

405565

- 4



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

405565

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, N.Y.

10017, ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION

DE UN HIDROCARBURO ALQUILADO.

Prioridad: Patente Estadounidense n.º 169.282 del 5.8.71  
MP.

**POOR  
QUALITY**



405565

1           Esta invención se refiere a un procedimiento de alquilación catalizado con ácido sulfúrico. Más especialmente, esta invención se refiere a un procedimiento de alquilación en el que una corriente efluente de la reacción de alquilación es tratada para reducir su contenido en sulfato de alquilo.

5  
10           La presencia de sulfatos de alquilo, incluso en pequeñas cantidades, en una corriente efluente de la reacción de alquilación plantea problemas de procesado cuando la corriente efluente de la reacción de alquilación es tratada para recuperar un producto alquilado de la misma. Comúnmente, una corriente efluente de la reacción de alquilación es sometida a destilación fraccionada, en la que el producto alquilado es separado de los hidrocarburos de carga de la reacción de alquilación que no han reaccionado. Cuando se encuentran sulfatos de alquilo en un efluente de la reacción de alquilación, tienen tendencia a descomponerse en sustancias ácidas, especialmente en el rehervidor del sistema de destilación fraccionada. Estas sustancias ácidas contribuyen a la corrosión del equipo empleado en el sistema de destilación fraccionada. Además, los sulfatos de alquilo contribuyen a la formación de depósitos que se acumulan dentro del sistema de destilación fraccionada, disminuyendo con ello la eficiencia de operación de dicho sistema. Finalmente, las acumulaciones de depósitos exigen el cierre del sistema de destilación fraccionada para eliminar estos depósitos acumulados.

20  
25  
30           La presencia de sulfatos de dialquilo en un alquilado que hierve en el intervalo de la gasolina, como el producido por la alquilación de una olefina inferior con una iso-

405565<sup>4</sup>



1 parafina inferior, reduce la respuesta al plomo de este al-  
quilado. Es decir, la adición de un compuesto de plomo para  
aumentar el número de octano de un alquilado que contiene  
5 sulfatos de alquilo no produce un aumento en el número de  
octano tan grande como en un alquilado exento de sulfatos  
de alquilo. La presencia de sulfatos de alquilo, especial-  
mente sulfatos de dialquilo, en un alquilado disminuye la  
capacidad de los compuestos de plomo-alquilo para aumentar  
10 el número de octano del alquilado. En algunos casos, cuando  
se encuentran presentes sulfatos de alquilo en cantidades  
apreciables como del orden de alrededor de 0,01 % o más, la  
adición de plomo-tetraetilo en una cantidad de alrededor de  
3 cc por galón (3,78 litros) de alquilado no aumenta el nú-  
mero de octano de dichos alquilados.

15 Es sabido, por ejemplo por la patente estadouniden-  
se nº 2.758.142, que los sulfatos de dialquilo pueden ser  
separados de las corrientes hidrocarbonadas tratando dichas  
corrientes con ácido sulfúrico concentrado y un hidrocarbu-  
ro isoparafínico inferior. También es sabido, por ejemplo  
20 por la patente estadounidense nº 3.325.391, que una corrien-  
te efluyente de la reacción de alquilación puede ser trata-  
da con ácido sulfúrico concentrado limpio para separar los  
sulfatos de dialquilo de dichas corrientes efluyentes de la  
reacción de alquilación. De acuerdo con estos métodos cono-  
cidos de separación de los sulfatos de alquilo de los hidro-  
25 carburos, se emplea ácido sulfúrico concentrado limpio. Es-  
te ácido sulfúrico limpio es descrito como exento de produc-  
tos de reacciones secundarias de alquilación. Cuando se em-  
plean estos métodos para tratar una corriente efluyente de  
30 la reacción de alquilación, es necesario emplear ácido sul-



405565

1 fúrico suficiente para eliminar los sulfatos de alquilo de  
la corriente efluente de la reacción de alquilación. Aun-  
que el ácido sulfúrico después de haber sido utilizado para  
tratar la corriente efluente de la reacción de alquilación  
5 puede ser posteriormente empleado en dicha reacción de alqui-  
lación, las necesidades de ácido para tratar la corriente  
efluente de la reacción de alquilación pueden ser sustan-  
cialmente mayores que las necesidades de ácido de la propia  
reacción de alquilación. Por lo tanto, la cantidad de ácido  
10 sulfúrico consumido por galón de alquilado producido puede  
ser económicamente prohibitiva.

También se conoce el procedimiento que consiste en  
tratar una corriente efluente de la reacción de alquilación  
con ácido agotado procedente de un proceso de alquilación  
15 para eliminar cualquier sulfato de alquilo de la misma. Este  
ácido agotado tiene una concentración comprendida entre 85  
y 91 % de ácido sulfúrico y contiene cantidades sustanciales  
de productos de las reacciones secundarias de alquilación.  
Tratando una corriente efluente de alquilación con este  
20 ácido agotado, una parte de los productos secundarios puede  
ser extraída a la corriente efluente de alquilación afec-  
tando con ello adversamente a la calidad de los productos  
alquilados. Asimismo, como el ácido agotado es despreciado  
después de ser utilizado para separar los sulfatos de al-  
25 quilo, estos últimos son perdidos para el proceso de alqui-  
lación.

De acuerdo con esta invención, hemos descubierto un  
procedimiento de alquilación en el que la corriente eflu-  
yente de la reacción de alquilación puede ser tratada para  
30 separar los sulfatos de alquilo que contiene y en el que

405565<sup>-4</sup>



1 los sulfatos de alquilo son posteriormente devueltos a la  
reacción de alquilación para su conversión en cantidades ad-  
2 cionales de hidrocarburos alquilados. En el método de esta  
invencción, se emplea una reacción de alquilación en etapas  
5 múltiples, cada una de las cuales comprende una zona de  
reacción y una zona de sedimentación del ácido. En la zona  
de reacción de cada etapa, un hidrocarburo olefínico y un hi-  
drocarburo isoparafínico sometidos a alquilación se emulsio-  
nan con una corriente de ácido en las condiciones de alqui-  
10 lación. El efluente de cada zona de reacción es transferi-  
do a una zona de sedimentación de ácido conectada con aque-  
lla, donde el ácido es separado de la fase hidrocarbonada.  
De cada sedimentador de ácido se recupera una corriente de  
hidrocarburos y todas estas corrientes de hidrocarburos se  
15 combinan para formar una corriente efluente de la reacción  
de alquilación. Una parte del ácido sulfúrico recuperado de  
cada zona de sedimentación de ácido es devuelta a su co-  
rrespondiente zona de reacción y el resto de dicho ácido  
recuperado es transferido en serie de etapa en etapa en el pro-  
20 ceso de alquilación. A la primera etapa del proceso de alqui-  
lación se agrega ácido sulfúrico concentrado limpio y el  
ácido sulfúrico agotado se separa de la última etapa del pro-  
ceso de alquilación. De acuerdo con esta invencción, una co-  
rriente que contiene ácido sulfúrico procedente de la prime-  
25 ra etapa del proceso de alquilación es empleada para tratar  
la corriente efluente de la reacción de alquilación, sepa-  
rando con ello los sulfatos de alquilo de dicha corriente  
efluente. Después de este tratamiento, el efluente de la  
reacción de alquilación se separa del ácido sulfúrico y el  
30 ácido sulfúrico que contiene los sulfatos de alquilo es de-



405565

1       vuelto al proceso de alquilación. El efluente de la reac-  
ción de alquilación separado, esencialmente libre de sulfato-  
tos de alquilo, es tratado después de forma convencional pa-  
ra recuperar de la misma los hidrocarburos alquilados.

