



347795

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO CON SU DISPOSITIVO PARA LA COMBUSTION DE TETRACLORURO DE TITANIO CON OXÍGENO", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON, S.p.A., residente en MILAN (Italia), Foro Buonaparte 31.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento de combustión mejorado y a un aparato para la combustión de vapor de tetracloruro de titanio con oxígeno, en la presencia eventual de sustancias nucleantes y rutilizantes; en este

5. procedimiento y este aparato, los reactivos se mezclan íntimamente antes de salir de la sección terminal del aparato de combustión y reaccionan pasada esta sección en un espacio de reacción contenido en una cámara reaccional. El procedimiento, por lo tanto, es del tipo llamado "de mezcla previa". La

10. producción de pigmento de dióxido de titanio con gran conte-



nido de rutilo requiere, como se sabe, temperatura elevada de reacción (hasta 1400-1600°C y más). El calor desarrollado, por la reacción no es suficiente para producir dichas temperaturas, cuando se parte de reactivos fríos o solo precalentados

5. moderadamente. Por lo tanto, es necesario suministrar algún calor a la zona de reacción. Técnicamente, no es posible suministrar calor a través de la pared, a causa de la formación de incrustaciones por reacción sobre la pared y de la depositación de partículas de óxido metálico que forman una capa aislante. En consecuencia, se ha tratado de suministrar el calor necesario para el procedimiento precalentado separadamente hasta temperaturas de 800°C y más los gases reaccionantes.

15. Desde el punto de vista técnico, este fuerte precalentamiento implica problemas considerables, que requieren el uso de materiales cerámicos o de cuarzo, a causa de la gran corrosividad de las sustancias reaccionantes a estas temperaturas elevadas. Además, existe el riesgo de atascar las vías de admisión de los reactivos a causa de la rápida reacción entre ellos en cuanto se ponen en contacto.

20. Otro procedimiento consiste en iniciar la reacción entre el tetracloruro de titanio y el oxígeno, premezclados y moderadamente precalentados, por medio de una llama piloto de un combustible auxiliar con oxígeno, que suministra además, el calor necesario para llegar a la temperatura de reacción

25.



- deseada. Este procedimiento se ha aplicado, por ejemplo, en quemadores constituidos por varios tubos concéntricos a los que la mezcla reaccional se alimenta por medio de un tubo o de un ánulo de espesor limitado y está rodeada por una llama auxiliar de difusión entre el oxígeno y el gas combustible.
5. La formación de depósito sobre las paredes del quemador se impide aquí haciendo más delgada la pared terminal del tubo, para tener paredes más delgadas y evitar así la formación de vórtices locales de recirculación, y encendiendo la mezcla reaccional a la salida del quemador. El inicio rápido de la reacción en toda la mezcla reaccional, necesario para obtener un producto homogéneo en cuanto a la dimensión de las partículas y que tenga gran contenido de rutilo, se logra limitando el espesor de las corrientes reaccionantes y utilizando también sistemas de alimentación múltiple (más tubos o más ámulos alimentando con la mezcla reaccional).
10. Las condiciones de trabajo de estos quemadores son muy estrictas, y particularmente la rapidez de admisión del gas combustible y del oxígeno no debe exceder de límites relacionados con la extinción de la llama. Por ejemplo, utilizando monóxido de carbono como gas combustible auxiliar, la velocidad máxima media es del orden de unos metros por segundo.
15. El producto obtenido, además, presenta tendencia a
- 20.
- 25.



partículas demasiado finas.

