

423710

PATENTE DE INVENCION  
S&W 103.US.Ser. 268.650.



423710

F.C. 15-1-76

Int. Cl.: C10G//C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR GASES ACIDOS DE HIDROCARBUROS GASEOSOS.

=====

Solicitante: STONE & WEBSTER ENGINEERING CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 225 Franklin Street, Boston, Massachusetts 02107, EE.UU. de A.

=====

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con un procedimiento y sistema para separar gases ácidos, en especial sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, de corriente gaseosa hidrocarbonada. La invención se relaciona a un proceso amínico

423710



5 para separar gases ácidos mediante absorción en una solución acuosa amínica, proporcionándose medios para la regeneración de la solución amínica. La invención es particularmente adecuada para separar gases ácidos de los gases craqueados producidos en hornos de pirólisis asociados con una planta de olefinas.

#### FUNDAMENTO DE LA INVENCION

##### Descripción de la técnica anterior

10 El gas craqueado producido por cracking pirolítica de alimentaciones hidrocarbonadas, contiene normalmente componentes indeseables tales como sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y trazas de sulfuro de carbonilo. Estos componentes indeseables, llamados en la industria gases ácidos, deberán ser separados del gas craqueado por pirólisis. De lo contrario, estos componentes contaminarían al etileno, propileno  
15 o a cualquier otra olefina deseada producida en la planta.

En la industria se ha practicado la separación de estos componentes ácidos mediante lavado del gas craqueado por pirólisis con una solución acuosa de sosa cáustica, NaOH.  
20 En grandes plantas y en las plantas en donde la alimentación contiene concentraciones relativamente elevadas de compuestos sulfurados, así como con ciertas naftas y la mayor parte de los gas-oils, llega a ser muy grande el consumo de sosa cáustica y los costos tanto de la reposición de sosa cáustica  
25 fresca como de la distribución de la sosa cáustica agotada llegan a constituir un porcentaje significativo del coste total de producción de los productos olefinicos de la planta.

La práctica ha demostrado que en estos casos es normalmente más económico emplear un proceso regenerativo para  
30 separar por lo menos una porción de los componentes ácidos. Un



proceso regenerativo convencional, particularmente adecuado para la separación de gases ácidos, consiste en el proceso regenerativo con aminas acuosas. (Oil and Gas Journal, 21 Agosto, 1967, páginas 83-85).

5

En este proceso, se utilizan más comunmente soluciones acuosas de monoetanolamina y dietanolamina como disolventes regenerados. Igualmente se han utilizado soluciones acuosas de trietanolamina y metildietanolamina como disolventes regenerables. Además, se ha utilizado glicol en combinación con cualquiera de los disolventes regenerables, para proporcionar una solución capaz de absorber simultáneamente los componentes

10

ácidos y los gases deshidratantes. Tal y como se aplica normalmente, el proceso regenerativo con amina comprende primeramente una etapa de absorción realizada en una columna de absorción a presión elevada y a temperatura casi ambiente, en donde los componentes ácidos, principalmente H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, son absorbidos por la amina acuosas.

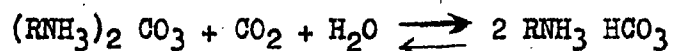
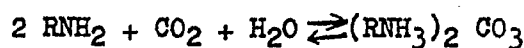
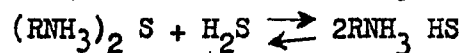
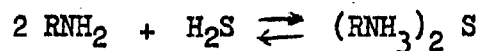
15

A medida que se verifica la absorción, estos componentes reaccionan con la amina para formar sales amínicas que son retenidas por la solución acuosa amínica en un estado disuelto.

20

Para ilustrar este proceso regenerativo convencional, se ofrecen las siguientes reacciones que se presentan entre monoetanolamina y gases ácidos:

25



30

A temperaturas casi ambientes, las reacciones tienden a desplazarse a la derecha, formando de este modo sales



de aminas que son retenidas por la solución acuosa de la amina dirigiéndose al fondo del absorbedor.

La solución de amina que retiene de este modo a los componentes ácidos en forma de sales de aminas disueltas en la misma, se denomina comunmente "solución amínica rica".

La solución de amina alimentada a la parte superior de la columna absorbidora contiene componentes ácidos negligibles y, por lo tanto, se denomina "solución amínica pobre".

La solución acuosa amínica rica que se dirige al fondo del absorbedor se calienta entonces convencionalmente a temperaturas elevadas en un intercambiador térmico indirecto y se pasa convencionalmente a una torre separadora, que funciona también a temperatura elevada.

Puesto que la solución acuosa amínica rica se calienta a temperaturas elevadas, las sales amínicas allí contenidas son reconvertidas a los componentes gaseosos ácidos,  $H_2S$  y  $CO_2$ , y amina. Esto ocurre debido a que las reacciones entre los componentes gaseosos ácidos y la amina son reversibles. Por lo tanto, en las reacciones ilustrativas anteriores con monoetanolamina, la reacción vira hacia la izquierda a temperaturas elevadas haciendo de este modo que el  $H_2S$  y  $CO_2$  se desprendan de las sales amínicas. Las temperaturas elevadas preferidas, necesarias para causar que las reacciones cambien, se definen en la técnica para la mayoría de los disolventes amínicos. Por ejemplo, si se emplea monoetanolamina, se requieren generalmente temperaturas de unos  $115,5^{\circ}C$ . El  $H_2S$  y el  $CO_2$  que se desprenden de las sales amínicas, se separan convencionalmente de la solución amínica por destilación. La separación deberá efectuarse también a las temperaturas elevadas requeridas, al objeto de evitar que las reacciones se va-



yan de nuevo hacia la derecha. La separación se ejecuta en una columna separadora que funciona normalmente a presiones ligeramente superiores a la atmosférica. Esta columna separadora es convencional en la técnica y de aquí en adelante se denominará "separador a temperatura elevada". En la técnica se denomina más comunmente como "separador amínico".

En la práctica, el separador de temperatura elevada está dotado con un calderín en el fondo para generar vapor de separación y de un condensador en cabeza desde el cual se recicla el condensado rico en agua a la parte superior de la torre, como reflujo. Generalmente, se proporcionan algunos platos por encima de la alimentación para reabsorber los vapores amínicos separados que se puedan haber vaporizado en el gas ácido separado. El gas ácido se recoge por cabeza y se suministra a una campana o chimenea, a una unidad de recuperación de azufre o se distribuye de cualquier otra forma adecuada. El separador de temperatura elevada está dotado además, convencionalmente, con un reclaimer en el fondo de la torre. El reclaimer es un recipiente de destilación proyectado para procesar una pequeña porción de la solución amínica pobre que abandona el fondo del separador. En la práctica, el reclaimer está proyectado para separar las impurezas amínicas no regenerables formadas principalmente por reacciones secundarias entre la amina y los componentes gaseosos ácidos. Normalmente, el reclaimer está dotado con medios de acceso para la adición de ceniza cáustica para neutralizar las impurezas ácidas volátiles.

En la práctica, se prevee que el reclaimer destile la amina y agua que se pasa a través del mismo dejando las impurezas amínicas por detrás para que sean inundadas con agua.



423710

La etapa de absorción se efectúa en una instalación convencional compuesta de una torre dotada con bandejas de relleno o fraccionamiento adecuadas, para asegurar un contacto íntimo de la corriente craqueada gaseosa con la solución acuosa amínica pobre. El gas craqueado por pirólisis que contiene los componentes ácidos,  $H_2S$  y  $CO_2$ , se alimenta al absorbedor cerca del fondo y la solución acuosa amínica pobre se alimenta al absorbedor cerca de la parte superior. El gas craqueado purificado fluye desde la parte superior de la columna absorbadora.

