

35535



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS
ET LUBRIFIANTS.

Residencia: 1 & 4, Avenue de Bois-Préau, 92 RUEIL MALMAI-
SON (Hauts de Seine), Francia.

Enunciado: "PROCEDIMIENTO DE CRISTALIZACION SELECTIVA DE
UNO DE LOS CONSTITUYENTES DE UNA MEZCLA LIQUIDA
DE POR LO MENOS DOS COMPONENTES".

Prioridad: de la solicitud de patente francesa n° P.V. 113.992
del 11 de Julio de 1.967.

-. - . -



Se refiere la invención a un procedimiento perfeccionado de formación y de separación de cristales a partir de una solución así como al equipo necesario para la realización del procedimiento.

5

El procedimiento consiste en enfriar una solución constituida por dos o varios componentes mediante un líquido refrigerante inmiscible que fluye a contra-corriente de la solución y en el mismo sentido que los cristales formados.

10

Las técnicas anteriores resolvían el problema de cristalización de maneras muy diferentes:

15

- en una primera serie de procedimientos, se enfriaba la solución y se cristalizaba por trueque indirecto de calor con el fluido refrigerante; éste circulaba en un serpentín bañado por la solución que se trataba de cristalizar. En este caso, el rendimiento termodinámico, como consecuencia de las pérdidas, era mediocre.

20

- en otra serie de procedimientos, se enviaba el fluido refrigerante, generalmente un gas licuado, directamente a la solución que se deseaba cristalizar. Era la vaporización de este fluido en el interior del reactor lo que aportaba las frigorías necesarias para la cristalización. Solución, fluido refrigerante parcialmente vaporizado y cristales se desplazaban generalmente en el mismo sentido.

25

En los dos casos, el cristalizador estaba constituido por un simple recinto cerrado provisto, algunas veces, de un agitador rudimentario. Se contaba esencialmente con la ebullición del refrigerante para realizar la agitación.



Si bien el rendimiento termodinámico era mejor que en el primer caso, tal sistema presentaba numerosos inconvenientes.

5 Además de las dificultades inherentes a la manipulación de gases, este sistema exigía gastos importantes de compresión. Lo más frecuentemente, había que utilizar varios flúidos auxiliares unidos según un dispositivo de enfriamiento denominado en "cascada", sirviendo sólo el último de estos flúidos para la cristalización.

10 Por otra parte, como la vaporización es un fenómeno brusco, resultaba difícil obtener una regulación flexible de la velocidad de cristalización.

15 El procedimiento de la invención está destinado a resolver estos inconvenientes. Presenta, además, particulares ventajas, que se irán evidenciando en el curso de la descripción detallada del procedimiento.

20 Consiste el procedimiento en realizar un trueque directo de calor entre la solución, a partir de la cual van a depositarse cristales, y el refrigerante líquido inmiscible con ella, trueque obtenido por una circulación a contra-corriente de los dos líquidos, caracterizado por el hecho de que los dos líquidos y los cristales pasan de una zona de agitación y de mezcla en la cual se realiza un contacto íntimo de las tres fases 2 a 2, que permite una buena transferencia de calor y de materia,
25 a una zona de separación parcial, relativamente más tranquila,



donde el líquido refrigerante y los cristales se separan de la segunda fase líquida, repitiéndose varias veces este paso de una zona a la otra.

5 Se ve inmediatamente que, como consecuencia del flujo a contra-corriente asociado a la mezcla íntima repetida de las tres fases, el rendimiento termodinámico de la operación es excelente.

10 Presenta igualmente el procedimiento la ventaja de ser de una aplicación mucho más flexible que los que utilizan la vaporización de gas, fenómeno particularmente tumultuoso como se ha visto.

Un equipo que responde al espíritu del invento puede esquematizarse por ejemplo por las figuras 1 a 5 unidas a la presente solicitud:

- 15
- la figura 1 es una vista general del aparato,
 - la figura 2 es una vista en sección de una parte o fase de este aparato con los elementos que comprende,
 - la figura 2A es una vista superior que representa estos elementos,
- 20
- las figuras 3 y 4 representan respectivamente la parte inferior y la parte superior del aparato,
 - la figura 5 es una vista en sección de una parte del aparato en un caso particular que a continuación se detalla.

25 El cristalizador es una columna sensiblemente vertical de preferencia cilíndrica cuyo eje forma con la vertical un ángulo



comprendido entre 0 y 20 grados; la cabeza de esta columna es de preferencia abocardada; la carga o solución que se trata de cristalizar se introduce en la mitad inferior de la columna por el conducto 1. La posición exacta de este conducto depende de la composición de la carga y de su temperatura.

Por la parte superior se introduce, por el conducto 2, el refrigerante líquido inmiscible. El licor madre o solución agotada es extraído igualmente por la parte alta de la columna (conducto 4).

Se recoge en la parte baja de la columna (conducto 3) un caldeo de cristales en suspensión en el licor madre así como una parte del refrigerante que puede ser arrastrado por esta misma tubería. La mayor parte del refrigerante es extraída por el conducto 10. El refrigerante, eventualmente arrastrado a 3, se decanta posteriormente y se separan los cristales del licor madre por cualquier medio físico apropiado; este último se recicla en la parte inferior del cristalizador por el conducto 5 generalmente situado al nivel del conducto 3 de evacuación de los cristales.

Quede bien entendido que se puede igualmente extraer la totalidad del refrigerante por el conducto 3 simultáneamente con los cristales. En este caso, el conducto 10 deja de ser necesario.

La columna está atravesada por un eje de rotación generalmente vertical 8 sobre el que van fijadas alternamente unas



placas 7 y unas paletas de agitación 9 (figuras 1, 2 y 2a). Estas placas se hallan ligeramente inclinadas con respecto a la horizontal, formando un cono cuya punta está vuelta hacia arriba en el caso de las figuras 1 y 2.

5 Estas placas representan unas perforaciones 11 situadas a proximidad del centro de las mismas; tales perforaciones están situadas en efecto en el interior de un círculo imaginario que tiene el mismo centro que las placas y un radio igual a la mitad del radio de dichas placas. Se han representado, en la figura 2A, 4 paletas de agitación a un mismo nivel. 10 Quede bien entendido que este número no es imperativo, ni tampoco el de las perforaciones de una misma placa.

El eje es arrastrado en rotación por un motor (M - figura 1).

15 La mezcla íntima de los dos líquidos (solución y refrigerante) se efectúa en la zona comprendida entre dos placas a proximidad de la paletas del agitador. Abandonando esta zona, la fase pesada (refrigerante) y los cristales descienden por gravedad a lo largo de la columna y encuentran las placas; como 20 consecuencia de la inclinación de estas placas, cristales y fase pesada son rechazados hacia la periferia y pasan a la planta inferior a través del espacio anular 16 comprendido entre el borde exterior de las placas y las paredes de la columna.