5               Siguiendo el método de esta invención, puede llevar-  
se a cabo un procedimiento de alquilación para la conversión  
de olefinas inferiores e isoparafinas inferiores en hidrocar-  
buros alquilados adecuados para la gasolina, en cuyo proce-  
10       dimiento estos hidrocarburos alquilados se recuperan en for-  
ma sustancialmente exenta de sulfatos de alquilo. Los hidro-  
carburos alquilados presentan una buena respuesta de mejora  
del número de octano a los compuestos de plomo. Este procedi-  
miento de alquilación se lleva a cabo sin emplear un exceso  
de ácido sulfúrico para tratar el efluente de la reacción  
15       de alquilación. Además, los sulfatos de alquilo recuperados  
del efluente de la reacción de alquilación son devueltos a  
la misma para su conversión en hidrocarburos alquilados y la  
corriente efluente de la reacción de alquilación no es ex-  
puesta a una corriente de ácido agotado que contiene canti-  
dades sustanciales de impurezas.

20               Estas y otras ventajas de esta invención serán des-  
critas más ampliamente en la descripción detallada de la in-  
vención que damos a continuación.

25               La Figura 1 de los dibujos es una representación  
esquemática de una realización de esta invención, en la que  
se emplea ácido sulfúrico en la primera etapa para tratar el  
efluente de la reacción de alquilación. La Figura 2 de los  
dibujos es una representación esquemática de una realización  
de esta invención en la que se emplea una emulsión de hidro-  
carburo y ácido sulfúrico en la primera etapa para tratar el  
30

405565<sup>4</sup> AG



1 efluente de la reacción de alquilación.

5 El procedimiento de alquilación considerado en esta invención comprende un proceso en múltiples etapas, en el que se introducen sustancias reaccionantes hidrocarbonadas en cada etapa y ácido sulfúrico limpio en la primera etapa. El ácido sulfúrico es después transferido en serie de una etapa a otra hasta que, en la última etapa, el ácido sulfúrico agotado es separado del proceso. Este procedimiento de alquilación puede comprender alrededor de 2 a 4 ó más etapas. En cada etapa, el ácido sulfúrico, la olefina y la isoparafina son introducidos en una zona de reacción donde son violentamente agitados para formar una emulsión que asegura el contacto íntimo entre el catalizador ácido y las sustancias reaccionantes hidrocarbonadas. Desde la zona de reacción, la emulsión es transferida a una zona de sedimentación del ácido donde la emulsión se separa en una fase hidrocarbonada y una fase ácida. Una parte del ácido procedente de la zona de sedimentación es devuelta a la zona de reacción y otra parte del ácido es transferida a la zona de reacción asociada con la siguiente etapa en el proceso de alquilación. De cada zona de sedimentación de ácido se recupera una corriente hidrocarbonada que comprende hidrocarburos alquilados, isoparafinas que no han reaccionado y pequeñas cantidades de sulfatos de alquilo. Estas corrientes hidrocarbonadas procedentes de todas las etapas son combinadas para formar una corriente efluente de la reacción de alquilación.

30 La olefina y la isoparafina reaccionantes se agregan a cada etapa del procedimiento. El ácido sulfúrico concentrado limpio se agrega a la primera etapa y el ácido agotado se

405565



1 separa de la última etapa del proceso de alquilación.

Este procedimiento de alquilación es útil para al-  
quilar isoparafinas con olefinas y producir hidrocarburos  
que hierven en el intervalo de la gasolina. La reacción de  
5 alquilación puede tener lugar dentro de una amplia gama de  
temperaturas, comprendidas entre menos de 0°F (-18°C) y al-  
rededor de 100°F (38°C) en la alquilación de isoparafinas.  
El intervalo de temperaturas preferido está comprendido apro-  
ximadamente entre 30°F (-1,1°C) y 50°F (+10°C). Este procedi-  
10 miento puede ser llevado a cabo convenientemente a la pre-  
sión atmosférica o por debajo de la misma o a una presión  
superatmosférica, siempre que las sustancias reaccionantes  
se mantengan en la fase líquida. Este procedimiento de al-  
quilar isoparafinas con olefinas para formar componentes de gasoli-  
15 na de alto número de octano. Las isoparafinas empleadas pue-  
den ser isobutano, isopentano, isohexano, etc., o mezclas  
de las mismas y las olefinas pueden ser propenos, butenos,  
pentenos, sus isómeros y sus mezclas. La carga hidrocarbona-  
20 da a este proceso de alquilación puede estar constituida por  
mezclas comerciales de parafinas y mezclas comerciales de  
olefinas, que contienen fundamentalmente parafinas y olefi-  
nas de unos 3 a 6 átomos de carbono. Estas mezclas comercia-  
les contienen cantidades sustanciales de parafinas normales  
25 así como la isoparafina y olefina reaccionantes deseadas.

En este procedimiento de alquilación, la relación de  
isoparafinas a olefinas cargadas en la zona de reacción se  
mantiene alta, de manera que prácticamente la totalidad de  
las olefinas reaccionan dentro de la zona de reacción. Por  
30 lo tanto, la emulsión extraída del reactor de alquilación y

405565<sup>4</sup>



1 transferida al sedimentador de ácido está esencialmente  
exenta de hidrocarburos olefínicos. La relación molar de  
isoparafinas a olefinas que puede ser empleada puede estar  
comprendida entre alrededor de 4/1 y alrededor de 30/1, pre-  
5 feriblemente entre 8/1 y 20/1 aproximadamente.

El ácido sulfúrico concentrado limpio proporcionado  
a la primera ~~etapa~~ del procedimiento de alquilación contiene  
ácido sulfúrico en una concentración comprendida entre el  
94 % y el 99 % aproximadamente o mayor. De preferencia, la  
10 concentración del ácido sulfúrico limpio es alrededor del  
98 % o mayor. A medida que el ácido sulfúrico es empleado  
en la reacción de alquilación, su concentración disminuye  
debido a la acumulación de aceites poliméricos solubles en  
el ácido, agua y otras impurezas. Así, la concentración de  
15 ácido es máxima en la primera etapa del proceso de alquila-  
ción y disminuye en cada etapa sucesiva y la cantidad de con-  
taminante en el ácido aumenta de una etapa a otra. En la úl-  
tima etapa del procedimiento de alquilación, la concentra-  
ción de ácido es la más baja y el nivel de contaminantes  
del ácido es el más alto. Una parte del ácido procedente  
20 de la zona de separación de la última etapa se saca para man  
tener la concentración de ácido en dicha última etapa sufi-  
cientemente alta para proporcionar una buena actividad cata-  
lítica para la reacción de alquilación allí efectuada. Se-  
parando el ácido como corriente de ácido agotado de la últi-  
25 ma etapa, los contaminantes que diluyen el ácido sulfúrico  
se separan del proceso de alquilación. A la primera etapa se  
agrega ácido sulfúrico concentrado limpio en cantidades su-  
ficientes para compensar el ácido sulfúrico consumido en el  
procedimiento de alquilación y la cantidad de ácido agotado  
30



405565

1 separada de dicho procedimiento.

5 La concentración de sulfatos de alquilo presentes en la fase de hidrocarburos del sedimentador de ácido aumenta de una etapa a otra a medida que disminuye la concentración del ácido sulfúrico catalizador. En consecuencia, la fase hidrocarbonada del sedimentador de ácido de la primera etapa contiene menos sulfatos de alquilo contaminantes que las fases hidrocarbonadas de los sedimentadores de ácido de las etapas del procedimiento de alquilación posteriores. Presumi-  
10 blemente este fenómeno se produce porque la velocidad de una reacción de alquilación disminuye a medida que disminuye la concentración del ácido sulfúrico catalizador. Por consiguiente, los sulfatos de alquilo intermedios de la reacción de alquilación aumentan en la emulsión de reacción y, por separación de una fase hidrocarbonada en un sedimentador de áci-  
15 do, la concentración de sulfato de alquilo en esta fase hidrocarbonada aumenta.