La solución amínica rica, que contiene los componentes ácidos en forma de sales amínicas disueltas, fluye desde el fondo del absorbedor. La solución amínica rica se calienta entonces a temperaturas elevadas en un intercambiador térmico indirecto y se alimenta directamente a un separador de temperatura elevada. La solución acuosa amínica pobre se recoge por el fondo del separador de temperatura elevada, se enfría mediante intercambio térmico indirecto y se alimenta entonces a la columna absorbadora.

Convencionalmente, la solución amínica pobre se enfría por lo menos en parte mediante intercambio térmico indirecto con la solución amínica rica que abandona el fondo de la columna absorbadora. Normalmente, y para los disolventes amínicos preferidos, la solución amínica pobre se enfría a temperaturas casi ambientes. Por ejemplo, si se emplea monoetanolamina, ya se conoce en la técnica que el absorbedor funciona óptimamente a temperaturas próximas a  $26 - 37,6^{\circ}C$ .

En la práctica del tratamiento de gases craqueados por pirólisis con dichos procesos convencionales regenerativos a base de aminas, se ha encontrado que pueden presentarse

423710

- 7 -



frecuentemente ensuciamientos serios de las instalaciones.

Se ha encontrado en la práctica que la solución acuosa amínica rica que abandona el fondo del absorbedor, contiene hidrocarburos  $C_4$  e hidrocarburos insaturados más pesados.

5 Estos hidrocarburos insaturados, y como se ha encontrado, están disueltos en la solución o bien disueltos y arrastrados por la misma. Una parte significativa de estos hidrocarburos insaturados consiste en butadieno, el cual es un hidrocarburo polimerizable, y en un menor grado en otros hidrocarburos polimerizables tales como, sin limitarse a ellos, pentadieno, estireno y otros hidrocarburos insaturados.

10 Cuando la solución acuosa amínica rica que sale del absorbedor se calienta a las temperaturas elevadas necesarias para la regeneración amínica, se presenta el ensuciamiento de la instalación como consecuencia de la polimerización de estos compuestos.

15 Este ensuciamiento causado por la polimerización se presenta en gran parte de las instalaciones del proceso a elevada temperatura, particularmente en los platos separadores, en el calderín separador y en la instalación de intercambiadores térmicos de la alimentación al separador, incluyendo las tuberías asociadas al proceso. Los depósitos de polímeros pueden llegar a ser tan extensivos que sea necesario una frecuente interrupción del sistema al objeto de eliminar dichos depósitos. De hecho, el ensuciamiento causado por la formación de polímeros es con frecuencia tan severo que llega a disuadir del empleo del proceso amínico convencional para el servicio aquí descrito.

25 Un intento de la técnica anterior para disminuir el ensuciamiento de la sección de elevadas temperaturas del pro-

30

423710

- 8 -



ceso amínico, ha consistido en separar los hidrocarburos  $C_4$  e hidrocarburos insaturados más pesados, del gas craqueado, antes de alimentar la corriente de gas craqueado al absorbedor amínico. Una de tales técnicas consiste en el empleo de un despropanizador en el extremo frontal (Chemical Engineering Progress, Vol. 65, página 67, 1969). Esta solución, si bien es bastante aplicable con respecto al sistema de tratamiento con aminas, con frecuencia es indeseable con respecto al diseño global de las plantas olefinicas.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

En un sistema amínico, y para separar el gas ácido del gas craqueado por pirólisis, constituye un objeto y finalidad principal de la invención el reducir la proporción de ensuciamiento de la instalación, debido a la polimerización de hidrocarburos en la sección de elevadas temperaturas del sistema amínico.

La reducción del ensuciamiento de la instalación se traduce en una vida de servicio incrementada del sistema que, a su vez, mejora la economía de la planta olefínica global. En particular, la invención está dirigida a la reducción del ensuciamiento de la instalación sin recurrir a ningún cambio significativo en la secuencia principal de procesado fuera del alcance del sistema de separación de gases ácidos.

En el proceso de la invención, los hidrocarburos  $C_4$  y más pesados, una porción de los cuales son polimerizables, se separan de la solución amínica rica después de la etapa de absorción de gases ácidos, pero antes de la etapa de la regeneración de la amina a temperaturas elevadas.

En el proceso de la invención, los hidrocarburos  $C_4$  y más pesados son separados sometiendo en primer lugar a coa-



lescencia los hidrocarburos  $C_4$  y más pesados que son arrastra-  
dos en la solución amínica rica que abandona el absorbedor de  
gases ácidos y separando finalmente la casi totalidad de los  
hidrocarburos insaturados  $C_4$  y más pesados que permanecen di-  
sueltos y residualmente arrastrados, de la solución amínica ri-  
ca, mediante la separación de la solución con un gas no conden-  
sable de bajo peso molecular.

La operación de pre-separación se efectúa preferible-  
mente a temperaturas casi iguales a las requeridas en la etapa  
de absorción de los gases ácidos. Con preferencia, la opera-  
ción de pre-separación se ejecuta a presiones tan bajas como  
sean posibles, pero lo suficientemente elevadas todavía para  
que no sea necesario bombear la solución amínica rica a la ins-  
talación de elevadas temperaturas.

Se ha encontrado que los productos convencionales del  
sistema de desmetanización de las plantas olefinicas, en espe-  
cial gas rico en metano y gas rico en metano-hidrógeno, son  
particularmente adecuados como medios separadores no condensa-  
bles de bajos pesos moleculares, puesto que los mismos son  
convencionalmente disponibles del sistema de purificación a  
baja temperatura de las plantas olefinicas, a un nivel de tem-  
peraturas que permite el empleo directo en la operación de  
pre-separación sin que sea necesario un calentamiento enfria-  
miento adicional. Además, se ha encontrado que con respecto a  
una planta olefínica convencional, la cantidad de gas separa-  
dor necesario en la operación de pre-separación, constituye  
un porcentaje muy pequeño de la cantidad total de gas rico en  
metano o en metano-hidrógeno disponible. Estos hechos permiten  
un sistema de pre-separación simple y altamente económico.

423710

- 10 -



BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La invención se describirá más específicamente con referencia a los dibujos.

5 La figura 1 es un diagrama de flujos de una versión de la invención; y

La figura 2 es un diagrama esquemático parcial que ilustra una versión modificada del pre-separador.

DESCRIPCION DE LA VERSION PREFERIDA

10 La invención es particularmente aplicable a un proceso amínico regenerativo para la separación de gases ácidos de un efluente de cracking por pirólisis de hidrocarburos. Por lo tanto, la invención se describirá con referencia a un proceso de cracking por pirólisis.

15 El sistema de proceso de la presente invención, que se puede ver mejor en la figura 1, está compuesto esencialmente de una instalación de purificación del gas de pirólisis y una instalación de regeneración de la amina. La instalación de purificación del gas de pirólisis consiste en un absorbedor 4 de gases ácidos, un separador por arrastre 12 y conductos para la transferencia de los diversos fluidos.

20 El absorbedor de gases ácidos 4 es una instalación convencional y está proyectada para recibir al gas craqueado por pirólisis en el fondo y una solución acuosa amínica pobre en un punto cercano a la parte superior directamente por debajo de una sección de lavado con agua.

