendido entre 177° C. y 260° C. del modo descrito a continuación.

Con referencia a la fig. 2, una masa que ordinariamente contiene por encima del 20% de propileno aproximadamente y prácticamente exenta de hidrocarburos más densos que el propano, se trata por medios convencionales para eliminar el sulfuro de hidrógeno (ácido sulfhídrico). El material de alimentación pasa luego, por la tubería 101 al interior del lavador con solución cáustica 102, en el que se elimina el sulfuro de hidrógeno y los mercaptanes residuales. El material de alimentación sale del lavador con solución ácida 102, por la tubería 103 y penetra en el lavador 104, de agua y luego, por la tubería 105 entra en

193237

- 11 -



- el secador de material de alimentación 106, en el que se elimina el agua. El material de alimentación se seca en grado necesario para permitir la conservación de la concentración ácida y de la actividad catalítica deseadas en el
285. "catalizador de ácido fosfórico sólido" con que luego se pone en contacto. Una parte del material de alimentación se hace pasar del secador 106 a la zona de polimerización 108, por la tubería 107. La zona de polimerización 108 está rellena de "catalizador de ácido fosfórico sólido". Los
290. catalizadores de ácido fosfórico sólido se prepara mezclando ácido fosfórico líquido con un adsorbente silícico, tal como kieselguhr (tierra de infusorios o de diatomeas) para formar una pasta que luego se expulsa a presión, se seca, se calcina y se rehidrata para producir un producto de expulsión de
295. aspecto seco con un contenido apreciable de ácido fosfórico. La preparación de un catalizador de esta naturaleza se describe en la patente norteamericana 1.993.513. En la zona de polimerización 108 el propileno se polimeriza para formar polímeros líquidos. El producto de reacción pasa, por la
300. tubería 109, desde la zona de polimerización 108 al filtro de polvo 110 en el que se separan todas las partículas suspendidas de catalizador sólido. El producto de reacción pasa, por la tubería 111, desde el filtro 110 al despropanizador 112, en el que se elimina el propano y los hidrocarburos
305. más ligeros por la parte superior, a través de la tubería 145. El producto de reacción despropanizado, se extrae del despropanizador 112 por la tubería 113 y se hace pasar al alambique de refinación 114. Una fracción de punto de ebullición inferior a 17°C. aproximadamente se
310. elimina de la parte superior por la tubería 115 y pasa por

193237

- 12 -



- el cambiador de calor 116 donde se enfría y condensa, penetrando luego en el tambor de reflujo 117. Una parte del condensado de reflujo se extrae del tambor de reflujo 117 por la tubería 118 volviendo a introducirse en el alambique de refinación 114, por la tubería 119, como reflujo. El
315. resto de la fracción superior o ligera de punto de ebullición inferior a 177° C. se aspira por la bomba 120 que lo manda a la tubería 121 desde la cual penetra en el depósito de polimerización 122. El resto de propileno desecado se
320. hace pasar desde el secador de material de alimentación 106, por la tubería 146, a la tubería 121 por la cual se dirige al reactor de polimerización 122, junto con el polímero ligero de la parte superior del alambique de refinación 114. El reactor de polimerización 122 está cargado con ácido fosfórico líquido concentrado, siendo su concentración del orden
325. de 103 a 115% calculada al estado de ácido ortofosfórico. Los hidrocarburos que penetran en el reactor de polimerización 122 por la tubería 121, y el ácido fosfórico líquido, se mezclan íntimamente en dicho reactor por medio de la hélice de
330. agitación 123 impulsada a elevada velocidad por el motor 124. El reactor de polimerización 122 está corrientemente provisto de un tubo de circulación 125 colocado en el reactor con respecto a las paredes de éste y a la hélice 123 de modo adecuado para obtener la máxima
335. eficiencia de mezcla. Del reactor 122, por la tubería 126, se extrae una mezcla de hidrocarburo y ácido, que se hace pasar al separador o sedimentador 127, en el que dicha mezcla se separa en una fase superior hidrocarburada y otra inferior ácida. La fase hidrocarburada está constituida
340. por parte de los hidrocarburos transformados, de punto de ebullición superior a 177° C. y por parte del material

193237

- 13 -



de alimentación o sea polímero ligero no-convertido, que luego se separa y vuelve a introducirse en el reactor 122. La fase ácida se extrae del sedimentador 127 por la tubería 128 y se devuelve al reactor 122 en el que vuelve a utilizarse.

345. La fase hidrocarburada se extrae del sedimentador 127 por la tubería 129, y se hace pasar a través de uno de los dos neutralizadores 130 y 131, rellenos de material alcalino, tal como piedra caliza, y conectados en paralelo para que uno pueda estar en funcionamiento mientras que el otro se está recargando con material alcalino. La corriente de hidrocarburos que sale de los neutralizadores en 130 y 131 por la tubería 132, pasa a la tubería 113 y desde ésta al alambique de refinación del polímero 114. La fracción inferior o residuo del alambique de refinación 114, que hierve por encima de 177° C. aproximadamente, se extrae del alambique de refinación 114 por la tubería 133 y se hace pasar al interior del alambique de redestilación 134, del cual se extrae una fracción superior o ligera, que hierve corrientemente entre 177 y 260° C. por la tubería 135 pasando luego a través del cambiador de calor 136, en el que condensa, al tambor de reflujo 137. Parte del condensado se hace pasar desde el tambor de reflujo 137, por las tuberías 138 y 139, al alambique de redestilación 134, como reflujo y el resto del condensado se extrae por la tubería 140, como producto final de la reacción. Una fracción inferior o de cola del alambique de re-destilación 134, se extrae por la tubería 141 y se hace pasar al tambor de compensación 142. Parte del producto de cola, se devuelve, del recalentador 142, por la tubería 143, al alambique de redestilación 34, y otra parte se extrae de dicho recalentador por la tubería 144, como producto. Con frecuencia es conveniente devolver

350.

4355.

360.

365.

370.

193237

- 14 -



375. una parte de cola o residuo extraído, por la tubería 144, a la zona de polimerización 108 junto con el nuevo material de alimentación que penetra por la tubería 107, con objeto de aumentar la conversión total en material del punto de ebullición deseado.

