



PATENTE DE INVENCION

Case No. OP42.

Int. Cl. <i>Co 1B</i>
-----------------------

417144

417144

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE CLORO A PARTIR DE  
CLORURO FERROSO.--

-----

*Solicitante:* LAPORTE INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente  
en Hanover House, 14 Hanover Square, Londres, W.1.,  
Inglaterra.--

-----

El presente invento se refiere a un procedi-  
miento para la recuperación de cloro y, de un modo parti-  
cular, para la recuperación de cloro a partir de cloruro  
ferroso.

5.

El cloruro ferroso se produce a veces como sub-



- producto de procesos industriales y en sí es menos útil que el cloro que contiene. Por ejemplo, en un procedimiento descrito en la patente Estadounidense 2.933.373, se obtiene cloruro ferroso como subproducto de un proceso para beneficiar minerales titaníferos, eliminando hierro de los mismos, a tal temperatura que el cloruro ferroso se encuentra en forma gaseosa. En este proceso es conveniente poder recuperar el cloro contenido en el cloruro ferroso para reciclarlo. Un procedimiento adicional según el cual se obtiene cloruro ferroso como subproducto de un proceso para beneficiar minerales titaníferos, se describe en nuestra solicitud Británica pendiente número 3.241/71.
- 5.
- 10.

- El presente invento proporciona un procedimiento para la recuperación de cloro a partir de cloruro ferroso, que comprende poner en contacto vapor de cloruro ferroso con oxígeno en una cantidad en exceso a la exigida estequiométricamente para la conversión del cloruro ferroso a óxido férrico, y hacer pasar la mezcla resultante a través de un reactor esencialmente vacío, en un periodo de por lo menos 2 segundos y a una temperatura controlada a un nivel suficientemente elevado para evitar la condensación del cloruro ferroso durante dicho periodo, y a velocidad suficiente para arrastrar las partículas de óxido férrico producidas y separar el cloro producido de dichas partículas de óxido férrico.
- 15.
- 20.

- Por "reactor esencialmente vacío" se entiende un reactor que no contiene ningún relleno sólido. El óxido férrico sólido se produce durante el proceso del invento y es arrastrado en la corriente gaseosa que fluye a través del reactor. Nosotros empleamos el término "esencialmente vacío" para incluir la presencia de dichos productos sólidos de reacción.
- 25.
- 30.



5. Por "vapor de cloruro ferroso" se entiende un vapor en el que se encuentra presente hierro predominantemente como cloruro ferroso. La presencia de gases inertes o, por ejemplo, de óxidos de carbono producidos durante la cloración de mineral titanífero reducido no queda excluida así como tampoco una pequeña cantidad de cloruro férrico.

10. Se ha descubierto que la conversión de cloruro ferroso a óxido férrico tiene lugar con una eficacia notablemente mayor si el cloruro ferroso se encuentra totalmente presente en estado de vapor mejor que en forma de "niebla" de gotitas condensadas. Según el presente invento, la temperatura se controla, por lo tanto, por encima del punto de condensación del vapor de cloruro ferroso. En un sistema puro o sea en ausencia de diluyentes, el punto de condensación del vapor de cloruro ferroso es el mismo que el punto de ebullición. En un sistema diluido, el punto de condensación del vapor de cloruro ferroso estará por debajo del punto de ebullición. La temperatura a la que se condensa el cloruro ferroso depende, al menos parcialmente, de la cantidad de cloruro ferroso presente con relación a su presión de saturación de vapor. En particular, la temperatura a la que tiene lugar la condensación varía según progresa la oxidación del cloruro ferroso a óxido férrico y según se reduce la presión parcial del cloruro ferroso presente. Por ejemplo, al comienzo de la reacción, cuando hay presente una cantidad relativamente grande de cloruro ferroso, la temperatura necesita ser mucho más elevada para evitar la condensación que cuando ha reaccionado una notable parte del cloruro ferroso. Resulta difícil controlar la reacción a temperatura próximas al punto de condensación para evitar que ocurra dicha condensación, por lo que la temperatura se controla

15.