20 Es sabido que los sulfatos de dialquilo de olefinas inferiores, como propileno y butileno, son solubles en los hidrocarburos. Estos sulfatos de dialquilo tienen tendencia a disolverse en la fase hidrocarbonada presente en un sedimentador de ácido. Cuando se combinan las fases hidrocarbonadas, los sulfatos de dialquilo son arrastrados al efluyente de la reacción de alquilación. También es sabido que los sulfatos de monoalquilo de las mismas olefinas son más solu-  
25 bles en ácido sulfúrico y tienen tendencia a disolverse en la fase de ácido sulfúrico. Es sabido que cuando un efluyente de alquilación que contiene sulfatos de dialquilo se pone en íntimo contacto con ácido sulfúrico concentrado, en  
30 ausencia de cantidades sustanciales de hidrocarburos olefi-

4055654



1 nicos, los sulfatos de dialquilo reaccionan con una parte  
del ácido sulfúrico para formar sulfatos de monoalquilo que  
después se disuelven en la fase de ácido sulfúrico. Después  
de este contacto, la fase ácida puede ser separada de la  
5 fase hidrocarbonada y prácticamente la totalidad de los sul-  
fatos de dialquilo habrán sido separados de la fase hidrocar-  
bonada. También se ha determinado que un efluente de una  
reacción de alquilación después de este tratamiento y des-  
pués de un lavado con solución cáustica y/o agua para sepa-  
10 rar el ácido sulfúrico libre, puede ser sometido a un proce-  
so de destilación para recuperar el alquilado del mismo sin  
producirse corrosión del equipo de destilación o precipita-  
ción de sustancias de elevado peso molecular que ensucian  
el equipo de destilación. También se ha determinado que un  
15 alquilado que contiene alrededor de 0,1 % de sulfatos de  
alquilo y que no presenta ninguna mejora del número de oc-  
tano por adición de unos 3 cc de plomo-tetraetilo por galón  
(3,78 litros) de alquilado, cuando es sometido a este trata-  
miento con ácido sulfúrico, experimenta entonces un aumento  
20 sustancial del número de octano por adición de plomo-tetra-  
etilo.

Ahora, de acuerdo con esta invención, hemos descu-  
bierto que el efluente de la reacción de alquilación de un  
procedimiento de alquilación en múltiples etapas puede ser  
tratado con el ácido sulfúrico procedente de la primera eta-  
25 pa de dicho procedimiento para eliminar con ello sustancial-  
mente los sulfatos de alquilo de dicho efluente de alquila-  
ción. El ácido sulfúrico limpio a una concentración compren-  
dida entre el 95 % y el 99 % aproximadamente es cargado en  
la primera etapa de un procedimiento de alquilación en múl-  
30



1       tiples etapas y el ácido es transferido en serie de una etapa  
a otra. El efluente de la reacción de alquilación de este  
procedimiento se trata con ácido sulfúrico procedente de di-  
5       cha primera etapa para separar los sulfatos de dialquilo del  
efluente. En una realización de esta invención, de la zona  
de sedimentación de ácido de la primera etapa se recupera una  
corriente derivada de ácido sulfúrico que se emplea para  
tratar la corriente efluente de la reacción de alquilación.  
Después del tratamiento de dicho efluente de la reacción  
10       de alquilación, el ácido es separado y preferiblemente de-  
vuelto a la primera etapa del proceso de alquilación. Alter-  
nativamente, una parte del ácido puede ser devuelto a la  
segunda etapa del procedimiento de alquilación. Puede agre-  
garse directamente ácido sulfúrico concentrado limpio a la  
15       primera etapa del proceso de alquilación o puede ser emplea-  
do junto con la corriente derivada de ácido procedente  
de la primera etapa para tratar el efluente de la reacción  
de alquilación y después ser transferido a la primera eta-  
pa del proceso de alquilación. Como la fase hidrocarbonada  
20       procedente del sedimentador de ácido de la primera etapa  
contiene solamente una pequeña cantidad de sulfato de dial-  
quilo, puede emplearse otra alternativa para tratar la to-  
talidad de la corriente efluente de la reacción de alquila-  
ción. En la alternativa, la fase hidrocarbonada de la pri-  
25       mera etapa puede ser recuperada independientemente de las  
fases hidrocarbonadas de las etapas de reacción posteriores.  
Las fases hidrocarbonadas de las etapas posteriores se tra-  
tan después con ácido sulfúrico en la forma antes descrita  
y, por separación del ácido sulfúrico, la fase hidrocarbona-  
30       da de la primera etapa puede ser combinada con las fases



1 hidrocarbonadas tratadas. Las ventajas de esta alternativa  
residen en que la relación de ácido a hidrocarburo aumenta  
en la etapa de tratamiento, mejorando con ello la separa-  
ción del sulfato de dialquilo del hidrocarburo.

5 En otra realización de esta invención, puede emplear-  
se una corriente derivada del efluente en emulsión del  
reactor de la primera etapa del proceso de alquilación pa-  
ra tratar el efluente de la reacción de alquilación y se-  
parar los sulfatos de dialquilo del mismo. La fase de ácido  
10 sulfúrico en la emulsión efluente tiene una gran superfi-  
cie específica que aumenta el contacto del ácido sulfúrico  
con los sulfatos de dialquilo contenidos en la fase hidro-  
carbonada. Después del tratamiento, la mezcla de efluente  
de la reacción y emulsión se separa en una fase ácida y una  
15 fase hidrocarbonada. El componente hidrocarbonado del eflu-  
yente de reacción de la primera etapa es recuperado con el  
efluente de la reacción de alquilación tratado. La fase de  
ácido separada puede ser devuelta alternativamente a la pri-  
mera etapa o a la segunda etapa del proceso de alquilación.  
20 Cuando la fase ácida es devuelta a la primera etapa, el  
ácido sulfúrico limpio complementario del proceso de alqui-  
lación puede ser empleado junto con la emulsión de la pri-  
mera etapa para tratar el efluente de la reacción de al-  
quilación. De otro modo, el ácido sulfúrico limpio complemen-  
25 tario es cargado directamente en la primera etapa del pro-  
cedimiento de alquilación.

30 En la puesta en práctica del método de esta inven-  
ción, el ácido sulfúrico concentrado limpio proporcionado  
al procedimiento de alquilación tendrá una concentración  
comprendida aproximadamente entre 95 % y 99 % o mayor de



1 ácido sulfúrico, el ácido procedente de la primera etapa  
tendrá una concentración comprendida entre aproximadamente  
2 94 % y 97 % o más de ácido sulfúrico. Se ha encontrado que  
3 cuando el ácido de la primera etapa se encuentra dentro del  
4 intervalo de concentraciones antes definido, es adecuado  
5 para tratar el efluente de la reacción de alquilación y  
6 separar los sulfatos de alquilo que contiene . Este ácido  
7 de la primera etapa tiene una concentración suficiente pa-  
8 ra convertir los sulfatos de dialquilo contenidos en la co-  
9 rriente efluente de la reacción de alquilación en sulfa-  
10 tos de monoalquilo que son solubles en la fase ácida. Asi-  
11 mismo, la cantidad de contaminantes, como agua y aceites  
12 polimerizados, es suficientemente baja para que el ácido  
13 de la primera etapa no adultere o produzca reacciones secun-  
14 darias indeseables en la corriente efluente de la reacción  
15 de alquilación.