25 El absorbedor de gases ácidos 4 contiene un relleno o platos adecuados para proporcionar un contacto apropiado entre el gas craqueado por pirólisis y la solución amínica pobre. El absorbedor de gases ácidos 4 incluye un conducto de cabeza 8 a través del cual se extrae de la torre el gas cra-

30



queado por pirólisis, que ha sido sustancialmente liberado de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

5 El absorbedor de gases ácidos 4 está dotado de un conducto 6 para alimentar agua desaireada a la parte superior de esta torre al objeto de reabsorber cualquier amina que se haya vaporizado o que haya sido arrastrada por el gas que sale por el plato superior de la sección de absorción de la torre. Igualmente, existe un conducto 10 para transferir el agua desaireada desde el fondo de la sección de lavado del absorbedor  
10 al tambor separador 12. El conducto 20 suministra la solución amínica rica al coalescedor 26.

El separador por arrastre 12 está dispuesto en el sistema para recibir el gas lavado desde el conducto 8 y el líquido de lavado de agua desaireada desde el conducto 10.  
15 Un conducto 16 suministra el agua de lavado desde el separador por arrastre 12 a la parte superior del pre-separador 30. Igualmente, un conducto 14 transfiere el gas craqueado purificado desde el separador 12 a la instalación del proceso aguas abajo que separa el gas efluente en etileno, propileno  
20 y/u otros productos. Deberá observarse que antes del procesado adicional, el gas craqueado purificado del conducto 14 puede tratarse con solución cáustica en una instalación convencional (no mostrada) para disminuir adicionalmente la cantidad de cualquier componente gaseoso ácido residual que permanezca en  
25 esta corriente.

La instalación de regeneración de la amina está compuesta principalmente por un coalescedor de amina rica 26, un filtro 28, un pre-separador de amina rica 30, un separador de amina convencional 32 y un reclaimer 58.

30 El coalescedor de amina rica 26 está dispuesto para

423710

- 12 -



5 recibir la solución amínica rica desde el fondo del absorbedor de gases ácidos 4 a través del conducto 20. El coalescedor 26 sirve para coagular gotitas o agregados de gotitas de hidrocarburos líquidos arrastrados presentes en la solución amínica rica que fluye a través del conducto 20. Los hidrocarburos líquidos coalescidos son separados del coalescedor a través de un conducto de salida 34 y reciclados a la instalación de procesado de hidrocarburos aguas arriba, tal como un tambor separador de un compresor de gases craqueados. Está previsto un conducto 38 para transferir la solución amínica rica desde el coalescedor 26 al filtro 28 en donde se separan partículas de sulfuro de hierro de la solución amínica.

10 El filtro 28 es convencional e incluye un medio filtrante, tal como tierra de diatomeas.

15 Está previsto un conducto de salida 40 para suministrar la solución amínica rica filtrada desde el filtro de amina rica 28 al pre-separador 30.

20 En un servicio en el cual el gas ácido es esencialmente en su totalidad dióxido de carbono, con solo pequeñas cantidades de  $H_2S$ , la cantidad de partículas de sulfuro de hierro formadas puede ser suficientemente baja de modo que el filtro 28 puede ser derivado en parte o eliminado en su totalidad. En el caso de que el filtro 28 sea eliminado del proceso, entonces la solución amínica rica de coalescedor 26 fluye directamente al pre-separador 30.

25 La función del pre-separador 30 es eliminar prácticamente todos los hidrocarburos insaturados  $C_4$  y más pesados que están disueltos y residualmente arrastrados en la solución amínica rica. El pre-separador de amina rica tiene medios de acceso para el suministro de agua de lavado desaireada desde

30



el fondo del separador por arrastre 12 a través del conducto 16.

5           Está previsto un conducto 48 para permitir el suministro del líquido de agua de lavado desde la sección superior del pre-separador 30 a la parte superior de la sección inferior de la torre.

10           Está previsto un conducto 40 para suministrar la solución amónica rica desde el filtro 28 al pre-separador 30 en un punto de la torre directamente por debajo de la sección de lavado con agua.

15           Igualmente, está provisto un conducto 44 para suministrar al pre-separador 30 un gas no condensable de bajo peso molecular como medio separador. Si el proceso mejorado de la invención se utiliza dentro de una planta olefínica, entonces el gas no condensable de bajo peso molecular se suministra preferiblemente al pre-separador desde el sistema de desmetanización 74 de la planta olefínica. Específicamente, se ha encontrado que el gas rico en metano procedente del sistema de desmetanización 74 es un gas no condensable de bajo peso molecular particularmente adecuado. Esencialmente, el producto gaseoso residual o el producto gaseoso rico en metano, procedente del sistema de desmetanización 74, consiste totalmente en diversas cantidades de hidrógeno más metano con solo ligeras cantidades o trazas de etileno y etano. El sistema de desmetanización 74 convencional de una planta olefínica procesa la corriente de cabeza del desmetanizador y otras corrientes ricas en hidrógeno o metano, dentro de un sistema intercambiador de calor intrincado, al objeto de producir varios productos de hidrógeno, metano e hidrógeno-metano de diversa pureza.

20

25

30

423710

- 14 -



5                    Está previsto un conducto de cabeza 46 para suministrar el producto de cabeza del pre-separador de amina rica 30 a un tambor de succión adecuado del sistema de compresión del gas craqueado en donde la presión es inferior a la del pre-separador de amina rica 30. El sistema de compresión del gas craqueado es una parte integral de cualquier planta olefinica convencional. El producto de cabeza del pre-separador de amina rica 30 está compuesto esencialmente del medio separador y de practicamente todos los hidrocarburos  $C_4$  y más pesados que  
10                    estaban disueltos y residualmente arrastrados en la amina rica alimentada al pre-separador. El pre-separador de amina rica 30 funciona preferiblemente a una temperatura por lo menos tan baja como la temperatura del absorbedor de amina y a una presión preferiblemente por lo menos lo suficientemente elevada  
15                    para que la corriente de cola del pre-separador 52 pueda alimentarse al intercambiador térmico convencional 54 y al separador de elevada temperatura 32, sin que sea necesario el empleo de una bomba. Bajo ciertas condiciones, puede ser conveniente hacer funcionar el pre-separador 30 a presiones inferiores, y dentro de esta versión sería necesario una bomba o más  
20                    para suministrar la solución a través del intercambiador 54 al separador de elevada temperatura 32.

                    Normalmente, si el gas separador se obtiene de un sistema de desmetanización 74 de una planta olefinica, convencionalmente se dispone, de dicho sistema de desmetanización,  
25                    a una temperatura aproximada de  $7,2^{\circ}C$  y a una presión aproximada de  $5,6$  a  $7 \text{ kg/cm}^2$  relativos. La corriente de amina rica 40 y la corriente de agua de lavado 16, se encuentran normalmente a una temperatura de unos  $37,8^{\circ}C$  en el caso de que se emplee  
30                    monoetanolamina. Por lo tanto, el pre-separador 30 funciona



dentro de los límites de temperatura de estas tres corrientes. La torre se hace funcionar convenientemente a una presión de unos  $4,2 \text{ kg/cm}^2$  relativos.

5 El pre-separador 30 está dotado de un número adecuado de platos de fraccionamiento o de relleno suficiente para llevar a cabo el grado deseado de separación.

10 Está previsto un conducto 52 para pasar la amina rica separada desde el pre-separador 30 al intercambiador de amina 54, en donde se calienta de forma convencional a la temperatura elevada necesaria para la regeneración de la amina. La solución calentada se suministra entonces al separador de elevada temperatura 32. El separador de elevada temperatura 32 tiene un diseño convencional y está equipado con un calderín 56 para general los vapores de separación necesarios.