20.

25.

30.



preferiblemente al menos a 30° por encima del punto de condensación. La reacción para formar cloro es exotérmica y, por lo tanto, se ve favorecida termodinámicamente por la temperatura inferior. Por lo tanto, de preferencia, la temperatura se controla a un grado no superior a 200°C por encima del punto de condensación. Es preferible no dejar que la temperatura de la reacción se eleve por encima de 1.300°C.

5.

El punto de condensación del vapor de cloruro ferroso, que contiene proporciones variables de cloruro ferroso, se puede calcular a partir de datos de presión gaseosa, por ejemplo de las tablas de física-química de Landolt y Bornstein, volumen Eg II. Empleando esta fuente se han calculado los valores indicados a continuación:

10.

15.

<u>Presión parcial de FeCl<sub>2</sub> en mezcla, ats</u>	<u>Punto de condensación aproximado °C</u>
0,1	825
0,3	912
0,5	957
0,7	987

20.

Es esencial en la realización del presente invento que haya oxígeno presente en exceso a la cantidad exigida estequiométricamente para convertir el cloruro ferroso en óxido férrico, o sea, 0,75 moles de oxígeno por mol de cloruro ferroso. La fuente de oxígeno puede ser gas oxígeno puro o mezclas, como puede ser el aire, que contengan oxígeno diluido con uno o más gases o vapores. De preferencia deberán haber presentes hasta 2,5 moles de oxígeno, y con preferencia particular de 0,8 a 2,0 moles de oxígeno, por mol de cloruro ferroso.

25.

30.

El contacto entre el cloruro ferroso y el oxígeno



se mantiene preferiblemente por un espacio comprendido entre dos y diez segundos, aún cuando se pueden emplear tiempos mayores de reacción, por ejemplo hasta 25 segundos o más.

La reacción entre el cloruro ferroso y el oxígeno se lleva a cabo preferiblemente en un reactor tubular.

5.

De preferencia, el cloruro ferroso y el oxígeno se alimentan al reactor de una forma continua. La reacción se lleva a cabo convenientemente a presión atmosférica, pero se puede llevar a cabo a presiones sobreatmosféricas. El oxígeno se introduce convenientemente, a la temperatura ambiente,

10.

en una corriente de vapor de cloruro ferroso, a temperatura suficientemente alta para evitar la condensación al menos durante dos segundos después de haberse puesto en contacto con el oxígeno. Si el cloruro ferroso se añade a una temperatura elevada, de forma que la temperatura inicial de la mezcla de cloruro y oxígeno sea de aproximadamente 1.000°C, entonces el cloruro reaccionará y su concentración se reducirá con bastante rapidez de forma que, después de esta reacción inicial, será necesaria una temperatura relativamente baja

15.

para mantener el cloruro en estado de vapor. Como variante, si la temperatura del cloruro ferroso es de tal magnitud que la mezcla inicial tiene una temperatura de aproximadamente 900°C, el cloruro ferroso reaccionará con mayor lentitud que si dicha temperatura fuera de 1.000°C y, por lo tanto, la

20.

concentración de cloruro ferroso no se reducirá con tanta rapidez y se tendrá que mantener una temperatura relativamente elevada para conservarlo en estado de vapor. La velocidad de la mezcla de cloruro ferroso y oxígeno deberá ser la necesaria para que las partículas de óxido férrico produ-

25.

cidas, con un tamaño de partícula de aproximadamente 5 micras,

30.



sean arrastradas por la corriente. Las velocidades apropiadas pueden ser del orden de 0,25 a 3 m por segundo.