16 Con objeto de que el ácido de la primera etapa sepa-  
17 re los sulfatos de dialquilo de la corriente efluente de  
18 alquilación, es necesario establecer un buen contacto en-  
19 tre la corriente de ácido y la corriente efluente. Prefe-  
20 riblemente se emplea un medio mezclador de gran cizalladura  
21 en el que el ácido sulfúrico es separado en gotitas finamen-  
22 te divididas, con una gran superficie específica. De esta  
23 forma, se obtiene un buen contacto entre el ácido y la co-  
24 rriente efluente, permitiendo con ello la reacción de los  
25 sulfatos de dialquilo con el ácido sulfúrico. Los dispositi-  
26 vos mezcladores que proporcionan el contacto necesario  
27 entre el ácido sulfúrico y la corriente efluente son las  
28 bombas centrífugas, agitadores de gran velocidad, mezcla-  
29 dores incorporados al sistema y otros dispositivos mezcla-  
30



1 dores de gran poder de cizalladura.

5 La relación de ácido sulfúrico a efluente de la  
reacción de alquilación debe ser tal que prácticamente la  
totalidad de los sulfatos de alquilo contenidos en la co-  
rriente efluente reaccionen con el ácido sulfúrico para  
formar sulfatos de monoalquilo y prácticamente la totali-  
dad de estos sulfatos de monoalquilo se disuelvan en la fa-  
se ácida. Se ha encontrado que son satisfactorias unas re-  
laciones de ácido sulfúrico a efluente en la reacción de  
10 alquilación comprendida entre alrededor de 5 libras/barril  
británico y unas 15 libras/barril británico o mayores  
(2,27 kg/143 litros - 6,80 kg/143 litros).

15 Después del contacto del ácido sulfúrico de la pri-  
mera etapa y el efluente de la reacción de alquilación,  
en el que los sulfatos de dialquilo son convertidos en sul-  
fatos de monoalquilo y disueltos en la fase ácida, esta  
última se separa del efluente de la reacción de alquila-  
ción. Esta separación de fases entre el ácido sulfúrico y  
el efluente de la reacción de alquilación puede ser con-  
seguida por métodos tales como sedimentación por la acción  
20 de la gravedad, coalescencia, precipitación electrostática  
u otras técnicas conocidas de separación de fases líquidas.  
Después de separar la fase ácida del efluente de la reac-  
ción de alquilación, la fase ácida conteniendo prácticamen-  
te la totalidad de los sulfatos de dialquilo es devuelta  
25 al proceso de alquilación.

30 El efluente de la reacción de alquilación tratado,  
esencialmente exento de sulfatos de alquilo, es recuperado  
de la etapa de separación de ácido-efluente y sometido a  
métodos de tratamiento convencionales para recuperar los



1 hidrocarburos alquilados que contiene . Por ejemplo, el  
efluente de la reacción de alquilación tratado puede ser  
sometido a un lavado con solución cáustica y/o agua para  
neutralizar y separar cualquier pequeña cantidad de ácido  
5 sulfúrico que contenga y después puede ser sometido a una  
destilación fraccionada convencional en la que se recupera  
un producto hidrocarbonado alquilado y en la que el exceso  
de hidrocarburos isoparafínicos son recuperados para ser  
reciclados al proceso de alquilación.

10 El método de esta invención puede ser comprendido me-  
jor refiriéndonos a los dibujos que acompañan a esta memo-  
ria. La Figura 1 muestra un diagrama de flujo esquemático  
de una realización de esta invención en la que el efluyen-  
te de la reacción de alquilación es tratado con ácido sul-  
fúrico procedente del sedimentador de ácido de la primera  
15 etapa. En el dibujo se muestra un procedimiento para la  
producción de 860 barriles por hora de alquilado por reac-  
ción de isobutano con una corriente olefínica que compren-  
de alrededor de 70 % de propileno y alrededor del 30 % de  
butileno. El isobutano se emplea en exceso de manera que  
20 la corriente efluente de la reacción de alquilación está  
constituída por 860 barriles por hora de hidrocarburo al-  
quilado y 6940 barriles por hora de isobutano. El consumo  
de ácido en el procedimiento de alquilación es aproximada-  
mente de 0,6 libras/galón de alquilado (272 g/3,78 litros),  
25 requiriendo así una corriente complementaria de ácido con-  
centrado limpio de alrededor de 21.000b(9526 kg) por hora.  
La concentración de sulfato de dialquilo en la corriente  
efluente de la reacción de alquilación es aproximadamente  
de 1000 partes por millón.  
30



1 El hidrocarburo olefínico es suministrado al proceso  
de alquilación a través del conducto 1. Desde el conducto 1  
el hidrocarburo olefínico pasa al reactor de la primera  
etapa por el conducto 2; al reactor de la segunda etapa  
5 por el conducto 3 y al reactor de la tercera etapa por el  
conducto 4. El hidrocarburo isobutano es suministrado al  
proceso de alquilación por el conducto 5. Desde el conduc-  
to 5, el isobutano es suministrado al reactor de la prime-  
ra etapa por el conducto 6; al reactor de la segunda etapa  
10 por el conducto 7 y al reactor de la tercera etapa por el  
conducto 8.

En la primera etapa del proceso de alquilación, el  
ácido sulfúrico procedente del sedimentador de ácido 9 de  
la primera etapa es transferido por el conducto 10 al reac-  
tor de la primera etapa 11. En el reactor 11 de la primera  
15 etapa, el ácido sulfúrico, la olefina y el isobutano son  
intensamente mezclados a una temperatura comprendida entre  
unos 30°F y unos 60°F (-1°C y +15°C), en fase líquida, de  
manera que prácticamente la totalidad del hidrocarburo ole-  
fínico reacciona con el isobutano para formar un hidrocar-  
buro alquilado. Una pequeña cantidad de la olefina reaccio-  
na con el ácido sulfúrico para formar sulfatos de dialqui-  
lo que no son convertidos en hidrocarburos alquilados an-  
tes de que la mezcla de reacción abandone el reactor 11  
20 de la primera etapa. La mezcla de reacción, que comprende  
una emulsión de ácido sulfúrico e hidrocarburo, es trans-  
ferida desde el reactor 11 de la primera etapa por el con-  
ducto 12 al sedimentador de ácido 9 de la primera etapa.  
La emulsión se separa en una fase hidrocarbonada y una fa-  
se 25 ácida en el sedimentador de ácido 9 de la primera eta-  
30



1 pa por sedimentación por la acción de la gravedad.

La fase hidrocarbonada procedente del sedimentador de ácido de la primera etapa 13 se saca por el conducto 14 y se transfiere al conducto 15 de efluente de la reacción de alquilación. El ácido sulfúrico se saca del sedimentador de ácido 13 de la primera etapa por el conducto 16. Desde este conducto 16 el ácido sulfúrico es transferido por el conducto 17 a un reactor 19 de la segunda etapa.

En la segunda etapa del proceso de alquilación, el ácido sulfúrico procedente del sedimentador de ácido 21 de la segunda etapa es transferido por el conducto 18 al reactor 19 de la segunda etapa donde el ácido sulfúrico es intensamente mezclado con la olefina y el isobutano reaccionantes. Desde el reactor 19 de la segunda etapa, la emulsión efluente de la reacción es transferida por el conducto 20 al sedimentador de ácido 21 de la segunda etapa. La emulsión de la segunda etapa es separada en una fase hidrocarbonada y una fase ácida por la acción de la gravedad en el sedimentador de ácido 21 de la segunda etapa. La fase hidrocarbonada es transferida desde el sedimentador de ácido 21 de la segunda etapa a través del conducto 22 al conducto 15 de efluente de la reacción de alquilación. El ácido sulfúrico procedente del sedimentador de ácido 21 de la segunda etapa es transferido por el conducto 23 al reactor 25 de la tercera etapa.

