

322296 27E



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 806-Spain.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA PREPARACION DE  
COMPUESTOS ALQUILAROMATICOS".

*Solicitante:* HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,  
residente en 2 Park Avenue, New York, N.Y. 10016,  
EE.UU. de A.

-----

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos alquilaromáticos por reducción de los alcoholes alquilaromáticos correspondientes. De una manera más específica el invento se refiere a un proceso de hidrogenólisis en fase líquida

5.



mediante el cual se reduce un alcohol alfa-alquilaromático, producido como producto de reducción de un hidroperóxido alfa-alquilaromático cuando dicho hidroperóxido alfa-alquilaromático se usa para epoxidar una olefina, para obtenerse un compuesto alquilaromático correspondiente.

5. El uso de los hidroperóxidos alfa-alquilaromáticos en la epoxidación de olefinas ofrece notables ventajas sobre otros procedimientos de epoxidación sugeridos por las técnicas anteriores como por oxidación con un perácido o con un gas portador de oxígeno. Con el procedimiento de este invento se consiguen altos rendimientos, grandes velocidades de reacción, bajo costo y una operación con garantías de seguridad.

10. Un subproducto de la reacción de epoxidación es el alcohol alfa-alquilaromático que puede no tener un uso comercial sustancial y que, si no se recupera, representa un impedimento de importancia en la economía del proceso.

15. Un procedimiento para recuperar o regenerar el alcohol es deshidratarlo para convertirlo en su correspondiente compuesto olefínico. Por ejemplo, el alfa-feniletanol puede deshidratarse para formar alfa-metilestireno.

20. Otro procedimiento de recuperar el alcohol es someterlo a hidrogenólisis en la fase de vapor en presencia de un catalizador para formar el compuesto alquilaromático. Este procedimiento exige que la reacción se lleve a cabo a temperaturas elevadas y el equipo necesario para producir la reacción en la fase de

25.

30.



322296

vapor.

5. Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la hidrogenólisis en fase líquida de los alcoholes alfa-alquilaromáticos y la obtención del hidrocarburo alquilaromático.

Otro objeto del invento es proporcionar un proceso a baja temperatura para la hidrogenólisis de dichos alcoholes alfa-alquilaromáticos.

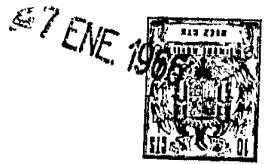
10. Otra finalidad adicional del invento es proporcionar un proceso en fase líquida a baja temperatura para la hidrogenólisis de alcoholes alfa-alquilaromáticos formados como productos de reducción de hidroperóxidos alfa-alquilaromáticos cuando éstos se emplean para epoxidar una olefina.

15. Otros fines del invento se pondrán de manifiesto en el transcurso de la descripción del invento siguiente:

20. De acuerdo con el invento, se ha descubierto que los alcoholes alfa-alquilaromáticos pueden someterse a hidrogenólisis catalítica en fase líquida en condiciones comparativamente suaves y que se pueden obtener grandes rendimientos de compuestos alquilaromáticos.

25. Se ha descubierto que la conversión de alcoholes alfa-alquilaromáticos tiene lugar por encima de 20°C pero es importante mantener la temperatura de la reacción a más de 50°C y preferiblemente a más de 80°C.

30. Se ha descubierto un fenómeno catalítico totalmente inesperado. Es común en este tipo de procesos que los catalizadores tiendan a desactivarse más



- rápidamente a temperaturas altas y que tiendan a retener su actividad en temperaturas bajas. En este sistema ocurre todo lo contrario. Cuando se trabaja a temperaturas inferiores a 80°C decrece la actividad del catalizador;
5. después de unas horas, la proporción de conversión de alcohol es mucho menor que al principio de la operación. No obstante, si se regenera el catalizador mediante un lavado con disolvente es posible conseguir altas proporciones de conversión, aunque ocurrirá de nuevo la des-
10. activación y la proporción de la conversión alcanzará eventualmente el mismo nivel que tenía antes de la regeneración del catalizador. A temperaturas superiores a 50°C el fenómeno de desactivación es menor y a temperaturas por encima de 80°C la desactivación carece de importancia.
- 15.

