

400760

P - 50.3250



1974

Serie: 1.850
(LN/SR)
E.N. 7109265

Int. Cl.²: B01J, C01C

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

B01J C01C

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SOCIETE CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE, AZOTE
ET PRODUITS CHIMIQUES

entidad francesa

con domicilio en 8, rue Cognacq-Jay, Paris, Francia

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION, POR FUSION
OXIDANTE, DE UN CATALIZADOR DE SINTESIS DEL AMONIACO"

(Clase Internacional B01j, C01c)



La presente invención se refiere a catalizadores de síntesis del amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno, y más particularmente de síntesis a baja temperatura.

5 El amoníaco fabricado industrialmente proviene de la síntesis de la mezcla de hidrógeno y nitrógeno en las proporciones estequiométricas correspondientes a la reacción exotérmica.



Las leyes de Le Châtelier muestran que la formación de amoníaco es favorecida por el aumento de la presión o la disminución de la temperatura.

15 Con los catalizadores industriales, y a temperatura ambiente, la velocidad de reacción es prácticamente nula, razón por la que la reacción es efectuada entre 375 y 500°C, bajo presiones de 150 a 300 kg/cm².

20 En un procedimiento de síntesis del amoníaco, para disminuir la presión, es necesario hacer descender la temperatura para obtener el mismo grado de transformación en NH₃.

25 Las ventajas del trabajo a baja presión son múltiples, por ejemplo la disminución de los espesores de las paredes de los reactores y de las tuberías bajo presión, el aumento de la capacidad de los reactores, y de aquí el aumento de la capacidad de producción, el descenso del coste de inversión global, y en particular
30 la disminución en el coste de los compresores, y como

400760 -4 AB



consecuencia la disminución del coste de la energía que interviene en el precio de costo del amoníaco fabricado.

5 Los catalizadores comerciales convencionales contienen principalmente hierro, en general en el grado de oxidación correspondiente a Fe_3O_4 , y pequeñas proporciones de óxidos difícilmente reducibles, tales como los óxidos de potasio, aluminio y otros elementos, denominados promotores o activadores. En la patente de
10 los Estados Unidos Nº 1.771.130, del 29 de marzo de 1927, se habían propuesto ya catalizadores de hierro con cuatro promotores, tales como K_2O , CaO , MgO y Al_2O_3 .

15 Algunas asociaciones de promotores hacen más difícil la reducción del catalizador en estado oxidado, y frecuentemente ésta tiene que ser efectuada fuera del reactor de síntesis. Además, frecuentemente se está obligado a someter el catalizador reducido a un tratamiento de estabilización. Se comprende fácilmente que estos tratamientos suplementarios aumentan el precio
20 de costo del amoníaco preparado.

25 Se ha propuesto ya preparar catalizadores de síntesis de amoníaco a partir de óxidos de cobalto, níquel, manganeso, cromo, molibdeno, wolframio, uranio, o compuestos de estos metales que puedan dar los óxidos correspondientes, empleados sólo o con compuestos de hierro, particularmente en la patente Británica 227.491. Se sabe, por otro lado, que estos óxidos empleados sólo no tienen propiedades catalíticas superiores a las de los óxidos de hierro. Por el contrario, Mittash
30 (Advances in Catalysis II, 82, 1950) y la patente Bri-

400760

-4



bajas velocidades volumétricas.

Estos catalizadores tienen una resistencia muy elevada a las impurezas.

5 Las características físicas, es decir la estabilidad térmica y la resistencia mecánica, de los nuevos catalizadores son muy buenas. Se comprende todo el interés de un catalizador de gran duración y bien resistente al desgaste mecánico por roce, sabiendo 10 cuán importante es disminuir la cantidad de polvo producido por el catalizador en el transcurso de la reacción, y también la influencia de la resistencia al desgaste por roca sobre la longevidad mecánica de la carga de catalizador.

15 Se ha comprobado que los catalizadores objeto de la presente invención se reducen de manera muy rápida y muy completa, lo que representa una ventaja muy apreciable.

20 Según la invención, se ha descubierto que la incorporación de un contenido importante de un metal adaptado en un catalizador clásico de óxido de hierro con un grado de oxidación correspondiente a la magnetita, Fe_3O_4 , da a éste una estructura particular muy favorable para la reducción del óxido de hierro y para la constitución de lugares activos accesibles en gran 25 número a los reactivos.

30 La velocidad de combinación de los átomos de oxígeno del hierro con el reductor tiene una importancia muy grande ya que determina la superficie específica, la distribución de la porosidad final, y la estructura de huecos o lugares vacíos del edificio cristalino.