380. Cuando el procedimiento se aplica del modo representado en la figura 2, no se recircula la fracción de punto de ebullición inferior del polímero de propileno en la zona de polimerización 108. La conversión completa de esta fracción de bajo punto de ebullición en el polímero denso deseado, se efectúa en el reactor de polimerización 122, en el que la fracción ligera se pone en contacto con

385. ácido fosfórico concentrado, en presencia del propileno del secador 106. Un solo alambique de refinación sirve para separar los productos de las dos zonas de polimerización 108 y 122, y la circulación en este procedimiento es tal que todo el polímero ligero que no se transforme en la

390. zona 122 en el polímero denso deseado, se devuelve como fracción ligera o superior, desde el alambique de refinación 114 al reactor de polimerización 122. Si la fase hidrocarburada del separador 127 contiene una cantidad apreciable de propano o propileno, puede devolverse, por la tubería 132,

395. al despropanizador 112, en lugar de mandarla al alambique de refinación 114.

400. La conversión de polímero ligero en polímero denso, puede realizarse del modo descrito en la figura 2, en la que el equipo de destilación sirve para las dos zonas de polimerización, o puede aplicarse como procedimiento separado en el que se obtienen polímeros ligeros de orígenes externos y se introducen en un reactor de polimerización en el que el propileno se convierte en polímeros de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C., además de la

193237

- 15 -



405. masa normal de polímero ligero de recirculación, que se emplea en el procedimiento.

En la aplicación preferida del proceso descrito con referencia a la fig. 2, la masa de propileno estará esencialmente constituida por propileno y propano, y

410. corrientemente, contendrá de 20 a 50% de propileno,

Como antes se indicó, el material de alimentación se seca en grado tal que esté prácticamente en equilibrio con el catalizador del primer reactor de polimerización 108, en cuanto al contenido de agua, en las condiciones de trabajo

415. para permitir la conservación de la actividad catalítica deseada. El catalizador empleado en el primer reactor

de polimerización, es el catalizador de ácido fosfórico sólido antes descrito. La temperatura en el primer

reactor de polimerización se mantiene entre 177° C. y 260° C.

420. aproximadamente, y la presión se conserva superior a 15 kg./cm²

aproximadamente, para conseguir la presencia de una cantidad apreciable de hidrocarburos en fase líquida en el primer reactor de polimerización. El material de alimentación

introduce en el reactor de polimerización en una propor-

425. ción tal que penetren en éste entre 0,05 y 0,2 volúmenes de

propileno líquido, por volumen de catalizador, cada hora.

Las condiciones preferidas existentes en el segundo reactor de polimerización incluyen una temperatura inferior a unos 163° C. y con preferencia del orden de 93° C. a 160° C.

430. una presión superior a 15 kg./cm.² para conseguir la

presencia de una cantidad apreciable de hidrocarburos líquidos en el depósito de polimerización, y una concentración del ácido fosfórico del orden de 103 a 115% calculada al estado de ácido ortofosfórico. La concentración del

435. catalizador de ácido fosfórico cargado en el reactor de

193237

- 16 -



21 NOV 5

- polimerización, puede determinarse convenientemente titulando una cantidad pesada de ácido fosfórico, con hidrato sódico. De la titulación se calcula el peso de ácido ortofosfórico equivalente a la base consumida y este peso calculado se
440. divide luego por el peso de la muestra, con objeto de expresar la concentración del catalizador como porcentaje de ácido ortofosfórico. Es especialmente importante la conservación de la concentración del ácido por encima de 103% , por haberse comprobado que el grado de corrosión de los metales
445. adecuados para la construcción de reactor de polimerización, disminuye notablemente a concentraciones superiores a 103%. El gas que contiene propileno, introducido en el segundo reactor de polimerización, es generalmente de la misma composición que el introducido en el primer reactor de polimerización, y se hace entrar en el segundo reactor de polimerización a una velocidad de paso corrientemente del orden de 0,03 a 3,0 volúmenes de propileno líquido por volumen de ácido ,por hora, aproximadamente. El propileno introducido, el polímero ligero recirculado y el polímero de propileno
450. de origen externo se secan todos en grado tal que estén prácticamente en equilibrio con el ácido fosfórico del segundo reactor de polimerización , en cuanto al contenido de agua en las condiciones de reacción. El volumen de polímero externo de punto de ebullición inferior a 177° C. introducido en el segundo reactor de polimerización , es
455. corrientemente tal que la relación del volumen líquido del polímero de origen externo, al propileno líquido cargado, sea del orden de 1/10 a 1 y, que con preferencia, es del orden de 3/10 a 8/10. La relación de C_{12} a C_{15} del producto
460. polímero de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. aumenta al aumentar la relación entre el polímero
- 465.

193237

- 17 -



exterior y el propileno.

El procedimiento a que este invento se refiere y el modo en que los resultados con él obtenidos se comparan con los de un procedimiento de polimerización aplicado sin la introducción de polímeros de propileno de bajo punto de ebullición, procedentes de un origen externo se indican en los ejemplos siguientes:

E J E M P L O 1.

475. Los datos de la Tabla 1 siguiente, resumen los resultados obtenidos durante una operación de 25 horas de duración, en la que el procedimiento se aplicó del modo descrito con referencia a la fig. 1. La Tabla incluye todas las condiciones de trabajo y las inspecciones del material de alimentación y del producto.

480.

193237

T A. B. L. A. L.
Operación F-48.

Temperatura de contacto a C.	121	121	121	121
Presión kg./cm. ²	25,50	25,50	25,50	25,50
Acidez inicial titulable, porcentaje de H ₃ PO ₄	106,4			
Proporción volumétrica propileno líquido V/V/hora	0,94	0,94	0,94	0,94
Volúmen producto recirculado/volumen propileno	-	-	-	0,94
Volúmen polímero exterior introducido/volumen propileno	0,45	0,48	0,48	0,48
Volúmen % ácido en mezcla reacción	57,5			
Periodo de operación (horas)	7	10,3	13	25
Conversión propileno, % volúmen	87,5	80,2	80,2	73,8

INSPECCIONES DE LAS CORRIENTES DE ALIMENTACION Y PRODUCTO.