15 El separador de elevada temperatura está dotado además de un reclamer 58.

20 El reclamer 58 es convencional y consiste esencialmente en un pequeño recipiente de destilación proporcionado para separar principalmente impurezas amínicas no volátiles de la corriente de amina amina pobre que sale por el fondo del separador de elevada temperatura 32. Generalmente, en el reclamer 58 se procesa un 3 % aproximadamente de la solución amínica total que circula a través del conducto 64.

25 Está previsto un conducto 81 para separar la solución amínica pobre del plato de fondo del separador de elevada temperatura 32. Está previsto un conducto 84 para suministrar al reclamer 58 una pequeña porción de la solución amínica pobre que fluye a través del conducto 81. Igualmente, está provisto un conducto 83 para reciclar al separador 32 la amina y vapores de agua desprendidos durante el proceso discontinuo

30



423710

destilación que se presenta en el reclaimer 58.

5 Se prevee también un conducto 82 para suministrar al calderín 56 la mayor parte de la solución amínica pobre del conducto 81. El reclaimer está dotado convencionalmente con medios de acceso, no mostrados, para que pueda añadirse ceniza cáustica, o un equivalente, al reclaimer 58 al objeto de neutralizar las impurezas ácidas volátiles antes de que puedan ser destiladas de regreso al separador 32. Durante la destilación discontinua, se acumula en el recipiente del reclaimer 10 un lodo de las impurezas amínicas no volátiles. El lodo es periódicamente inundado con agua para lo cual está previsto un conducto 85.

15 Está previsto un condensador de cabeza 62 para generar condensado de reflujo que se recicla a la parte superior del separador de elevada temperatura 32. El reflujo condensado reabsorbe principalmente el vapor de amina que está presente en la corriente de vapor que fluye a través del separador de elevada temperatura 32 al conducto de cabeza 72. Los componentes gaseosos ácidos de la cabeza de la torre son 20 separador del líquido condensado en un tambor separador 60. Está previsto un conducto 80 para que el gas ácido pueda fluir desde la parte superior del tambor separador 60 e igualmente está previsto un conducto 86 para reciclar el condensado a la parte superior del separador de elevada temperatura 32. 25 La amina pobre se separa del fondo del separador 32 a través del conducto 64. Este conducto 64 está dispuesto para pasar la solución amínica pobre caliente a través del lado caliente del intercambiador amínico 54, en donde la amina se enfría por intercambio térmico en la solución de amina rica que se 30 pasa al intercambiador 54 a través del conducto 52. La solu-



ción amínica pobre se enfría adicionalmente a unos 37,8°C en el refrigerador de amina 66, o equivalente, antes de suministrarse al absorbedor de gases ácidos 4.

5 En la práctica, el gas craqueado por pirólisis se recoge del sistema de compresión del gas craqueado, normalmente después de la tercera etapa de compresión, se enfría y se procesa en una instalación no mostrada, de modo que la alimentación de gas craqueado resultante al absorbedor de amina 4, se encuentre a una temperatura de 37,8°C y de 11 -- 27,7°C  
10 por encima de su punto de rocío. La alimentación de gas craqueado al absorbedor 4 se encuentra a una presión de aproximadamente 16,8 kg/cm<sup>2</sup> absolutos. A través del conducto 64 se suministra una solución de amina pobre al absorbedor de gases ácidos 4 introduciéndose en un punto directamente por  
15 debajo de la sección de lavado con agua en la parte superior de la torre.

El gas craqueado por pirólisis fluye a través del absorbedor de gases ácidos 4 y se pone en contacto con la solución de amina pobre que fluye descendentemente por la torre.

20 La solución de amina pobre absorbe y reacciona con los componentes gaseosos ácidos contenidos en el gas craqueado por pirólisis. La solución de amina rica abandona el absorbedor de gases ácidos por el conducto 20. El gas craqueado por pirólisis, purificado, se lava con agua desaireada en la  
25 sección superior del absorbedor de amina, para reabsorber los vapores amínicos que están presentes en el gas. El gas lavado pasa entonces desde la cabeza del absorbedor, a través del conducto 8, al tambor separador por arrastre 12. El separador por arrastre 12 funciona practicamente a la misma temperatura  
30 y presión que el absorbedor, es decir, a 37,8°C y una presión

423710



aproximada de  $16,8 \text{ kg/cm}^2$  absolutos. El agua de lavado des-  
aireada se pasa a través del conducto 10 al tambor separador 12  
desde el cual fluye al pre-separador de amina rica a través  
del conducto 16. El gas craqueado por pirólisis pasa desde la  
5 cabeza del separador por arrastre, a través del conducto 14,  
a los auxiliares de tratamiento y procesado adicionales de  
la planta olefínica.

La solución de amina rica pasa desde el fondo del  
absorbedor de gases ácidos 4 al coalescedor de amina rica 26.  
10 El coalescedor de amina rica 26 funciona esencialmente a la mis-  
ma temperatura que el absorbedor de gases ácidos 4 y a una pre-  
sión que solamente es de unos  $\text{kg/cm}^2$  inferior a la del absor-  
bedor de gases ácidos.

El coalescedor de amina rica 26 sirve para coagular  
15 y separar de la fase acuosa aquellos hidrocarburos  $\text{C}_4$  y más  
pesados transportados por la solución de amina rica como una  
fase líquida separada, bien en forma de pequeñas gotitas arras-  
tradas o bien como grandes agregados líquidos.

En aquellos casos en donde la cantidad de líquido  
20 arrastrado formado es pequeña la etapa de coalescencia si bien  
en general es deseable, puede omitirse del proceso.

Los hidrocarburos arrastrados son coagulados en el  
coalescedor de amina rica 26 y separados, a través del  
conducto 34, hasta una instalación de proceso aguas arriba a  
25 una presión inferior tal como el segundo separador de descar-  
ga del sistema de compresión del gas craqueado de la planta  
olefínica.

La solución de amina rica fluye desde el coalescedor  
de amina rica 26 a través del conducto 38 y se pasa a través  
30 de un filtro 28. El filtro separa las partículas sólidas, tal



tal como sulfuro de hierro, que se puedan haber formado en el  
absorbedor de gases ácidos 4. En ciertas circunstancias, tales  
como cuando el gas de alimentación al absorbedor del conducto  
2 contiene pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno, no  
5 se formarán partículas de sulfuro de hierro en cantidad sufi-  
ciente, por lo que puede ser no necesario la etapa de filtra-  
ción. Bajo tales circunstancias, la etapa de filtración puede  
ser parcialmente derivada o eliminada por completo.

La amina rica filtrada se suministra al pre-separa-  
10 dor de amina rica 30 en un punto cercano a la parte superior  
de la torre pero por debajo de la sección de lavado con agua.  
La solución de amina rica entra en la torre pre-separadora 30  
a unos 37,8°C. Por el fondo de la torre 30 se introduce un  
medio separador, a través del conducto 44. El medio separador  
15 es un gas no condensable de bajo peso molecular. Es preferible  
que el preseparador de amina rica 30 funcione a una tempera-  
tura por lo menos tan baja como la temperatura del absorbedor  
de gases ácidos, de modo que no se inviertan las reacciones  
entre el gas ácido y la amina y se desprendan los gases ácidos  
20 en esta parte de la instalación. Como se muestra en la figura  
1, un medio separador particularmente adecuado ha resultado  
ser el gas rico en metano o rico en hidrógeno-metano producido  
en el sistema de desmetanización de la planta olefínica con-  
vencional. Estos productos gaseosos del sistema de desmetani-  
25 zación tienen las propiedades no condensables de bajo peso mo-  
lecular necesarias en el gas separador y convencionalmente se  
encuentran disponibles a partir del sistema de desmetanización  
de la planta olefínica a un nivel de temperatura deseable en  
el preseparador 30. El gas separador del sistema de desmetani-  
30 zación de la planta olefínica se pasa directamente al presepa-

423710

- 20 -



5      rador 30 a una temperatura de unos 7,22°C. El contacto del gas separador con la solución de amina rica del conducto 40 y agua del conducto 48, se traduce en una temperatura, en la sección separadora del preseparator, por lo menos tan baja como la temperatura de funcionamiento del absorbedor de gases ácidos pero no tan baja como para que sea impracticable.