La fuerza centrífuga, aunque débil, contribuye a rechazar el refrigerante pesado y los cristales hacia las paredes 25



5 de la columna. La velocidad de rotación del agitador es, en efecto, bastante débil, por ejemplo del orden de 20 a 50 vueltas por minuto, sin que estos valores tengan un carácter restrictivo; esta velocidad es, sin embargo, suficiente para realizar un buen contacto entre las dos fases líquidas, pero insuficiente para crear una emulsión estable que se oponga a una separación ulterior, incluso parcial, de los dos líquidos, y por ende a una nueva mezcla e incluso, pues, a la realización práctica del procedimiento.

10 Toda acumulación de cristales sobre las placas y/u obstrucción de los espacios anulares es imposible, puesto que las placas se hallan inclinadas con respecto a la horizontal y, además, arrastradas en rotación por el eje 8.

15 Por desplazamiento de volumen, la fase ligera (solución) sube; encuentra la cara inferior de las placas a lo largo de la cual se desliza; después de haber atravesado, en un movimiento ascensional, las perforaciones centrales 11, esta fase ligera se mezcla de nuevo con una nueva porción de fase pesada que le comunicará nuevas frigorías, lo que se traducirá en el nacimiento de nuevos cristales y/o el crecimiento de los antiguos.

20 La inclinación, con respecto a la horizontal, de las placas, puede ser débil, por ejemplo del orden de 5 a lo gr... es decir que el medio ángulo en el centro del cono será entonces de 85 u 80 grados. Este medio ángulo puede presentar valores

25



comprendidos entre 45 y 85 grados, de preferencia entre 70 y 85 grados, lo cual facilita la ascensión de la fase ligera y el descenso de las fases pesadas a lo largo de cada una de las caras de cada placa.

5 Quede bien entendido que, en este cristalizador como en los extractores líquido-líquido, una de las fases es continua (es el caso de la solución aquí) y las otras se dispersan en la primera (es el caso del refrigerante y de los cristales).

10 Por consiguiente, cuando se habla de separación de fases, por ejemplo la del refrigerante pesado y la de los cristales en una zona del cristalizador, se trata de una acumulación relativa de las fases pesadas, sin que el refrigerante se presente sin embargo en fase continua en dicha zona.

15 Esta forma de placas particular tiene como finalidad evitar, creando esta separación parcial, una cristalización sobre las paredes fijas o móviles del aparato, cristalización siempre perturbadora provocada por una acumulación posible del refrigerante sobre una parte cualquiera del aparato, así como las mezclas de retorno (subidas de refrigerante o descensos de la solución) siempre nefastas para la eficacia del procedimiento.

20 Gracias al procedimiento de la invención, los dos líquidos circulan de una manera muy regular a contra-corriente entre sí, desplazándose el refrigerante en el mismo sentido que los cristales. Se realiza, pues, a todo lo largo del cristalizador, un gradiente de temperatura y de concentración. A la inversa de los pro-

25



cedimientos clásicos, asistimos a un crecimiento muy regular de los cristales y el producto final obtenido en la parte inferior de la columna es particularmente uniforme: en efecto, los cristales más pequeños fluyen mucho menos rápidamente que los gruesos, en razón de los numerosos obstáculos que encuentran; estos pequeños cristales tienen, pues, mucho más tiempo para desarrollarse. Se pueden así obtener cristales cuyo diámetro varía poco, por ejemplo para un producto dado, entre 0,6 y 0,8 mm.

Se ve, pues, que el cristalizador desempeña al mismo tiempo la misión de clasificador de cristales.

Estas dos ventajas son muy importantes. En efecto:

- un crecimiento regular de los cristales se traduce por una cantidad pequeña de licor madre adsorbida y/o incluida.

- una gran uniformidad en el tamaño de los cristales facilita enormemente el ulterior lavado, evitando principalmente la formación de caminos preferentes del líquido de lavado a través de la masa de los cristales.

Las figuras 1, 2 y 2 A, a que nos hemos referido, corresponden a un sistema en el cual la solución que se trata de cristalizar, más ligera, se introduce por la mitad inferior de la columna y el refrigerante líquido pesado por la cabeza de la columna.

Un ejemplo de aplicación de tal disposición es la cristalización del paraxileno a partir de un producto de destilación aromático en C_8 comprensivo de los tres isómeros del xileno



(orto, meta, para) y el etilbenceno. Se puede utilizar como refrigerante una solución salina, por ejemplo una solución acuosa de cloruro cálcico comprensiva de los aditivos apropiados. Los cristales de paraxileno fluyen con el refrigerante hacia la parte inferior del cristizador. En el caso de un sistema en que se formen cristales más ligeros que su licor madre, es perfectamente posible invertir los papeles, es decir, introducir, en cabeza de columna, la solución que se trata de cristalizar, y en la parte inferior el refrigerante menos denso.

Los cristales formados se desplazan entonces hacia la parte superior de la columna y se evacuarán bajo la forma de pasta. En esta nueva disposición, las placas cónicas presentarán la punta hacia abajo (figura 5).

Citaremos, a título de ejemplo, la purificación del agua por cristalización mediante un refrigerante más ligero no miscible con ella. El agua fluirá entonces por las perforaciones centrales 11, mientras que el refrigerante y los cristales de hielo pasarán en un movimiento ascendente a través de los espacios anulares 16.

El procedimiento de cristalización y de separación puede aplicarse, pues, a mezclas homogéneas muy variadas, de por lo menos dos componentes. Se escogerá el líquido refrigerante de modo tal que sea más ligero que la solución si los cristales que se forman son más ligeros que esta solución, o más pesado si los cristales son, por su parte, más pesados que la solución de la que



proceden.

En la medida en que el equipo utilizado responde al principio de la invención, la naturaleza de los materiales que entran en la construcción del cristizador no es crucial.

5 Hemos evocado aquí la aplicación del procedimiento del invento a la purificación del agua; de hecho, la utilización es muy vasta, puesto que interviene cada vez que se trata de producir cristales, por ejemplo para la purificación de cuerpos, la concentración de soluciones (de jugos de frutas, de leche, etc....)

10

El procedimiento y el equipo pueden emplearse en particular para efectuar una reacción química entre dos líquidos cuando ésta se traduce en la aparición de un precipitado.