Punto ebullición real. Destilaciones	Polímero exterior Recirculado	Producto polímero 177-260 a C.	Alimentación de propileno. Vol %.
S +	121	279	Etano 2,0
5 %	146	295	Propano 53,4
10 %	153	320	n-Butano 0,1
20 %	166	348	l-Butano 0,2
50 %	269	369	Pentanos 0,0
70 %	280	375	Etileno 0,0
90 %	314	416	Propileno 44,4
95 %	350	431	Butenos 0,1
EP	359	500	Pentenos 0,1
Vol. % sobre % Saturados	97,3	98,8	
Relación C ₁₂ /C ₁₅	Nulo	Nulo	
Densidad API	62,5	7,1	
Indice de bromo	149	51,0	
		133	



193237

- 19 -



En la operación F-48 resumida en la Tabla anterior, se convirtió en polímero una media de 80% del propileno introducido. Durante la operación, todo el propileno convertido y el 77% del polímero ligero accesorio introducido, se
485. convirtieron en polímero de propileno de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. Si todos los polímeros de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C., se obtuvieron de propileno sin la conversión de ninguno de los polímeros ligeros, sería necesaria una conversión del
490. 109% y si se supone que todo estepolímero se produce por conversión del polímero ligero exterior en polímero más denso. sería precisa una transformación de 131%. Resulta por tanto evidente que para explicar el rendimiento de polímero de punto de ebullición del orden de 177° C. a
495. 260° C. ha de realizarse una interacción entre el propileno introducido y el polímero ligero que se suministra.

E J E M P L O 2.

La tabla 2 siguiente, resume los resultados de una operación de 37 horas de duración, en la que el
500. propileno y el polímero ligero de propileno se convirtieron en polímeros de propileno de un punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. en un aparato correspondiente al descrito con referencia a la fig. 2. En esta Tabla se indican las condiciones de reacción y las inspecciones del
505. material de partida y del producto.

193237

- 20 -
T A B L A 2.

	Operación F-49					
Tempo contacto a C.	121	121	121	121	121	121
Presión kg/cm ²	25,50	25,50	25,50	25,50	25,50	25,50
Acidez titulable						
% de H ₃ PO ₄	106,4					
Prop. volumétrica						997
propileno líquido V/V/Hs	0,7	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Vol. recirculado por						
vol. propileno	--	0,80	0,72	0,78	1,24	1,42
Vol. polímero exterior						
introducido por vol.						
propileno	0,52	0,43	0,42	0,46	0,41	0,39
Vcl % ácido en						
mezcla reacción	58,5					
Periodo operación						
horas	8,5	12,2	21,5	23,8	28,8	29,8
Conversión propi-						
leno, % volumen	84,3			86,2	79,3	37,0

INSPECCIONES DE LAS CORRIENTES DE ALIMENTACION Y PRODUCTO.

	Polímero exterior.	Producto Recirculado.	Producto polímero 177-260g C.	Alimentación de Propileno. Vol %.
Punto de ebullición real. Destilaciones.				
S +	155	169	286	Etano 2,0
5 %	214	241	330	Propano 23,4
10 %	235	262	349	n-Butano 0,1
20 %	260	270	358	1-Butano 0,2
50 %	277,5	278	373	Pentanos 0,0
70 %	304	299	381	Etileno 0,0
90 %	349,5	350	425	Propileno 44,4
95 %	362	362	437	Butenos 0,1
EP	372	368	500	Pentenos 0,1
Vol. % sobre	98,7	97,5	97,5	
% saturados	0,6	2,6	Nulo	
Relación C12/C15			5,95	
Densidad API	58,2	58,2	50,4	
Indice de bromo	126	126	106	



193237

- 21 -



En la operación F-49 resumida en la Tabla 2, anterior, se convirtió en polímeros de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. aproximadamente una media del 80% del propileno introducido, y el 71% de los polímeros ligeros de origen externo, se convirtió en polímeros densos de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. Para conseguir una producción del polímero de punto de ebullición de 177° C. a 260° C. tal como la obtenida en la operación F-49 por conversión de propileno solo, sería necesaria una conversión del 130% del propileno introducido. Para lograr la producción de este polímero denso por conversión del polímero ligero exterior solamente, sería necesaria una conversión del 151%. La interacción del propileno y del polímero ligero, queda claramente indicada por estas cifras.

EJEMPLO 3.

Se realizaron una serie de operaciones en las que las condiciones de reacción se conservaron prácticamente equivalentes a las de las operaciones F-48 y F-49, pero no se introdujo polímero ligero externo en el reactor de polimerización. La operación F-38-16 es típica de esta serie. En esta operación, la concentración del ácido fosfórico era de 106,3% calculada al estado de ácido ortofosfórico, la temperatura de 121° C. y la presión, de 25,5 kg./cm². La velocidad de paso del propileno era de 0,95 V/V/hora; se empleó una relación de re-circulación de 0,27 y la conversión del propileno fué de 88%. La fracción del producto de punto de ebullición del orden de 177- a 260° C, se sometió a una destilación en el punto de ebullición real. La curva de puntos de ebullición para

193237

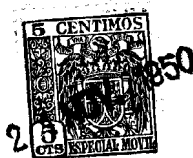
- 22 -



esta fracción, se representa en la fig. 3, de los dibujos adjuntos, junto con gráficos de las destilaciones, a los puntos de ebullición reales, del polímero denso producido en las operaciones F-48 y F-49. En la fig. 3 se observará que las curvas de destilación para las operaciones F-48 y F-49, realizadas de acuerdo con este invento, presentan partes horizontales acusadas, indicando que aproximadamente el 70% del producto hervía en un intermedio de temperaturas de 40 grados. Por el contrario, la curva de destilación para la operación F-38-16 presenta pocas secciones horizontales y su pendiente es considerablemente más uniforme.