La temperatura de operación resultante del preseparator se encuentra aproximadamente en un valor cercano a la temperatura ambiente.

10      El preseparator 30 funciona para separar y con ello eliminar de la solución de amina rica practicamente todos los hidrocarburos insaturados C<sub>12</sub> y más pesados que están disueltos y residualmente arrastrados en la solución.

15      En la versión de la figura 1, la torre funciona a una presión de 4,2 kg/cm<sup>2</sup> relativos, que es lo suficientemente elevada para que la solución separada de la base del preseparator pueda alimentarse, a través del intercambiador amina rica-amina pobre 54, a la parte superior del separador de elevada temperatura 32, sin que sea necesario el empleo de una  
20      bomba.

El gas separador y los vapores hidrocarbonados separados, que fluyen a través del preseparator 30, son lavados en la sección de lavado con agua en la parte superior de la torre, con el fin de reducir al mínimo la pérdida de amina.

25      El gas de cabeza lavado se suministra entonces a un punto de procesado de hidrocarburos, aguas arriba, que se encuentre a presión inferior. En la versión de la figura 1, los vapores que salen de la parte superior del preseparator de amina rica 30, son enviados al separador de succión con compresión de la  
30      segunda etapa de la planta olefínica. La amina rica, después



5 de la preseparación, sale del separador 30 a través del con-  
ducto 52 y se calienta en el intercambiador de amina rica-ami-  
na pobre 54 a la temperatura elevada necesaria para invertir  
las reacciones amina-gas ácido. La solución caliente se su-  
ministra desde el intercambiador 54 al separador de elevada  
10 temperatura 32 convencional. El separador 32 se hace funcionar  
a una presión de 1,05 kg/cm<sup>2</sup> relativos. La gama de temperatura  
en el separador 32, desde la parte superior hasta el fondo,  
es aproximadamente de 115 a 127°C y podrá variar algo en fun-  
ción del tipo de amina empleada.

15 En el calderín calentado con vapor de agua 56 se  
genera suficiente vapor y en el separador 32 se proporciona  
un número suficiente de platos de fraccionamiento para llevar  
a cabo la separación de los componentes gaseosos ácidos de la  
solución amínica. Una porción de la solución de amina pobre  
que sale en un punto cercano al fondo del separador 32, se  
procesa en el reclamer 58, para separar las impurezas amini-  
cas de la solución. Aproximadamente un 3 % de la solución  
amínica total, que circula a través del conducto 64, se des-  
20 tila discontinuamente en el reclamer 58.

25 El vapor de agua generado por el calderín 56 y el  
gas ácido separado de la solución, pasan ascendentemente a  
través de la torre, son lavados con agua en la sección supe-  
rior de la torre y a continuación pasan desde la cabeza al  
condensador 62 en donde se condensa vapor de agua. La corrien-  
te de cabeza enfriada pasa al tambor separador de cabeza 60.  
El gas ácido fluye desde la cabeza del tambor a través del con-  
ducto 80 y el condensado líquido fluye desde la cola o fondo  
del tambor a través del conducto 86, y se bombea a la parte  
30 superior del separador 32. Este condensado líquido entra en

423710



contacto con el gas que pasa hacia arriba a través de la sección superior de la torre, y reabsorbe con ello el vapor de amina que está presente en el gas.

5 La solución de amina pobre sale del fondo del separador 32 a través del conducto 64 y se enfría en el intercambiador térmico de amina pobre-amina rica 54 y se enfría además a una temperatura de 37,8°C en intercambiadores adicionales, tal como el enfriador de amina 66. A esta temperatura, la solución de amina pobre es adecuada para reaccionar con los componentes gaseosos ácidos contenidos en la corriente gaseosa craqueada por pirólisis alimentada al absorbedor de gases ácidos 4. Por lo tanto, la solución de amina pobre, a 37,8°C, se recicla al absorbedor de gases ácidos 4 a través del conducto 64.

10 El proceso mejorado de la invención ha sido descrito con referencia a una planta de pirólisis de hidrocarburo para la producción de olefinas.

15 El proceso amínico, tal y como se practica en la técnica, se emplea frecuentemente para separar componentes gaseosos ácidos de corrientes gaseosas hidrocarbonadas generadas por otros medios o a través de otros procesos. El proceso amínico se ha utilizado para separar componentes gaseosos ácidos de corrientes gaseosas hidrocarbonadas, tales como gas natural y gas de petróleo derivado del petróleo en bruto.

20 Por consiguiente, el proceso mejorado de la invención si bien se ha descrito con referencia a una corriente gaseosa craqueada por pirólisis, puede ser igualmente adecuado en el tratamiento de otros gases en los cuales se forman hidrocarburos polimerizables en o transportados por la solución de amina rica que abandona la etapa de absorción de gases ácidos del pro



ceso amínico.

5 En la figura 2 se muestra otra versión del proceso de la invención, en donde el sistema de la invención está dotado con un preseparador 130 con calderín en lugar del preseparador 30. El preseparador con calderín 130 está equipado con un calderín 132 que utiliza convenientemente vapor de agua o una fuente térmica equivalente para proporcionar el calor de calderín necesario para generar cantidades suficientes de vapores separadores. Un conducto 149 suministra la alimentación al calderín desde el fondo del preseparador 130 al calderín 132. El preseparador de amina rica 130 se hace funcionar bajo vacío para mantener la temperatura, por toda la torre, lo suficientemente baja para evitar cualquier inversión significativa de las reacciones gas ácido - amina. En esta versión, se proporciona la instalación convencional de evacuación para recomprimir el vapor de cabeza en el conducto 46, dotándose una bomba 134 para transferir el líquido desde el fondo de la torre al intercambiador de aminas 54 y el separador de elevada temperatura 32.

15  
20 Está prevista una instalación adecuada para recomprimir el vapor de cabeza, en combinación con la instalación de lavado con agua asociada con el preseparador 130.

25 Igualmente, están conectados un condensador preseparador 140, un tambor preseparador de cabeza 156, en sectores de chorro de vapor de agua 150 y un condensador de vapor de agua 155, para suministrar el gas de cabeza del preseparador al conducto de compresión del gas craqueado 46 y para proporcionar reflujos de agua de lavado al preseparador 130.

30 Un conducto 141 suministra, desde la parte superior del preseparador 130, el producto de cabeza de dicho presepa-

423710

- 24 -



5 rador al lado caliente del condensador preseparator 140 para enfriar y condensar agua de la cabeza. Está previsto un conducto 147 para suministrar el vapor de cabeza del preseparator y el condensado del condensador 140 al tambor preseparator de cabeza 156. Igualmente, el líquido de agua de lavado del separador por arrastre de cabeza 12, mostrado en la figura 1, se suministra a través del conducto 16 al tambor preseparator de cabeza 156.

10 Los inyectores de chorro de vapor de agua 150 están localizados en el conducto de salida de vapor 151 del tambor preseparator de cabeza 156, para separar el vapor del mismo y suministrarlo al conducto de compresión de gas craqueado 46. Se suministra vapor de agua al inyector de chorro de vapor de agua a través del conducto 145 y está previsto un condensador 155, con conducto de descarga de condensado 158, para condensar el vapor de agua del inyector 150.