La adición de cobalto en forma de sales, de carbonatos o de óxidos durante la preparación del catalizador permite crear un nuevo edificio cristalino.

5 Con contenidos pequeños, la influencia del cobalto es poco sensible, pero por el contrario se hace muy apreciable a partir del 5%. El contenido preferente de cobalto metálico se sitúa entre 5 y 10%, estando el de magnetita comprendido entre 90 y 95%.

10 Según una variante de la invención, el cobalto es añadido a un catalizador de síntesis de amoníaco de tipo clásico, constituido esencialmente, en estado oxidado, por magnetita Fe_3O_4 , con la que se asocian varios promotores o activadores convencionales, por lo menos tres.

15 Estos promotores son del tipo textural, estructural, electrónico, tal como el de la alúmina, Al_2O_3 , la sílice SiO_2 , el óxido de zirconio ZrO_2 , la magnesia MgO , la cal CaO , el óxido de potasio K_2O y los óxidos de las tierras raras.

20 El contenido global preferente en promotores está comprendido entre 1 y 6%, mientras que el de magnetita está comprendido entre 99 y 94%.

25 Conviene hacer resaltar que la introducción de cobalto permite la obtención de catalizadores excelentes, incluso en ausencia de promotores.

Los catalizadores de la invención se obtienen de manera sencilla. Su preparación comprende el mezclado de los constituyentes, la fusión de la mezcla, y, después de enfriamiento, la granulación.

30 La manera de combinar el óxido de hierro, el

400760

-4



mento principal, y el óxido de cobalto, y el contenido en óxido de cobalto, juegan un papel determinante en la eficacia del catalizador para la síntesis del amoníaco.

5 Según la invención, el cobalto es introducido en forma de un compuesto tal como una sal, un óxido, o un carbonato, con el fin de realizar una disolución sólida de óxido de cobalto en el óxido de hierro. Las propiedades de las disoluciones sólidas de
10 Fe_3O_4-CoO son muy diferentes de las de las aleaciones metálicas de Fe-Co. En el caso de disoluciones sólidas de $Fe_3O_4 - CoO$ preparadas por fusión oxidante, la influencia de la concentración de cobalto sobre las propiedades catalíticas no es la misma que en el caso de
15 aleaciones metálicas de Fe-Co.

Los gránulos de catalizador pueden ser empleados directamente en un reactor.

20 Según una variante de la invención, se puede reducir previamente y estabilizar el catalizador por oxidación o nitruración superficial, antes del empleo en el reactor. La reducción previa se efectúa según una técnica muy conocida para un experto en la técnica.

25 Según otra variante de la invención, se puede asociar con el nuevo catalizador al menos un aglutinante, seleccionado entre el grupo de los aglutinantes arcillosos, de magnesio y aluminosos.

30 Estos catalizadores asociados con un aglutinante se obtienen procediendo a poner en suspensión o empastar el catalizador, que contiene o no un promotor



5 molido finamente a forma de polvo, del orden de 200 micras por ejemplo, con 10 a 60% en peso de aglutinante. Después de secado de la pasta obtenida, el producto es granulado y después acondicionado en forma de pastillas o de bolas por los procedimientos mecánicos clásicos de densificación.

10 El empleo de los catalizadores de la invención permite producir amoníaco, poniendo en contacto con estos una mezcla de hidrógeno y nitrógeno en una proporción de 3 : 1, a velocidades volumétricas comprendidas entre 10.000 y 200.000, y preferiblemente entre 50.000 y 100.000, a una temperatura comprendida entre 200 y 550°C, y preferiblemente próxima a 350°C, bajo una presión comprendida entre 80 y 350 bares, y preferiblemente 150 bares.

15 El amoníaco es obtenido con excelentes grados de conversión, que pueden llegar al 29%.

A continuación se dan ejemplos que ilustran la invención a título no limitativo.

20 Ejemplo 1

Se prepara el catalizador A, que tiene la composición siguiente:

25 Catalizador A

Magnetita, Fe_3O_4	92% en peso
Oxido de potasio, K_2O	1% en peso
Oxido de cobalto, CoO	7% en peso

30 Después de haber mezclado los constituyentes, se efectúa la fusión a unos 1.400°C, y después se gra-

400760

-4 ABR



nula. Los gránulos obtenidos pueden emplearse directamente en un reactor.

Ejemplo 2

5 Se procede a una trituración fina, a forma
de un polvo de 200 micras aproximadamente, del catali-
zador A, y después a su empastado con 10 a 60% de aglu-
tinante arcilloso y/o de magnesio, y/o aluminoso. Des-
pués del secado de esta pasta, el producto obtenido
15 es granulado, y después se configura a la forma de
pastillas o de bolas, por los procedimientos clásicos
de densificación.

