

PATENTE DE INVENCION

Ref. R. 2168.
=====

Int. Cl.:	B01J, C10G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CATALIZADORES PARA EL
REFORMADO DE HIDROCARBUROS.

=====

Solicitante: SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE
"PROCATALYSE", entidad francesa, residente en 1-4, ave-
nue de Bois Preau, 92500 Rueil Malmaison, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para producir catalizadores de reformado de hidro-
carburos a base de platino y de iridio utilizables en con-
diciones severas, en la composición de los cuales están
presentes elementos moderadores.

5

La operación de reformado de los hidrocarburos que tiene como finalidad principal obtener carburantes ligeros y de elevado índice de octano es bien conocida. En la práctica, y aunque se pueda utilizar para esta operación un gran número de diversos catalizadores, los más empleados son los que comprenden esencialmente como elementos activos metales nobles, a menudo platino, depositados sobre soportes porosos, diversos, preferentemente aluminosos, dotados de una cierta acidez.

Esta operación de reformado es extremadamente compleja y de forma muy esquemática consiste, mediante empleo de estos catalizadores, en favorecer en la medida deseada en medio reductor hidrogenante el fraccionamiento de las moléculas más pesadas y la movilidad de los átomos de hidrógeno a fin de obtener las gamas de productos buscados, es decir principalmente isoparafinas e hidrocarburos aromáticos; quede bien entendido que la operación de reformado viene acompañada de reacciones indeseables que son la producción de productos ligeros y la de coke y de productos carbonados pesados que al depositarse sobre los catalizadores obligan a operaciones periódicas de regeneración.

Por otro lado, en toda la operación industrial, la estabilidad del conjunto del procedimiento es siempre una preocupación esencial que, en el caso en que sean empleados catalizadores, depende en gran parte de la estabilidad de estos últimos; a este respecto se ha entendido que la duración de vida de los catalizadores a base de platino podía ser aumentada mediante la adición de pequeñas cantidades de iridio sin hacerles perder su selectividad en condiciones de utilización consideradas antiguamente como normales, es decir a

presiones elevadas y a relativamente bajas temperaturas, conduciendo estas condiciones a mezclas de hidrocarburos que convienen como gasolinas de elevado índice de octano.

5 Sin embargo al producir el reformado hidrocarburos aromáticos y al ser éstos particularmente interesantes tanto en lo que respecta a la mejora del índice de octano de los carburantes ligeros como a su utilización por la industria química, la tendencia general es aumentar su producción en grandes proporciones, siendo logrado este resultado por la
10 disminución de la presión y la elevación de la temperatura. En tales condiciones severas de utilización, los catalizadores que contienen pequeñas cantidades de iridio son a pesar de ello insuficientemente estables y sin embargo demasiado activos, lo que se traduce por una variación con el tiempo
15 de su selectividad que es insuficiente durante los primeros meses de su utilización, y por la producción de una excesiva cantidad de productos carbonados, lo que obliga a operaciones especiales de regeneración, las cuales comportan inconvenientes.

20 En consecuencia se ha esforzado en modificar la composición de los catalizadores de modo a hacerles utilizables en estas condiciones mas severas que favorecen la producción de aromáticos; tal es así que por ejemplo se ha tratado de aumentar la estabilidad de los catalizadores que con
25 tienen iridio aumentando la proporción de este metal y disminuyendo a la vez su actividad inicial mediante la adición de diversos elementos moderadores.

30 Estas últimas fórmulas perfeccionadas de catalizadores procuran efectivamente una mejora notable del balance general de la operación de reformado desde el principio de

las operaciones, que es sin embargo posible de mejorar mas por la elección de proporciones particulares entre el iridio y los elementos moderadores y por la elección de procedimientos de fabricación de estos catalizadores.