- El efecto que producen los diversos parámetros en la operación del presente invento se ha descrito anteriormente de un modo individual. No obstante, se comprenderá que los diversos parámetros han de combinarse para llevar a la práctica el invento. A pesar de que existirá una combinación óptima para cualquier vapor de cloruro ferroso dado, puede ser aceptable por otras razones operar a una eficiencia intermedia solamente. Por ejemplo, para reducir el costo de elevados excesos de oxígeno, puede ser conveniente operar empleando menos oxígeno que la cantidad óptima y compensar, al menos en parte, alterando los otros parámetros por ejemplo aumentando la temperatura utilizada. No obstante, en todos los casos la temperatura se mantendrá por encima del punto de condensación, con lo que se evita la condensación del cloruro ferroso con sus correspondientes inconvenientes de menor eficacia de reacción y la formación de aglomeraciones sobre las paredes del reactor. Los productos procedentes del reactor son principalmente óxido férrico, que es un sólido, y cloro que se puede recuperar empleando técnicas tradicionales como son la absorción o licuefacción. Como variante, en procesos tales como el beneficio de mineral titanífero, el cloro se puede reciclar.
- Los minerales titaníferos, por ejemplo minerales de ilmenita, normalmente en forma de un concentrado separado del componente de ganga del mineral en bruto, por ejemplo empleando medios magnéticos o de flotación, cuando se benefician por procedimientos como los descritos en la patente Estadounidense nº 2.933.373 o en nuestra solicitud Británica
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- pendiente nº 3.241/71, producen un efluente de vapor que contiene cloruro ferroso, posiblemente pequeñas cantidades de cloruro férrico, posiblemente un gas vehículo onerte, por ejemplo nitrógeno, posiblemente pequeñas cantidades de cloro residual, y óxido de carbono, cuando el mineral se ha reducido antes de la cloración o después de la misma. El efluente sale a elevada temperatura, por lo que el cloruro ferroso se encuentra en estado de vapor. Hemos descubierto que el proceso del invento es suficientemente eficaz para poder llevarse a la práctica poniendo en contacto un efluente caliente de este tipo, continuamente según se produce, con oxígeno y con cualquier cantidad extra de calor que pudiera ser necesaria para mantener el cloruro ferroso en estado de vapor en todo el tiempo de contacto. El efluente puede pasar a través de un reactor tubular en el que se introduce oxígeno, y el óxido férrico resultante arrastrado se separa directamente del vapor con contenido de cloro que sale del tubo. El cloro se puede reciclar.

- El vapor con contenido de cloro producido por el presente invento se puede tratar como sigue para el reciclo. En primer lugar se enfría, por ejemplo hasta unos 120°C, preferiblemente por medio de un refrigerante indirecto. El óxido de hierro se puede remover de los gases enfriados en primer lugar mediante un separador ciclónico y, preferiblemente, en segundo lugar por medio de un filtro de bolsa o un filtro de fibras regado empleando ácido sulfúrico como medio de irrigación. Después de esto, los gases restantes se pueden enfriar directamente con ácido sulfúrico, y cualquier óxido de hierro remanente en los gases se incorpora en el ácido sulfúrico. Los gases enfriados se pueden comprimir empleando



bombas anulares de líquido normales que hacen circular ácido sulfúrico concentrado enfriado. El cloro resultante diluido con gas inerte, por ejemplo nitrógeno y dióxido de carbono, se puede utilizar para el tratamiento de materiales titaníferos. Se puede emplear en el beneficio de minerales titaníferos, por cloración de óxidos de hierro a cloruro ferroso, cuyo cloruro ferroso se puede tratar, a su vez, por medio del procedimiento del presente invento. No obstante, debido a la acumulación de gases tales como dióxido de carbono, será necesario separar parte de los gases que contienen cloro y reemplazarlos por cloro puro que se puede derivar por purificación de los gases con contenido en cloro separados, por ejemplo por métodos de licuefacción o absorción.