Los polímeros de propileno de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. se han empleado para alcoholizar benceno, proporcionando un producto de reacción que se sulfona para producir un detergente o deterativo de superior calidad, como antes se indicó. Se ha comprobado que la relación de hidrocarburos C_{12} a C_{15} en esta fracción de polímero, está íntimamente relacionada con la calidad del detergente. Cuando esta relación se hace inferior a 2, la calidad del detergente empeora. Como método práctico para determinar la relación de C_{12} a C_{15} , el polímero se ha sometido a una destilación fraccionada para separar una fracción de punto de ebullición del orden de 177° C. a 210° C., y otra de punto de ebullición del orden de 210° C. a 260° C. Se ha admitido que la relación de estas dos fracciones proporciona prácticamente la relación entre C_{12} y C_{15} .

En las operaciones F-38-16, F-48 y F-49, el producto del separador 19 (fig. 1) se despropanizó y destiló para determinar la proporción de polímero de punto de ebullición



570. ción inferior a 177° C. que la mezcla contenía. En la operación F-38-16, el producto despropanizado contenía el 27% de polímero St-177° C.; en la operación F-48 ,contenía el 63,5% de estos polímeros y en la operación F-49 ,contenía el 51% de estos polímeros. La introducción de polímeros ligeros de un origen externo en las operaciones F-48 y F-49 hace que la proporción de polímero ligero en el producto polímero estabilizado aumente, y este aumento vá acompañado por dos efectos significativos en las características del producto y en el rendimiento. La fig. 4 de los dibujos, está basada en una serie de operaciones,análogas a las operaciones F-48 y F-49, en las que las condiciones del procedimiento y el volumen de polímero de origen externo que se introdujo se variaron para aumentar la proporción de polímero ligero en el producto estabilizado. Todas las operaciones se realizaron a 121° C., 25,5 kg./cm² y con 106,4% de ácido ortofosfórico. El punto A de la curva I indica las condiciones reinantes al aplicar una operación de un solo paso y sin recirculación . El producto contenía solamente el 20% de polímero de punto de ebullición inferior a 177° C. y la relación entre C_{12} y C_{15} era la unidad. El punto B representa la operación con "recirculación completa" en la que todo el polímero ligero producido se sometió a la re-circulación pero no se añadió polímero ligero externo. En estas condiciones, el polímero estabilizado contenía el 27% de polímero de punto de ebullición inferior a 177° C., y la relación entre C_{12} y C_{15} era de 1,8. Los demás puntos de la curva I se obtuvieron introduciendo cantidades crecientes de polímero ligero externo en el reactor.
585. El efecto de esta introducción fué aumentar el porcentaje de
- 590.
- 595.

193237

- 24 -



600. polímero ligero en el producto estabilizado, y aumentar la relación entre C_{12} y C_{15} del producto de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. de modo adecuado. El segundo efecto significativo de la adición de polímero ligero externo, se representa por la curva II que indica que la proporción de polímeros de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. contenidos en la fracción del producto de punto de ebullición superior a 177° C. aumenta invariablemente por la adición de polímeros ligeros externos. En otros
605. términos, la proporción del producto polímero denso de punto de ebullición superior a 260° C. se reduce notablemente por el procedimiento de este invento. El polímero de punto de ebullición superior a 260° C. es un producto indeseable, y la reducción de la cantidad de este material
610. producido, significa, desde luego, que el rendimiento del polímero deseado de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. se aumenta notablemente.

615. La cantidad de polímero de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente que se introduce en la zona de polimerización desde un origen externo, es corrientemente igual a 0,3 - 0,8 de la cantidad de propileno cargado, sobre la base de volumen líquido. Sin embargo, esta cantidad puede reducirse hasta 0,1 del volumen del propileno cargado, pudiendo obtenerse mejoras interesantes en el
620. rendimiento y en la relación entre C_{12} y C_{15} . Cuando la cantidad aumenta por encima del 0,8 el porcentaje de conversión disminuye, aumentando la carga de destilación en el alambique de refinación.

N O T A

625. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

193237

- 25 -



así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 4 de junio de 1949, nº 97.285, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS DE PROPILENO"; caracterizándose por las siguientes reivindicaciones:

- 1º.- Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, que comprende el introducir continuamente propileno en una zona de reacción en la que se pone en íntimo contacto con ácido fosfórico líquido concentrado, en condiciones de polimerización; el extraer continuamente ácido o hidrocarburos de la zona de reacción dirigiéndolos a una zona de separación; el separar una fase ácida y una fase hidrocarburada; el devolver la fase ácida a la zona de reacción; el despropanizar la fase hidrocarburada y destilar fraccionadamente los hidrocarburos despropanizados, para separar una fracción ligera o superior de un punto de ebullición inferior a 177º C. aproximadamente, y una fracción de punto de ebullición superior a 177º C. y el devolver la fracción superior o ligera a la zona de reacción, caracterizado por el perfeccionamiento que consiste en introducir en la zona de reacción además del caudal de recirculación, una cantidad apreciable de polímeros de

193237

- 26 -



propielno, de punto de ebullición inferior a 177º C. aproximadamente.

655. 2º.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el volúmen de polímeros de propileno añadidos, de punto de ebullición inferior a 177º C., es por lo menos igual a 0,1 del volúmen del propileno cargado en la zona de reacción.

660. 3º.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el volúmen de polímeros de propileno añadidos, de punto de ebullición inferior a 177º C., es igual a entre 0,3 y 0,8 del volumen de propileno cargado en la zona de reacción.

665. 4º.= Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, caracterizado por comprender el mantener una masa de ácido fosforico concentrado, en una zona de polimerización, a una temperatura inferior a 163º C., aproximadamente; el introducir continuamente en la zona de polimerización un primer hidrocarburo líquido constituido esencialmente por propileno y propano, y un segundã

670. hidrocarburo líquido esencialmente formado por polímeros de propileno de punto de ebullición inferior a 177º C. aproximadamente; el mezclar íntimamente los hidrocarburos líquidos y el ácido, en la zona de polimerización; el extraer continuamente de ésta una mezcla de hidrocarburos

675. y de ácido; el hacer pasar la mezcla extraída a una zona de separación, para separar una fase hidrocarburada y una fase ácida; el devolver continuamente la fase ácida de la zona de separación, a la zona de polimerización; el extraer continuamente la fase hidrocarburada de la zona de separación;

680. el despropanizar la fase hidrocarburada destilando luego

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

- 27 -



193237

fraccionadamente la fase hidrocarburada y despropanizada, para separar una fracción ligera o superior de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente y una fracción inferior de punto de ebullición superior a 177° C. aproximadamente, y el devolver continuamente a la zona de polimerización la fracción superior o ligera junto con una cantidad apreciable de polímeros de propileno añadidos, de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente, procedentes de un origen externo; la fracción ligera o superior y los polímeros de propileno añadidos, constituyen el segundo hidrocarburo líquido mencionado.