Este invento proporciona un procedimiento mejorado para la combustión de tetracloruro de titanio convirtiéndolo en dióxido de titanio, capaz de eliminar los inconvenientes mencionados y otros, así como un aparato para realizar dicho procedimiento. Esta finalidad se logra con el procedimiento según el invento, el cual se caracteriza en esencia por:

- a) alimentarse dos corrientes gaseosas a la zona de la reacción:
 10. 1) una constituida por tetracloruro de titanio y oxígeno, perfectamente premezclados; y
 - 2) una segunda corriente envuelta concéntricamente por la primera y que contiene un combustible auxiliar y oxígeno, premezclados del todo o en parte;
15. b) impartirse a ambas corrientes, o solamente a la interna, una circulación de turbulencia de tal intensidad que salgan del quemador para llegar a la zona de reacción en forma de un chorro anular o película gaseosa que encierra una recirculación central totalmente inmersa
20. en la corriente resultante que sale del quemador.

La recirculación central es producida espontáneamente por la circulación turbulenta de los reactivos justamente al pie del quemador y está constituida por un vórtice cerrado, completamente inmerso en la corriente gaseosa que sale del quemador. Este vórtice es estacionario, es decir, mantiene



su posición invariable con el tiempo, a causa del equilibrio entre las fuerzas de turbulencia tangenciales y las normales (debido al campo de presión) que actúan sobre él. Dicho vórtice, igual que un cuerpo sólido, cambia el campo cinético

5. de la corriente de las sustancias reaccionantes produciendo un punto de estagnación en medio de ella, donde la velocidad de la corriente que sale del quemador es igual a cero.

Para explicar el fenómeno de la formación del vórtice y de la estabilización de la llama, nos referiremos ahora a la Figura 1, la cual representa esquemáticamente un dispositivo muy sencillo que permite la reacción entre los reactivos premezclados en la fase gaseosa.

10. Más adelante se ilustrará con detalle el aparato apropiado para la realización del procedimiento según este invento, así como el propio procedimiento.

La corriente C, formada por dos reactivos premezclados, que pueden causar una reacción exotérmica, recibe un impulso de remolino por obra del dispositivo arremolinador V y se mueve dentro de la cámara de vórtice B; se abre más allá del punto de estagnación S1, para formar un chorro anular A, y luego vuelve a cerrarse más allá del punto de estagnación S2, para formar un chorro compacto G.

20. La zona de recirculación R, contenida entre S1 y S2, está formada por un vórtice caliente estacionario, que contiene las sustancias reactivas y los productos finales e inter-

25.



mediarios de la reacción; tiene, evidentemente, temperaturas intermedias entre la temperatura de precalentamiento de las sustancias reaccionantes y la temperatura final de los productos. La recirculación R inicia la reacción química entre

5. los reactivos que van llegando, gracias a la transferencia de calor, por conducción y convección, de la recirculación a las sustancias reaccionantes, que así se calientan hasta una temperatura superior que la temperatura de ignición. El fenómeno de estabilización que aquí se ha descrito puede producirse cuando, en condiciones estacionarias, el calor transferido del vórtice a las sustancias reaccionantes excede de cierto límite inferior, que depende de las condiciones físico-químicas en la zona de ignición.

10.

Dado que el calor transferido a las sustancias reaccionantes depende de la rapidez de las reacciones químicas que se producen en la zona de ignición (reacciones intermedias en el caso de reacciones globales lentas) y del calor de reacción de las mismas, está claro que el fenómeno de ignición puede no producirse para algunos reactivos en condiciones físicas de alimentación previamente fijadas.

15.

20.

Este hecho se presenta en el caso del tetracloruro de titanio mezclado con oxígeno, aún en proporción estequiométrica, cuando la temperatura de las sustancias reaccionantes no es suficientemente alta.

25. El procedimiento según este invento permite eliminar este inconveniente y se describirá a continuación refirién-



dose a la Figura 2, que representa una forma particular aunque sin caracter limitante, de un aparato para la realización del citado procedimiento.

La corriente de reactivos principales premezclados

5. C1, o sea una mezcla de tetracloruro de titanio, oxígeno y en ocasiones sustancias nucleantes y rutilizantes, recibe un impulso arremolinante por obra del dispositivo arremolinador VI y se mueve en la cámara anular de vórtice B1; la corriente de los reactivos secundarios premezclados C2, o sea
10. una mezcla de un combustible auxiliar y oxígeno, recibe un impulso arremolinante por obra del dispositivo arremolinador V2 y se mueve en la cámara de vórtice cilíndrica, o casi cilíndrica, V2, coaxialmente respecto a la cámara de vórtice B1.