En la tercera etapa del procedimiento de alquilación, el ácido sulfúrico procedente del sedimentador de ácido 27 de la tercera etapa es transferido por el conducto 24 al reactor 25 de la tercera etapa, donde el ácido sulfúrico es intensamente mezclado con la olefina y el isobutano



1 reaccionantes. Desde el reactor 25 de la tercera etapa, la  
emulsión efluente de la reacción es transferida por el con-  
ducto 26 al sedimentador de ácido 27 de la tercera etapa.  
La emulsión es separada en una fase hidrocarbonada y una  
5 fase ácida por sedimentación por la acción de la gravedad  
en el sedimentador de ácido 27 de la tercera etapa. La fase  
hidrocarbonada procedente del sedimentador de ácido 27 de  
la tercera etapa es transferida por el conducto 28 al con-  
ducto 15 de efluente de la reacción de alquilación. El áci-  
10 do sulfúrico agotado es sacado del sedimentador de ácido 27  
de la tercera etapa a través del conducto 29, por donde el  
ácido sulfúrico agotado es eliminado del proceso de alqui-  
lación.

Una corriente derivada que comprende 57.000 libras  
15 (25.855 kg) por hora de ácido sulfúrico procedente de la  
primera etapa del proceso de alquilación es recuperada del  
conducto 16 a través del conducto 30. El ácido sulfúrico  
concentrado limpio complementario empleado en el procedi-  
miento de alquilación se mezcla con la corriente derivada  
20 del ácido de la primera etapa en el conducto 30 a través  
del conducto 31. Este ácido sulfúrico concentrado limpio  
es suministrado a un caudal de alrededor de 21.000 libras  
(9526 kg) por hora. La mezcla de ácido limpio y ácido de  
la primera etapa es transferida por el conducto 32 a un  
mezclador 33. El efluente de la reacción de alquilación  
25 del conducto 15, que comprende las corrientes efluyentes  
hidrocarbonadas de la primera, segunda y tercera etapas del  
proceso de alquilación, es transferido por el conducto 15  
al mezclador 33, a un caudal de aproximadamente 7800 barril-  
30 les por hora. En el mezclador 33, el efluente de la reac-

405565



1 ción de alquilación y el ácido sulfúrico son intensamente  
mezclados en fase líquida de manera que prácticamente la  
totalidad de los sulfatos de dialquilo contenidos en el  
efluente de la reacción de alquilación son convertidos en  
5 sulfatos de monoalquilo y disueltos en la fase ácida. Esta  
mezcla del efluente de la reacción de alquilación y el áci-  
do sulfúrico se consigue convenientemente pasando estas co-  
rrientes unidas a través de una bomba centrífuga de gran ve-  
locidad, de manera que se forma una emulsión de gotitas de  
10 ácido sulfúrico finamente divididas suspendidas en el eflu-  
yente de la reacción de alquilación.

Desde el mezclador 33, la emulsión de ácido sulfúri-  
co en el efluente de la reacción de alquilación es trans-  
ferida por el conducto 34 a un separador del efluente tra-  
tado 35. El efluente se separa en una fase efluente de la  
15 reacción de alquilación tratada y una fase de ácido de re-  
ciclo por la acción de la gravedad, en el separador de eflu-  
yente tratado 35. El efluente tratado de la reacción de  
alquilación, sustancialmente exento de sulfatos de alquilo,  
20 es recuperado del separador 35 de efluente tratado por el  
conducto 36. Desde este conducto 36, el efluente tratado  
de la reacción de alquilación es extraído del procedimiento  
de alquilación para un nuevo tratamiento convencional, no  
indicado, con objeto de recuperar los hidrocarburos alqui-  
25 lados que contiene. El ácido de reciclaje que contiene sustan-  
cialmente la totalidad de los sulfatos de alquilo separados  
de la corriente efluente de alquilación es transferido des-  
de el separador 35 de efluente tratado por el conducto 37,  
a un caudal de unas 79.000 libras (35.834 kg) por hora.  
30 Desde el conducto 36, la corriente de ácido de reciclaje es



312

1 devuelta al reactor 11 de la primera etapa del proceso de  
alquilación.

5 Siguiendo el método de esta invención en la forma  
descrita, un efluente de la reacción de alquilación que  
contiene alrededor de 1000 partes por millón de sulfato de  
alquilo es tratado con ácido sulfúrico procedente de la  
primera etapa del proceso de alquilación para producir un  
efluente tratado de la reacción de alquilación que contie-  
ne alrededor de 10 partes por millón de compuestos sulfura-  
dos.

10 Ahora nos referiremos a la Figura 2 de los dibujos,  
que muestra un diagrama de flujo esquemático de un procedi-  
miento en el que se emplea una corriente derivada en emul-  
sión procedente de un reactor de alquilación de una prime-  
ra etapa para tratar una corriente efluente de la reacción  
15 de alquilación. En el dibujo, se muestra un procedimiento  
para la producción de 860 barriles por hora de alquilado,  
por reacción de isobutano, con una corriente de olefina  
que comprende 70 % de propileno y 30 % de butileno. El iso-  
butano se emplea en exceso de manera que la corriente eflu-  
yente de la reacción de alquilación contiene 860 barriles  
20 por hora de hidrocarburo alquilado y 6940 barriles por hora  
de isobutano. El consumo de ácido en el proceso de alquila-  
ción es aproximadamente de 0,6 libras por galón de alquila-  
do (272 g/3,78 litros), requiriendo así una corriente com-  
plementaria de ácido concentrado limpio del orden de  
25 21.000 libras (9526 kg) por hora. La concentración de sul-  
fato de dialquilo en la corriente efluente de la reacción  
de alquilación es aproximadamente de 1000 partes por mi-  
llón.

30

405565



1

El hidrocarburo olefínico es suministrado al proceso de alquilación por el conducto 1. Desde el conducto 1, el hidrocarburo olefínico es suministrado al reactor de la primera etapa por el conducto 2; al reactor de la segunda etapa por el conducto 3 y al reactor de la tercera etapa por el conducto 4. El hidrocarburo isobutano es suministrado al proceso de alquilación por el conducto 5. Desde el conducto 5, el isobutano es suministrado al reactor de la primera etapa por el conducto 6; al reactor de la segunda etapa por el conducto 7 y al reactor de la tercera etapa por el conducto 8.

5

10

15

20

25

30

En la primera etapa del procedimiento de alquilación, el ácido sulfúrico procedente de un sedimentador de ácido 9 de la primera etapa es transferido por el conducto 10 al reactor 11 de la primera etapa. En el reactor 11 de la primera etapa, el ácido sulfúrico, la olefina y el isobutano son intensamente mezclados a una temperatura comprendida entre unos 30°F (-1°C) y unos 60°F (+15°C), en fase líquida, de manera que prácticamente la totalidad del hidrocarburo olefínico reacciona con el isobutano para formar un hidrocarburo alquilado. Una pequeña cantidad de la olefina reacciona con el ácido sulfúrico para formar sulfatos de dialquilo, que no son convertidos en hidrocarburos alquilados antes de que la mezcla de reacción abandone el reactor 11 de la primera etapa. La mezcla de reacción, constituida por una emulsión de hidrocarburo y ácido sulfúrico, es transferida desde el reactor 11 de la primera etapa por el conducto 12 al sedimentador de ácido 9 de la primera etapa. La emulsión se separa en una fase hidrocarbonada y una fase ácida en el sedimentador ácido 9 de la



1 primera etapa por la acción de la gravedad.