En el caso del ejemplo, el catalizador B
contiene 10% de cemento aluminoso.

20

Ejemplo 3

a) Ensayo de actividad nº 1:

Se efectúa un ensayo comparativo entre el
catalizador A, preparado según el ejemplo 1, y un cata-
25 lizador industrial denominado con el nombre de GP 7,
cuya composición es la siguiente:

<u>GP 7</u>	
Fe_3O_4	94% en peso
Al_2O_3	2% en peso
CaO	3,1% en peso
K_2O	0,9% en peso

25

Las condiciones del ensayo son las siguien-
tes:

30

- Presión, 150 bares.
- Composición de la mezcla entrante: 25% de

400760



nitrógeno en volumen, 75% de hidrógeno en volumen.

- Temperaturas de síntesis comprendidas entre 320 y 550 °C.

5 - Velocidades volumétricas, VVH, expresadas en caudal de mezcla entrante en lNh/volumen de catalizador en litros, comprendidas entre 10.000 y 200.000.

La actividad del catalizador se mide por el contenido de NH_3 en volumen de la mezcla a la salida, en una pasada sin recirculación.

10 Los resultados se indican en las familias de curvas de las figuras 1 y 2.

Las temperaturas de síntesis, en grados centígrados °C, se indican en las abscisas. La actividad del catalizador, expresada en tanto por ciento de NH_3 en volumen a la salida, % NH_3 , se indica en las ordenadas.

Las curvas 1 a 7 corresponden a velocidades volumétricas, VVH, diferentes.

20 La curva 1 corresponde a una VVH de 10.000.

La curva 2 corresponde a una VVH de 20.000.

La curva 3 corresponde a una VVH de 30.000.

La curva 4 corresponde a una VVH de 40.000.

La curva 5 corresponde a una VVH de 60.000.

25 La curva 6 corresponde a una VVH de 100.000, y

la curva 7 corresponde a una VVH de 200.000.

La curva 8, representada en trazos de puntos, representa el equilibrio.

30 La figura 1 muestra la actividad del catalizador A de la invención. La figura 2, de comparación, muestra la actividad del catalizador GP 7.

400760

-4



El estudio de las curvas de las figuras 1 y 2 hace resaltar nítidamente la mayor actividad del catalizador A, particularmente a bajas temperaturas. Con el catalizador A a 10.000 VVH y a 340°C se obtiene 12% de NH₃, mientras que el catalizador clásico GP 7 no comienza a reaccionar más que a partir de 350°C.

Ensayos similares efectuados con el catalizador B según la invención dan prácticamente una superposición de los resultados con los del catalizador A.

b) Ensayo de actividad nº 2

Se repiten las condiciones del ensayo de actividad nº 1, con los catalizadores A y GP 7, pero efectuando la síntesis a una presión de 300 bares.

Los resultados obtenidos se representan en la familia de curvas 1 a 7 de las figuras 3 y 4. Las velocidades volumétricas son comparables a las del ensayo de actividad nº 1, y, como anteriormente, las temperaturas en °C están en las abscisas, los % de NH₃ en las ordenadas, y la curva 8 corresponde al equilibrio.

La comparación de las curvas de las figuras 3 y 4 muestra la muy nítida superioridad del catalizador A. Por ejemplo, con una VVH de 10.000 y a 400°C se obtiene 23%, frente 16% para el catalizador industrial. El catalizador B se comporta de manera idéntica a la del catalizador A.

Ejemplo 4

Estudio de la velocidad de reducción de los catalizadores.



Se procede a unas series de ensayos sobre muestras del catalizador industrial GP 7 y sobre muestras del catalizador A.

5 Ensayo nº 3a

Se somete una muestra del catalizador industrial GP 7, que se coloca en un reactor "in situ", a las condiciones siguientes:

	temperatura	400 °C
10	VVH	100.000
	Presión	1 bar
	Composición de la mezcla entrante, en volumen:	
	N ₂	25%
15	H ₂	75%
	Duración del ensayo,	12 horas

En este ensayo, se mide regularmente la cantidad de agua resultante de la combinación del oxígeno extraído del óxido de hierro con el hidrógeno reductor. Los resultados se representan en la curva 1 de la figura 5. La cantidad de agua formada, expresada en tanto por ciento acumulativo de agua, % H₂O, está indicada en las ordenadas, y la duración en horas se indica en las abscisas.