15

Si nos referimos a la figura, 1, veremos que las salidas de licor madre y de pasta de cristales pueden hacerse por unos conductos acoplados simplemente a los dos extremos del cristizador. No obstante, esta solución presentaría el doble riesgo de obturación por los cristales del conducto de evacuación de la pasta o pérdida de gérmenes cristalinos por arrastre al conducto de evacuación del licor madre.

20

25

Estos riesgos se han evitado de la manera siguiente (será útil referirse a las figuras 3 y 4 que representan respectivamente la parte inferior y la superior del cristizador y que afectan, a título de ejemplo, a la cristalización de una solución más ligera que el refrigerante). Recordaremos que el cristaliza-



5 dor puede funcionar en sentido inverso, a reserva de modificaciones ya precisadas.

5 En la parte baja de la columna (figura 3) de cristalización, se decanta el refrigerante; se forma, pues, una interfase (6) que separa, por una parte, el refrigerante pesado (12) que puede evacuarse por el conducto 10, y por otra parte, una pasta de cristales (13) en suspensión en su licor madre. El conducto de evacuación (3) dirigido hacia arriba se halla inclinado con respecto a la pared de la columna, (es decir, no perpendicular a ella) y este conducto se sitúa al nivel de la interfase. Se evita así la formación de un paquete de cristales que venga a tapar el orificio de evacuación (14).

10 En efecto, los cristales no pueden topar más que sobre una sola pared fija, la constituida por la parte inferior de la V (15) formada por la envoltura de la columna y el conducto lateral (3); la segunda pared es móvil, puesto que es precisamente la interfase.

15 Este dispositivo de extracción preferido presenta la ventaja de ser auto-regulador. Funciona de la manera siguiente:

20 - si, por una razón cualquiera, se produce una acumulación de cristales en la parte inferior de la columna, descende la interfase bajo la presión de los cristales; la abertura de evacuación del caldo o pasta aumenta y escapa una mayor cantidad de cristales por el conducto 3, lo que tiende a restablecer el equilibrio inicial.

25



5 - por el contrario, si se forman menos cristales, la interfase presentará tendencia a subir, lo que cierra en parte el orificio (14), y lo cual implicará una disminución de volumen de cristales, cosa que restablece el equilibrio inicial. Para que el orificio (14) pueda desempeñar su función, es necesario que sea suficientemente alto.

10 La eliminación de los cristales y del refrigerante es facilitada por la corriente de líquido de reciclado que desemboca del conducto 5. El caudal de este líquido de reciclado es generalmente bastante elevado, por ejemplo del orden de 2 a 5 veces en peso la cantidad de cristales que se forman en la columna por unidad de tiempo. Este flujo de líquido barre los cristales situados a proximidad de la interfase y los arrastra al conducto de evacuación 3.

15 La mayor parte del refrigerante es extraída por el conducto 10, pero, como hemos visto, este conducto puede suprimirse, sin modificación apreciable del funcionamiento de las otras partes de la columna.

20 Por lo que se refiere a la parte superior de la columna, una fórmula adoptada particularmente ventajosa en el caso de un refrigerante pesado es la que se ha representado por la figura 4.

25 El fluido refrigerante se vierte en lluvia a través de la tobera horizontal (17) situada al nivel de un tapón de gas (18) (esencialmente aire y vapores de solución); se evita



formación de cristales directamente sobre la tubería de llegada de refrigerante, necesariamente más fría, y la obturación de los orificios de pulverización.

5 La regulación del nivel superior de la columna necesaria para mantener este tapón gaseoso puede realizarse por cualquier procedimiento clásico de detección de nivel y de regulación, por intermedio de bombas por ejemplo o, de preferencia, actuando sobre la presión de este volumen gaseoso, por ejemplo introduciendo aire o retirándolo.

10 El cilindro 19 abierto por su parte inferior y que rodea la tobera 17 y las últimas paletas 20 separa una zona de agitación de líquido 21 de una zona más tranquila 22, en la que se sumerge la conducción de extracción de la solución agotada 4. Este último conducto atraviesa la interfase líquido-gas 23.

15 Es en la zona de agitación central donde se forman los primeros cristales (pueden formarse igualmente a todo lo largo de la columna); por el contrario, en la zona de calma periférica respecto a la primera, se puede comprobar una decantación de los cristales. Resulta, pues, particularmente interesante bombear la solución agotada desde esta última zona. Puede verse que el abocardado de la parte superior de la columna acrece el volumen de la zona de calma 22 y facilita la extracción de la solución agotada.

20
25 Quede bien entendido que los dispositivos adoptados para la parte superior y la parte inferior de la columna respresen-



tan soluciones preferidas, pero que es perfectamente posible hacer uso de numerosas variantes.

5 A continuación daremos los datos experimentales relativos a una mezcla que se sometió a la purificación en un cristalizador que responde al principio del invento. Este ejemplo no es restrictivo.

10 Se envía a la conducción (1) de un cristalizador tal como el descrito en la figura 1 una solución contentiva en peso de: - paraxileno 20 %, ortoxileno 4,5 %, metaxileno 58 %, etilbenceno 17,5 %.

Esta solución se halla a $\pm 10^{\circ}\text{C}$. En cabeza, por el conducto (2) llega una solución salina a -70°C . El licor madre sale por el conducto (4) a -65°C con la composición siguiente (en peso):

15 - paraxileno 10 %, ortoxileno 5 %, metaxileno 65 %, etilbenceno 20 %.

20 El caldeo de cristales evacuado lateralmente al pie de la columna por el conducto (3) está a -15°C . Los cristales, una vez separados de los líquidos, están constituidos por (en peso):

- paraxileno 93 %, ortoxileno 0,4 %, metaxileno 5 %, etilbenceno 1,6 %.

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

--

No. 355.993



24 NOV 1969

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de cristalización selectiva de uno de los constituyentes de una mezcla líquida de por lo menos dos componentes, consistente en enfriar dicha mezcla por trueque térmico directo con un refrigerante líquido inmiscible que circula a contracorriente de esta mezcla, y que se introduce a una temperatura suficientemente baja para permitir la cristalización de uno de dichos componentes, escogiéndose dicho refrigerante inmiscible de tal modo que sea más ligero que la mezcla si los cristales que se forman son, por su parte, más ligeros, o más pesado si los cristales son más pesados que la mezcla de la que proceden, caracterizado por el hecho de que se realiza la cristalización en un recinto alargado, sensiblemente vertical, que presenta dos extremos, y que comprende varias zonas de agitación en cada una de las cuales se agita íntimamente la mezcla líquida y el refrigerante líquido, para formar cristales del componente cristalizable, y que, en un espacio relativamente menos agitado, de cada una de dichas zonas, por estar más alejado del dispositivo de agitación de dichas zonas, se realiza una decantación parcial de los cristales; que se arrastran los cristales y el refrigerante hacia una zona de agitación anterior; que se desplaza la mezcla de cada una de dichas zonas de agitación hacia una zona de agitación posterior, a través de por lo menos un orificio existente entre dichas zonas de agitación, y que se agita de nuevo la citada mezcla con una nueva porción de refrigerante relativamente más frío que el de la zona de agitación pre-



cedente, para formar nuevos cristales; y caracterizado además
dicho procedimiento por el hecho de que se repite varias veces
este paso de una zona anterior a una zona posterior, y por el
hecho de que se recoge en un extremo del referido recinto de
5 cristalización una pasta o caldo de cristales y de líquido re-
frigerante, y en el otro extremo dicha mezcla líquida de por lo
menos dos componentes, empobrecido en constituyente cristaliza-
ble.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 aplicado
10 a la cristalización de paraxileno a partir de una mezcla de xi-
lenos.