5 Se ha encontrado que es en efecto preferible considerar por una parte el platino y por otra el iridio y los elementos moderadores de su actividad y que estos últimos deben ser utilizados con respecto al iridio entre algunas proporciones a fin de que el efecto sea el mas pronunciado sobre la aptitud de los catalizadores a dar una gran proporción de hidrocarburos aromáticos en operaciones industriales de larga duración. Se piensa que estos resultados están en relación con la existencia entre el iridio y los elementos moderadores de algunas aleaciones de estructuras electrónicas particulares que se entroncan a la de los semi-conductores. Las proporciones de elementos moderadores convenientes están comprendidas entre 0,5 y 4 átomos de estos elementos por átomo de iridio, siendo elegidos estos elementos mediadores en el grupo constituido por el galio, el germanio, el estaño y el arsénico; mas particularmente en lo que concierne al galio, el germanio y el estaño, estas proporciones son preferiblemente próximas de 1,7 átomos de estos elementos por átomo de iridio y, en lo que respecta al arsénico estas proporciones son preferiblemente elegidas entre 0,5 y 2 átomos y próximas de 0,8 átomos por átomo de iridio; la proporción del número de átomos-gramo de iridio y de elementos moderadores con respecto al peso de catalizadores terminados debe estar comprendida en total entre 0,5 y 10 miliátomos-gramo para 100 gramos; por lo demás la proporción en peso de platino utilizada puede variar entre amplios límites, por ejemplo entre 0,2 y

10

15

20

25

30

0,8 % del peso de los catalizadores pero preferiblemente está comprendida entre 0,25 y 0,65 % de este peso.

Va sin decir que estos catalizadores deben comprender además promotores de acidez tales como los halógenos; por lo demás, los soportes utilizados aunque pueden ser bastante diversos son preferiblemente soportes aluminosos, siendo la alúmina activa especialmente indicada, siendo la superficie específica de estos soportes bastante grande y quedando comprendida aproximadamente entre 100 y 400 m²/g.

Estos catalizadores pueden ser fabricados por los métodos habitualmente utilizados, aunque el método por impregnación y calcinación de soportes porosos sea preferido; este último método pone en efecto una gran flexibilidad y permite por ejemplo depositar independientemente algunos de los elementos elegidos de los otros y modificar a voluntad el orden y el número de estos depósitos; parece ser en efecto mas interesante en algunos casos obtener una asociación estrecha en forma de aleaciones del iridio y del ó de los moderadores elegidos, por impregnación de los soportes por medio de soluciones que aportan a la vez estos diversos elementos, siendo hecha la aportación del platino por una impregnación separada; sin embargo es igualmente posible obtener buenos resultados aportando en conjunto el platino, el iridio y los elementos moderadores sobre los soportes. Por lo demás, estas diversas impregnaciones pueden hacerse en uno ó varios tiempos y es posible intercalar aportaciones de platino por una parte y aportaciones de iridio y elementos moderadores por otra. Por último, como por una parte los diversos elementos son aportados en estado de soluciones acuosas de precursores solubles, los cuales son a menudo cloruros que propor-

cionan al menos una parte del cloro a menudo utilizado como promotor de acidez, y como por otra parte es necesario alear los elementos moderadores de forma segura al iridio, se está obligado a definir cuidadosamente la naturaleza de la atmósfera de las calcinaciones que deben de cualquier modo para al menos una de ellas finalizar en medio suficientemente reductor, evitando a la vez que una calcinación anterior eventualmente hecha en medio oxidante conduzca a la formación de óxidos de elementos moderadores y a su unión de forma irreversible a los soportes; en la práctica se utiliza a menudo hidrógeno como medio reductor y las temperaturas de calcinación están comprendidas preferiblemente entre 400 y 700° C.; por lo demás debe hacerse notar a este respecto que puesto que las temperaturas de utilización industrial de estos catalizadores son mas elevadas que las habitualmente utilizadas en las operaciones habituales de reformado y son del orden de 550° a 600° C., resulta bastante indicado el adoptar para las temperaturas de calcinación temperaturas bastante elevadas que den a los catalizadores estructuras que no puedan entonces evolucionar mas que de un modo mas lento y mas débil. Cuando se procede a la aportación separada del platino por una parte y del iridio y de los elementos moderadores por otra, y a causa de la poca cantidad utilizada de elementos catalizadores diversos sobre soportes de superficies específicas relativamente elevadas, se piensa que los mejores resultados obtenidos son debidos a que se obtienen puntos metálicos activos realmente bien separados, estando constituidos los unos de platino y los otros de aleaciones de iridio con los elementos moderadores.