5 La fase hidrocarbonada procedente del sedimentador de ácido 9 de la primera etapa es extraída por el conducto 14 y transferida al conducto 15 del efluente de la reacción de alquilación. El ácido sulfúrico es sacado del sedimentador de ácido 9 de la primera etapa por el conducto 16. Desde este conducto 16, el ácido sulfúrico es transferido a un reactor 19 de la segunda etapa.

10 En la segunda etapa del procedimiento de alquilación, el ácido sulfúrico procedente de un sedimentador de ácido 21 de la segunda etapa es transferido por el conducto 18 al reactor 19 de la segunda etapa, donde el ácido sulfúrico es intensamente mezclado con la olefina y el isobutano reaccionantes. Desde el reactor 19 de la segunda etapa, la emulsión de efluente de la reacción es transferida por el conducto 20 al sedimentador de ácido 21 de la segunda etapa. La emulsión de la segunda etapa es separado en una fase hidrocarbonada y una fase ácida por la acción de la gravedad en el sedimentador de ácido 21 de la segunda etapa. La fase hidrocarbonada es transferida desde el sedimentador de ácido 21 de la segunda etapa, a través del conducto 22, al conducto 15 de efluente de la reacción de alquilación. El ácido sulfúrico procedente del sedimentador de ácido 21 de la segunda etapa es transferido por el conducto 23 al reactor 25 de una tercera etapa.

25 En la tercera etapa del procedimiento de alquilación, el ácido sulfúrico procedente del sedimentador de ácido 27 de la tercera etapa es transferido por el conducto 24 al reactor 25 de la tercera etapa, donde el ácido sulfúrico es intensamente mezclado con la olefina y el isobutano

30



1  
  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
  
15  
  
  
  
20  
  
  
  
25  
  
  
  
30

reaccionantes. Desde el reactor 25 de la tercera etapa, la emulsión efluente de la reacción es transferida por el conducto 26 al sedimentador de ácido 27 de la tercera etapa. La emulsión se separa en una fase hidrocarbonada y una fase ácida por la acción de la gravedad en el sedimentador de ácido 27 de la tercera etapa. La fase hidrocarbonada procedente del sedimentador de ácido 27 de la tercera etapa es transferida por el conducto 28 al conducto 15 de efluente de la reacción de alquilación. El ácido sulfúrico agotado es sacado del sedimentador de ácido 27 de la tercera etapa por el conducto 29, a través del cual se retira del proceso de alquilación el ácido sulfúrico agotado.

A través del conducto 30 se recupera del conducto 12 una corriente derivada de alrededor de 114.000 libras (51.710 kg) por hora de emulsión del reactor de la primera etapa, que comprende alrededor de 57.000 libras (25.855 kg) por hora de ácido sulfúrico procedente de la primera etapa del procedimiento de alquilación. El ácido sulfúrico concentrado limpio complementario del proceso de alquilación se mezcla con la corriente derivada del ácido de la primera etapa en el conducto 30 a través del conducto 31. Este ácido sulfúrico concentrado limpio es proporcionado a un caudal de alrededor de 21.000 libras (9526 kg) por hora. La mezcla de ácido limpio y emulsión del reactor de la primera etapa es transferida por el conducto 32 a un mezclador 33. El efluente de la reacción de alquilación contenido en el conducto 15, que comprende las corrientes efluyentes hidrocarbonadas procedentes de la primera, segunda y tercera etapas del procedimiento de alquilación, es transferido por el conducto 15 al mezclador 33, a un caudal de alre-



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

dor de 7345 barriles por hora. En el mezclador 33, el efluente de la reacción de alquilación y la emulsión del reactor de la primera etapa son intensamente mezclados en fase líquida de manera que prácticamente la totalidad de los sulfatos de dialquilo contenidos en el efluente de la reacción de alquilación son convertidos en sulfatos de monoalquilo. Esta mezcla del efluente de la reacción de alquilación y el ácido sulfúrico se obtiene convenientemente haciendo pasar estas corrientes unidas a través de una bomba centrífuga de gran velocidad, de manera que se forma una emulsión de gotitas de ácido sulfúrico finamente divididas suspendidas en el efluente de la reacción de alquilación.

Desde el mezclador 33, la emulsión de ácido sulfúrico en el efluente de la reacción de alquilación es transferida por el conducto 34 a un separador del efluente tratado 35. El efluente se separa en una fase de efluente tratado de la reacción de alquilación y una fase de ácido de reciclaje por la acción de la gravedad, en el separador 35 de efluente tratado. El efluente tratado de la reacción de alquilación, sustancialmente exento de sulfatos de alquilo, es recuperado del separador 35 de efluente tratado por el conducto 36. Desde este conducto 36, el efluente tratado de la reacción de alquilación es extraído del procedimiento de alquilación para ser sometido a un nuevo tratamiento convencional, no mostrado, para recuperar los hidrocarburos alquilados que contiene. El ácido de reciclaje que contiene prácticamente la totalidad de los sulfatos de alquilo separados de la corriente de efluente de alquilación, es transferido desde el separador 35 de efluente tratado a través del conducto 37, a un caudal de aproximada-



405565

1

mente 79.000 libras (35.834 kg) por hora. Desde el conduc-  
to 37, la corriente de ácido de reciclo es devuelta al reac-  
tor 11 de la primera etapa del procedimiento de alquila-  
ción.

5

Siguiendo el método de esta invención en la forma  
descrita, un efluente de la reacción de alquilación que  
contiene alrededor de 1000 partes por millón de sulfato de  
alquilo es tratado con la emulsión de reacción de la prime-  
ra etapa procedente de un procedimiento de alquilación para  
producir un efluente tratado de la reacción de alquilación  
que contiene alrededor de 10 partes por millón de compues-  
tos de azufre.

10

15

Los procedimientos de alquilación mostrados en las  
figuras y descritos en lo que antecede son representaciones  
esquemáticas realizadas para mostrar el método de esta in-  
vención y se han omitido muchos accesorios convencionales  
del equipo normalmente empleados en un proceso de alquila-  
ción, pero innecesarios para describir el método de esta  
invención. El experto en la técnica puede prever el uso de  
equipo tal como bombas, válvulas, instrumentación y equipo  
de refrigeración comúnmente empleados en un procedimiento  
de alquilación con ácido sulfúrico.

20

25

El experto en la técnica puede introducir muchas mo-  
dificaciones en el esquema de flujo del procedimiento de al-  
quilación con ácido sulfúrico sin apartarse del espíritu y  
alcance de esta invención. Todas estas modificaciones que  
no se apartan del espíritu y alcance de esta invención, es-  
tán incluidas aquí.

30

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



1

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la producción de un hidrocarburo alquilado que consiste en alquilar un hidrocarburo isoparafínico con un hidrocarburo olefínico en presencia de ácido sulfúrico en una multiplicidad de etapas, efectuándose cada una de dichas etapas en un aparato que comprende un reactor y un sedimentador de ácido asociado, recuperándose una fase hidrocarbonada que contiene sulfatos de alquilo de cada una de las etapas y obteniéndose una fase hidrocarbonada combinada por reunión de todas las fases citadas o todas las fases citadas excepto la primera, introduciéndose ácido sulfúrico limpio en la primera de dichas etapas o con una corriente que contiene ácido sulfúrico procedente de la primera etapa citada y siendo recuperado el ácido sulfúrico agotado de la última de dichas etapas, reciclándose una parte del ácido sulfúrico procedente de cada sedimentador de ácido al reactor asociado con este último y, en cada una de dichas etapas excepto la última, transfiriendo otra parte del ácido a la etapa próxima posterior, poniendo en contacto las citadas fases hidrocarbonadas combinadas con una corriente que contiene ácido sulfúrico procedente de la primera etapa citada para separar de aquellas los sulfatos de alquilo que contienen y reciclando a una de dichas etapas la corriente que contiene el ácido sulfúrico después de haber establecido el contacto mencionado.