- Ambas corrientes entran en la cámara de vórtice
15. común B, se abren en correspondencia con el abocinamiento de la parte terminal del aparato y luego vuelven a cerrarse, dando origen en la corriente gaseosa a la zona de recirculación R, formada por un vórtice estacionario.

- Más abajo del punto de estagnación S1, se forma
20. un chorro anular A, en el que se mezclan entre sí las dos corrientes de alimentación; el chorro A vuelve luego a cerrarse en un chorro compacto G más allá del punto de estagnación S2.

- Pasado S1, la recirculación R contiene principalmente los productos intermedios y finales de ambas reacciones
25. de combustión, mientras que corriente arriba de la superficie



del vórtice en torno a S1 la corriente consta, totalmente o en su mayor parte, de la mezcla auxiliar procedente de la cámara de vórtice B2. La composición en esta zona depende de la longitud h de la cámara de vórtice B, que es conveniente mantener corta, para limitar la mezcla de las dos corrientes en ella; como límite, la longitud de dicha cámara puede ser cero.

La mezcla de los reactivos auxiliares se enciende precisamente más arriba del punto de estagnación S1 y reacciona rápidamente en la zona de estabilización, desprendiendo una cantidad de calor suficiente para rebasar el límite inferior necesario para una estabilización estacionaria del frente de la llama.

El frente de llama F se desarrolla corriente abajo dentro del chorro anular A, como se indica en la Figura 2. El espacio de reacción está evidentemente más allá de él.

La formación del vórtice, y por consiguiente del chorro anular, está dominada por los siguientes grupos incommensurables (con referencia a la Figura 2):

20. $\alpha, \frac{h}{D}, \frac{t}{D}, \frac{d}{D}, \left(\frac{\rho}{M_d} \right)$ corriente interna $\left(\frac{\rho}{M_D} \right)$ corriente externa

donde

α = ángulo del abocinamiento respecto al eje del aparato,
 h = longitud de la cámara de vórtice B,



- t = longitud del abocinamiento,
- D = diámetro de la cámara de vórtice B,
- d = diámetro de la cámara de vórtice interna B2,
- Γ = flujo del momento del impulso de la corriente de gas respecto al eje del aparato,
- 5. M = flujo del componente axial del impulso de la corriente gaseosa.

10. Los índices "corriente interna" y "corriente externa" indican que los valores de Γ y M deben calcularse respecto a la corriente gaseosa del interior y, respectivamente, la del exterior. Más bien que a los dos valores distintos de las relaciones

$$\left(\frac{\Gamma}{Md} \right) \quad \text{y} \quad \text{corriente interna}$$

15. $\left(\frac{\Gamma}{MD} \right)$ corriente externa cabe referirse, como primera

aproximación, al valor de $\frac{\Gamma}{MD}$ de la corriente total antes de que salga del aparato.

20. El valor de $\left(\frac{\Gamma}{MD} \right)$ corriente externa puede ser también cero cuando el valor de

$\left(\frac{\Gamma}{Md} \right)$ corriente interna es suficientemente alto.

25. Conforme a este invento, se ha observado que el



valor de α puede variar entre alrededor de 10° y 45° ,
el valor de $\frac{h}{D}$ entre 0 y 3, el valor de $\frac{t}{D}$ entre 0,15 y 1,
y el valor de $\frac{d}{D}$ entre 0,3 y 0,9.

El valor de $\frac{\square}{MD}$ para la corriente total

5. debe estar contenido entre un límite inferior y un límite superior, que dependen principalmente del ángulo α y deben determinarse de modo empírico.

Para valores de $\frac{\square}{MD}$ menores que el límite

10. inferior, no se produce ninguna formación de vórtice; mientras que para valores más altos que el límite superior, el chorro anular no vuelve a cerrarse.