A fin de ilustrar la presente invención a continua

ción se dan en diversos ejemplos los resultados obtenidos en el reformado de heptano normal que funciona en condiciones severas que favorecen la formación de hidrocarburos aromáticos, siendo los catalizadores utilizados para algunos conforme a la definición anterior y para otros catalizadores de comparación. Estas condiciones son una presión de 10 bares, una temperatura de 550° C., una relación molar H₂/heptano de 5 y un volumen gaseoso tratado por volumen de catalizador y por hora (VVH) de 1.140; se mide después de 3,24 y 72 horas de funcionamiento la cantidad de hidrocarburos aromáticos producidos (tolueno mas benceno), la cantidad de hidrógeno producida en átomos-gramo para 10 moles de heptano tratado así como la cantidad en peso expresada en gramos de hidrocarburos ligeros producida (metano mas etano) por mol de heptano tratado; la estabilidad de los catalizadores es apreciada por una disminución relativamente débil con el tiempo de la cantidad de hidrocarburos aromáticos producida, y su calidad por una pequeña proporción de hidrocarburos ligeros y por un balance de producción de hidrógeno suficientemente positivo; para todos estos catalizadores se ha mantenido constante la cantidad de platino que está fijada en 0,35 % en peso, lo que es del orden de la frecuentemente empleada; debe hacerse notar que las condiciones elegidas en estos ensayos son suficientemente severas para que la duración máxima de los ensayos que es de 72 horas corresponda desde el punto de vista evolución de las propiedades de los catalizadores a duraciones de utilización mucho mas largas, del orden de varios meses en condiciones operatorias industriales.

EJEMPLO 1

Se prepara un catalizador utilizando como soporte 1 Kg. de una alúmina de transición de $200 \text{ m}^2/\text{g.}$ de superficie específica en forma de cuerpos extrusionados de 1,3 mm. de diámetro y de 6 mm. de longitud. Este soporte es impregnado con 0,6 l. de una solución clorhídrica que contiene 2 g. de iridio, 0,73 g. de galio y 20 g. de cloro en forma de ácido cloroirídico, de cloruro de galio y de ácido clorhídrico; esta cantidad de solución es tal que no quede exceso de líquido después de 2 horas de contacto, los cuerpos extrusionados son secados en estufa y calcinados 2 horas a 500° C. en atmósfera de hidrógeno. A continuación se procede a la aportación de platino de un modo similar por 0,6 l. de una solución clorhídrica que aporta 3,5 g. de platino en forma de ácido cloroplatínico; después de 2 horas de contacto los cuerpos extrusionados son secados en estufa, calcinados a 500° C. durante 4 horas en aire y después a 550° C. durante 2 horas en atmósfera de hidrógeno.

El catalizador así obtenido contiene sensiblemente 2,1 miliátomos-gramo (Ir + Ga) para 100 gramos de catalizador, siendo la relación Ga/Ir aproximadamente igual a 1.

EJEMPLO 2

Se prepara por dos impregnaciones sucesivas de forma similar a la indicada en el ejemplo anterior y por medio del mismo soporte un catalizador que contiene 2,8 miliátomos-gramo (Ir + Ga) para 100 g., siendo la relación Ga/Ir igual a 1,7; la cantidad de platino es la misma que la indicada en el ejemplo anterior.

EJEMPLO 3

5 Este ejemplo se refiere a un catalizador preparado de forma similar a la indicada en los ejemplos anteriores pero que contiene 4,6 miliátomos-gramo (Ir + Ga) para 100 g., siendo la relación Ga/Ir igual a 3,4.

EJEMPLO 4

10 Este ejemplo se refiere a un catalizador que contiene estaño como elemento moderador del iridio, siendo su preparación similar, de un modo general, a la indicada en los ejemplos anteriores, y siendo aportado el estaño en forma de cloruro; la reducción final en hidrógeno es efectuada a 500° C. durante 2 horas; el catalizador terminado contiene 2,8 miliátomos-gramo (Ir + Sn) para 100 g., siendo la relación Sn/Ir de 1,7.

