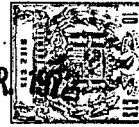


40229 3

29 ABR



PATENTE DE INTRODUCCION

US.No. 3.170.768.

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07C

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

SISTEMA PARA LA PREPARACION CONTINUA DE ACIDO TEREFTALICO.-

*Solicitante* STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 910 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a la preparación comercial de ácido tereftálico, y, más particularmente, se halla relacionado con la provisión de un procedimiento integrado para la oxidación de paraxileno con vistas a preparar ácido tereftálico de gran pureza.

5.

- 2 - 402295



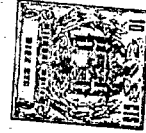
El objeto principal del presente invento es proporcionar un sistema para oxidar paraxileno a fin de obtener ácido tereftálico utilizando oxígeno molecular como agente de oxidación y conduciendo una reacción en fase líquida; en el sistema del invento se disponen medios para inicialmente purificar y recuperar el producto de ácido tereftálico usando técnicas de purificación simplificadas. Otro objeto es proporcionar, en el sistema mencionado, facilidades integradas para recuperar y reciclar el ácido monocarboxílico inferior usado como medio de reacción de oxidación líquido, y, facultativamente, recuperar y reciclar el catalizador de oxidación. Otro objeto es proporcionar un sistema integrado para conducir las operaciones de oxidación y recuperación del producto de una manera que obvia el equipo complicado y costoso hasta ahora requerido en los procesos de la industria anterior. Otros y más particulares objetos se evidenciarán en el curso de la descripción detallada.

En la práctica del presente invento, un paraxileno esencialmente puro, o sea un paraxileno de al menos aproximadamente 95% y con preferencia aproximadamente 98% o mayor pureza es oxidado con aire en la fase líquida. La reacción es conducida en una zona mantenida a una temperatura comprendida en los límites de aproximadamente 163°C a 246°C y con preferencia 177° a 232°C y una presión efectiva para mantener una fase líquida en la zona de reacción, siendo la presión deseable en límites de 3,52 a 35,15 kg/cm<sup>2</sup> y con preferencia 14,06 a 24,61 kg/cm<sup>2</sup>, por un periodo de contacto medio de aproximadamente 0,2 a 2 horas o más. También presente en la zona de



- reacción se encuentra un medio de reacción líquido en forma de ácido monocarboxílico saturado que posee de 2 a 8 átomos de carbono en la molécula, ilustrativamente ácido acético, que funciona como disolvente para el catalizador y el material de alimentación. Tras completar la reacción de oxidación, cristales crudos de ácido tereftálico son físicamente separados de la mezcla de reacción; los cristales crudos son purificados lavándolos con ácido monocarboxílico deshidratado, obtenido según se describe más adelante. En los casos en que se requiere ácido tereftálico de mayor pureza, los cristales crudos pueden mezclarse de nuevo con al menos una mayor parte del ácido monocarboxílico deshidratado, a partir de cuya mezcla pueden separarse físicamente los cristales de ácido tereftálico por medios apropiados tales como centrifugación. Deseablemente, estos últimos cristales pueden lavarse de nuevo con una pequeña parte de ácido monocarboxílico deshidratado. El licor de lavado procedente de esta operación se emplea para prelavar los cristales de ácido tereftálico crudo inicialmente separados de la mezcla de reacción antes de remezclar o lavar los cristales con la mayor parte del ácido monocarboxílico deshidratado. El ácido monocarboxílico deshidratado empleado como licor de lavado según cualquiera de las variantes anteriores se obtienen mediante destilación de la parte líquida de la mezcla de reacción, con lo cual se excluyen agua y sedimentos de destilación o fracción residual. Esta fracción de sedimentos contiene un catalizador de oxidación así como intermedios de oxidación y sub-productos;
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

402295



el invento también prevé recuperar el catalizador de oxidación de la fracción de sedimentos mediante la extracción selectiva de intermedios acídicos y subproductos a partir de la fracción de sedimentos con una solución acuosa de un hidróxido alcalino monovalente, por ejemplo hidróxido cáustico, amónico, potásico, etc. El catalizador, que permanece como material insoluble y que se halla exento de intermedios y subproductos, puede ser reciclado a la zona de reacción de oxidación.