Si el presente invento se lleva a cabo junto a un proceso para la producción de dióxido de titanio por vía de cloruro, los gases que contienen cloro del presente invento se utilizan preferiblemente en la cloración de beneficiado que contiene dióxido de titanio, para producir tetracloruro de titanio. Después de la recuperación del tetracloruro de titanio, el efluente gaseoso se expulsa a la atmósfera después de haberse sometido a técnicas de tratamiento normal de efluentes. La oxidación anterior del tetracloruro de titanio da por resultado la producción de cloro que contiene un nivel uniforme de gases inertes y que, por lo tanto, es apropiado para reciclarlo en un proceso de beneficio de mineral que comprende cloración, según se ha descrito anteriormente, puesto que no existe acumulación consiguiente de gases inertes en el proceso de beneficiar el mineral. El presente invento es idóneo, por lo tanto, para incorporarse en procesos de beneficio de minerales que comprendan cloración para



producir cloruro ferroso y/o con un proceso de cloruro para la producción de dióxido de titanio, incluyendo la cloración del beneficiado para producir tetracloruro de titanio y oxidación del tetracloruro de titanio para producir dióxido de titanio y cloro.

5.

Conviene ahora describir el aparato en el que se puede llevar a cabo el procedimiento del presente invento. La figura adjunta representa una vista en planta de un aparato apropiado en el que la oxidación del cloruro ferroso va unida a un proceso para beneficiar minerales titaníferos.

10.

Un clorador de lecho fluido 10 en el que se clora mineral titanífero mediante cloro, está incluido en un horno 11 y tiene un tubo de salida 12 cerca de su parte superior.

15.

Un tubo de entrada 13 se introduce en el tubo de salida 12 en un punto en el interior del horno 11 y el extremo abierto 14 del tubo de entrada 13 se sitúa en el interior del tubo de salida 12 en un punto situado fuera del horno 11. La

20.

continuación del tubo de salida, desde el extremo abierto 14 del tubo de entrada 13, hasta la unión por medio de fuelles flexibles 15 al tubo de entrada 16 de un separador ciclónico 17 de acero dulce, se llama tubo quemador 18. El tubo de salida 12 y su continuación, el tubo quemador, se construyen cada uno de sílice refractario. En lugar de sílice se puede emplear otro material refractario.

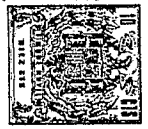
25.

La temperatura a la que se lleva a cabo el proceso depende de la temperatura del cloruro ferroso y el oxígeno, la concentración del cloruro ferroso, el exceso de oxígeno y las características de pérdida térmica del reactor empleado. La reacción entre el cloruro ferroso y el oxígeno

30.

es exotérmica. Se puede diseñar un reactor para que pier-

417144



5. da solamente suficiente calor, para una mezcla de reacción particular, con el fin de mantener la temperatura conveniente en el reactor y evitar la condensación. Como variante, se puede emplear un reactor que pierda demasiado calor de una forma fraccionada en combinación con medios de calentamiento externo. Muchos reactores de pequeña escala pueden encontrarse en esta última categoría en virtud a su relación de área superficial a volumen.

10. Los gases procedentes del clorador 10, que comprenden cloruro ferroso y un gas vehículo, salen del tubo de salida 12 y se ponen en contacto con oxígeno, que se encuentra a una temperatura de aproximadamente 25°C, alimentado a través del tubo de entrada 13. La oxidación continúa hasta que los valores del hierro en el clorador de lecho fluido 10 se separan. El producto de óxido férrico tiene un tamaño de partícula del orden de 5 micras y es arrastrado por los gases que pasan a través del reactor y se recogen en el separador ciclónico 17 de acero dulce.

15. A continuación se describen ciertas modalidades del presente invento a título de ejemplo solamente.

20. En los ejemplos que siguen se empleó el aparato ilustrado en el dibujo y descrito en la presente memoria. Debido a que el aparato era de escala relativamente pequeña, fué necesario controlar la temperatura del proceso por medio de un dispositivo de calentamiento externo. La temperatura  $T_1$  es la temperatura en el interior del tubo quemador en el extremo del tubo más próximo al horno, y la temperatura  $T_2$  es la temperatura dentro del tubo quemador en el extremo del tubo más próximo al fuelle flexible.