15 Un conducto 142 equipado con una bomba 143 suministra agua desde el tambor preseparator de cabeza 156 a la parte superior del preseparator 130, para servir como reflujo para reabsorber los vapores de aminas en la parte superior del preseparator 130.

20 Están previstos un conducto 157 y una bomba 159 para facilitar la separación de hidrocarburos  $C_4$  y más pesados los cuales se separan y forman una fase oleosa separada en el tambor preseparator de cabeza 156.

25 Se ha encontrado que el preseparator con calderín 130 se comporta adecuadamente en el servicio de cracking por pirólisis en el caso de que se haga funcionar a una temperatura inferior a  $65,5^{\circ}C$ , preferiblemente de  $51,6$  a  $60^{\circ}C$  y presiones de  $0,21 \text{ kg/cm}^2$  absolutos o menores.

30



La finalidad del preseparador con calderín 130 es idéntica a la del preseparador 30 y todas las otras instalaciones y condiciones de proceso se mantienen de forma análoga como en la figura 1.

5

EJEMPLO 1

10

Una planta olefínica proyectada para producir 200.000 Tm de etileno a partir de una nafta en un rendimiento del 25% en peso, requiere aproximadamente 97.200 kg/hora de alimentación de nafta. La cantidad de gas craqueado producido es normalmente de 3.240 kmoles/hora. Si el material de alimentación contiene 0,1 % en peso de azufre y si se convierte un 65 % de éste a  $H_2S$ , entonces el gas craqueado contendrá 4,4 moles/hr de  $H_2S$ . La cantidad de  $CO_2$  en el gas craqueado es de 9,8 moles/hr.

15

La separación de estos constituyentes por un cáustico solamente requiere una reposición de cáustico (sobre la base de una utilización del 80 %) de 5.220.000 kg de NaOH por año. A 6,7 centavos/kg, su valor sería de aproximadamente 350.000 dolares por año.

20

La separación de los gases ácidos en la planta olefínica por una unidad amínica requiere una circulación de 9.000 kg/hr o 1.000 moles/hr de una solución acuosa al 12 % de monoetanolamina.

25

El gas del absorbedor contiene 10 moles % de componentes  $C_4$  y más pesados. Así, con una presión total de 17,5  $kg/cm^2$  absolutos, la presión parcial de los componentes  $C_4$  y más pesados en el gas es de 1,75  $kg/cm^2$  absolutos. La solubilidad media correspondiente de estos componentes en la solución acuosa, a 37,8°C, es aproximadamente 0,00044 fracciones molares. Por lo tanto, la cantidad de hidrocarburos  $C_4$  y más

30

423710



pesados disueltos en la amina rica es de  $0,00044 (1.000) = 0,44$  moles/hr.

5 Para conseguir una separación del 90 % de los hidrocarburos  $C_4$  y más pesados disueltos con una etapa teórica y una presión de la torre de  $5,25 \text{ kg/cm}^2$  absolutos, se aplica lo siguiente: La fracción molar de hidrocarburos  $C_4$  y más pesados en la solución acuosa de amina que sale del preseparator es  $0,00044(1-0,9) = 0,000044$ . La constante de equilibrio vapor-líquido,  $K$ , para estos hidrocarburos  $= H/P = 57.000/75 = 760$ , en donde  $H$  es la constante de la ley de Henry. La fracción molar de los hidrocarburos  $C_4$  y más pesados en el vapor que sale del preseparator, es entonces igual a  $760(0,000044) = 0,0334$ . Los moles de hidrocarburos  $C_4$  y más pesados en el vapor que sale del preseparator es igual a  $0,44(0,9) = 0,396$  moles/hr. Por lo tanto, la cantidad de gas separador necesaria es igual a  $0,396(1-0,0334)/0,0334 = 11,4$  moles/hr. Esta es una cantidad muy pequeña en comparación a la cantidad total de gas craqueado (7.200 moles/hora) o a la cantidad total de gas residual disponible (aproximadamente 1,1 moles/45 kg de alimentación de nafta = 2.380 moles/hr.).

15 Puede emplearse una cantidad de gas separador de varias veces la cantidad de 11,4 moles/hr sin afectar seriamente de modo adverso a otras partes del sistema de compresión y recuperación.

25 A la vista de los flujos relativamente pequeños tanto de amina rica (unos 40 gpm) como de gas separador, resulta satisfactorio para el preseparator una pequeña torre rellena de un diámetro inferior a 0,6 metros.

#### EJEMPLO 2

30 Se proyecta una planta olefínica para producir

423710



300.000 Tm de etileno a partir de gas-oil, con un rendimiento de etileno del 23 % en peso, basado en el cracking del reciclo de etano. La velocidad de alimentación correspondiente es de 158.400 kg/hr. Basado en un contenido en azufre de 1,5 % en peso en el material de alimentación y una conversión del 35% del azufre alimentado a  $H_2S$ , la cantidad de  $H_2S$  en el gas craqueado es de 54,5 moles/hr. La cantidad de  $CO_2$  en el gas craqueado es de 10 moles/hr. Por lo tanto, la cantidad total de gas ácido es de 64,5 moles/hr en aproximadamente 9.800 moles/hr de gas craqueado. La concentración de gas ácido en el gas craqueado es  $(64,5/9.800)100 = 0,66$  moles %.

A una presión total de  $17,5 \text{ kg/cm}^2$  absolutos, la presión parcial del gas ácido es de  $0,115 \text{ kg/cm}^2$  absolutos. Para una absorción esencialmente completa, se requiere aproximadamente  $64,5/0,02 = 3.225$  moles/hr de solución al 12 % de MEA ó 29.025 kg/hr (unos 130 gpm). La cantidad de hidrocarburos  $C_4$  y más pesados disueltos en la solución rica es aproximadamente de  $0,00044(3.225) = 1,42$  moles/hr.

Para una separación del 95 % de hidrocarburos  $C_4$  y más pesados con dos platos teóricos, se requiere un factor de separación ( $S = VK/L$ ) de aproximadamente 4, en donde V y L son las velocidades de flujo molales de vapor y líquido respectivamente.

Para una presión de funcionamiento del preseparator de  $1,75 \text{ kg/cm}^2$  absolutos (P),  $K = H/P = 57.000/25 = 2.280$ , en donde H es la constante de la ley de Henry. La relación molal vapor a líquido requerida es  $V/L = S/K = 4/2.280 = 0,00175$ , y la cantidad de vapor de separación es aproximadamente  $0,00175(3.225) = 5,65$  moles/hr. Para una presión de operación de  $5,25 \text{ kg/cm}^2$  absolutos, esta cantidad sería  $(75/25)(5,65) =$



423710  
14 mgles/hr.