5. El catalizador, que permanece como material insoluble y que se halla exento de intermedios y subproductos, puede ser reciclado a la zona de reacción de oxidación.

10. El invento se comprenderá con mayor claridad a partir de la siguiente descripción detallada de un ejemplo comercial específico tomado conjuntamente con el plano anexo que es un esquema de fases del procedimiento perfeccionado. El procedimiento está llamado a producir ácido tereftálico comercialmente puro. Utilidades y elementos auxiliares del procedimiento tales como bombas, válvulas, calibres, etc. han sido omitidas del plano y memoria descriptiva para simplicidad, y los expertos en la materia percibirán con facilidad la naturaleza y localización de estos elementos en la instalación.

15. Utilidades y elementos auxiliares del procedimiento tales como bombas, válvulas, calibres, etc. han sido omitidas del plano y memoria descriptiva para simplicidad, y los expertos en la materia percibirán con facilidad la naturaleza y localización de estos elementos en la instalación.

20. La oxidación se efectúa ya sea por tandas o continuamente en el reactor 1, que está construido de metales resistentes a la corrosión y se halla provisto de la mezcladora giratoria 19. El alimento de paraxileno, precalentado a 149-177°C en el precalentador 3, penetra en el sistema a través de la línea 2 a razón de 450 kilos por hora. El ácido monocarboxílico saturado se emplea en una proporción de aproximadamente 1:1 a 30. aproximadamente 5:1 en peso de paraxileno; en este ejem-

402295



5. plo se introduce a razón de 900 kilos por hora expresado como 95% de ácido, siendo el resto agua, y penetra a través de la línea 4 por medio de un precalentador optativo, no representado. El catalizador, en forma de pasta o solución en ácido acético, es almacenado en el depósito 5 y alimentado al reactor 1 a través de la línea 8. El agente oxidante, aire en este caso, se introduce a través de la línea 6 por medio del compresor 7 en una proporción suficiente como para completar la reacción de oxidación en aproximadamente una hora.

10. El presente invento constituye una mejora sobre el sistema catalizador fundamental metal pesado-bromo recientemente desarrollado por otros, y no se reivindica novedad alguna per se en el catalizador o en el promotor respectivo. No obstante, el sistema catalizador constituye una característica esencial del presente invento por cuanto elimina en gran medida las cantidades sustanciales de alquitranes y paraxileno incompletamente oxidado, característica de los sistemas catalizadores de la industria actual, y por ende reduce en extremo los requerimientos de equipo en la instalación. El catalizador se compone de uno o varios de los metales pesados, que incluyen las tierras raras de lantanidos y actinidos, con preferencia en forma soluble en la mezcla de reacción. El metal catalizador puede seleccionarse ventajosamente a partir del grupo de manganeso, cobalto, níquel, cromo, vanadio, molibdeno, tungsteno, estaño y cerio, y el metal puede emplearse como elemento, en forma iónica, o como constituyente de un compuesto orgánico; presenta con preferencia la forma de un acetato de metal o

15.

20.

25.

30.

402295



- acetato hidrato. El promotor es una sustancia capaz de proporcionar bromo, siendo el promotor bromo elemental o un compuesto orgánico o inorgánico que contenga bromo. Así pues el bromo puede agregarse en la forma, ilustrativamente, de bromato potásico, bromuro amónico, bromuro de bencilo, tetrabromoetano, bromuro de manganeso, o similar. Las proporciones de catalizador y promotor pueden ser preferentemente estequiométricas ejemplificadas por bromuro de manganeso,  $MnBr_2$  y generalmente se hallan comprendidas en los límites de 1:10 a 10:1 átomos de metal catalizador por átomo de bromo. La cantidad de catalizador empleada se halla por lo común comprendida en los límites aproximados de 0,01 a 10% o más de paraxileno y con preferencia en los límites aproximados de 0,2 a 2% en peso, expresándose todas las cifras sobre la base metal elemental o bromo elemental. En ciertos casos se emplea deseablemente una mezcla de dos o más catalizadores, siendo los catalizadores metálicos mezclas preferidos mezclas de manganeso en forma de bromuro, hidróxido, o acetato con bromuro de cobalto, verseno de cobalto, acetato de cobalto, o similares. En el sistema aquí descrito se suspende un catalizador de manganeso e hidróxido de cobalto en ácido acético en un depósito 5 y se introduce en el reactor 1 a través de la línea 8, agregando a voluntad catalizador de composición. La sustancia productora de bromo es tetrabromoetano.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Durante la oxidación, la reacción entre paraxileno y oxígeno molecular que tiene lugar en el reactor 1 desprende un considerable calor de reacción que