25. Para medir la eficacia  $E$  de la recuperación de clo-

30.

417144



5. ro, se calcula el porcentaje máximo teórico M del cloro obtenible, que es la cantidad de cloro que se recuperaría si se recuperará todo el cloro alimentado al clorador. Los gases que salen del tubo quemador se analizan para obtener el contenido de cloro periódicamente con el fin de hallar el contenido de cloro máximo analítico A y la eficacia del proceso de recuperación se mide como porcentaje de la eficacia termodinámica teórica TD.

10. 
$$E = \frac{A}{M} \times TD \%$$

En los ejemplos, los símbolos A, M, TD y E tienen los significados indicados anteriormente.

Ejemplos 1 y 2

Estos ejemplos son comparativos pero no según el presente invento.

15. La longitud y diámetro del tubo quemador eran de 0,6 m y 75 mm respectivamente. La temperatura  $T_1$  era de 1.000°C y de  $T_2$  era 900°C.

20. En el ejemplo 1, se empleó un mol de oxígeno por mol de cloruro ferroso y en el ejemplo 2, se emplearon dos moles de oxígeno por mol de cloruro ferroso. En cada ejemplo habían presentes por mol de cloruro ferroso 3,15 moles de materiales inertes, principalmente nitrógeno y dióxido de carbono.

25. Los resultados expuestos en la tabla ilustran que, con tiempos de permanencia cortos en el tubo quemador, se obtenían bajas eficacias en la conversión a óxido férrico y cloro, aún empleando temperaturas en la escala exigida, v.g., superiores al punto de condensación.

Ejemplos 3 a 6

30. El ejemplo 4 es un ejemplo comparativo, pero no se-

41714 

gún el presente invento.

5. La longitud y diámetro del tubo quemador eran de 1,4 m y 105 mm respectivamente. La temperatura  $T_1$  era de 1.000°C y la de  $T_2$  de 630°C en los ejemplos 3 y 4, y en los ejemplos 5 y 6 la temperatura  $T_1$  era de 920°C y 900°C, respectivamente, y la temperatura  $T_2$  era de 800°C.

10. En los ejemplos 3 y 5, se empleó un mol de oxígeno por mol de cloruro ferroso y en los ejemplos 4 y 6, dos moles de oxígeno por mol de cloruro ferroso. En los ejemplos 3 y 4, habían presentes por mol de cloruro ferroso 3,15 moles de materiales inertes principalmente nitrógeno y dióxido de carbono, mientras que en los ejemplos 5 y 6 habían presentes 3,13 moles de estos materiales inertes.

15. Los resultados expuestos en la tabla ilustran que la eficacia aumentaba empleando mayores tiempos de permanencia en el tubo quemador, mayores excesos de oxígeno y evitando el enfriamiento de los gases de reacción por debajo de su punto de condensación.

Ejemplos 7 y 8

20. Estos ejemplos son comparativos, pero no según el presente invento.

La longitud y diámetro del tubo quemador eran de 1,4 m y 105 mm, respectivamente. La temperatura de  $T_1$  era de 900°C y la  $T_2$  era de 600°C.

25. En el ejemplo 7, se empleó un mol de oxígeno por mol de cloruro ferroso y en el ejemplo 8, se utilizaron dos moles de oxígeno por mol de cloruro ferroso. En cada ejemplo, habían presentes por mol de cloruro ferroso 3,13 moles de materiales inertes, principalmente nitrógeno y dióxido de carbono.

30.

417144



Los resultados expuestos en la tabla ilustran que si se deja condensar rápidamente el cloruro ferroso alimentado formando una niebla de gotitas condensadas, la eficacia de conversión a óxido férrico y cloro es baja.

5.