Este fenómeno de desactivación se ha atribuido a una adsorción de algún compuesto formado como producto intermedio en la secuencia de la reacción en los lugares de actividad catalítica. No se cree que sea

20. debido a una impureza de los alcoholes de la carga puesto que aún los alcoholes más purificados muestran el mismo efecto. Casi todos los disolventes inertes acuosos o no, pueden usarse para la regeneración por lavado, pero los mejores son los que se producen en el sistema como-

25. el alcohol puro o el compuesto alquilaromático puro. La regeneración se realiza por contacto total del catalizador con el disolvente durante un período de 5 minutos a 10 horas; normalmente una hora es suficiente para la regeneración total. Esta regeneración se realiza más rá-

30. pida y eficazmente si se emplean grandes volúmenes de

27 ENE 1966



disolvente, si se agita el catalizador en el disolvente, y si se emplean altas temperaturas en dicho disolvente. Son disolventes apropiados los hidrocarburos cíclicos o acíclicos, compuestos oxigenados como el agua, éteres, alcoholes, ésteres, ácidos y cetonas y otros muchos. Se dan como ejemplos específicos de disolventes preferidos el cumeno, etilbenceno, alfa-feniletanol, dimetilfenilcarbinol, benceno y tolueno.

5. La temperatura de reacción tiene un efecto en la hidrogenolisis distinto al que tiene con respecto a la actividad del catalizador. En general, la conversión del alcohol aumenta si la operación se realiza a temperaturas altas, pero a temperaturas por encima de 120°C ocurre la hidrogenación del anillo aromático con la consecuente pérdida de rendimiento.

10. El catalizador metálico que realiza la conversión de los alcoholes alfa-alquilaromáticos se elige entre los metales del grupo del platino. Son catalizadores apropiados la forma elemental o los compuestos de platino, iridio, osmio, paladio y rodio. El metal específico y preferido para uso como catalizador en este invento es el paladio.

15. El metal puede hallarse también en la forma combinada de óxido, haluro, sulfuro, sulfato y fosfato, o como una sal doble. Se dan como ejemplos específicos de catalizadores el cloruro de paladio, cloruro de platino, óxido de paladio, óxido de platino, sulfato de paladio, fosfato de paladio, sulfuro de paladio y los compuestos correspondientes de los demás metales del grupo del platino.

20. del platino.

25.

30.

322296

27 ENE 1967



5. El catalizador puede sostenerse en una amplia gama de soportes inertes como el gel de sílice, carbonato de magnesio, alúmina, kieselguhr, carbono, sulfato de bario, amianto y otros. Estos soportes pueden ser de forma granular o nodular con una proporción grande de superficie a volumen. El carbono y las alúminas han probado ser soportes particularmente satisfactorios.

10. El porcentaje del material catalítico en el soporte puede ser del 0,05 al 50% de acuerdo con el peso del soporte, siendo el peso preferible el comprendido entre 0,1% y 20%.

15. La carga del líquido puede bombearse a través del lecho del catalizador o hacerse escurrir por él o bien ponerse en contacto con el catalizador por cualquier otro medio para asegurar una buena interacción entre el líquido y el catalizador. La velocidad de paso definida como el volumen de líquido de carga por el volumen de catalizador y soporte puede encontrarse comprendida entre 0,01 a 100 horas recíprocas. En general, la conversión de alcohol aumenta al disminuir la velocidad de paso.

25. El alcohol no convertido se separa del compuesto alquilaromático por destilación; el alcohol es el producto de los residuos. Las pequeñas cantidades de fenol que pueden hallarse presentes en el sistema y que tienen propiedades ácidas pueden tender a degradar el alcohol durante la destilación y producir una pérdida de rendimiento. Por esta razón es de desear que se convierta todo el alcohol durante la hidrogenólisis.