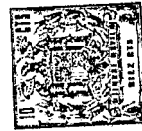
se manifiesta en la ebullición de ácido acético, agua y algo de paraxileno. Estos vapores junto con los gases no condensables pasan a través de la línea 9 y penetran en el condensador situado por encima del reactor 10 y a través de la línea 11 al interior del separador de entretenimiento 12. Allí el ácido acético condensado, el agua y el paraxileno se separan como una o varias fases líquidas que son devueltas al reactor 1 a través de la ramificación 13 donde sirven para controlar la temperatura en el reactor 1. Dado no obstante que el condensador 10 no es generalmente efectivo para condensar todo el ácido acético volátil y vapores de paraxileno, la línea de vapor 14 fuera del separador de entretenimiento 12 pasa a través del depurador de gas de escape del reactor 15 que puede ser una torre provista de pasos Berl donde el gas es depurado introduciéndose 90 kilos por hora de agua en el depurador 15 a través de la línea 16. El gas de escape sale en la línea 18, y el licor rico que comprende ácido acético acuoso diluido es extraído a través de la línea 17 y conducido a la columna de deshidratación disolvente 16, susceptible de ser descrita a continuación.

La mezcla de reacción al término de la oxidación se obtiene a partir del reactor 1 a través de la línea 20 y se envía al depósito agitador de efluente 21. La mezcla tiene forma de una pasta espesa de cristales de ácido tereftálico, y se mantiene en suspensión recirculándola a través de la línea 22, bomba 23 y líneas 24 y 25. Los vapores procedentes del depósito agitador de efluente 21 pasan a través de la línea 27, a través

402295

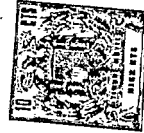


- del condensador colocado en posición elevada 28 que condensa y retorna el ácido acético y los vapores de agua de nuevo al depósito 21, y a través de la línea 29 al absorbedor de gas de escape de baja presión 59 para extracción del ácido acético mediante depuración de agua. En el absorbedor 59, 45 kilos por hora de agua introducida a través de la línea 60 depuran vapores de ácido acético a partir del gas, y el gas de salida se escapa a través de la línea 61 mientras el licor rico pasa a través de la línea 62 a la columna de deshidratación de disolvente 66.
- 5.
- 10.
- A partir del depósito de agitación 21, se bombea la corriente de efluente del reactor principal mientras está caliente a través de la línea 26 a la centrífuga de primera fase 30 que separa cristales de ácido tereftálico húmedo crudo de la mezcla de reacción. En razón de la escasa solubilidad del ácido tereftálico en la mezcla de reacción, la centrifugación del líquido caliente es efectiva para recuperar sustancialmente todo el ácido mientras se retienen tales impurezas como catalizador y ácido isoftálico y o-ftálico en la centrífuga. El licor madre es enviado a través de la línea 35 a la columna de destilación de activación de disolvente 63 para comenzar la recuperación del ácido acético y del catalizador. Los cristales centrifugados son lavados entretanto en la centrífuga 30 con aproximadamente 0,1 a 1,0 kilos. de ácido acético de aprox. 95% por kilos de cristales, cuyo ácido acético es extraído como líquido de lavado efluente a partir de la centrífuga de segunda fase 39, y esta corriente es finalmente con-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- ducida a través de la línea 34 a la columna de destilación de activación de disolvente 63. Se observará que este lavado en primera fase sirve para retirar gruesas cantidades de mezcla de reacción líquida adherente de los cristales de ácido tereftálico crudo. Los cristales lavados son pasados a través de la línea 31 al tambor de remezclado de sólidos 35 que se halla equipado con un agitador según se muestra y con deflectores a modo de placas verticales. Aquí se agrega aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0 kilos de ácido acético de aproximadamente 95% por kilo de cristales, que se obtiene de la columna de deshidratación de disolvente 66 a través del tambor de agitación de disolvente reciclado 55 y líneas 56 y 37. Entretanto, una corriente de gas inerte, o sea gas producido en el generador correspondiente 49 quemando gas natural suministrado a través de la línea 50 es alimentada al tambor de remezclado de sólidos 35 a través de la línea 36, y pasa a través de la línea 31, a través de la centrífuga de primera fase 30, y por último a través de la línea 32, condensador de agujeros ciegos 53, línea 58, y absorbedor de gas de escape de baja presión 59, para mantener una ligera presión positiva en el sistema.