Tabla I

Ejemplo	Permanencia Tiempo (segundos)	A (% v/v)	M (%v/v)	TD ( % )	E (%)	
	1	0.75	7.5	22.9	91.8	30.1
	2	0.60	9.5	18.5	94.0	48.3
10.	3	2.8	14.0	22.9	91.8	56.1
	4	2.25	15.0	18.5	95.0	77.0
	5	3.0	14.5	22.9	98.0	62.0
	6	2.5	16.8	18.5	99.5	90.4
	7	3.0	4.3	22.9	100	18.8
15.	8	2.5	4.8	18.5	100	26.0

El perfil de temperaturas de cada uno de los ejemplos 1 a 8 se trazó en gráfico y comparó con el perfil de punto de condensación para el ejemplo más eficaz, el ejemplo 6, en la figura II adjunta. El perfil del punto de condensación se obtuvo por cálculo, según se ha descrito, de los puntos de condensación inicial y final y uniendo los puntos así obtenidos. Los perfiles de temperatura se obtuvieron de igual manera. Los perfiles del punto de condensación para los demás ejemplos se encontrarían a temperaturas más elevadas debido a la mayor proporción de cloruro ferroso presente.

25.

Se observará que el ejemplo 4 dió una eficacia relativamente buena empleando un gran exceso de oxígeno aún cuando no mantenía claramente la temperatura por encima del punto de condensación durante un periodo suficientemente largo para quedar comprendido dentro del presente invento. No

30.



5. obstante, además de consumir una gran cantidad de oxígeno, el ejemplo 4 está sujeto a inconvenientes de formación de aglomeraciones de cloruro ferroso en el aparato y no sería practicable en un proceso continuo a gran escala. Manteniendo la operación por encima del punto de condensación, como en el ejemplo 5, se puede obtener un 62 % de eficacia empleando solamente un mol de oxígeno por mol de cloruro ferroso. Cabría esperar que una temperatura algo mayor aumentaría la eficacia aún más.

10.

NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 21 de Julio de 1972, bajo el número 34363/72; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE CLORO A PARTIR DE CLORURO FERROSO; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para la recuperación de cloro a partir de cloruro ferroso, caracterizado porque comprende poner en contacto vapor de cloruro ferroso con oxígeno en una cantidad en exceso a la necesaria estequiométricamente para la conversión del cloruro ferroso a óxido férrico, y hacer pasar la mezcla resultante a través de un reactor esencialmente vacío, en un periodo de por lo menos dos se-

25.

30.



417144

- gundos, y a una temperatura controlada a un nivel suficientemente elevado para evitar la condensación del cloruro ferroso durante dicho periodo, y a una velocidad suficiente para arrastrar las partículas de óxido férrico producidas y separar el cloro producido de dichas partículas de óxido férrico.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de oxígeno es de 0,8 a 2,0 moles por mol de cloruro ferroso.
10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la temperatura se controla por lo menos a 30°C por encima del punto de condensación del cloruro ferroso.
15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura se controla a no más de 200°C por encima del punto de condensación del cloruro ferroso.
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el vapor de cloruro ferroso se pone en contacto con el oxígeno mientras que el cloruro ferroso fluye a lo largo de un reactor tubular.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la superficie interna del reactor tubular está compuesta por sílice refractaria.
30. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido férrico producido como subproducto se recupera separándolo del cloro producido por medio de un separador ciclónico.
- 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el vapor de clo-

CA



ruro ferroso es un efluente procedente del proceso de elaboración, que comprende la cloración de un concentrado mineral titanífero.

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el cloro producido se utiliza en la cloración de mineral adicional.

10.- Procedimiento para la recuperación de cloro a partir de cloruro ferroso, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 SET. 1979

LAPORTE INDUSTRIES LIMITED.