25 Inmediatamente después de este tratamiento de reducción, se efectúa una medición de actividad del catalizador GP 7 en las condiciones de síntesis siguientes:

	Temperatura	400 °C
30	VVH	100.000

400760 -4 A



Presión 150 bares

Composición de la mezcla entrante:

N ₂	25%
H ₂	75%

5

Duración de la síntesis: subida de temperatura, 30 minutos, y después zona estabilizada durante 30 minutos

10

Se mide el contenido de NH₃ formado en la mezcla de salida, después de mantener la temperatura estable durante 30 minutos. Se obtiene un contenido en NH₃ de 2,4%.

Ensayo nº 3 b

15

Después del ensayo de actividad, el catalizador GP 7 es sometido a un nuevo ensayo de reducción en las condiciones del ensayo 3a, por una nueva duración de 12 horas. Los resultados obtenidos se representan en la curva 2 de la figura 5. El tanto por ciento de agua que continúa formándose es de 5%.

20

Se efectúa a continuación una nueva medición de actividad realizando el ensayo en las mismas condiciones de síntesis de NH₃ que en el ensayo nº 3a. Se obtiene un contenido de NH₃ formado en la mezcla de salida, de 2,9%.

25

En conclusión, la continuación de la formación de agua en el ensayo 3b, y la obtención de un tanto por ciento superior de NH₃ en el mismo ensayo, prueban que el catalizador industrial GP 7 no estaba completamente reducido, y por consiguiente no había

30



alcanzado su estabilización al cabo de las 12 primeras horas.

5 Si se tiene en cuenta la cantidad de agua teórica a extraer, que es de alrededor del 30%, se puede deducir que, después de las dos reducciones sucesivas que totalizan 24 horas, no se ha obtenido más que un 22% de agua formada en total. Por tanto, el catalizador industrial está reducido de modo imperfecto al
10 cabo de 24 horas.

Ensayo nº 3c

Se somete una muestra del catalizador A, preparado según el ejemplo 1, a una reducción, rigurosamente en las mismas condiciones que en el ensayo 3a,
15 representándose los resultados en la curva 3 de la figura 5.

Comparando los ensayos 3a y 3c se pone de manifiesto la gran diferencia de afinidad del hidrógeno con el oxígeno del catalizador según la invención.
20 En el ensayo 3c, el tanto por ciento de agua formada se eleva a 29.

Se procede, como anteriormente, a un ensayo de actividad en las mismas condiciones de síntesis que en el ensayo 3a. Se obtiene un contenido de NH_3 en la
25 mezcla de salida de 6,9%.

Ensayo nº 3d

Se recupera el catalizador A y se procede a un ensayo igual de reducción durante 12 horas más, así
30 como en el ensayo 3b. La cantidad de agua producida es-

400760

4

ABR



tá indicada en la curva 4 de la figura 5. Prácticamente ya no hay agua producida, apenas un 1% al cabo de 12 horas.

5 Se somete a continuación el catalizador A a un nuevo ensayo de actividad, en las mismas condiciones de síntesis que en los ensayos 3a y 3c. Se mide el contenido de NH_3 formado en la mezcla de salida, después de mantener la temperatura estable durante 30 minutos. Se obtiene un contenido del 7%.

10 En conclusión, los ensayos 3 c y 3 d muestran que el catalizador A de la invención ha sido reducido totalmente. En efecto, después de las 2 reducciones sucesivas que totalizan 24 horas, se ha obtenido 30% de agua formada, lo que corresponde prácticamente a la
15 totalidad del agua que se puede formar. Por otra parte, los ensayos de actividad muestran que el contenido de NH_3 es constante, y por lo tanto el catalizador está estabilizado desde la hora 12ª.

20 Ejemplo 4

Resistencia térmica y al envejecimiento

El ensayo consiste en aplicar un sobrecalentamiento al catalizador en curso de la reacción, y después en volver a la temperatura anterior al sobrecalentamiento. El descenso en el contenido en NH_3 formado antes
25 y después del sobrecalentamiento es un medio de evaluación del envejecimiento del catalizador.

Se cargan dos reactores con los catalizadores siguientes:

30 reactor 1, catalizador A según la invención.

400760

4 ABR



del oxígeno: O_2 , H_2O , CO , CO_2 ; según su concentración en la mezcla de síntesis, su acción es más o menos importante.

5 En ensayo consiste en inyectar la impureza en la mezcla entrante sobre el catalizador, en curso de la reacción y durante un período determinado. Se mide el descenso eventual del contenido de NH_3 formado antes y después de la inyección de la impureza. Una vez interrumpida la inyección de la impureza, se mide también
10 la velocidad de vuelta a las condiciones iniciales del contenido de NH_3 formado.