- La mezcla de ácido tereftálico en ácido acético se mantiene en el tambor 35 durante varios minutos aproximadamente a 65,6 - 149°C, por ejemplo 93,3°C, con agitación continua y luego es extraída del tambor de remezclado de sólidos 35 y enviada a la centrífuga 39 a través de la línea 38. En la centrífuga 39, se separan cristales de ácido tereftálico húmedo de magma, y el li-



5. cor madre es enviado a través de la línea 43 y del depósito de agitación 44, de nuevo al reactor a través de la línea 4. Este licor madre contiene la mayor parte de las impurezas originalmente presentes en el ácido tereftálico crudo. Mientras se encuentran todavía en la centrífuga 39, los cristales de ácido tereftálico son lavados con una nueva corriente de ácido acético al 95% que comprende una pequeña cantidad del ácido acético deshidratados en la columna de deshidratación de disolvente 66
10. y almacenados en el tambor de agitación 55; este ácido de lavado es luego separado de los cristales en el centrífuga 39 y usado como lavado en la centrífuga de primera fase 30 donde proporciona una purificación inicial para el ácido tereftálico crudo originalmente separado
15. de la mezcla de reacción caliente.

- Los cristales lavados abandonan después la centrífuga 39 a través de la línea 45 y pasan al secador por vibración 46 donde se suministra gas inerte procedente del generador correspondiente 49 a través de la
20. línea 47 que se pone en contacto con los mismos en una dirección a contracorriente y evapora el ácido acético adherente. El gas inerte y los vapores de ácido acético abandonan el secador de vibración a través de la línea 48 donde se unen a una corriente similar procedente de
25. la centrífuga de primera fase 30 y de la centrífuga de segunda fase 39 (a través de la línea 51) para recuperación del ácido acético.

- El ácido tereftálico seco que abandona el secador de vibración 46 como corriente de cristal en polvo
30. es notablemente puro y se halla virtualmente exento de



cualquier clase de impurezas. Puede generalmente usarse en aplicaciones que exijan altos grados de pureza de ácido tereftálico; en aquellos casos en que se imponen excepcionales standards de pureza, puede emplearse un tratamiento adicional. El ácido tereftálico procedente del presente sistema se obtiene a razón de 585 kilos por hora, que supone una producción de 130% en peso de alimentación de paraxileno al sistema.

- 5.
10. Volviendo a la centrifuga de primera fase 30, el licor de lavado de ácido acético y líquido efluente de reactor centrifugado a partir de los cristales de ácido tereftálico es enviado a través de la línea 34 a la columna de destilación de activación de disolvente 63, que funciona a una presión de entre aproximadamente atmosférica y aproximadamente 5,27 kg/cm<sup>2</sup>, por ejemplo a 1,75 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura de ebullición de 177°C para una operación de 1,75 kg/cm<sup>2</sup>. En la columna 63, una corriente que contiene esencialmente la totalidad del agua y ácido acético es destilada por encima, y tras ser condensada en el condensador elevado 64 es dividida en una corriente de reflujo y una corriente elevada que comprende ácido acético acuoso diluido a razón de 891,9 kilos/hora de ácido acético y 180,90 kilos por hora de agua, expresándose aquí el ácido acético como ácido acético al 95% y agua al 5%. Una forma de realización simplificada de columna de destilación de activación de disolvente 63 incluye la eliminación del condensador 64 y la transferencia directa de vapores a partir de la columna 63 a la columna de deshidratación de disolvente 66; esto elimina un condensador y receptor y reduce la carga sobre el rebullidor de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. la columna 66. Los sedimentos procedentes de la columna de destilación de activación de disolvente 63 comprenden un catalizador de oxidación de metal pesado, un promotor de bromo, intermedios de oxidación y subproductos, y un resto de ácido tereftálico.