NOTA

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-  
10            ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR GASES ACIDOS DE HIDROCARBUROS GASEOSOS; caracterizándose por lo siguiente:

15            1.- Procedimiento para separar gases ácidos de hidrocarburos gaseosos, en donde los hidrocarburos gaseosos se ponen en contacto, en una zona de absorción, con una solución de absorción, acuosa, de amina, pobre, para separar los gases ácidos de los mismos, formando de este modo una solución acuosa de amina rica, la cual contiene hidrocarburos insaturados C<sub>4</sub> y más pesados como resultado del contacto de la solución acuosa de amina pobre con el hidrocarburo gaseoso en la zona  
20            de absorción; y en donde la solución acuosa de amina rica se regenera por separación de la amina para convertirla en una solución acuosa de amina pobre; caracterizado porque comprende suministrar la solución acuosa de amina rica desde la zona de absorción a una zona de preseparación de amina rica; suministrar un medio separador de gas no condensable, de bajo peso  
25            molecular, a una zona de preseparación de amina rica; pasar el medio separador de gas no condensable, de bajo peso molecular, así como la solución acuosa de amina rica, a través del preseparator, en flujo en contracorriente; separar de la zona de  
30            preseparación, el medio separador de gas no condensable de bajo

m/e

423710



5 peso molecular con los hidrocarburos insaturados  $C_4$  y más pesados separados de la solución acuosa de amina rica; y suministrar la solución acuosa de amina rica, que ha sido pre-separada de hidrocarburos insaturados  $C_4$  y más pesados, a la instalación de separación de amina.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además coalescer la solución acuosa de amina rica de la zona de absorción, para separar de la misma los hidrocarburos líquidos arrastrados, antes de suministrar la solución acuosa de amina rica a la zona de preseparación.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además la etapa de filtrar la solución acuosa de amina rica, que sale de la zona de absorción, antes de suministrar la solución acuosa de amina rica a la zona de preseparación.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende además la etapa de filtrar la solución acuosa de amina rica, que sale del coalescedor, antes de suministrar la solución acuosa de amina rica a la zona de pre-separación.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la zona de preseparación de amina rica es una torre operada a una temperatura de unos  $37,8^{\circ}C$  y una presión de unos  $4,2 \text{ kg/cm}^2$  relativos.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa de amina rica, de la zona de preseparación, se pasa en relación de intercambio térmico con la solución acuosa de amina pobre del separador de amina, antes de suministrar la solución acuosa de amina rica a la instalación separadora de amina.

ME

4237 10

- 30 -



7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el preseparador de amina rica está dotado, en la parte superior, de una sección de lavado con agua.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque comprende además las etapas de reciclar la solución acuosa de amina pobre, regenerada, a la zona de absorción y enfriar la solución acuosa de amina pobre en un enfriador de amina pobre, después de pasarse en relación de intercambio térmico con la solución acuosa de amina rica.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende suministrar la solución acuosa de amina rica, antes de la citada regeneración de amina, a una torre preseparadora con calderín, que funciona bajo vacío y ebulle al producto de cola del preseparador a una temperatura inferior a 65,6°C y preseparar los hidrocarburos insaturados C<sub>4</sub> y más pesados de la solución acuosa de amina rica en el preseparador con calderín.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque comprende además la etapa de coalescer la solución acuosa de amina rica de la zona de absorción, para separar de la misma los hidrocarburos líquidos arrastrados, antes de suministrar la solución acuosa de amina rica a la torre de preseparación.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque comprende además la etapa de filtrar la solución acuosa de amina rica que sale del coalescedor, antes de suministrar la solución acuosa de amina rica a la torre de preseparación.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la presión en la torre preseparadora con  
30 *ME*

423710



calderín es inferior a  $0,21 \text{ kg/cm}^2$  absolutos y la temperatura es de 51 a  $60^{\circ}\text{C}$ .

5 13.- Procedimiento para separar gases ácidos de hidrocarburos gaseosos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 ABR. 1974

10

Madrid,

STONE & WEBSTER ENGINEERING CORPORATION.