J. GONZALEZ ACEES Y HERNANDEZ  
C/ P. Fern. 11. Cas. Ferrolles

417144

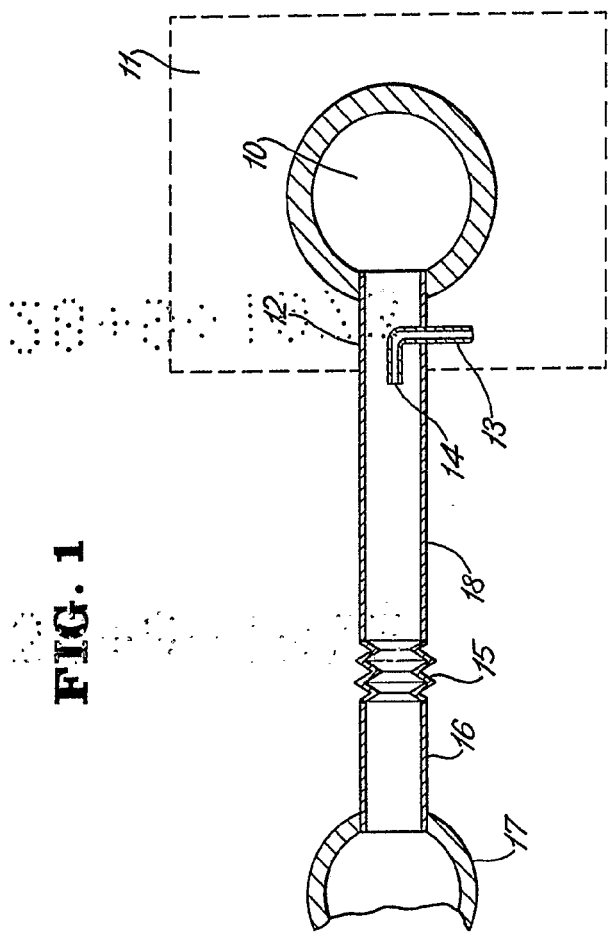
417144



2000 1073

ESPANA

FIG. 1



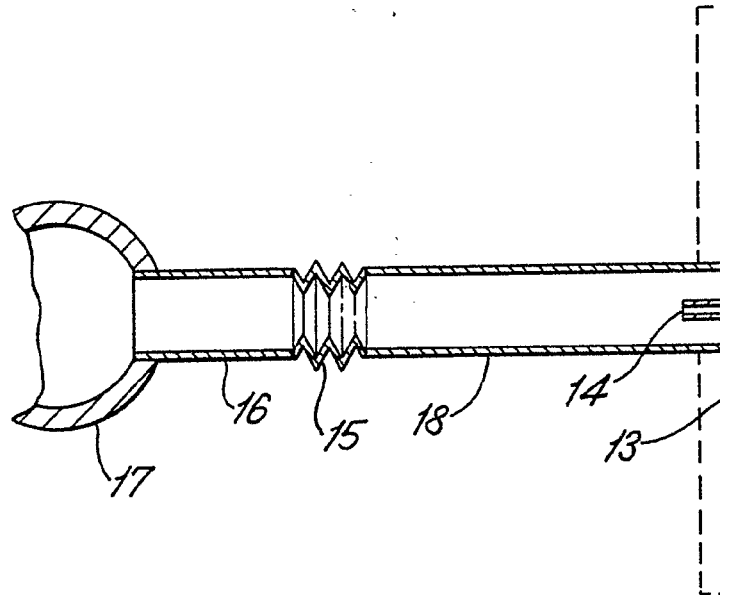
Madrid 29 SEP 1973

BOLETA DE PATENTES Y MARCAS  
del Excmo. Sr. Ministro de Fomento

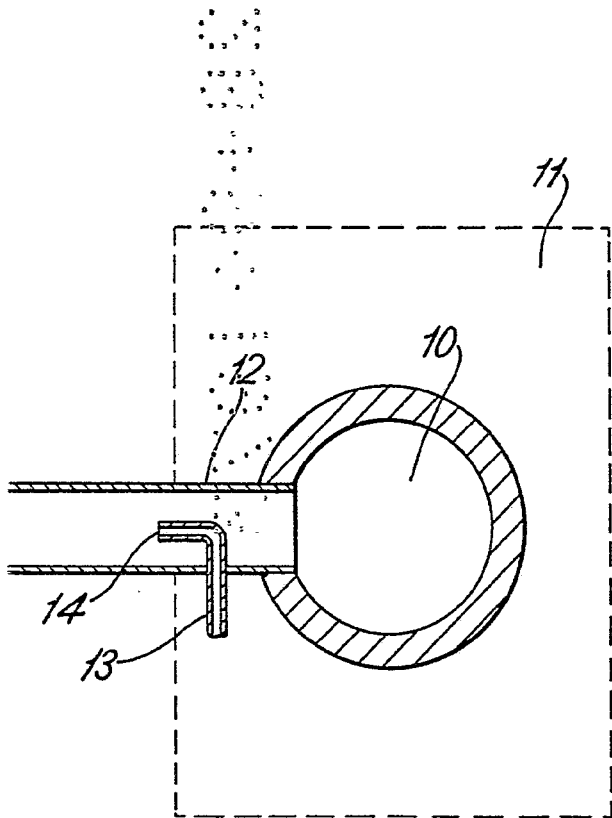