Por ejemplo, en una prueba de combustión simulada que se efectuó en las condiciones que se detallan más abajo,

15. se observó una relación entre la longitud del vórtice y el diámetro D de 4 aproximadamente y una relación entre la dimensión transversa máxima del vórtice y el diámetro D de 2 aproximadamente.

Las condiciones fueron las siguientes (véase la

20. Figura 4):

$$\alpha = 40^\circ.$$

$$\frac{d}{D} = 0,625, \frac{dl}{D} = 0,55, \frac{h}{D} = 3,0, \frac{t}{D} = 0,28;$$

longitud de la cámara mezcladora $B2 = 5 d$



$$\left(\frac{\Gamma}{M_d} \right) \text{ corriente interna} = 1,59$$
$$\left(\frac{\Gamma}{M_D} \right) \text{ corriente externa} = 0,864$$

5. $O_2 = 15$ metros cúbicos normales/hora a temperatura de $10^{\circ}C$,
alimentados al conducto central T,
 $CO = 30$ metros cúbicos normales/hora a temperatura de $10^{\circ}C$,
alimentados al ánulo interno provisto de un dispositi-
tivo arremolinador,
10. aire = 70 metros cúbicos normales/hora a temperatura de $10^{\circ}C$,
alimentados al ánulo externo provisto de un dispositi-
tivo arremolinador.

La superficie inicial de reacción correspondió a la posición indicada como F2 en la Figura 3.

15. El aparato que se ha descrito antes con referencia a la Figura 2 permite, si se actúa apropiadamente a base de las variables reseñadas antes y manteniéndose dentro de los intervalos que se han detallado, realizar la combustión de manera diferente de la descrita; permite que la combustión de los reactivos auxiliares se inicie dentro de la cámara de vórtice B2, según se representa en la Figura 3, donde F1 y F2 son las superficies de la reacción de partida. Este procedimiento operatorio tiene la ventaja de que una gran parte de los reactivos auxiliares reacciona antes de estable-
- 20.
- 25.



cer contacto con los reactivos principales; este hecho permite efectuar la combustión del tetracloruro de titanio con oxígeno a temperaturas de precalentamiento muy bajas, es decir, a temperaturas muy próximas a la temperatura de condensación de los vapores del tetracloruro de titanio.

5. El procedimiento que se ha descrito es obviamente independiente del modo de formación de la corriente turbulenta y la mezcla de los reactivos auxiliares (corriente interna) que caracterizan la alimentación en la cámara de vórtice B2.

10. En la figura 4 se ilustra una posible variante del procedimiento y del aparato que son objeto de este invento. Las dos alternativas que van a describirse ahora con detalle, la de la Figura 2 y la de la Figura 4, están evidentemente cubiertas por este invento.

15. La cámara de vórtice B2 es alimentada por la corriente de uno de los reactivos auxiliares con una circulación puramente axial a través del conducto T y por la corriente del segundo reactivo auxiliar, que tiene una circulación de torbellino que le imparte el dispositivo arremolinador V2, puesto en un conducto anular coaxial con el conducto T y con la cámara de vórtice B2.

20. La cámara de vórtice B2 debe tener longitud suficiente para permitir la mezcla, completa o no, de las dos sustancias reaccionantes. Se ha observado que los mejores resultados se obtienen con una longitud de la cámara de vórtice

25.



ce B2 entre 2 y 10 veces su diámetro.

Por fuera de ella y coaxialmente con ella se halla la cámara de vórtice anular B1, que es alimentada por una corriente premezclada C1 de los reactivos principales, la cual tiene una circulación de remolino que le imprime el dispositivo arremolinador V1. Ambas corrientes desembocan en la cámara de vórtice B, coaxil con las precedentes, que termina en un abocinamiento cónico.