Se cargan dos reactores con los catalizadores siguientes:

15 Reactor 1 - catalizador A

Reactor 2 - catalizador industrial GP 7

Después de reducción total de los dos catalizadores, se efectúan los ensayos de resistencia a los contaminantes o venenos, en las condiciones siguientes:

20 Presión 150 bares

Composición de la mezcla entrante:

N_2 25% en volumen

H_2 75% en volumen

25 Velocidad volumétrica, VVH = 10.000

Temperatura 400°C.

Inyección de 200 mg. de veneno expresado en oxígeno por $m^3 N$ de mezcla a la entrada. ($m^3 N = m^3$ en condiciones normales).

30 Duración de la inyección, 30 minutos



Los resultados comparativos son expresados en las curvas de la figura 7. La curva 1 corresponde al catalizador A de la invención. La curva 2 corresponde al catalizador GP 7 de referencia. Los tiempos (t) se representan en las abscisas en horas, y los tantos por ciento de amoníaco ($\% \text{NH}_3$) se representan en las ordenadas. La duración de la inyección es representada en la figura y corresponde a I.

El estudio de las curvas 1 y 2 muestra que el catalizador de la invención ha vuelto a las condiciones anteriores al cabo de 5 horas, mientras que el catalizador de referencia aún no ha vuelto a ellas al cabo de 10 horas.

15 Ejemplo Nº 7

Ensayo de resistencia mecánica

Se efectúan ensayos comparativos del catalizador A y del catalizador de referencia GP 7. Se efectúa el ensayo de la manera siguiente:

20 Se toma un volumen determinado del catalizador. La muestra se introduce en un cilindro horizontal que gira a velocidad constante. Los gránulos de catalizador ruedan unos sobre otros y se forma polvo por roce. Al cabo de un tiempo determinado, se detiene el movimiento de rotación, se tamiza el catalizador, se pesan los polvos y se expresan en tanto por ciento del peso con respecto a la muestra inicial. Los resultados obtenidos se dan a continuación:

30	I. Catalizador A	II. Catalizador B
	Volumen 500 ml.	Volumen 500 ml.

400760



Granulometría 5/10 mm. Granulometría 5/10 mm.

Polvos formados 0,3% Polvos formados 1,02%

El catalizador A de la invención tiene una resistencia mayor que el catalizador de referencia.

5

Ejemplo Nº 8

Se realizan ensayos comparativos de la eficacia de diferentes catalizadores en los que el contenido de cobalto varía de 0 a 13,5%.

10

Los ensayos se efectúan en las condiciones experimentales siguientes:

Composición de la mezcla de síntesis entrante: $N_2 + 3H_2$; 25% de nitrógeno en volumen y 75% de hidrógeno en volumen.

15

Presión 300 bares

VVH 20.000

Temperatura 400°C

La actividad del catalizador es medida por el contenido de NH_3 en volumen en la mezcla de salida, en una pasada sin recirculación.

20

Catalizador	Contenido de Co en %	Contenido de NH_3 en %
-------------	-------------------------	-----------------------------

25

GP 7	0	14,5
Catalizador C	2,5	17,1
" D	5,5	20,2
" E	8,2	20,3
" F	13,5	18,2

30

La lectura de estos resultados pone de ma-

400760



nifiesto lo crítico que es el contenido de cobalto.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 17 de Marzo de 1971 bajo el Nº. E.N. 7109265, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento de preparación, por fusión oxidante, de un catalizador de síntesis del amoníaco, constituido esencialmente, en estado oxidado, por óxido de hierro con un grado de oxidación correspondiente a la magnetita, Fe_3O_4 , caracterizado porque contiene cobalto introducido en forma de compuesto, tal como sales, carbonatos, u óxidos; siendo el contenido en peso de 5 a 10% expresado como cobalto.

2.- Un procedimiento de preparación de un catalizador de síntesis del amoníaco según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene un activador o promotor, seleccionado del grupo formado por la alúmina, la sílice, el óxido de zirconio, la magnesia, la cal, el óxido de potasio y los óxidos de las tierras

28.3.72

400760



-4 ABR 1972

raras, cuyo contenido está comprendido entre 1 y 6%.

5 3.- Un procedimiento de preparación de un catalizador de síntesis del amoníaco según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque éste es asociado con al menos un aglutinante, seleccionado entre el grupo de los aglutinantes arcillosos, de magnesio, aluminosos; siendo la proporción en peso del aglutinante de 10 a 60%.

10 4.- Un procedimiento de preparación de un catalizador de síntesis del amoníaco según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador es reducido previamente y estabilizado por oxidación o nitruración.

15 5.- Un procedimiento de preparación de un catalizador de síntesis del amoníaco según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador citado está en forma de disolución sólida de $Fe_3O_4 - CoO$.