30. La carga líquida en la hidrogenólisis puede ser el efluente de una reacción de epoxidación de la que se

27 ENE



- han separado los epóxidos, olefinas sin convertir y residuos ligeros y que se ha liberado, normalmente mediante simple destilación flash, de residuos pesados y del catalizador a partir de la etapa de epoxidación.
5. Contendrá trazas de fenol de hidroperóxido alfa-alquilaromático y subproducto cetona alquilaromática así como el alcohol alfa-alquilaromático. Adicionalmente, puede encontrarse presente el compuesto alquilaromático a partir del cual se formó el hidroperóxido y el disolvente usado en la reacción de epoxidación.
10. Las mezclas típicas de la carga contendrán generalmente del 10 al 80% de alcohol, 20 al 80% de alquilaromático, menos de un 1% de cetona y menos de un 1% de fenol. No obstante, es posible trabajar también fuera de estos límites.
15. En el procedimiento preferido el efluente de la epoxidación se separa de la olefina no convertida, del epóxido y otros residuos ligeros y se somete a destilación flash a 130°C y 100 mm Hg; el residuo, el catalizador de epoxidación y algo de alcohol se extraen como productos de cola y se reciclan a la fase de epoxidación. Se condensa el vapor de la destilación flash y se somete a hidrogenólisis.
20. El hidrógeno, alimentado como gas puro o junto con otros gases inertes, puede introducirse en el sistema de líquido y catalizador a favor o en contra de la corriente. Se puede proveer en cantidades superiores a la necesidad estequiométrica o en cantidades menores que esa cantidad; no obstante, puesto que es deseable la total conversión del alcohol, es mejor emplear
- 25.
- 30.

322296



una cantidad en exceso.

La presión parcial del hidrógeno produce un marcado efecto en la conversión del alcohol. La conversión aumenta si aumenta la presión parcial del hidrógeno.

5. De preferencia la presión debiera ser de 1,40 kg/cm<sup>2</sup> a 70,31 kg/cm<sup>2</sup> y, mejor aún, de 3,51 a 14,06 kg/cm<sup>2</sup>.

Posteriormente el efluente de la hidrogenólisis se somete a uno o dos procesos de elaboración. El primero comprende una destilación inicial para extraer las pequeñas cantidades de residuos ligeros que se hayan formado, seguido de otra destilación para separar el fenol como producto residual. El compuesto alquilaromático se recicla entonces a la fase de peroxidación.

10.

El segundo proceso de elaboración comprende una extracción de agua del efluente de la hidrogenólisis para separar el fenol y una destilación de residuos ligeros para purificar el alquilaromático antes de someterlo a reciclo.

15.

Los hidroperóxidos orgánicos que pueden emplearse en la epoxidación son aquellos que tienen la fórmula ROOH donde R es un radical substituído o no substituído alquil, cicloalquil o aralquil que tenga preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono. Los preferidos son los hidroperóxidos alfa-alquilaromáticos como el hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenceno, p-etil tolueno hidroperóxido y diisopropilbenceno hidroperóxido. El cumeno hidroperóxido es un tipo especialmente eficaz.

20.

25.

Los catalizadores más eficaces en la reacción de la epoxidación comprenden compuestos de los siguientes: Ti, V, Cr, Gb, Se, Zr, Nb, Mo, Te, Ta, W, Re, U. Estos metales pueden caracterizarse porque forman perácidos o

30.



como catalizadores de hidroxilación. Con mucho, los catalizadores preferidos son los compuestos de V, Ta, Ti, Mo, W, Nb, Te, Re o Se. También pueden emplearse sus mezclas.

Estos compuestos pueden emplearse en una forma

5. inicialmente soluble en el medio de la reacción. A pesar de que la solubilidad depende naturalmente del medio particular empleado en la reacción, una substancia soluble apropiada podría comprender compuestos organometálicos solubles en hidrocarburo con una solubilidad en metanol a
10. temperatura ambiente de al menos 0,1 gramo por litro. Son formas solubles ilustrativas de los compuestos catalizadores los naftenatos, estearatos, carbonatos y otros similares. También se pueden usar varios quelatos, compuestos de asociación y sales de enol, tales como los aceto-
15. -acetonatos. Los catalizadores mejor preferidos son los compuestos de vanadio y molibdeno como los naftenatos y carbonilos.