Evidentemente, también para el caso ilustrado en la Figura 4 valen las consideraciones expuestas antes sobre la importancia de los parámetros geométricos y dinámicos. Además, debe tenerse en cuenta la relación $\frac{d1}{d}$, de la que depende

el valor de la relación entre los componentes axiales de las velocidades de alimentación de ambas corrientes en la cámara de vórtice B2; dicha relación de velocidad puede asumir valores convenientes dentro de amplios límites (0,2 - 5), los cuales dependen principalmente del valor

$$\frac{\square}{Md} \quad \text{co-}$$

rriente interna.

En la Figura 4 se representa un circuito termostático constituido por una camisa en la que circula apropiadamente un líquido termostático. Además, por medio de C3 se indica esquemáticamente una corriente gaseosa que rodea, al estilo de una película, las paredes externas del quemador, con el fin de impedir la formación de incrustaciones en el



exterior de la parte terminal del quemador a causa de una recirculación externa.

5. Evidentemente, también el aparato de las Figuras 2 y 3 puede proveerse del circuito termostático y de la película gaseosa protectora.

10. La formación de incrustaciones por reacción entre el tetracloruro de titanio y el oxígeno sobre las paredes internas de la parte terminal del quemador está impedida por el hecho de en el procedimiento objeto de este invento se produce un frente de llama, el cual se desarrolla dentro de la mezcla reaccional de la manera que se ha descrito antes.

El invento se comprenderá mejor refiriéndose a los ejemplos que siguen, los cuales se dan con fin indicativo y no limitativo.

15. EJEMPLO 1

Este ejemplo se refiere a una realización del procedimiento en las condiciones indicadas en la Figura 3, con el frente de partida F2.

20. El quemador empleado es el que se representa esquemáticamente en la Figura 4 con:

$$\begin{aligned}\alpha &= 10^\circ \\ \frac{h}{D} &= 0,53 \\ \frac{t}{D} &= 0,31\end{aligned}$$



$$\frac{d}{D} = 0,56$$

$$\frac{dl}{d} = 0,61$$

5. $\left(\frac{\Gamma}{Md}\right)$ corriente interna = 1.182

$\left(\frac{\Gamma}{MD}\right)$ corriente externa = 0

El quemador está instalado en una cámara cilíndrica de reacción que tiene un diámetro de 200 mm.

10. Alimentación:

- O₂ para la combustión de CO (alimentado al conducto axial T) = 4,25 metros cúbicos normales/hora en T = 160°C; contenido de H₂O, despreciable;
 - CO (alimentado al ánulo que lleva el dispositivo arremolinador V2) = 7,35 metros cúbicos normales/hora en T = 160°C; contenido de H₂ = 0,4%; contenido de H₂O, despreciable;
 - mezcla reaccional:
9,18 metros cúbicos normales/hora de vapor de TiCl₄
20. 10 metros cúbicos normales/hora de O₂ (contenido de H₂O, despreciable).

Además, se introducen 0,290 metros cúbicos normales/hora de AlCl₃ sublimado en una corriente de 0,6



metros cúbicos normales/hora de nitrógeno. La mezcla reaccional se calienta previamente a 160°C.

- gas de protección de la tobera externa:

$$O_2 = 2Nm^3/h, T = 20^\circ C.$$

5. El producto de la reacción contiene más de 98% de rutilo, tiene un tamaño medio de partículas de 0,22 micras y una resistencia tintométrica Reynolds de 2000.

Además, el producto tiene una distribución muy estricta de los tamaños de partículas.

10. EJEMPLO 2

Este ejemplo se refiere a una realización del procedimiento en las condiciones indicadas en la Figura 2, con el frente de partida F.

15. El quemador empleado es el que se representa esquemáticamente en la Figura 4, con:

$$\alpha = 10^\circ$$

$$\frac{h}{D} = 0,53$$

$$\frac{t}{D} = 0,31$$

$$\frac{d}{D} = 0,563$$

20. $\frac{dl}{d} = 0,612$



$$\left(\frac{\Gamma}{Md}\right) = \text{corriente interna} = 0.567$$

$$\left(\frac{\Gamma}{MD}\right) = \text{corriente externa} = 0.284$$

El quemador está instalado en una cámara cilíndrica de reacción que tiene un diámetro de 200 mm.