20 6.- Un procedimiento de preparación del catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por mezclar los constituyentes, hacer fundir la mezcla, dejar enfriar y proceder a la granulación.

25 7.- Un procedimiento de preparación del catalizador según la reivindicación 3, caracterizado por poner en suspensión o empastar el catalizador según una de las reivindicaciones 1 ó 2 triturado finamente a forma de polvo con el aglutinante, secar la pasta antedicha, granular el producto obtenido, y después
30 acondicionarlo a forma de pastillas o bolas por los

MLC

400760



procedimientos mecánicos clásicos de densificación.

8.- Un procedimiento de preparación, por fusión oxidante, de un catalizador de síntesis del amoniacó.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, -7 FEB. 1974

P. A. Alberto de Ezeburu
Por Pedro *Arta*

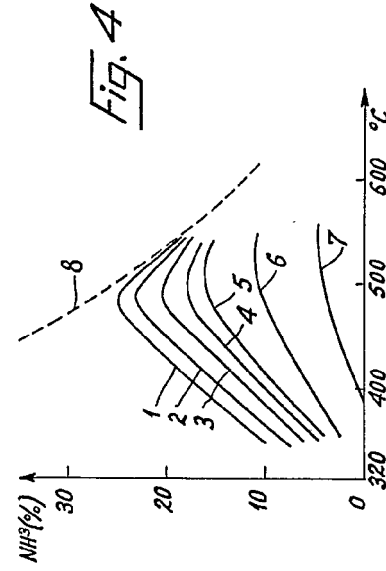
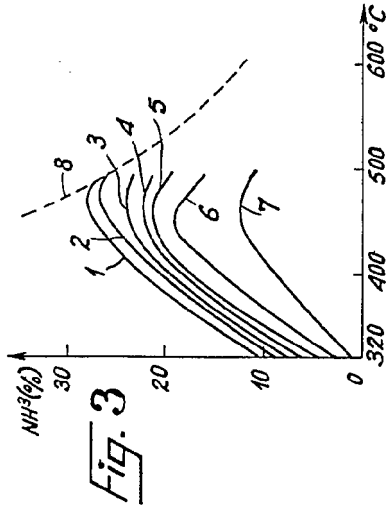
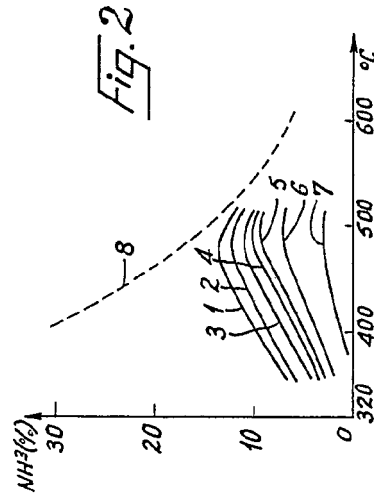
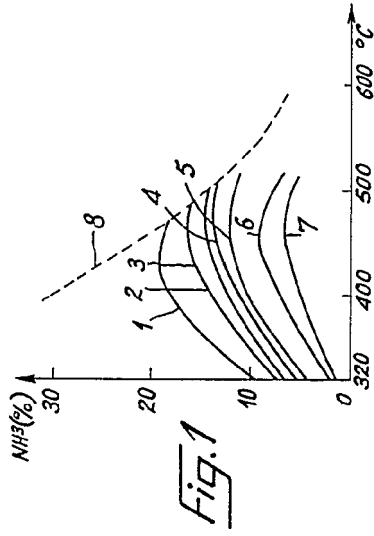
2.2.74