20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la corriente citada que contiene ácido sulfúrico es una corriente de ácido separada de los hidrocarburos en el sedimentador de ácido de la primera etapa.

30

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la corriente citada que contiene ácido sulfúrico es



405565

1 una corriente derivada que contiene una parte de una emul-  
sión de hidrocarburos/ácido sulfúrico formada en el reac-  
tor de la primera etapa.

5 4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 a 3, en el que la corriente citada que contie-  
ne ácido sulfúrico es reciclada a la primera o a la segunda  
de dichas etapas.

10 5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 a 4, en el que dicho ácido sulfúrico limpio se  
pone en contacto con dichas fases hidrocarbonadas combina-  
das, junto con la citada corriente que contiene ácido sul-  
fúrico.

15 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en  
el que la fase hidrocarbonada combinada se forma a partir  
de todas las fases hidrocarbonadas citadas excepto la pri-  
mera y la primera fase hidrocarbonada se agrega a la cita-  
da fase hidrocarbonada combinada después de que esta últi-  
ma se ha puesto en contacto con la citada corriente que  
contiene ácido sulfúrico.

20 7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 a 6, en el que el ácido sulfúrico limpio cita-  
do tiene una concentración comprendida entre 94 y 99 % en  
peso.

25 8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 a 6, en el que el ácido sulfúrico limpio ci-  
tado tiene una concentración del 98 % en peso como mínimo.

30 9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 a 8, en el que dicho hidrocarburo isoparafíni-  
co es isobutano, isopentano, isohexano o una mezcla de és-  
tos.

10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-



405565

1        dicaciones 1 a 9, en el que dicho hidrocarburo olefínico  
comprende un isómero de propeno, buteno, penteno o hexeno  
o una mezcla de éstos.

5        11. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindica-  
ciones 1 a 10, en el que cada uno de los reactores es  
operado a una temperatura comprendida entre 0 y 100°F (-18  
y +38°C).

10       12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, en  
el que la temperatura está comprendida entre 30 y 50°F (-1  
y +10°C).

13. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindica-  
ciones 1 a 12, en el que la relación molar de hidro-  
carburos isoparafínicos a hidrocarburos olefínicos está  
comprendida entre 4/1 y 30/1.

15       14. Un procedimiento según la Reivindicación 13,  
en el que dicha relación molar está comprendida entre 8/1  
y 20/1.

20       15. Se reivindica por último, como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN HIDROCARBURO  
ALQUILADO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veintinueve pá-  
ginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