5°.- Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, que comprende el poner continuamente en contacto propileno líquido con ácido fosfórico concentrado, en una zona de polimerización a una temperatura inferior a 163° C. aproximadamente; el extraer continuamente de la zona de polimerización una mezcla de ácido y de hidrocarburos que se deja reposar para que se forme una fase ácida inferior y una fase hidrocarburada superior; el devolver continuamente a la zona de polimerización la fase ácida; el despropanizar la fase hidrocarburada destilando luego fraccionadamente la fase hidrocarburada y despropanizada, para separar una fracción superior o ligera de punto de ebullición inferior a 177° C. y una fracción de producto de punto de ebullición superior a 177° C. y el devolver la fracción ligera a la zona de polimerización, caracterizado por conservarse la relación ponderal de la fracción de productos con respecto al propileno introducido en la zona de polimerización, por encima de la unidad, para lo cual se introduce continuamente en la zona de polimerización, desde un origen externo,



una cantidad apreciable de polímeros de propileno de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente.

- 6°.= Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, (para convertir polímeros de propileno de punto de ebullición inferior a unos 177° C. en polímeros de propileno de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C.), caracterizado por comprender la introducción continua de dichos polímeros y propileno en una zona de polimerización para ponerlos en contacto con ácido fosfórico líquido concentrado, en condiciones de polimerización; el extraer continuamente de la zona de polimerización una mezcla de ácido e hidrocarburos pasándolos a una zona de reposo, dejando reposar la mezcla para separar una fase superior hidrocarburada y otra inferior ácida; el devolver continuamente la fase ácida a la zona de polimerización; el mandar continuamente la fase ácida a una zona de destilación; el despropanizar la fase hidrocarburada y el destilar fraccionadamente la fase hidrocarburada y despropanizada, para separar una fracción ligera o superior de punto de ebullición inferior a 177° C., una fracción de producto de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. aproximadamente y una fracción de colas o residuos y el devolver continuamente la fracción ligera o superior a la zona de polimerización.
715. 7°.= Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, que comprende las etapas de poner continuamente en contacto, en una zona de polimerización, propileno, con ácido fosfórico líquido concentrado, en condiciones de polimerización; el extraer continuamente de la zona de polimerización una mezcla de ácido e hidrocarburos, pasándolos
720. 7°.= Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, que comprende las etapas de poner continuamente en contacto, en una zona de polimerización, propileno, con ácido fosfórico líquido concentrado, en condiciones de polimerización; el extraer continuamente de la zona de polimerización una mezcla de ácido e hidrocarburos, pasándolos a una zona de reposo, dejando reposar la mezcla para separar una fase superior hidrocarburada y otra inferior ácida; el devolver continuamente la fase ácida a la zona de polimerización; el mandar continuamente la fase ácida a una zona de destilación; el despropanizar la fase hidrocarburada y el destilar fraccionadamente la fase hidrocarburada y despropanizada, para separar una fracción ligera o superior de punto de ebullición inferior a 177° C., una fracción de producto de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. aproximadamente y una fracción de colas o residuos y el devolver continuamente la fracción ligera o superior a la zona de polimerización.
725. 7°.= Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, que comprende las etapas de poner continuamente en contacto, en una zona de polimerización, propileno, con ácido fosfórico líquido concentrado, en condiciones de polimerización; el extraer continuamente de la zona de polimerización una mezcla de ácido e hidrocarburos, pasándolos
730. 7°.= Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, que comprende las etapas de poner continuamente en contacto, en una zona de polimerización, propileno, con ácido fosfórico líquido concentrado, en condiciones de polimerización; el extraer continuamente de la zona de polimerización una mezcla de ácido e hidrocarburos, pasándolos
735. 7°.= Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, que comprende las etapas de poner continuamente en contacto, en una zona de polimerización, propileno, con ácido fosfórico líquido concentrado, en condiciones de polimerización; el extraer continuamente de la zona de polimerización una mezcla de ácido e hidrocarburos, pasándolos
740. 7°.= Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, que comprende las etapas de poner continuamente en contacto, en una zona de polimerización, propileno, con ácido fosfórico líquido concentrado, en condiciones de polimerización; el extraer continuamente de la zona de polimerización una mezcla de ácido e hidrocarburos, pasándolos



954 1 93237

- a una zona de reposo para separar una fase superior hidrocarburada y otra inferior ácida; el devolver continuamente la fase ácida a la zona de polimerización haciendo pasar continuamente la fase hidrocarburada a una zona de destilación; el destilar fraccionadamente la fase hidrocarburada, para separar una fracción superior o ligera de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente, una fracción de producto de punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. y una fracción de colas o residuos y el volver a introducir continuamente la fracción ligera en la zona de polimerización, caracterizado por el método de controlar la distribución de la gradación de los puntos de ebullición de la fracción de producto, que comprende el introducir continuamente en la zona de polimerización polímeros de propileno de punto de ebullición inferior a unos 177° C. para aumentar la relación de material de punto de ebullición del orden de 177° C. a 210° C., con respecto al de punto de ebullición del orden de 210° C. a 260° C. en la fracción de producto.
- 745.
- 750.
- 755.
760. 8°.= Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno, que comprende el mantener una masa de ácido fosfórico líquido concentrado, en una zona de polimerización, a una temperatura del orden de 92.2° C. a 163° C.; el introducir continuamente propileno en la zona de polimerización poniéndolo en íntimo contacto con el ácido de la misma; el extraer continuamente de la zona de polimerización una mezcla de hidrocarburos y ácido, pasándola a una zona de reposo y el dejar reposar la mezcla para formar una capa superior hidrocarburada y otra inferior ácida;
- 765.
770. el devolver ésta continuamente, a la zona de polimeriza-