10. El destilado superior procedente de la columna 63 que comprende agua y ácido acético es pasado a través de la línea 65 a la columna de deshidratación de disolvente 66, que funciona aproximadamente a 0,56 - 2,11 kg/cm<sup>2</sup> de presión absoluta, deseablemente alrededor de 0,42 - 1,41 kg/cm<sup>2</sup>. Aquí se destila agua por encima en tanto que se obtiene ácido acético deshidratado al 95% a través de la línea 67 como producto de sedimentación. El destilado superior procedente de la columna 66 es condensado en el  
15. condensador 68 y el reflujo neto enviado a través de la línea 69 a elementos de derrame. La columna de deshidratación de disolvente 66 puede opcionalmente contener cualquiera de los agentes azeotrópicos de ácido acético-agua conocidos tales como metal isobutil cetona para lograr  
20. una mayor eficacia de fraccionamiento.

25. Volviendo momentáneamente a la columna de destilación de activación de disolvente 63, el sedimento de destilación normalmente sólido procedente de esta columna, compuesto por catalizador, promotor de bromo, sub-productos acídicos de reacción e intermedios, y cualquier ácido tereftálico no recubierto es extraído a través de la línea 66 y enviado a la caldera 88. La caldera 88 se halla provista de un agitador tipo escariador para evitar la acumulación de sólidos en la paredes de la caldera; la propia caldera es caldeada por un  
30.

402295



- dispositivo de camisa de vapor y funciona bajo vacío. Una corriente de solución cáustica concentrada u otra acuosa de un hidróxido alcalino monovalente es introducida a través de los línea 86 con el fin de disolver
5. intermedios, sub-productos y ácido tereftálico, que abandona el catalizador de oxidación metálico en forma de residuo insoluble, presumiblemente sales de hidróxido o tereftálate del catalizador. La caldera 88 se mantiene bajo vacío pasando los vapores a través de la línea
10. 71, condensador de escape de bomba de vacío 72, y absorbedor de gas de escape de baja presión 59 a través de una línea, no representada. El líquido condensado por el condensador 72 es enviado a través de la línea 74 de nuevo a la columna de destilación de activación
15. de disolvente 63.

- El catalizador de oxidación suspendido en cáustica es transferido desde la caldera 88 a través de la línea 75 a la prensa de filtro de plancha-6-armadura 76 donde el catalizador es separado y recuperado como
20. pastilla de filtro reusable. Esta pastilla es devuelta al tanque de preparación 5 donde es dispersada en ácido acético para retornar por último al reactor de oxidación 1. Es manifiesto que los catalizadores de oxidación de metal pesado empleados en la oxidación de cualquier compuesto aromático para producir ácidos carboxílicos aromáticos pueden separarse de su mezcla con sub-productos de reacción acídicos mediante extracción con
25. soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos monovalentes.

- El licor madre procedente de la prensa de filtro 76 es transferido al tanque generador de ácido sub-
- 30.



5. producto 79, donde se introduce ácido nítrico Baumé de 40° para convertir sub-productos de reacción acídicos a las formas de ácidos orgánicos insolubles en agua. Estos ácidos orgánicos, que comprenden ácido tereftálico más intermedios y sub-productos, son recuperados a partir de la prensa de filtro de sub-productos 82 a través de la línea 83, en tanto que el licor madre pasa a través de la línea 84 al derrame.