*[Handwritten signature]*

417144

**FIG. 1**



417144



24 SEP 1953  
Madrid

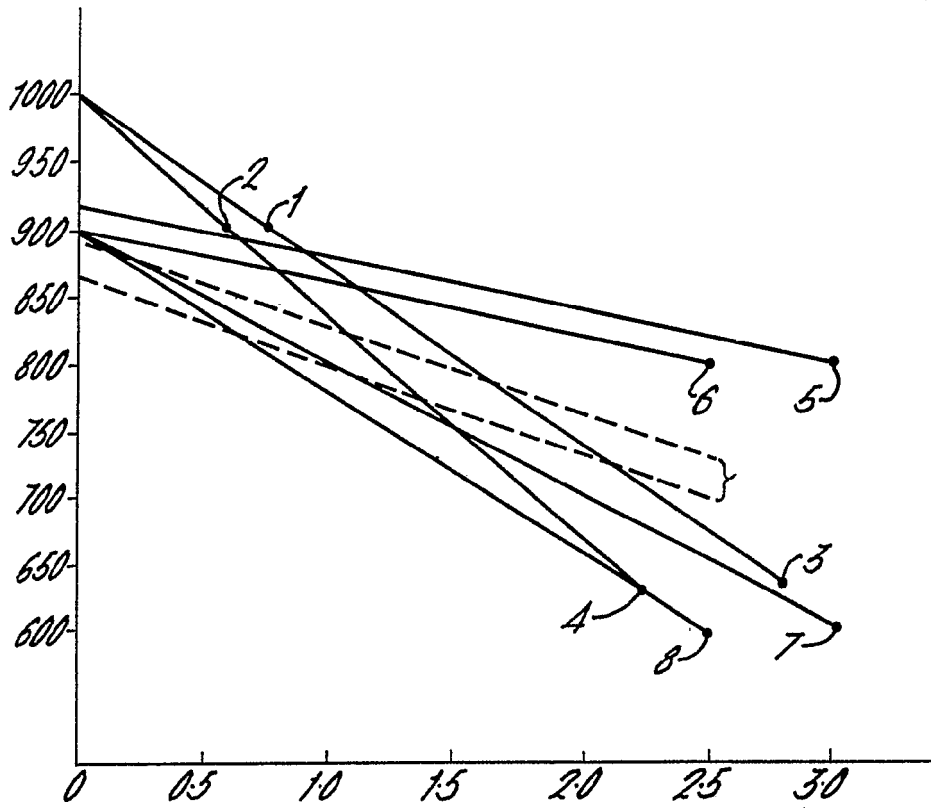
J. GARCIA RODRIGUEZ Y CA  
Sociedad Anónima de Estudios de Gran Fotonografía

417144



FIG. 2.

ESCALA  
VARIABLE



28 SET. 1973

Madrid

J. GONZALEZ ... SURET  
Pr. p. Firmador L. Costa Fernández