La cantidad de catalizador necesaria en la epoxidación es de al menos 0,01 milimoles de metal por

20. mol de los compuestos peroxi. Se deberán usar preferiblemente de 0,02 a 40 milimoles y, mejor aún, de 0,1 a 4,0 milimoles.

- Los materiales olefínicos que pueden ser epoxidados comprenden las olefinas alicíclicas y olefínicas
25. substituídas o sin substituir que pueden ser hidrocarburos, ésteres, alcoholes, cetonas, éteres y otros con aproximadamente 2 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente 3 átomos de carbono por lo menos. Son olefinas ilustrativas el etileno, propileno, butileno normal, isobutileno, los
30. pentenos, metilpentenos, octenos, dodecenos, ciclohexenos,



metilciclohexenos y otros semejantes. También pueden usarse olefinas substituidas de halógeno, oxígeno o azufre. Se dan como ejemplos el alil alcohol, alil mercaptán, ciclohexanol, metilmetacrilato, metil oleato, cloruro de alilo y otros.

5.

Las temperaturas necesarias para la epoxidación quedan comprendidas dentro de los amplios límites de - 20 a 200°C y, preferiblemente de 60 a 120°C. Las condiciones de presión, que puede ser desde la atmosférica a 70,31 kg/cm<sup>2</sup>, deberán ser las suficientes para mantener la fase líquida.

10.

El tiempo de reacción de la epoxidación puede ser de 1 minuto a 10 horas dependiendo de la actividad de los materiales empleados y de la conversión que se desee. Normalmente se emplean tiempos de reacción de unos cinco minutos a 4 horas.

15.

La proporción entre olefina y compuestos peroxi orgánicos queda comprendida entre los límites de 1:15 a 20:1 y preferiblemente entre 2:1 a 5:1. La concentración inicial de hidroperóxido será normalmente del 1% o más aunque concentraciones menores son también eficaces.

20.

Generalmente es de desear que la reacción de la epoxidación se realice en presencia de un disolvente. Son sustancias apropiadas los hidrocarburos olefinicos, nafténicos o aromáticos y sus derivados oxigenados. Los alcoholes, cetonas, éteres y ésteres suponen una ventaja particular y se han utilizado frecuentemente sustancias alcohólicas o cetónicas aún cuando el disolvente principal fuera un material de hidrocarburo. Los

25.

30.



disolventes preferidos son los que tienen la misma estructura de anillo de carbono que el hidroperóxido que se emplee. Los problemas de pérdida de disolvente y de separación se reducen al mínimo de esta manera.

5. Los ejemplos siguientes exponen las formas preferidas de realización del invento pero no deben interpretarse como una limitación al alcance del invento. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes y partes se dan en peso.

10. EJEMPLO I

- Se bombeó una mezcla consistente en 13,5 partes de cumeno hidroperóxido, 23,0 partes de cumeno, 35,0 partes de dimetilfenilcarbinol, 0,4 partes de naftenato de Mo (con un contenido del 5% de Mo), 0,1 partes de naftenato de Na y 28,0 partes de propileno a través de una cámara de reacción mantenida a una temperatura de 110°C y a una presión de 45,69 kg/cm<sup>2</sup>. El tiempo de permanencia en el reactor fué de 2 horas aproximadamente.

- Entonces se destiló la mezcla de la reacción para extraer el propileno no reaccionado y el producto óxido de propileno; los residuos no destilados consistían en 23,0 partes de cumeno, 47,1 partes de dimetilfenilcarbinol, 0,4 partes de naftenato de Mo y 0,1 partes de naftenato de Na. Después se destiló en flash esta mezcla a 130°C y 100 mm Hg. La fase líquida que contenía esencialmente todo el naftenato de Mo y el naftenato de Na como catalizador y una pequeña cantidad de dimetilfenilcarbinol se recicló a la etapa de epoxidación. La fase de vapor se condensó y se trató posteriormente según se indica a continuación.