10. Por la descripción que antecede es evidente que el presente invento proporciona un sistema comercial en extremo valioso para producir ácido tereftálico de gran pureza a partir de paraxileno esencialmente puro. La combinación de oxidación de aire catalítico de alta eficacia, purificación de ácido tereftálico, y recuperación de ácido acético integrado y reciclado, hace la hasta  
15. ahora difícil preparación de ácido tereftálico de gran pureza, conveniente y económica. Además, la recuperación y reciclado de catalizadores de oxidación de metal pesado mediante extracción cáustica acuosa de sub-productos  
20. de reacción acídica permite conducir el proceso solo con mínimos requerimientos de formación de catalizador.

25. Las temperaturas, presiones, tiempos de contacto, y otras condiciones expuestas en el ejemplo específico aquí descrito dependerán por supuesto en un grado considerable de las condiciones particulares del proceso utilizadas a lo largo y ancho de la instalación. Por tanto las condiciones han de ser consideradas operables para el ejemplo específico descrito, aunque no necesariamente óptimas para todas las operaciones y para otros ácidos monocarboxílicos tales como propiónico, etc.  
30.

40229



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
5. indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: SISTEMA PARA LA PREPARACION CONTINUA DE
10. ACIDO TEREF TALICO; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Sistema para la preparación continua de ácido tereftálico, purificado, mediante la oxidación de un material de alimentación consistente esencialmente en paraxileno con oxígeno molecular en presencia de ácido monocarboxílico saturado deshidratado que posee de dos
15. a ocho átomos de carbono, inclusive, en la molécula, un catalizador de oxidación de metal pesado, y una sustancia productora de bromo, todos los cuales comprende una mezcla para reacción; caracterizado porque comprende:
20. un recipiente de oxidación fabricado de un metal resistente a la corrosión con medios para recibir mezcla para reacción y retirar mezcla de reacción líquida que contiene sólidos de ácido tereftálico, y medios para retirar vapores y gases a partir de los mismos; un condensador;
25. medios de transferencia para conducir dichos vapores y gases a dicho condensador; medios de transferencia para devolver el condensado a dicho recipiente de oxidación; medios de separación de fase líquida para separar cristales de ácido tereftálico crudo a partir de la porción líquida de la mezcla de reacción; medios de destila-
- 30.

402295



- ción para separar dicha porción líquida en una fracción elevada de agua, una fracción de ácido monocarboxílico saturada deshidratada, y una fracción de sedimento de destilación que contiene un catalizador y sub-productos de reacción acídicos e intermedios; medios para lavar los cristales de ácido tereftálico crudo con ácido monocarboxílico saturado deshidratado, contactos para suministrar dicho ácido deshidratado a dichos medios para lavar los cristales de ácido tereftálico crudo, y contactos para ciclar el ácido deshidratado después del lavado al recipiente de oxidación; y medios para secar los cristales de ácido tereftálico lavados y recuperar un producto de ácido tereftálico purificado y seco.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 2.- Sistema según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos medios para lavar los cristales de ácido tereftálico crudo incluyen al menos dos centrifugas, con contactos para suministrar a la primera centrifuga una porción del líquido de lavado de la segunda centrifuga, contactos para suministrar a la segunda centrifuga ácido monocarboxílico saturado deshidratado en dos porciones, y contactos para conducir una porción al recipiente de oxidación y para conducir la otra porción a la primera centrifuga.
- 3.- Sistema según la reivindicación 2, caracterizado porque incluye un recipiente de remezclado entre dichas dos centrifugas en el cual los cristales de ácido tereftálico lavados inicialmente son mezclados con la otra porción de ácido monocarboxílico saturado deshidratado.
- 4.- Sistema para la preparación continua de

- 17 - 402295 29 ABR 1972



ácido tereftálico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memorias e ilustrado en los dibujos adjuntos.