193237

- ción; el retirar de la zona de reposo la capa hidrocarburada, destilándola fraccionadamente para separar una fracción ligera de punto de ebullición inferior a 177° C. y una fracción de producto de cola; el re-introducir continuamente la
775. fracción ligera en la zona de polimerización y el introducir en ésta, continuamente desde un origen externo, una cantidad apreciable de polímeros de propileno, de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente.
- 92.= Procedimiento para la obtención de polímeros
780. de propileno, caracterizado por comprender el poner en contacto propileno con un catalizador de ácido fosfórico sólido, en una primera zona de polimerización, a una temperatura del orden de 149° C., a 260° C. y a una presión superior a unos 15 kg./cm², para obtener un producto polímero
785. líquido; el destilar éste fraccionadamente para separar una fracción ligera de punto de ebullición inferior a unos 177° C. y una fracción de producto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C; el hacer pasar la fracción ligera junto con el propileno, en íntimo contacto con ácido
790. fosfórico líquido concentrado, en una segunda zona de polimerización a una temperatura del orden de 93° C. a 163° C. y a una presión superior a unos 15 kg/cm²; el extraer de la segunda zona de polimerización una mezcla de ácido e hidrocarburo, dirigiéndola a una zona de pegado y el reposar
795. la mezcla para separar una fase superior hidrocarburada y otra inferior ácida; el devolver ésta a la segunda zona de polimerización; el destilar fraccionadamente la fase hidrocarburada para separar una fracción ligera de punto de ebullición inferior a unos 177° C. y una fracción de producto
800. de un punto de ebullición del orden de 177° C. a 260° C. y



193237

el devolver la fracción ligera a la segunda zona de polimerización.

102.- Procedimiento para la obtención de polímeros de propileno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

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

Madrid 31 de mayo de 1950.

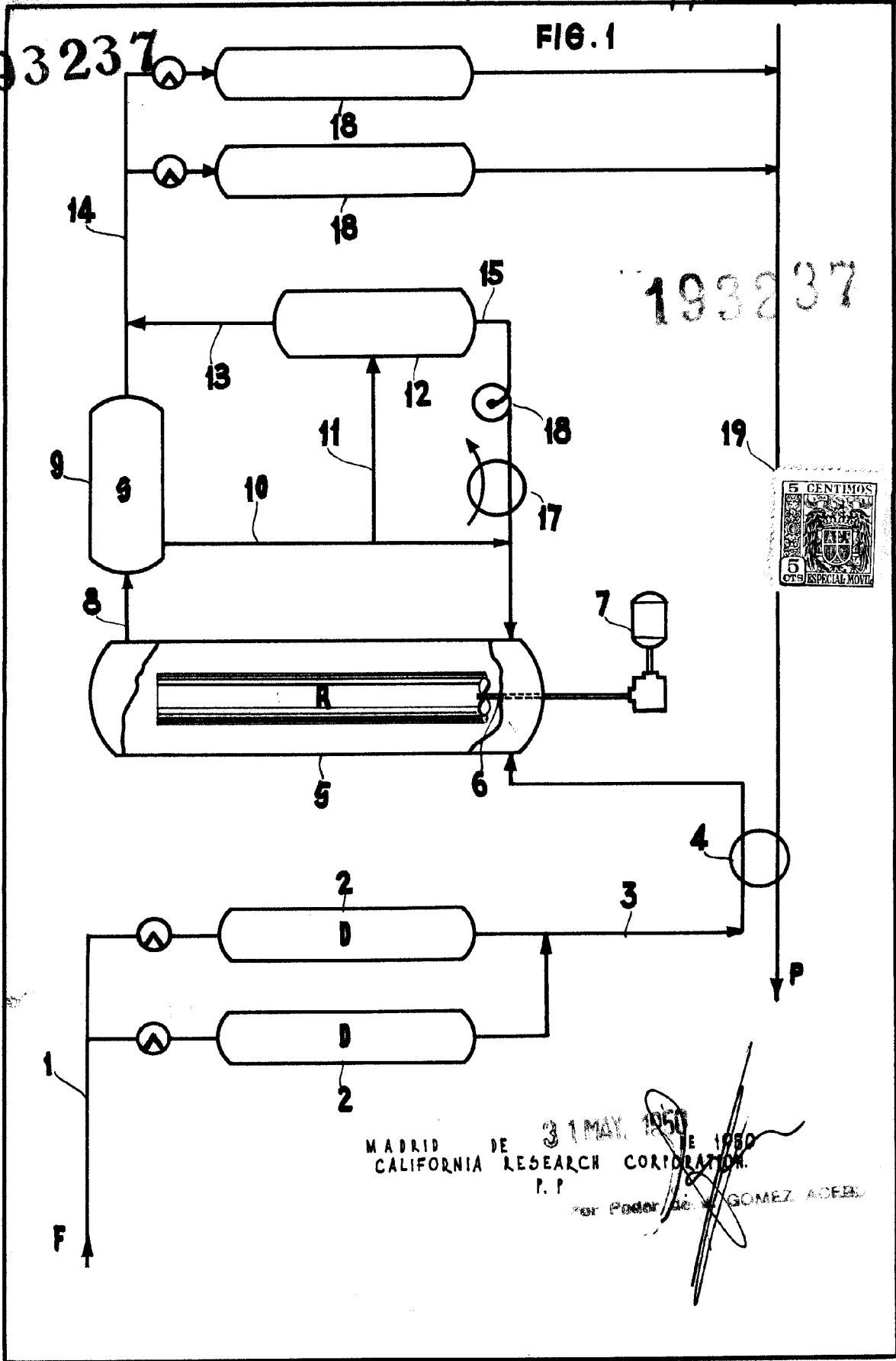
CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION.