322296



Se cargó un reactor de hidrogenólisis consistente en un tubo de acero de 12,5 mm con 16 gramos de catalizador preparado de la manera siguiente:

5. Se añadieron 95 gramos de carbón granular activado de 12/40 mallas a una solución de  $\text{PdCl}_2$  preparada por disolución de 8,4 gramos de  $\text{Pd Cl}_2$  en 160 cc. de  $\text{HCl}$  6 N. Se hirvió lentamente la mezcla durante una hora y se dejó reposar hasta el día siguiente. Entonces se colocó la mezcla en un secador giratorio para catalizador y se
10. calentó para hacer que se evaporara el agua. Después se trasladaron las partículas secas de catalizador a un tubo de cristal contenido en un horno. Se roció el tubo con chorro de nitrógeno, se elevó la temperatura a  $90^\circ\text{C}$  y se introdujo un chorro de hidrógeno. Se continuó elevando la
15. temperatura lentamente a  $100^\circ\text{C}$  y después se mantuvo a  $110^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Entonces se elevó la temperatura a  $200^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $25^\circ\text{C}/\text{hora}$  y se mantuvo a  $200^\circ\text{C}$  hasta el día siguiente bajo el chorro de hidrógeno. Cuando el hidrógeno efluente dejó de mostrar rastros de cloruro, se bañó
20. el catalizador con un chorro de nitrógeno y se enfrió.

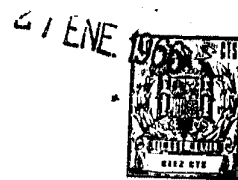
La mezcla de alcohol y cumeno se cargó en el reactor de hidrogenólisis a una velocidad de espacio de  $0,5 \text{ hr}^{-1}$ , una presión de  $14,06 \text{ kg/cm}^2$  y una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .

25. Después de 4 horas de operación la conversión de alcohol a cumeno fué del 99% y después de 24 horas de operación la conversión fué del 99%.

#### EJEMPLO II

30. Se repitió el experimento del Ejemplo I a excepción de que el reactor de hidrogenólisis se hizo

322296



funcionar a 65°C. Después de 4 horas de operación la conversión del alcohol fué del 99% y después de 24 horas la conversión fué del 97%.

EJEMPLO III

5. Se repitió el experimento del Ejemplo I a excepción de que el reactor de hidrogenólisis se hizo funcionar a 45°C. Después de 4 horas de operación la conversión de alcohol fué del 82% y después de 24 horas de operación la conversión fué del 55,5%.

10. EJEMPLO IV

- Se regeneró el catalizador gastado del Ejemplo III pasando cumeno sobre el catalizador a una velocidad de 3 litros/hora durante 30 minutos a 150°C. Entonces se hizo funcionar el reactor como en los ejemplos I, II y III y las conversiones iniciales fueron otra vez del 99%.

EJEMPLO V

20. Se llevó a cabo el procedimiento de epoxidación expuesto en el Ejemplo I empleando hidroperóxido de etilbenceno en lugar de hidroperóxido de cumeno. El alfa-feniletanol resultante se sometió a hidrogenólisis a temperaturas de 80°C y 45°C, según se ha descrito en los Ejemplos I, II y III. Los resultados obtenidos fueron similares a los conseguidos con el dimetilfenilcarbinol. Se regeneró el catalizador desactivado del experimento llevado a cabo a 45°C como en el Ejemplo IV empleando etilbenceno como disolvente.

EJEMPLO VI

30. Se realizó el procedimiento de epoxidación del Ejemplo I usando alfa-hidroperóxido de p-etiltolueno en

322296

27 EN



- lugar del hidroperóxido de cumeno. El alcohol resultante se sometió a hidrogenólisis a temperaturas de 80°C, 65°C y 45°C según se ha descrito en los Ejemplos I, II y III. Los resultados fueron similares a los obtenidos con el dimetilfenilcarbinol. Se regeneró el catalizador desactivado del experimento a 45°C como en el Ejemplo IV usando p-etiltolueno como disolvente.
- 5.