5. Alimentación:

- O₂ para la combustión de CO = 3,5 metros cúbicos normales/hora; contenido de H₂O, despreciable; T = 160°C;
- CO = 5,8 metros cúbicos normales/hora; contenido de H₂ = 0,2%; contenido de H₂O, despreciable; T = 160°C;

10. - mezcla reaccional:

8,2 metros cúbicos normales/hora de vapor de TiCl₄
10,8 metros cúbicos normales/hora de O₂ (contenido de H₂O, despreciable).

- Además, se introducen 0,26 metros cúbicos normales/hora de AlCl₃ sublimado en una corriente de 0,56 metros cúbicos normales/hora de N₂.
- 15.

Temperatura de precalentamiento de la mezcla de los reactivos principales = 350°C.

- gas de protección para la tobera externa:

20. O₂ : 2NM³/h; T = 20°C.

El producto de la reacción contiene más de 97% de rutilo, tiene un tamaño medio de partículas de 0,20 micras y una resistencia tintométrica Reynolds de 1800.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento con su dispositivo para la combustión de tetracloruro de titanio con oxígeno para formar dióxido de titanio, caracterizado por:

5. a) alimentarse dos corrientes gaseosas a la zona de reacción:
- 1) una primera corriente formada por una mezcla de tetracloruro de titanio, oxígeno y, eventualmente, sustancias nucleantes y rutilizantes;
- 2) una segunda corriente envuelta concéntricamente por la primera y que contiene un combustible auxiliar y oxígeno, premezclados del todo o en parte;
10. b) imprimirse a ambas corrientes, o tan solo a la interna, un movimiento de remolino de tal intensidad que salgan del quemador, para llegar a la zona de reacción, en forma de un chorro anular o una película gaseosa que rodea una recirculación central completamente inmersa en la
15. corriente resultante que sale del quemador.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el movimiento de remolino se imprime a la co-



corriente interna de los reactivos auxiliares ya premezclados.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que las sustancias reaccionantes auxiliares se alimentan separadamente por medio de conductos coaxiales uno con otro y en que el movimiento de remolino se imprime a una sola de las corrientes, de preferencia a la externa, y además se las mezcla total o parcialmente antes de que entren en contacto con la corriente externa formada por las sustancias reactivas principales.
10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dispositivo para su realización se caracteriza por incluir una cámara de vórtice cilíndrica y tendencialmente tubular, por la cual pasan las corrientes de los gases reactivos, por tener ambas corrientes, o solo la interna, un movimiento de remolino y
15. por presentar dicha cámara un extremo de salida provisto de abocinamiento hacia fuera.
20. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por estar provisto de un dispositivo alimentador para la cámara de vórtice, constituido por dos conductos coaxiales uno con otro y con la cámara de vórtice, conductos que están ambos, o solo el interno, provistos de dispositivos arremolinadores por los cuales pasan las dos corrientes premezcladas.
6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por estar provisto de un dispositivo alimentador para la



cámara de vórtice, constituido por tres conductos coaxiales uno con otro y con la cámara de vórtice, de los cuales el interno, que alimenta con uno de los dos reactivos auxiliares, carece de dispositivo arremolinador, mientras que el central, que
5. alimenta con el segundo reactivo auxiliar, está provisto de dispositivo arremolinador y el externo, que alimenta con la mezcla de las substancias reactivas principales, está o no provisto de dispositivo arremolinador.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 4, 5 y 6,
10. caracterizado en que el ángulo formado por la porción del abocinamiento cónico que diverge del cuerpo tubular con la parte restante de dicho cuerpo tubular tiene un valor entre 10° y 45° aproximadamente.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 4, 5 y 6,
15. caracterizado en que la relación entre la longitud del trecho de abocinamiento cónico y el diámetro de dicho cuerpo tubular está comprendida entre 0,15 y 1.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 4, 5 y 6,
20. caracterizado en que la relación entre la longitud del trecho de la cámara de vórtice por donde pasan ambas corrientes hasta el principio de abocinamiento y el diámetro de dicha cámara está comprendida entre 0 y 3.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 6