per Poder de J. GOMEZ ACEBO

193237

FIG. 1

193237

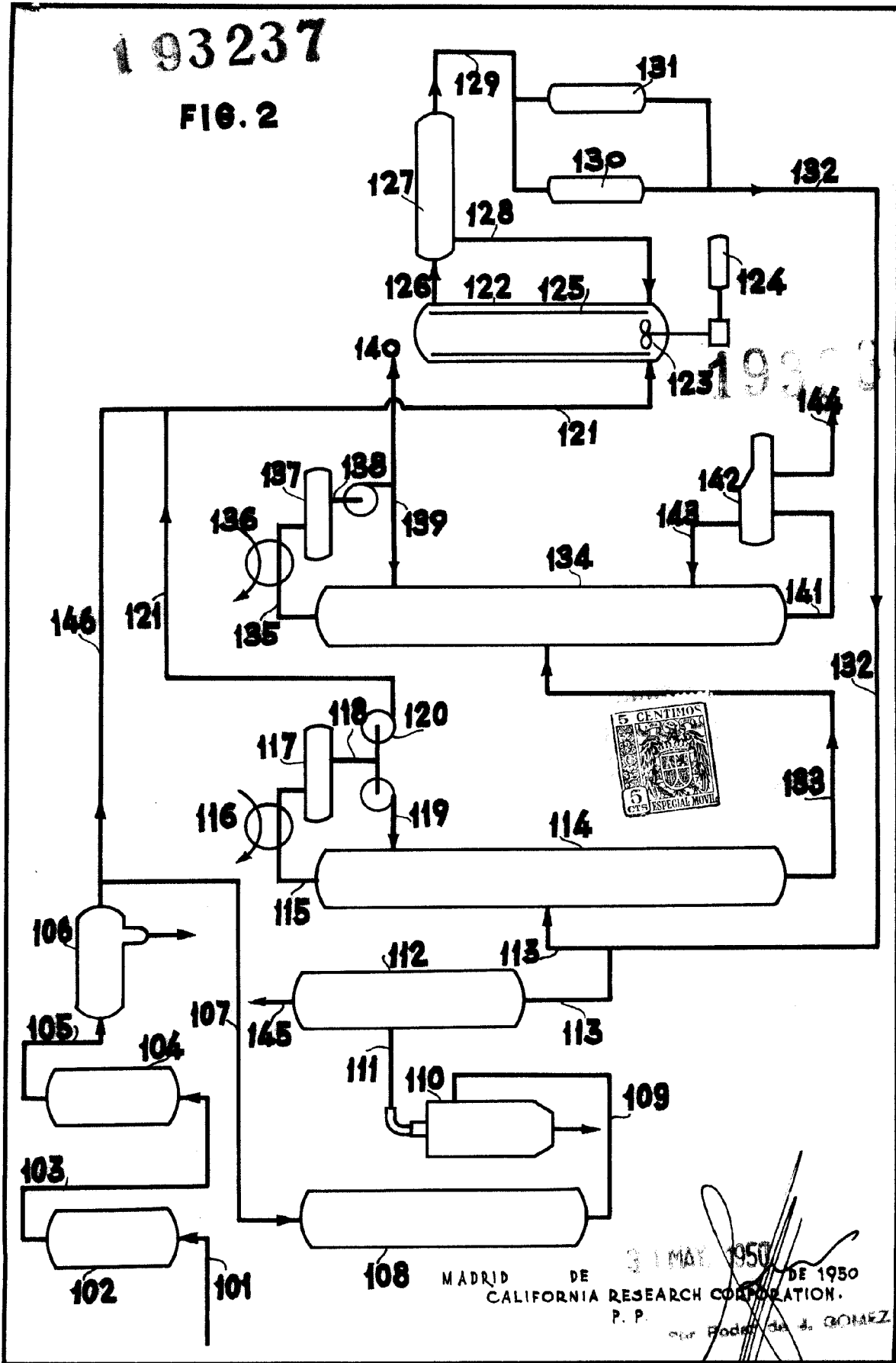


MADRID DE 31 MAY. 1950 DE 1950
CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION.
P. P.
Per Poder de GOMEZ ACEBAL

193237

193237

FIG. 2



MADRID DE 31 MAY 1950 DE 1950 CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION.