BFD/. *CAE*

400760,

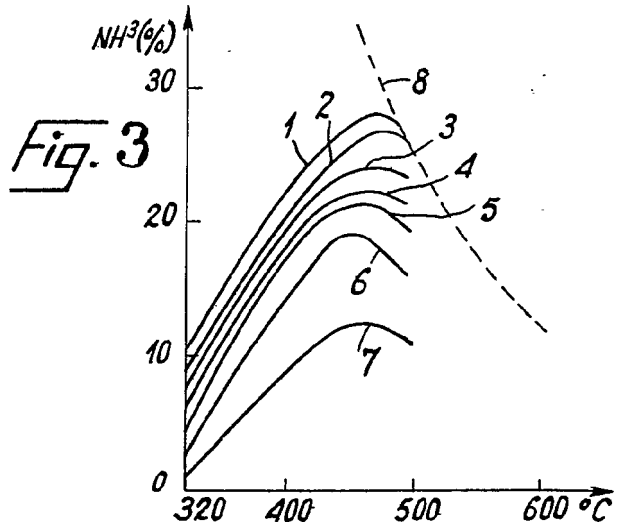
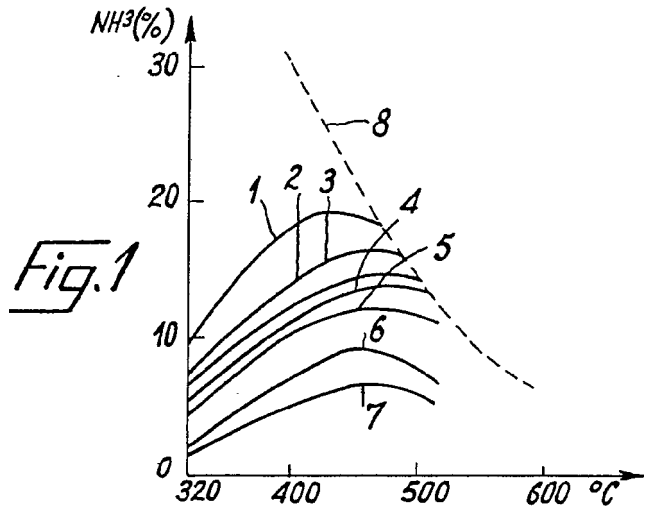
400760

-4



Alberto Podda
Per Podda

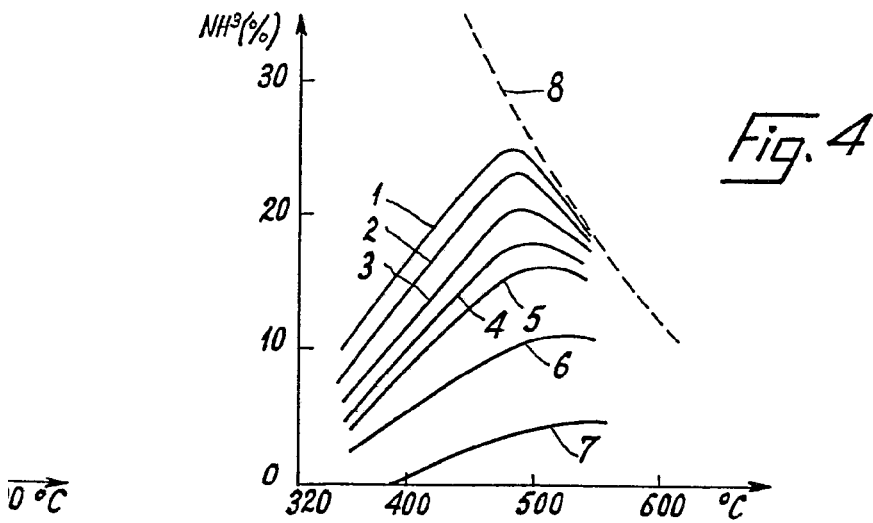
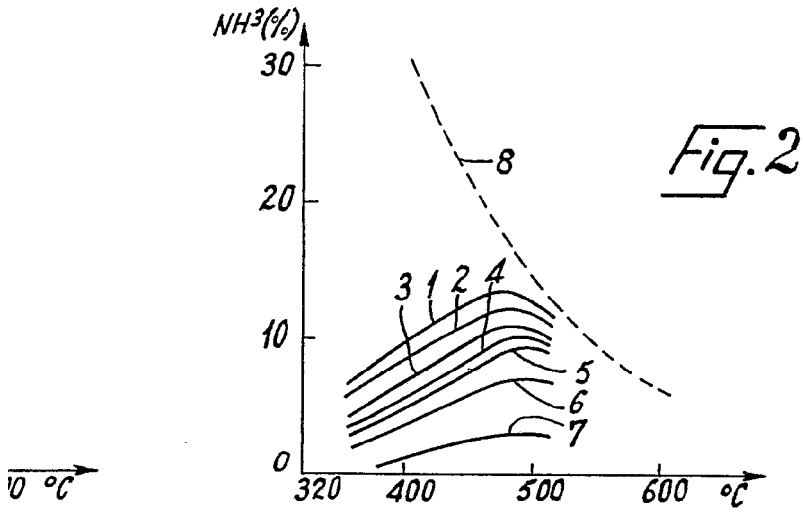
400760