EJEMPLO 5

20 Este ejemplo se refiere a un catalizador que contiene germanio como elemento moderador del iridio; se comienza por impregnar el soporte de platino por la solución precisada en el ejemplo 1, después el germanio es aportado por ácido germánico obtenido decationizando completamente una solución de germanato de sodio por paso sobre un lecho de resina intercambiadora; la solución obtenida es muy estable y titula a 10 g/l. de GeO_2 ; se prepara entonces por medio de esta solución 0,6 l. de una solución de impregnación que contiene 2 g. de iridio en forma de ácido cloroirídico, 1,26 g. de germanio y 20 g. de cloro el cual es aportado por el ácido cloroirídico y el ácido clorhídrico; el catalizador terminado como en el ejemplo 1 contiene 2,75 miliátomos-gramo (Ir

25

30

+ Ge) para 100 g., siendo la relación Ge/Ir de 1,7.

EJEMPLO 6

5 Este ejemplo se refiere a un catalizador que contiene arsénico como elemento moderador; su preparación es similar, de forma general, a la descrita en el ejemplo 1, siendo aportado el arsénico en forma de cloruro de arsénico, tri-
10 valente y efectuándose la reducción final en hidrógeno a 500^o C. durante 2 horas; el catalizador terminado contiene 1,87 miliátomos-gramo (Ir + As) para 100 g.; siendo la relación As/Ir de 0,8.

EJEMPLO 7

15 Este ejemplo es un ejemplo comparativo; este catalizador es preparado de forma similar a la descrita en el ejemplo 6; contiene en estado terminado 3,65 miliátomos-gramo (Ir + As) para 100 g., siendo la relación As/Ir de 2,5; esta relación es demasiado grande y está fuera de los límites convenientes.

EJEMPLO 8

20 Este ejemplo se refiere a un catalizador de idéntica composición que el del ejemplo 2 preparado por impregnación del soporte por medio de 0,6 l. de una solución que aporta en conjunto platino, iridio y galio en las proporciones
25 deseadas; la calcinación final es hecha a 500^o C. durante 2 horas en atmósfera de hidrógeno.

EJEMPLO 9

30 La preparación de este catalizador es idéntica a

la del ejemplo 8 salvo en lo que respecta a la calcinación que es hecha aquí a la temperatura de 600° C.

EJEMPLO 10

5 Este ejemplo es un ejemplo comparativo y se refiere a un catalizador que comprende únicamente platino e iridio; su preparación es similar a la descrita en el ejemplo 1, salvo en lo que concierne al galio que ha sido suprimido de la solución de la primera impregnación.

10 EJEMPLO 11

Este ejemplo es igualmente un ejemplo comparativo y se refiere a un catalizador que contiene únicamente platino, preparado de forma general similar a la indicada en el ejemplo anterior suprimiendo la primera impregnación.

15 El cuadro anexo reúne los diferentes resultados obtenidos por medio de estos catalizadores en el reformado del heptano.

Diversas comparaciones entre los resultados permiten hacer un cierto número de comprobaciones:

20 1ª) Los ejemplos 1, 2 y 3, muestran la existencia de un óptimo bastante claro en lo que concierne a la relación entre el iridio y el elemento moderador que es aquí galio, ya que tanto por la menor cantidad de hidrocarburos ligeros producida como por la menor cantidad de hidrocarburos aromáticos producida y como por el balance de hidrógeno mas favorable, el ejemplo 2 (relación Ga/Ir = 1,7) da los mejores resultados.

25 2ª) Los ejemplos 6 y 7 muestran un efecto similar para una relación As/Ir = 0,8 , siendo demasiado grande la

30

relación As/Ir = 2,5.

3º) El ejemplo 11 muestra la pérdida bastante rápida de actividad de los catalizadores que no contienen mas que platino.

5 4º) El ejemplo 10 muestra la demasiada actividad inicial de los catalizadores a los que es añadido únicamente iridio, por la demasiada producción de hidrocarburos ligeros y el balance negativo del hidrógeno; este ejemplo muestra también que el iridio preserva la actividad en ensayos de
10 larga duración.

5º) Los ejemplos 2 y 9 muestran el mejor resultado obtenido separando el depósito del platino del del iridio y de los elementos moderadores.

15 6º) Los ejemplos 8 y 9 muestran el efecto favorable de una calcinación en medio reductor a temperatura mas elevada.