25       Madrid, 4 de Agosto de 1.972

BERNARDO HUNGRIA

*B. Hungria*

405565

405565

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

BOJIA UNICA

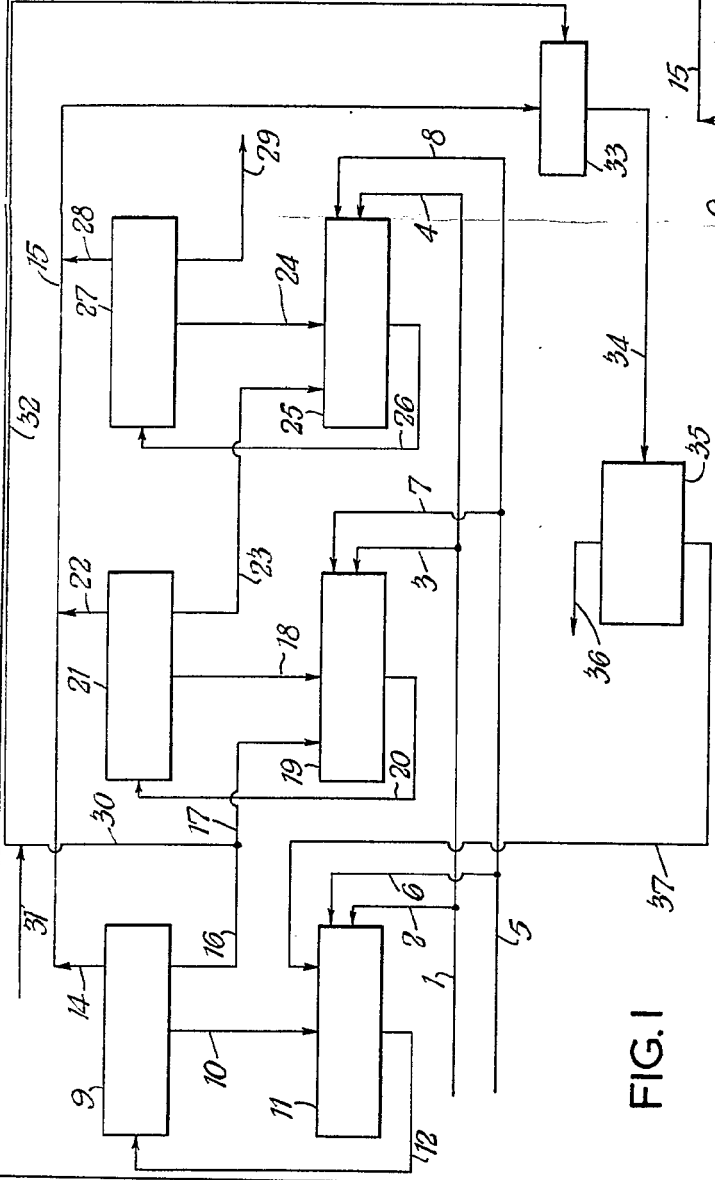


FIG. 1

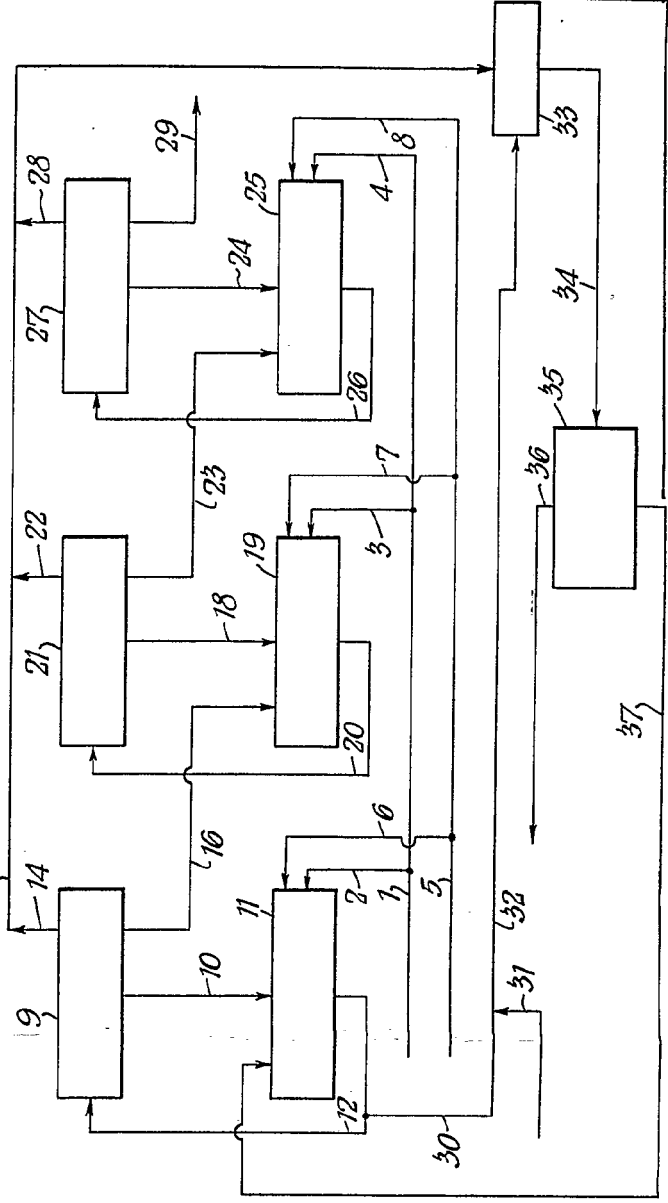



FIG. 2

ESCALA VARIABLE.  
 MADRID, 4 DE AGOSTO DE 1972  
 BERNARDO UNGERIA  
 P. R.



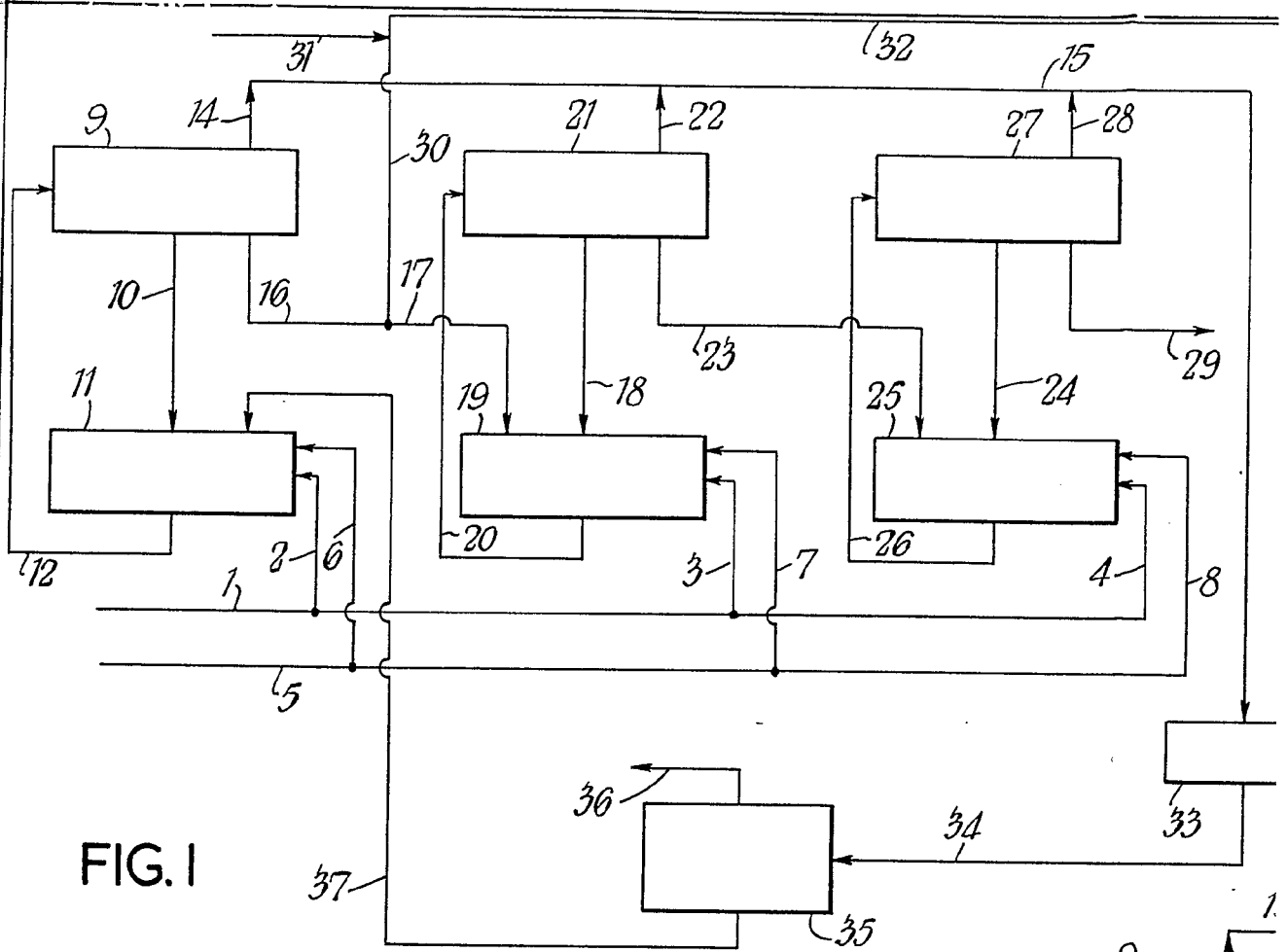
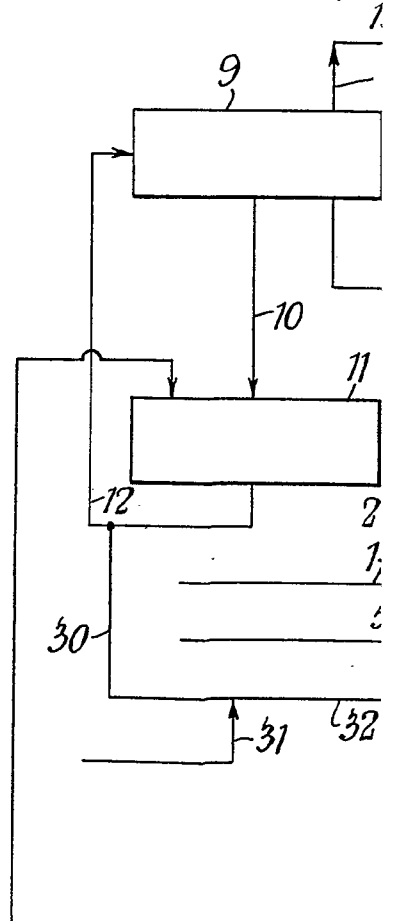


FIG. 1



ESCALA VARIABLE.  
 MADRID, 4 DE Agosto DE 1972  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. P.

405565

HOJA UNICA

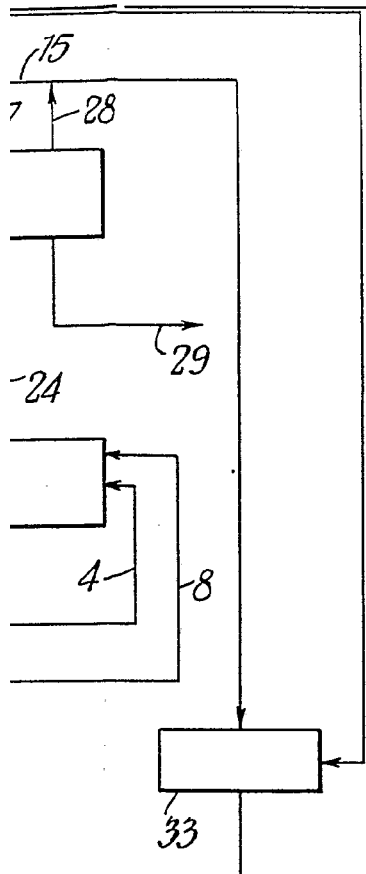


FIG.2