3. Se reivindica por último, como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDI-
MIENTO DE CRISTALIZACION SELECTIVA DE UNO DE LOS CONSTITUYENTES
15 DE UNA MEZCLA LIQUIDA DE POR LO MENOS DOS COMPONENTES".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente Memoria descriptiva, que consta de diecisiete páginas me-
canografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 10 Julio 1968

BERNARDO UNGRIA

p.p.

Handwritten signature of Bernardo Ungria.

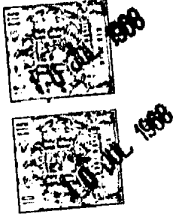
5

10

15

20

25



ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 19 68
BERNARDO UNGRIG
P. P.

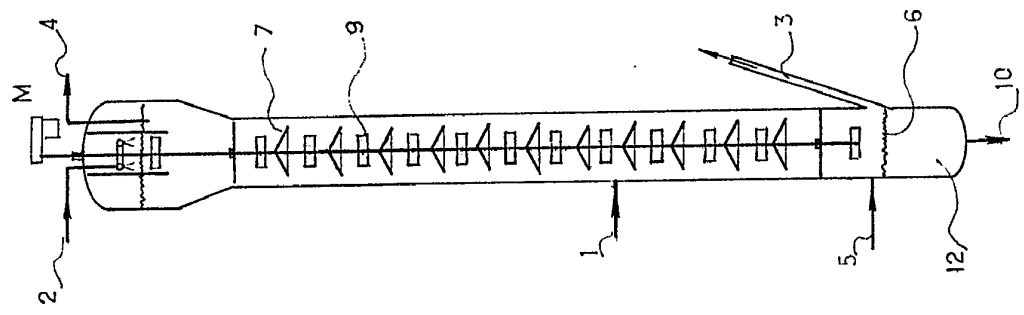


Fig. 1

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 19 68
BERNARDO UNGRIG
P. P.

[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968
BERNARDO UNGERL
P. P.

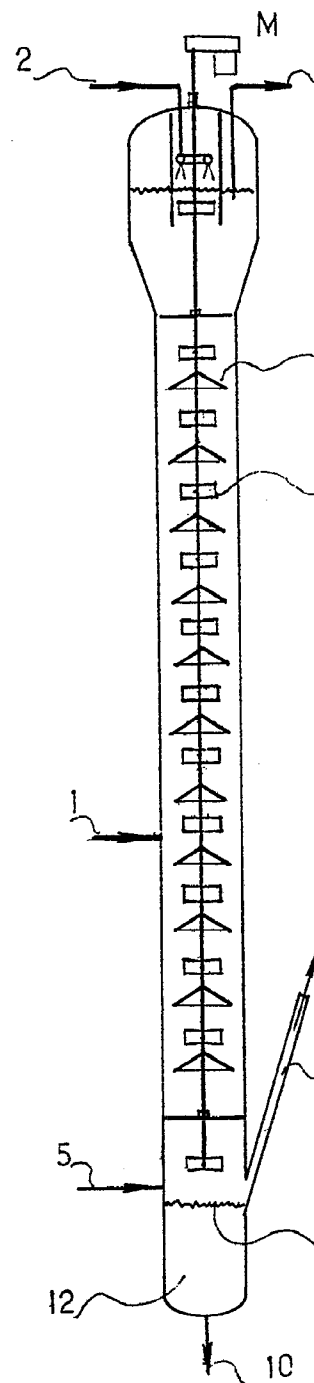


Fig. 1

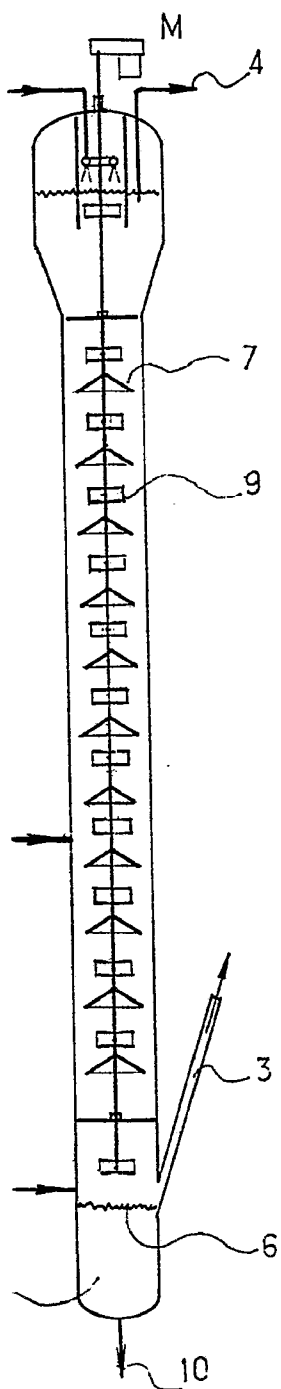
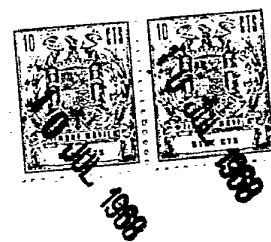


Fig.1

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 19 68
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968