20 7º) De la comparación del conjunto de los resultados dados por los catalizadores que contienen elementos moderadores con los de catalizadores sin estos elementos, resulta que el rendimiento en hidrocarburos aromáticos permanece mucho mas constante con el tiempo para los catalizadores con elementos moderadores.

25 8º) Por último los ejemplos 4 y 5 muestran el efecto favorable del estaño y el germanio para las proporciones indicadas.

C U A D R O

Ejemplos	Composición y preparación de los catalizadores. Proporción en platino : 0,35 % en peso.	Peso en gramos de CH ₄ y C ₂ H ₆ formado por mol de heptano. Duración de los ensayos en horas.			Moles de tolueno-benceno formados para 100 moles de heptano-Duración de los ensayos en horas.			Átomos-gramo de hidrógeno para 10 moles de heptano-Duración de los ensayos en horas.		
		3	24	72	3	24	72	3	24	72
1	Ir + Ga = 2,1 miliatomos-gramo por 100 g. Ga/Tr = 1 dos impregnaciones	38	29	19	43	45	37,5	2	11	11
2	Ir + Ga = 2,8 miliatomos-gramo por 100 g. Ga/Tr = 1,7 dos impregnaciones	25	21	15	45	46	38,5	8	12	12
3	Ir + Ga = 4,6 miliatomos-gramo por 100 g. Ga/Tr = 3,4 dos impregnaciones	30	25	20	40	41	37	4	10	10
4	Ir + Sn = 2,8 miliatomos-gramo por 100 g. Sn/Tr = 1,7 dos impregnaciones	23	22	16	51	47	38	19	15	12
5	Ir + Ge = 2,75 miliatomos-gramo por 100 g. Ge/Tr = 1,7 dos impregnaciones	28	16	15	45	44	35	15	12	7
6	Ir + As = 1,87 miliatomos-gramo por 100 g. As/Tr = 0,8 dos impregnaciones	24	22	16	48	44	36	15	17	11
7	Ir + As = 3,65 miliatomos-gramo por 100 g. As/Tr = 2,5 dos impregnaciones	17	15	11	33	24	8	10	3	- 5
8	Ir + Ga = 2,8 miliatomos-gramo por 100 g. Ga/Tr = 1,7 una impregnación calcinación a 500° C.	44	25	19	39	40	37	0	9	11
9	Ir + Ga = 2,8 miliatomos-gramo por 100 g. Ga/Tr = 1,7 una impregnación calcinación a 600° C.	35	20	17	42	41	38	5	11	12
10	Ir = 1,05 miliatomos-gramo por 100 g. dos impregnaciones	82	33	26	35,5	44	42	-15	8	11
11	Platino sólo	17	18	16	40	34	24	12	9	3

C U A D R O

Ejemplos	Composición y preparación de los catalizadores. <hr/> Proporción en platino : 0,35 % en peso.	Peso forma Durac. horas <hr/> 3
1	Ir + Ga = 2,1 miliátomos-gramo por 100 g. Ga/Ir = 1 dos impregnaciones	<hr/> 38
2	Ir + Ga = 2,8 miliátomos-gramo por 100 g. Ga/Ir = 1,7 dos impregnaciones	<hr/> 25
3	Ir + Ga = 4,6 miliátomos-gramo por 100 g. Ga/Ir = 3,4 dos impregnaciones	<hr/> 30
4	Ir + Sn = 2,8 miliátomos-gramo por 100 g. Sn/Ir = 1,7 dos impregnaciones	<hr/> 23
5	Ir + Ge = 2,75 miliátomos-gramo por 100 g. Ge/Ir = 1,7 dos impregnaciones	<hr/> 28
6	Ir + As = 1,87 miliátomos-gramo por 100 g. As/Ir = 0,8 dos impregnaciones	<hr/> 24
7	Ir + As = 3,65 miliátomos-gramo por 100 g. As/Ir = 2,5 dos impregnaciones	<hr/> 17
8	Ir + Ga = 2,8 miliátomos-gramo por 100 g. Ga/Ir = 1,7 una impregnación calcinación a 500° C.	<hr/> 44
9	Ir + Ga = 2,8 miliátomos-gramo por 100 g. Ga/Ir = 1,7 una impregnación calcinación a 600° C.	<hr/> 35
10	Ir = 1,05 miliátomos-gramo por 100 g. dos impregnaciones	<hr/> 82
11	Platino sólo	<hr/> 17