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

Madrid, 29 ABR. 1972

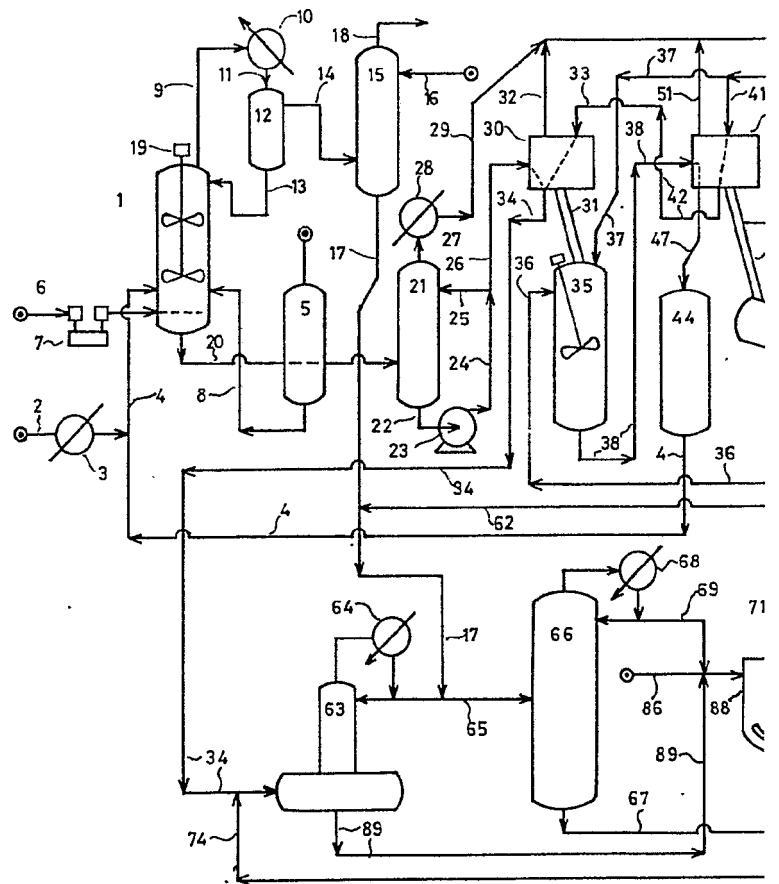
STANDARD OIL COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MOJET  
P. P. Firmados L. Gasto Feroñades



STANDARD OIL COMPANY

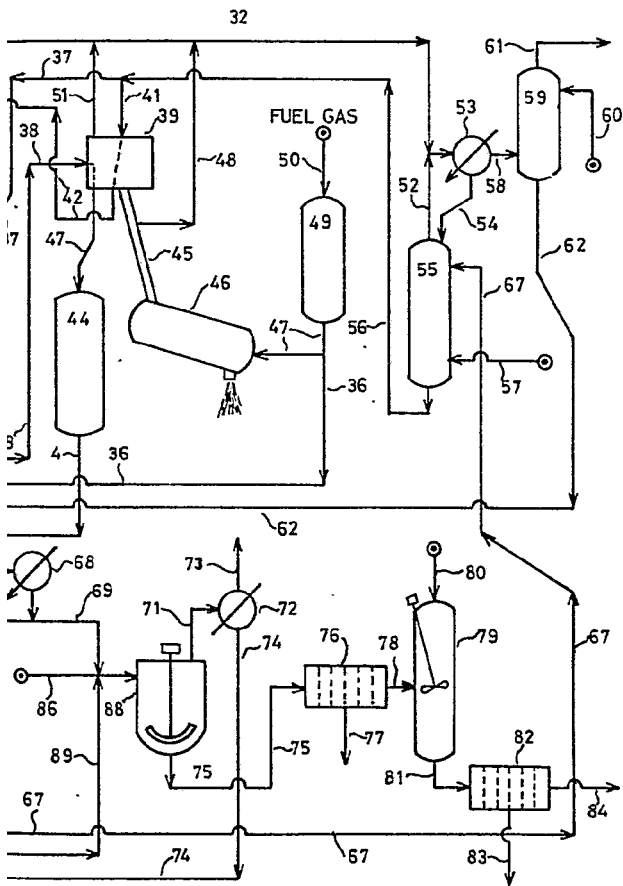
402295



ESCALA VARIABLE.



402295



ESCALA  
VARIABLE

29 AGO. 1974

Mazatlán

J. GONZALEZ Y LOBET  
E. B. Elmerio L. García Espinosa