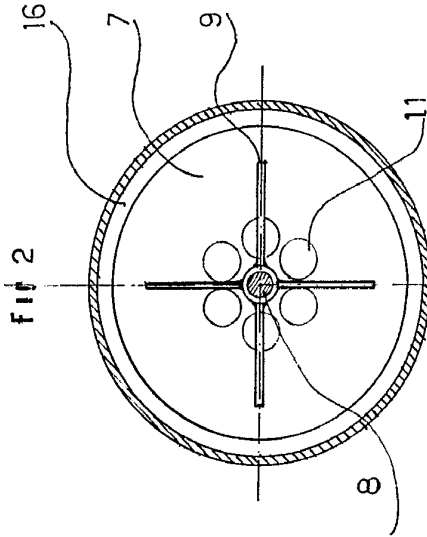
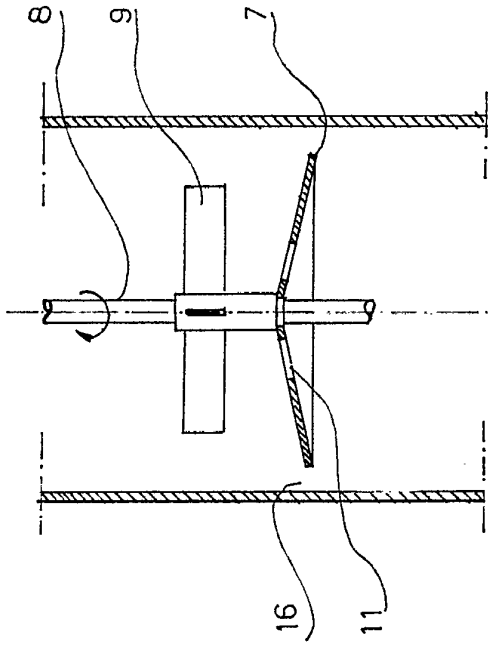


Fig 2A

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968.
BERNARDO UNGRIG
F. P.

REVUE FRANÇAISE
DE LA
MÉTALLURGIE
MARS 1968

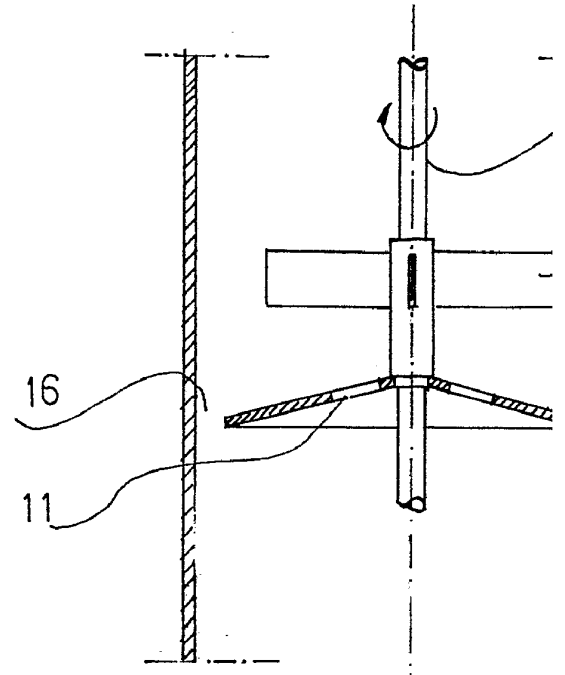


Fig 2

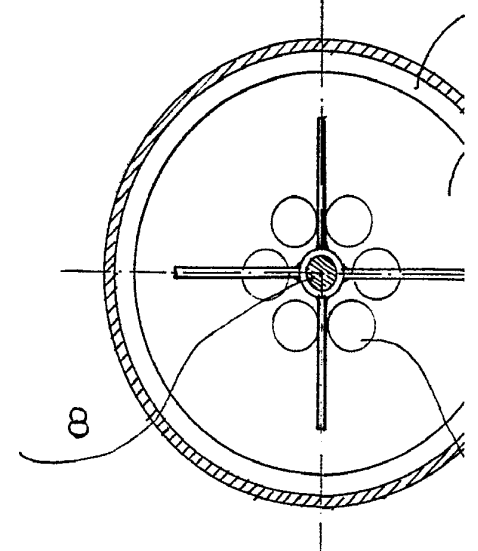


Fig 2A

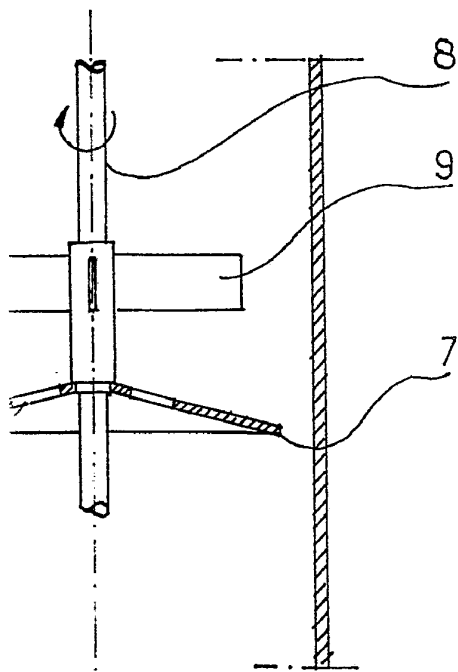


Fig 2

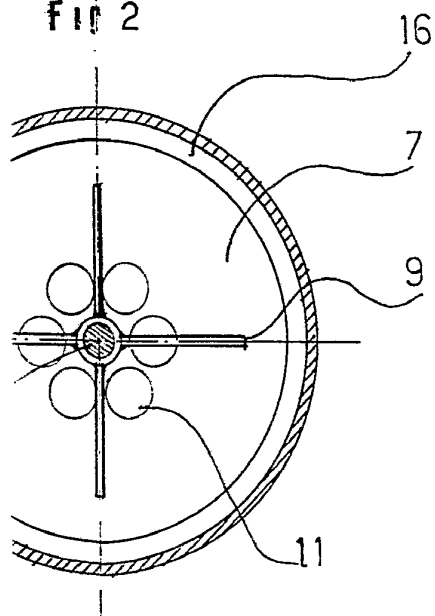


Fig 2A

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE Julio DE 1968.
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