400760



-4



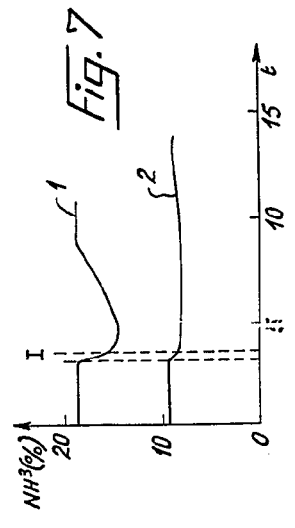
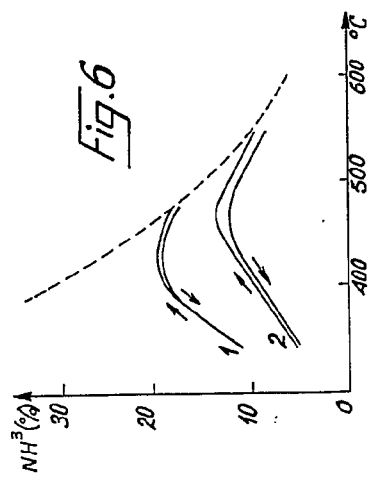
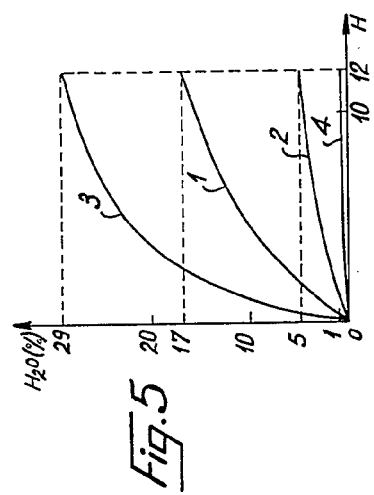
Alberto de la Cruz
For Podem

400760

400760

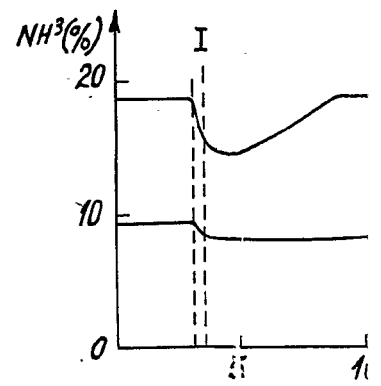
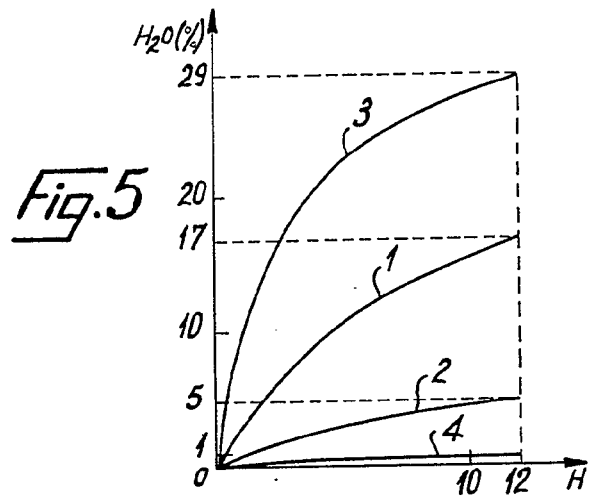


-4 APR 1952



Albert G. ...
 For Record

400760

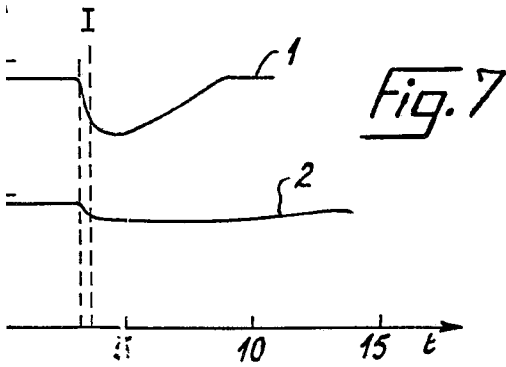
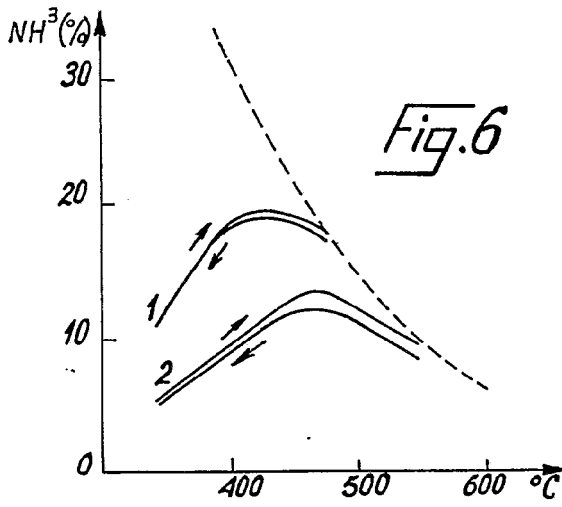


N

400760



-4



Alberto de ~~...~~
Per Podest