P. P.

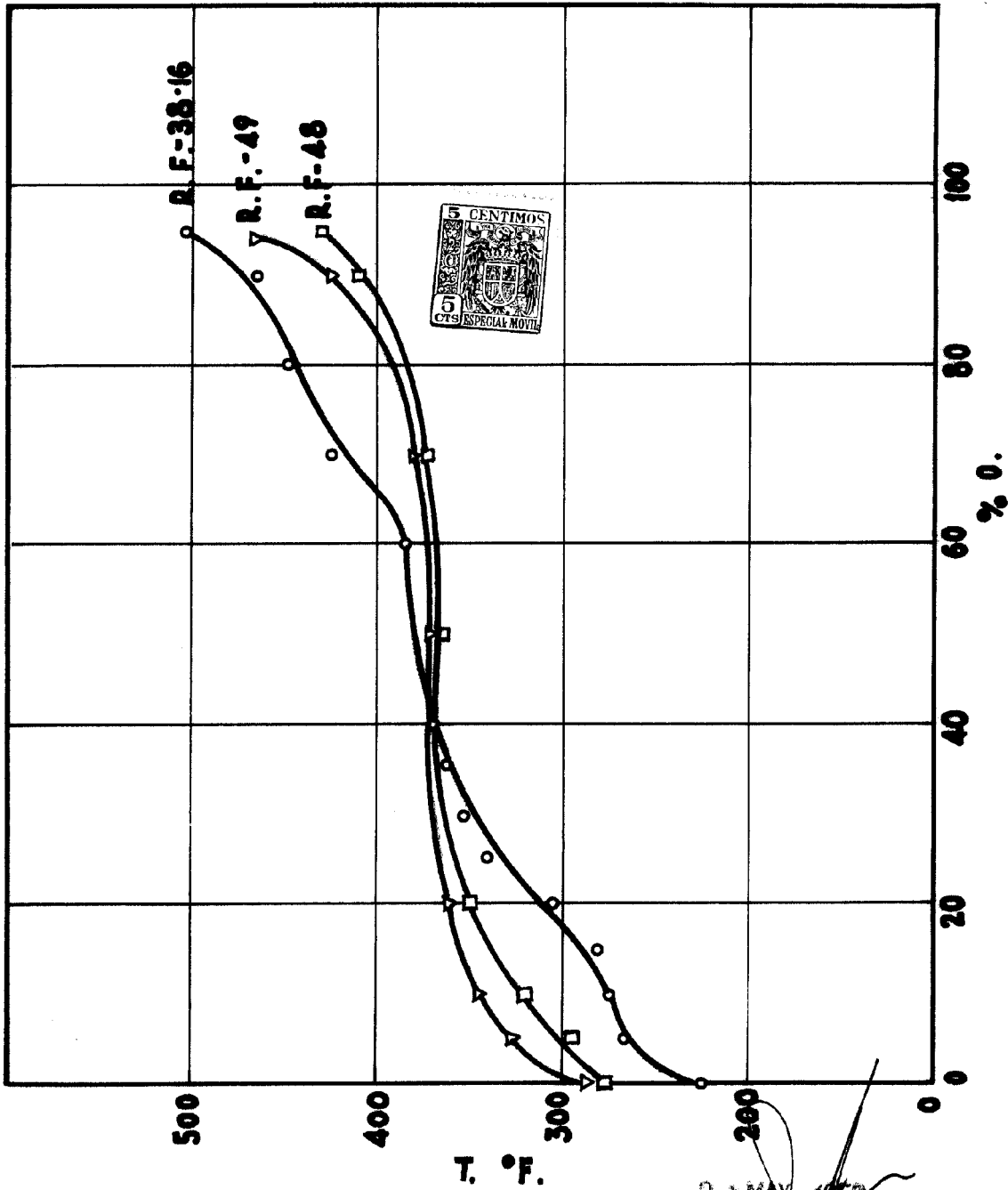
por Poder de J. GOMEZ AGENTE

[Handwritten signature]

193237

FIG. 3

193237



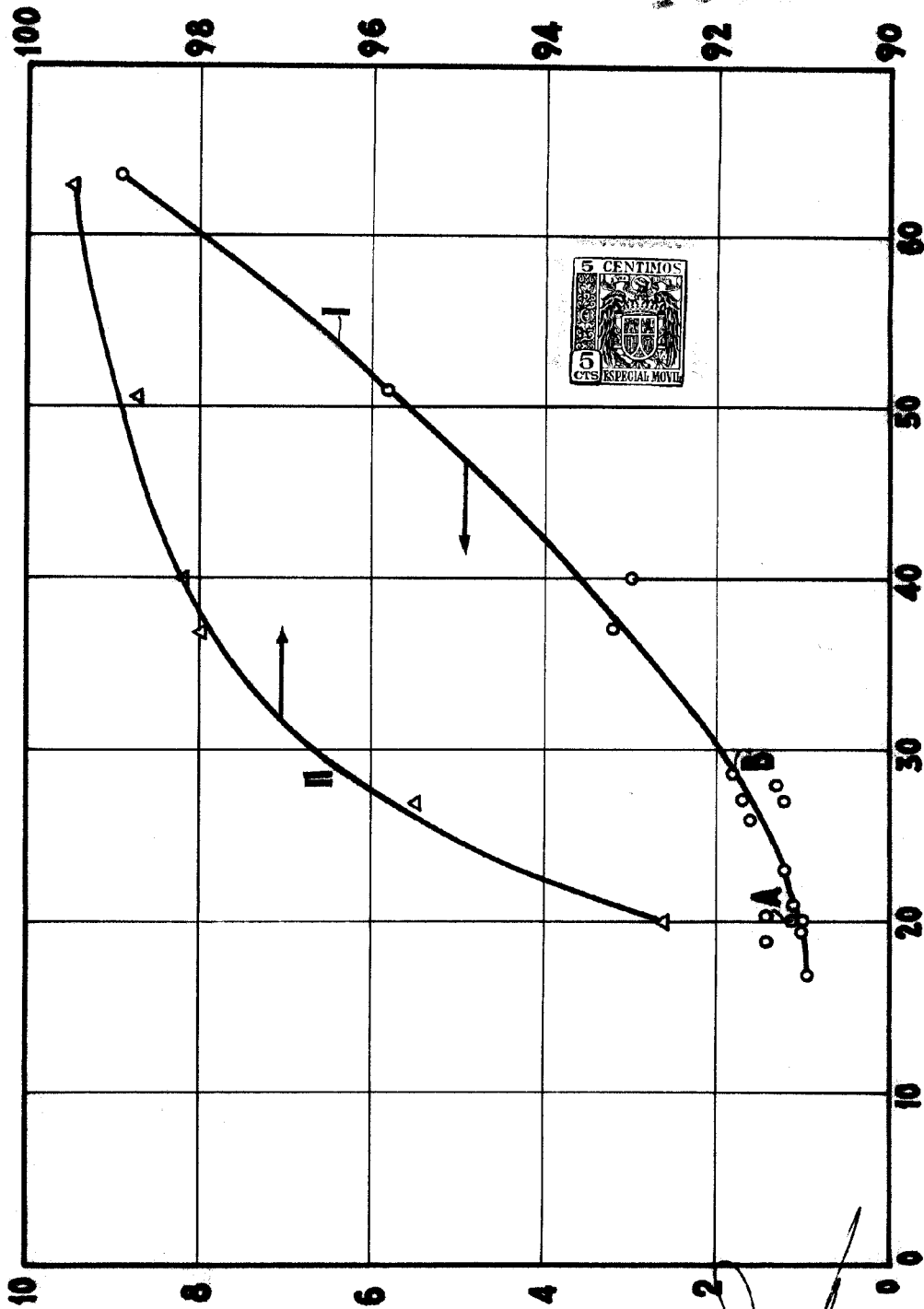
31 MAY 1950

Por medio de J. GOMEZ ACERIO

FIG.4

193237

193237



31 MAY 1950

por Pedro de J. GOMEZ ACEVEDO