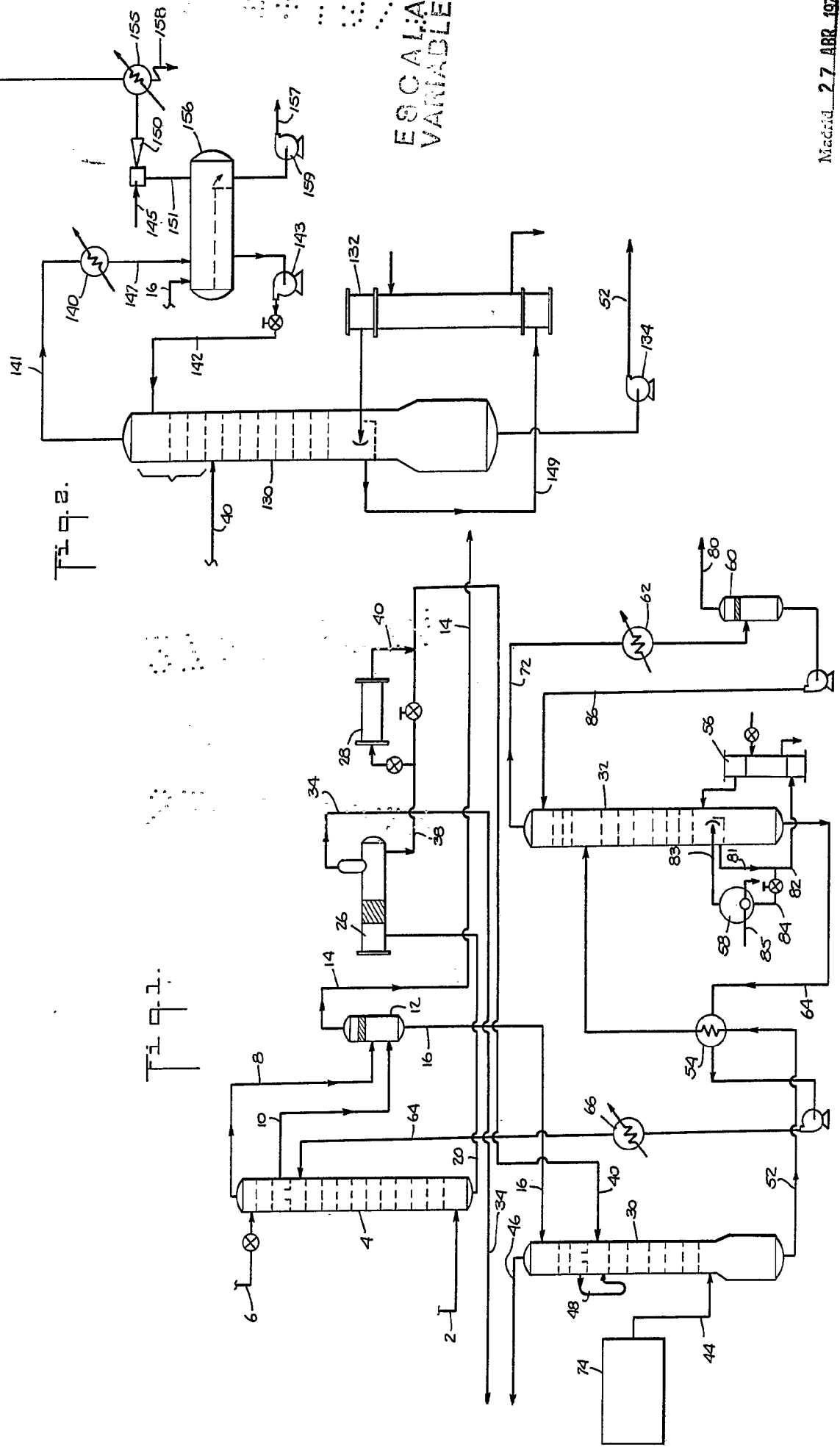
I. GÓMEZ ACEDO Y ASBET

Firmado: L. Gaeta Fernández

ME

423710

423710<sup>46</sup>



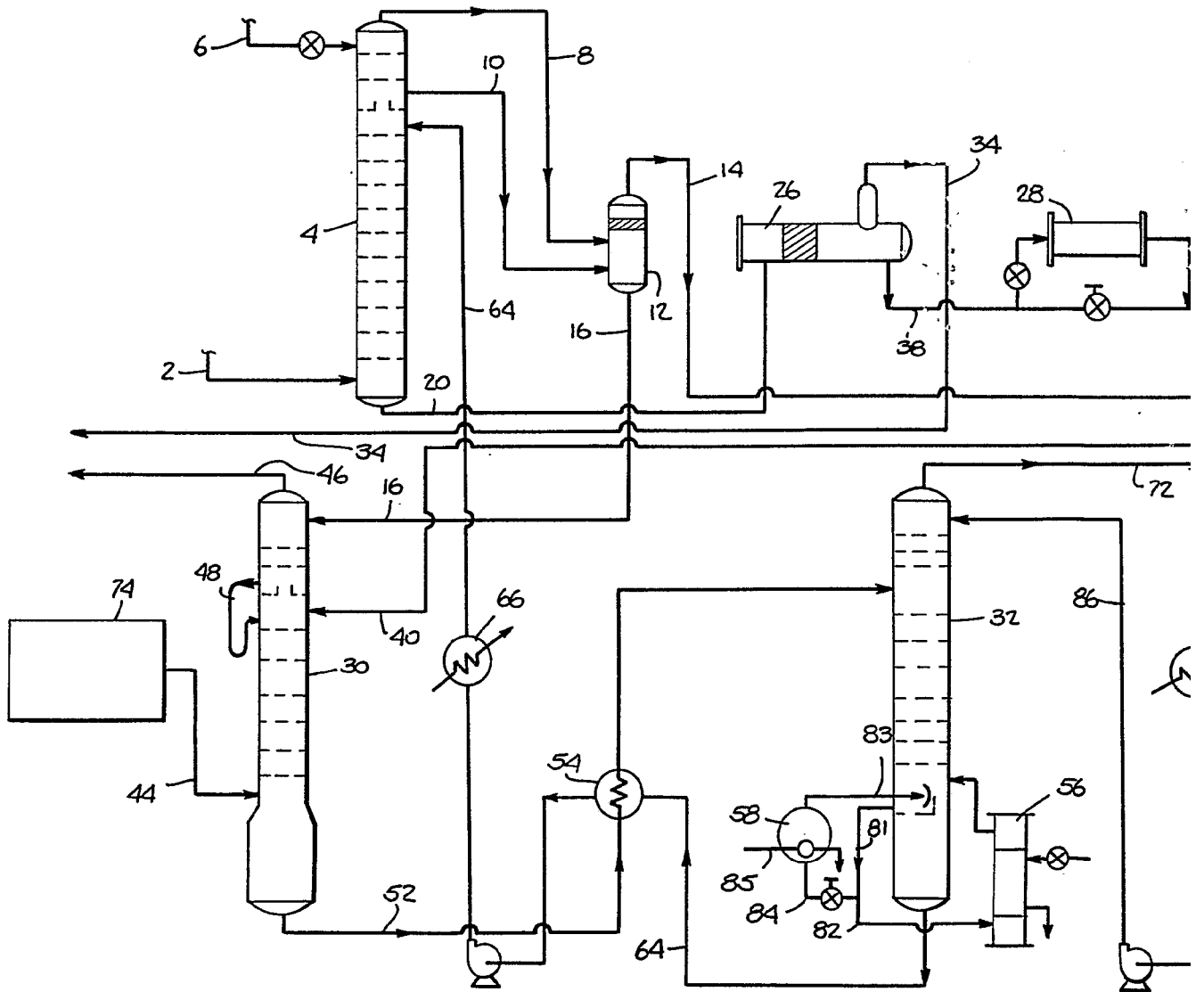
ESCALA: VARIABLE

Madrid 27 ABR 1974

J. GOMEZ ARCE V. INFANTE  
P. P. Filmedo, L. Garcia Juncal

4237 10

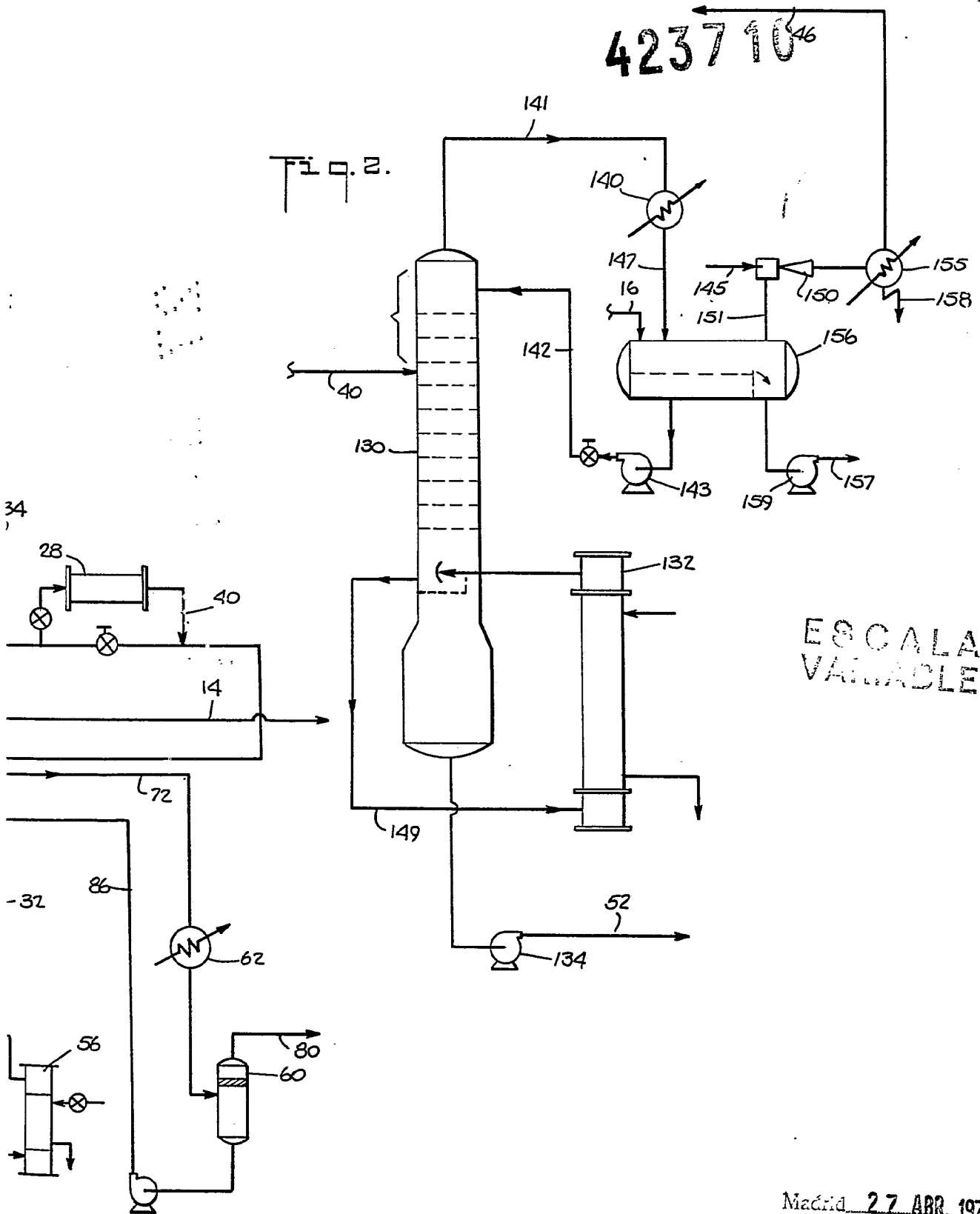
Fig. 1.





4237 10<sup>46</sup>

Fig. 2.



ESCALA  
VARIABLE

Madrid 27 ABR 1974

J. GARCIA ACEDO Y IRIARTE  
P. p. Firmado: L. Geste Fernández