896150
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

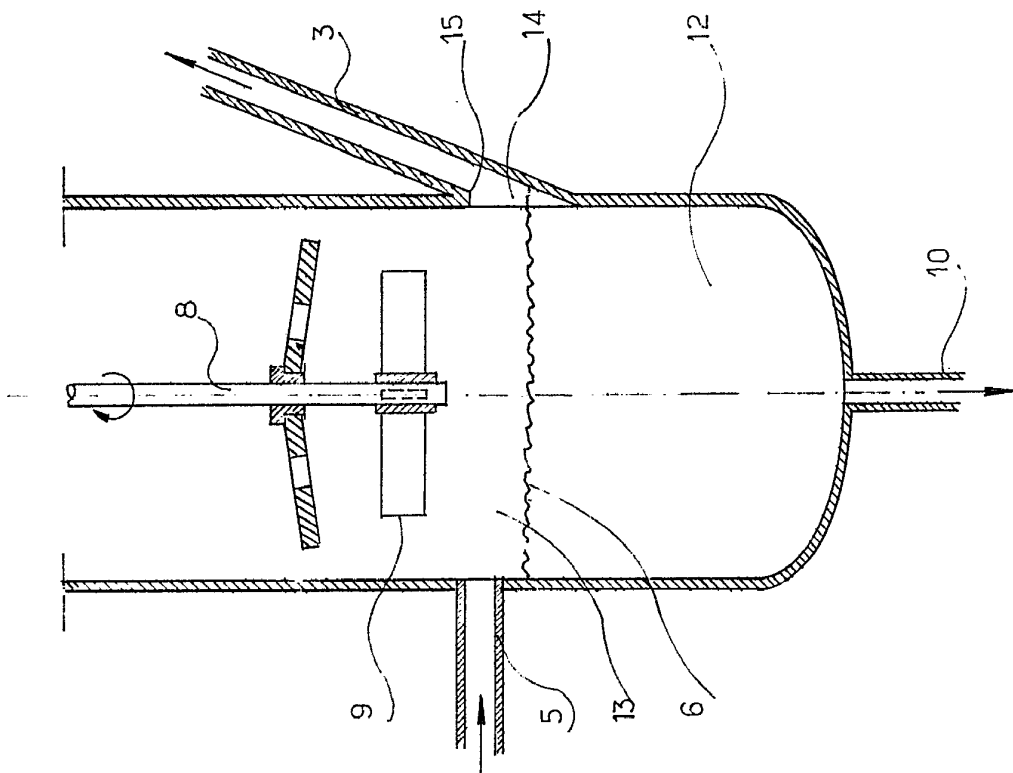


Fig - 3

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO
DE 1968
BERNARDO UNGERLA
P. B.

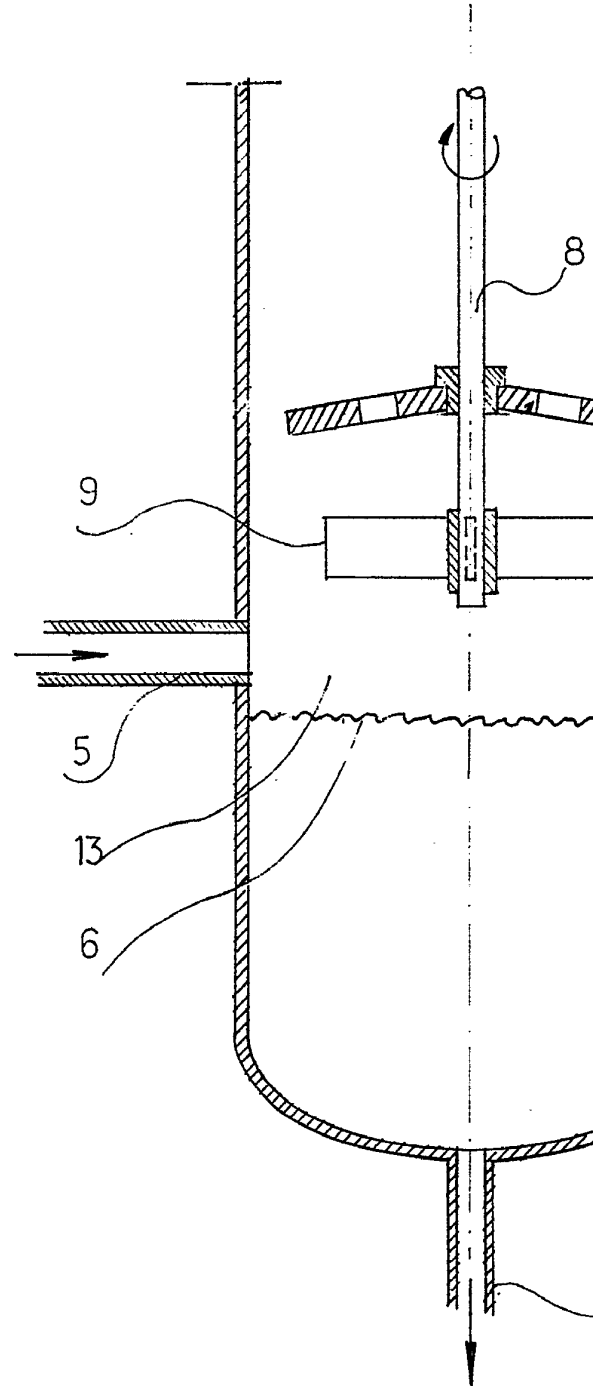


Fig - 3

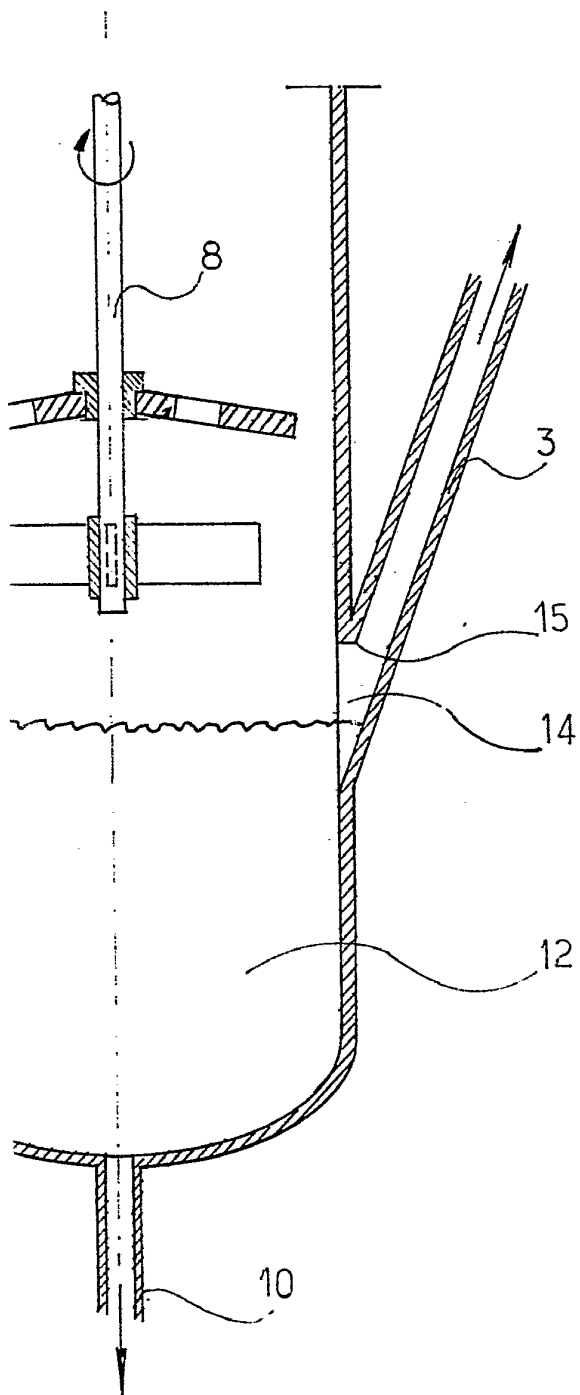
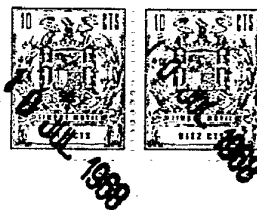
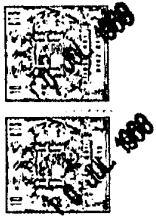


Fig - 3

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE Julio DE 19 68
BERNARDO UNGRÍA
P. P.



ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

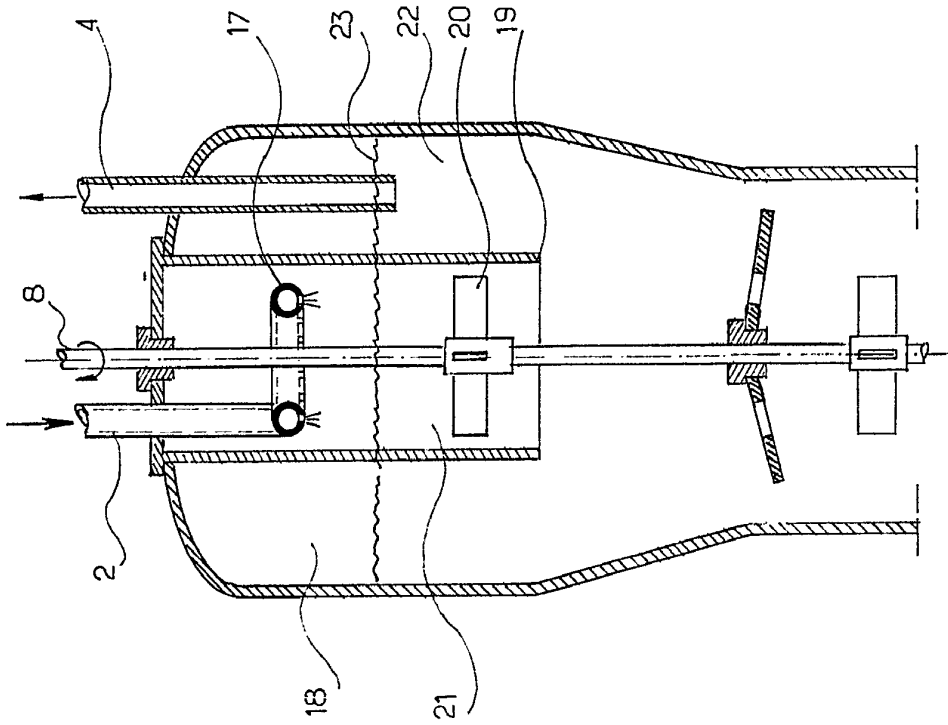


Fig - 4

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968
BERNARDO UNGRÍA

[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO
DE 19 68
BERNARDO UNGERLICH
P.B.