liza-	Peso en gramos de CH_4 y C_2H_6 formado por mol de heptano. Duración de los ensayos en horas.			Moles de tolueno-benceno formados para 100 moles de heptano-Duración de los ensayos en horas.			Átomos-gramo de hidrógeno para 10 moles de heptano-Duración de los ensayos en horas.		
	3	24	72	3	24	72	3	24	72
00 g.	38	29	19	43	45	37,5	2	11	11
00 g.	25	21	15	45	46	38,5	8	12	12
00 g.	30	25	20	40	41	37	4	10	10
00 g.	23	22	16	51	47	38	19	15	12
00 g.	28	16	15	45	44	35	15	12	7
00 g.	24	22	16	48	44	36	15	17	11
00 g.	17	15	11	33	24	8	10	3	- 5
00 g.	44	25	19	39	40	37	0	9	11
00 g.	35	20	17	42	41	38	5	11	12
00 g.	82	33	26	35,5	44	42	-15	8	11
	17	18	16	40	34	24	12	9	3

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse contar 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 Francia, bajo el número 74.12845, con fecha 11 de abril de 1.974, 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 DE OBTENCION DE CATALIZADORES PARA EL REFORMADO DE HIDROCARBUROS; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento de obtención de catalizadores para el reformado de hidrocarburos, principalmente con el fin de obtener hidrocarburos aromáticos, constituidos esencialmente por un soporte, platino, iridio y uno ó varios elementos moderadores de actividad del iridio, y en donde los elementos moderadores se encuentran en estado metálico; se eligen del grupo constituido por galio, germanio, estaño y arsénico; el número total de átomos de elementos moderadores es de 0,5 a 4 por átomo de iridio; la proporción de átomos-gramo de iridio y de elementos moderadores, expresada en número de miliátomos-gramo, está comprendida entre 0,5 y 10 por 100 g. del catalizador terminado; y la proporción de platino está comprendida entre 0,2 y 0,8 % del peso del catalizador terminado, mas particularmente entre 0,25 y 0,65 % del peso del catalizador terminado; caracterizado porque se aporta, por impregnación, platino, iridio y los elementos moderado-

res sobre soportes porosos.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aporta en conjunto, por impregnación, en una ó varias etapas, platino, iridio y los elementos moderadores sobre soportes porosos.

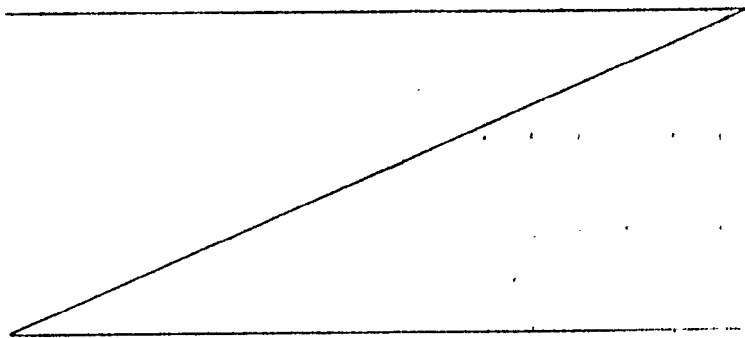
3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aporta por separado, por impregnación, en una ó varias etapas, por una parte platino, y por otra, iridio y los elementos moderadores sobre soportes porosos.

10 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque al menos una de las operaciones de impregnación viene seguida de una calcinación que se termina en medio reductor.

15 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el medio reductor es un medio hidrogenado y las calcinaciones se realizan a temperaturas comprendidas entre 400 y 700º C.

20 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el soporte es un soporte aluminoso de superficie específica comprendida entre 100 y 400 m²/g.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el soporte es alúmina activa.



8ª.- Procedimiento de obtención de catalizadores para el reformado de hidrocarburos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

5

Madrid - 9 ABR. 1975

SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE "PROCATALYSE".

I. GOMEZ ACEBS Y MODET
p. p. Firmador: L. Garcia Fernández