caracterizado en que la relación entre la longitud de la porción del conducto donde se produce la mezcla de las sustancias reactivas secundarias y el diámetro del citado conducto se halla entre 2 y 10.

5. 11. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 4 a 10, caracterizado en que el exterior de la cámara de vórtice está provista de una pared hueca apta para permitir el paso de un líquido termostático apropiado.

10. 12. Procedimiento con su dispositivo para la combustión de tetracloruro de titanio con oxígeno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a
p.a.

29 NOV. 1967

JAIME ISERN

p. o.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ

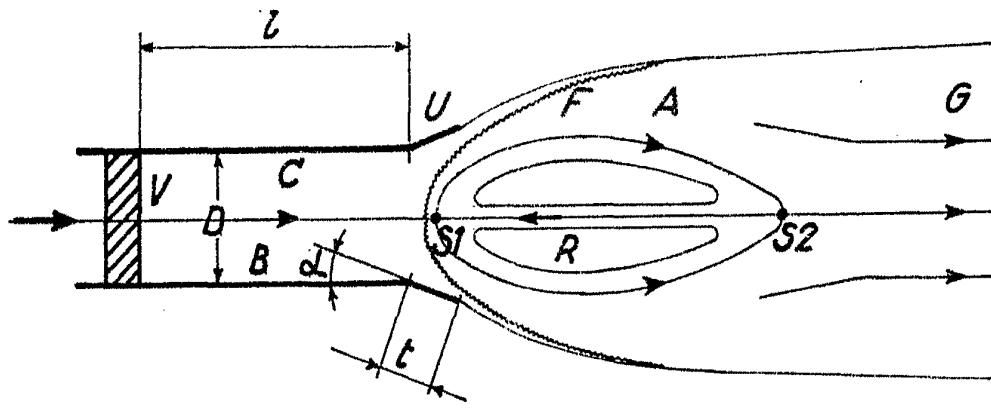


FIG. 1

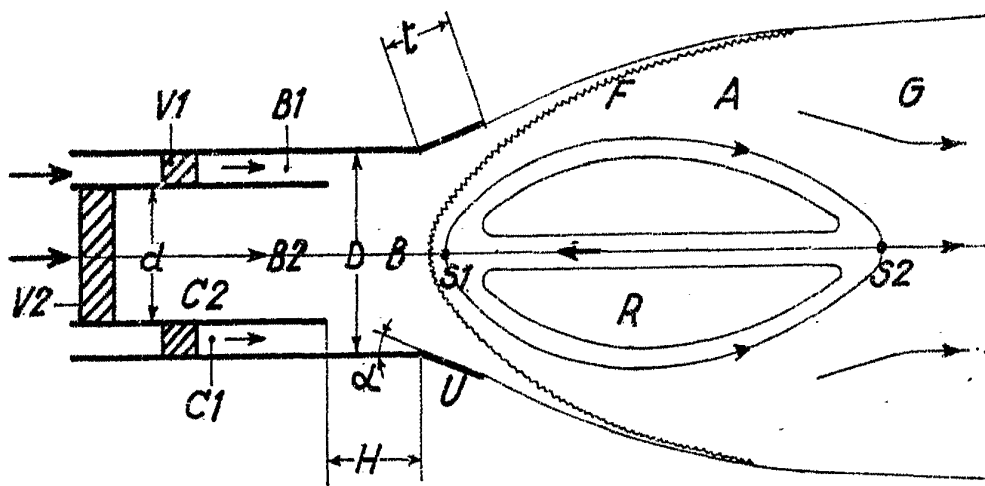


FIG. 2

29 NOV. 1967
Madrid,
Jaime Isern
P. P. Lera

Firmado: JOSE RODRIGUEZ

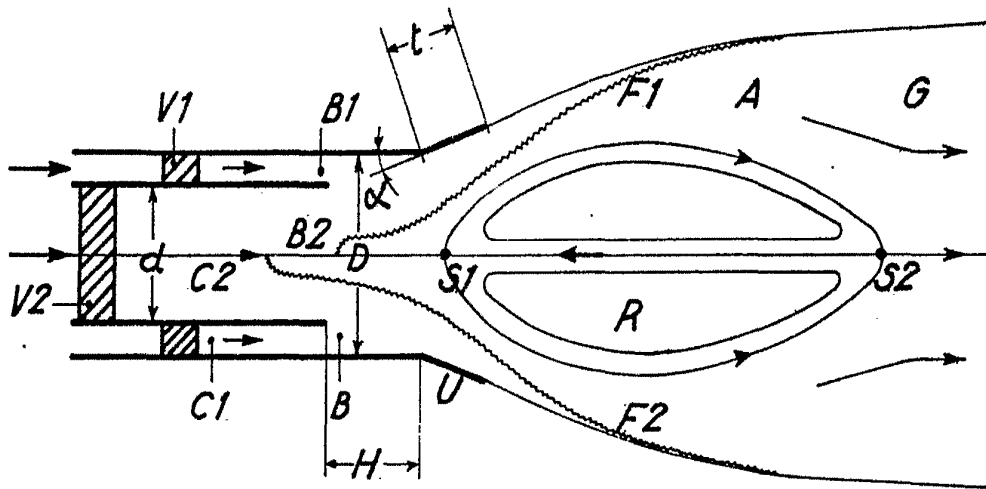


FIG. 3

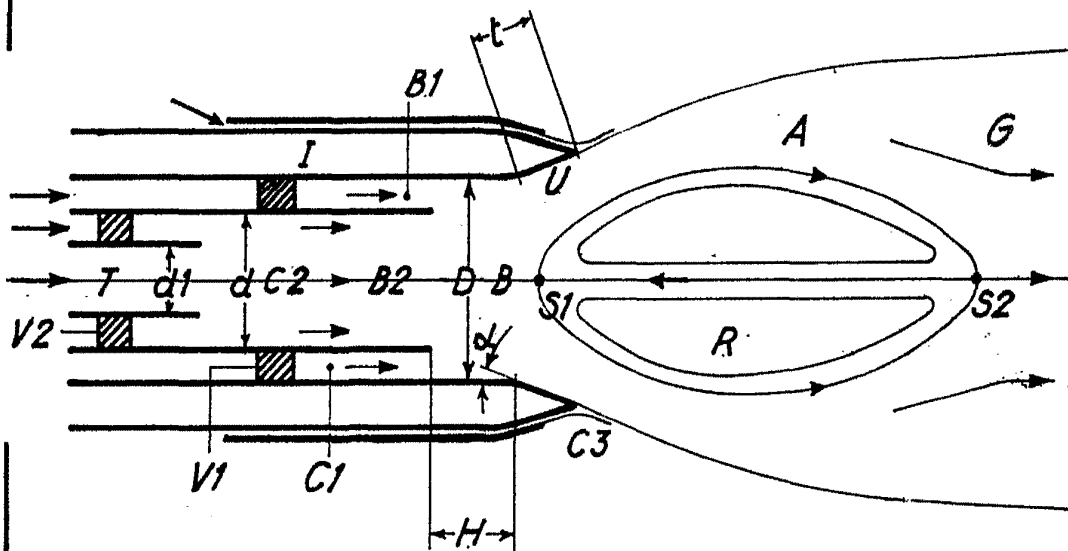


FIG. 4

29 NOV. 1967

Madrid
Jaime Isern

J. Isern

Firmado: JOSE RODRIGUEZ