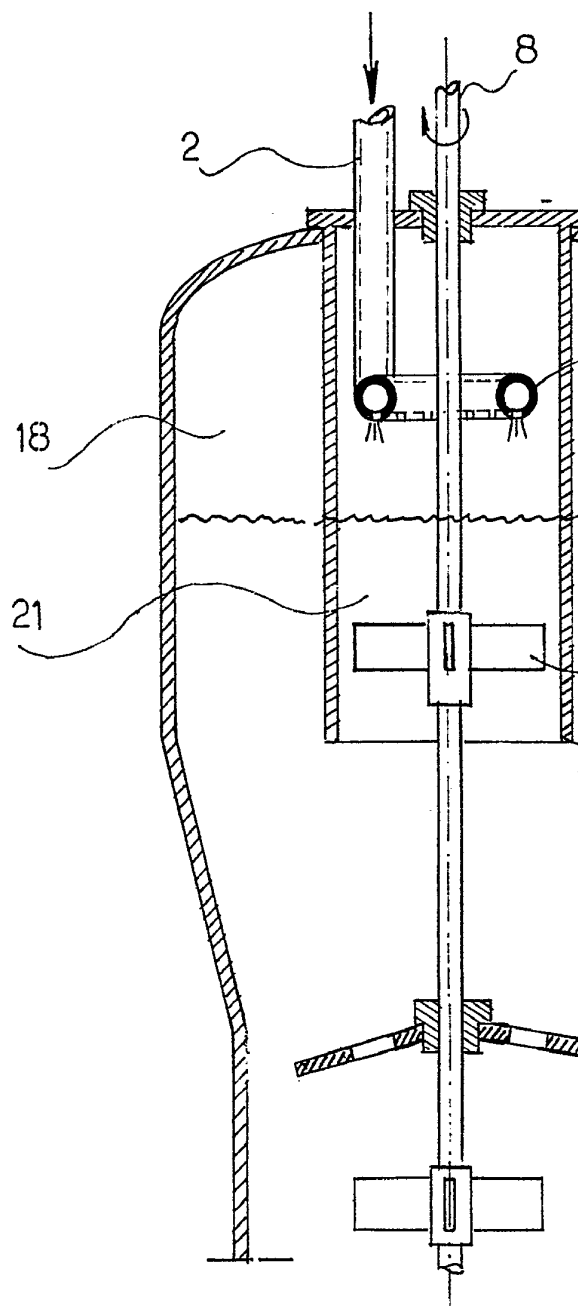


Fig - 4

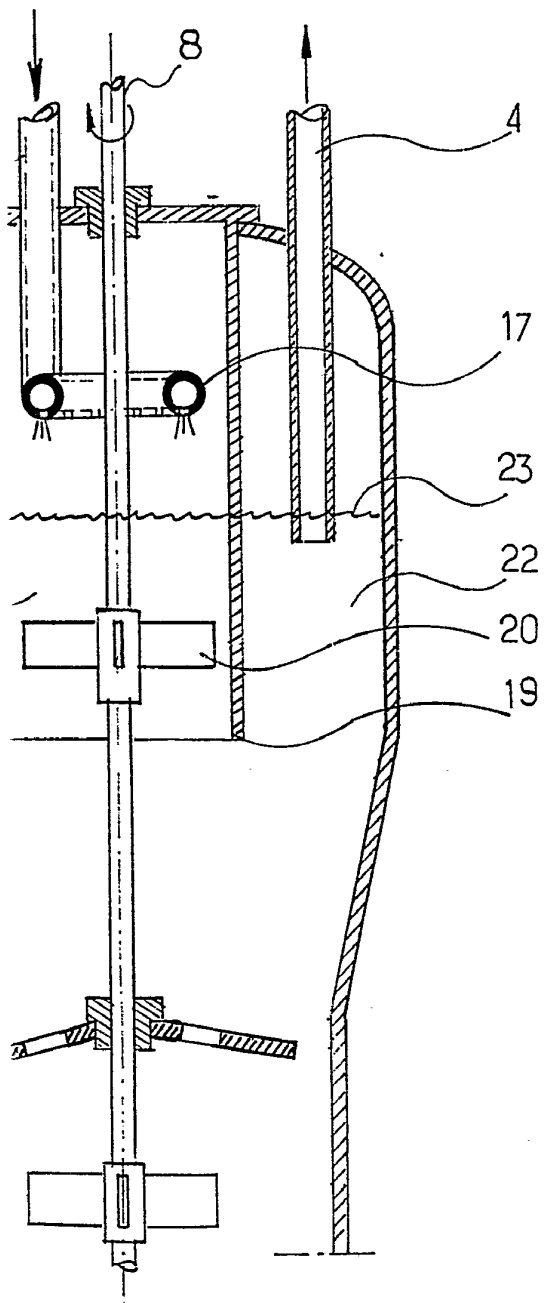


Fig - 4

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE Julio DE 1968
BERNARDO UNGRÍA

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968
BERNARDO UNGRÍA
P. R.

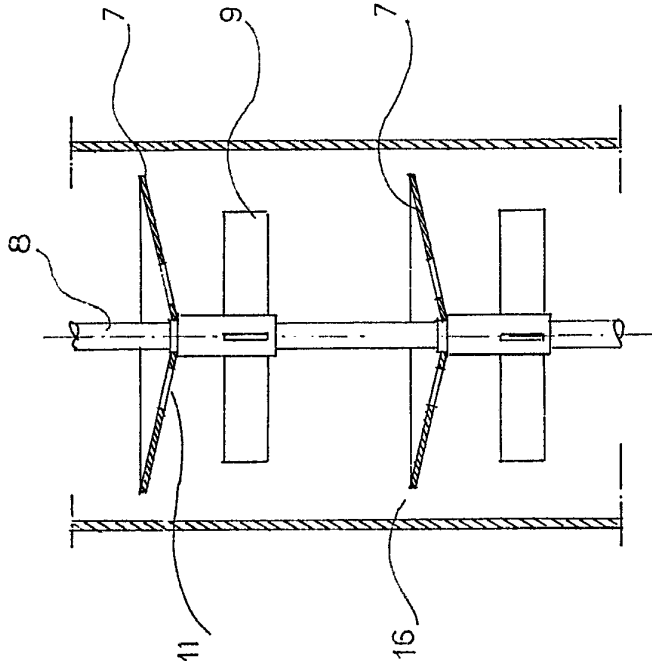
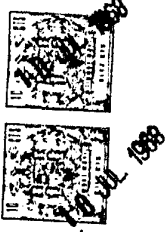


FIG 5

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968
BERNARDO UNGRÍA
P. R.

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE JULIO DE 1968
R. P. BERNARDO UNGERLH

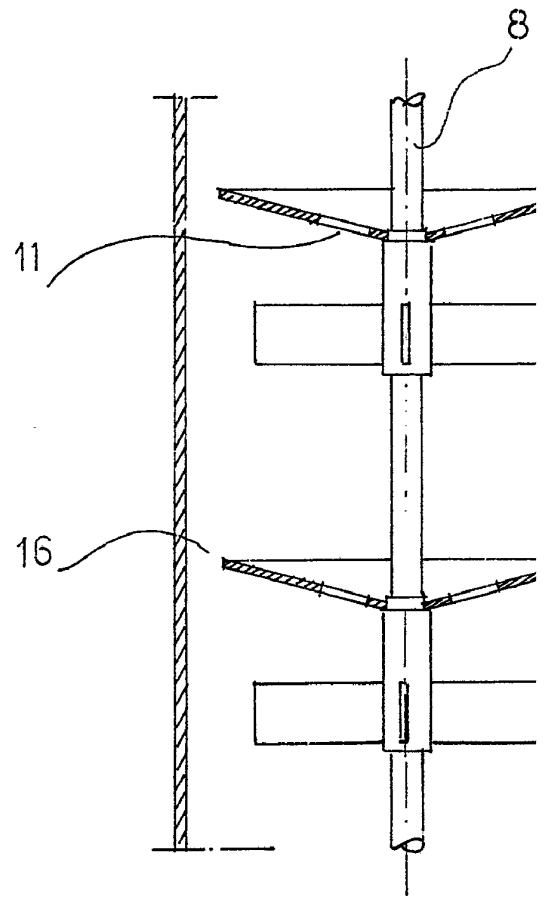


Fig 5

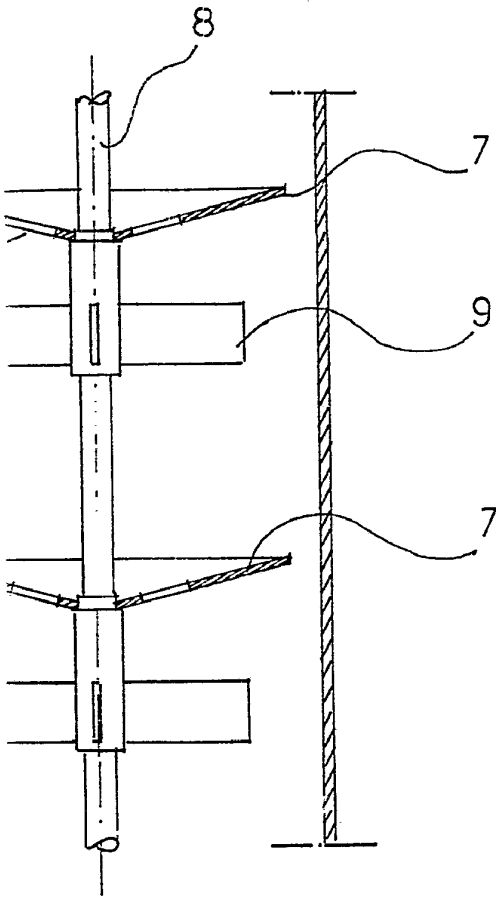


Fig 5

ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE Julio DE 19 68
BERNARDO UNGRÍA
S. P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be the initials "BU" or similar, located below the printed name.