EJEMPLO VII

- Se realizó el procedimiento de epoxidación del Ejemplo I usando alfa-fenil-beta-metil-propil hidroperóxido en lugar del hidroperóxido de cumeno. El alfa-fenil-beta-metil-propanol resultante se sometió a hidrogenólisis a temperaturas de 80°C, 65°C y 45°C según se ha descrito en los Ejemplos I, II y III. Los resultados fueron similares a los obtenidos con el dimetilfenilcarbinol. Se regeneró el catalizador desactivado del experimento a 45°C como en el Ejemplo IV empleando el hidrocarburo correspondiente con la misma estructura de esqueleto que el disolvente.
- 10.
- 15.

EJEMPLO VIII

- Se llevó a cabo el procedimiento del Ejemplo I usando alfatetralin hidroperóxido en lugar del hidroperóxido de cumeno. El alfatetralin alcohol resultante se sometió a hidrogenólisis a temperaturas de 80°C, 65°C y 45°C según se ha descrito en los Ejemplos 1,2 y 3. Los resultados fueron similares a los obtenidos con el dimetilfenilcarbinol. Se regeneró el catalizador desactivado del experimento realizado a 45°C como en el Ejemplo IV usando tetralin como disolvente.
- 20.
- 25.

EJEMPLO IX

30.



Se llevó a cabo el procedimiento del Ejemplo

- 1 usando hidroperóxido de alfa-alfa-dimetil-para-iso-propilfenil en lugar del hidroperóxido de cumeno. El alfa-alfa-dimetil-para-isopropilfenilcarbinol resultante
5. se sometió a hidrogenólisis a temperaturas de 80°C, 65°C y 45°C, según se ha descrito en los Ejemplos I, II y III. Los resultados fueron similares a los obtenidos con el dimetilfenilcarbinol. Se regeneró el catalizador desactivado del experimento realizado a 45°C como en el Ejemplo IV
10. usando p-diisopropilbenceno como disolvente.

- A la vista de los anteriores descubrimientos, los entendidos en la materia verán que se pueden realizar variaciones y modificaciones en los mismos y se pretende comprender dentro del invento todas esas variaciones y modificaciones a excepción de las que se hallen fuera del alcance de las reivindicaciones adjuntas.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, 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 solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 27 de enero de 1965, Ser. No. 428.549, acogándose 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 sobre: "Procedimiento catalítico para la preparación de compuestos
- 20.
- 25.
- 30.



alquilaromáticos"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento catalítico para la preparación de compuestos alquilaromáticos, caracterizado porque se hidrogenolizan alcoholes alfa-alquilaromáticos en fase líquida para formar el hidrocarburo alquilaromático correspondiente mediante la acción de un catalizador constituido por un metal del grupo del platino en un soporte, la reacción se lleva a cabo a una temperatura mantenida al menos por encima de 50°C y el hidrocarburo alquilaromático se separa de la mezcla de la reacción.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es paladio.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol alfa-alquilaromático es alfa-feniletanol y el producto es etilbenceno.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol alfa-alquilaromático es dimetilfenilcarbinol y el producto es cumeno.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol alfa-alquilaromático es alfa-tetralin alcohol y el producto es tetralin.
- 6.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol alfa-alquilaromático se forma como producto de la reducción de un hidroperóxido
25. alfa-alquilaromático cuando dicho hidroperóxido se usa para epoxidar una olefina.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando el catalizador está agotado se regenera por lavado con disolventes.
30. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7,

322296



caracterizado porque el disolvente es el alcohol alfa-alquilaromático.

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el disolvente es el compuesto alquilaromático.

10.- Procedimiento catalítico para la preparación de compuestos alquilaromáticos; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ENE. 1966

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p. p. Firmado: E. Hernández Rula