

441536

O.G. 30.087/mc.

PATENTE DE INVENCION
CONCEDIDA

Int. No. B010 ~~1536~~

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DEL HIERRO ACUMULADO EN FASES ORGANICAS DE EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO QUE CONTENGAN ACIDO DI-2-ETIL-HEXIL FOSFORICO".

Solicitantes: D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA, domiciliado en:
Avda. Mediterraneo, 47-7º D - MADRID-30,
D. ANGEL LUIS REDONDO ABAD, domiciliado en:
C/Gabriel Ruiz, 7 - MADRID-26 y D. JOSE MA-
NUEL REGIFE VEGA, domiciliado en: C/ San Er-
nesto, 12 - MADRID-2, todos de nacionalidad
española.

Inventores: D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA, Dtor. en Ciencias
Químicas.
D. ANGEL LUIS REDONDO ABAD, Licenc. en Cien-
cias Químicas.
D. JOSE MANUEL REGIFE VEGA, Dtor. en Cien-
cias Químicas.

POOR
QUALITY

5. El ácido di-2-etil-hexil fosfórico se utiliza comercialmente como cambiador catiónico en la extracción de uranio hexavalente de disoluciones sulfato; en las separaciones de uranio y vanadio; en las separaciones y purificación de tierras raras; en las separaciones de cobalto y níquel; en la extracción de berilio de disoluciones sulfato; en las separaciones de cinc, hierro, manganeso y cobalto; en la extracción de cinc; y en otras muchas aplicaciones que se encuentran en vías de desarrollo.

10. En todos estos procesos, los líquidos que se manejan como alimentaciones acuosas, suelen contener diversas impurezas de tipo iónico, siendo uno de los más comunes el hierro. La afinidad del ácido di-2-etil-hexil fosfórico por el hierro es tan alta que aún en concentraciones muy bajas lo extrae cuantitativamente formando un complejo que se polimeriza en fase orgánica llegando a pesos moleculares del polímero del orden de 2000. Este fenómeno produce con el tiempo una acusada disminución de la capacidad de carga del cambiador catiónico así como un fuerte aumento de la viscosidad de la fase orgánica que dificultan e incluso impiden su utilización como agente de extracción en multitud de posibles aplicaciones.

15. Es bien conocido que existen dos posibles procedimientos para eliminar el hierro de estas fases orgánicas.

20. El primero consisten en su lavado con una disolución fuertemente alcalina de hidróxido o carbonato sódico. Este tratamiento logra la rotura del polímero formándose hidróxido férrico y la sal sódica del ácido di-2-etil-hexil fosfórico. La presencia del precipitado de hidróxido férrico en la fase acuosa y la alta disociación de la sal sódica del

25.

30.

ácido hacen que el arrastre y la solubilidad del ácido -- di-2-etil-hexil fosfórico en la fase acuosa de regeneración sean tan elevados que hagan prohibitiva económicamente su aplicación a escala industrial.

5. El segundo procedimiento consiste en su lavado con una disolución acuosa de ácido clorhídrico 6M. Este tratamiento también logra la rotura del polímero por formación del complejo aniónico del ion férrico en medio cloruro, Cl_4Fe^- , que desplaza el intercambio catiónico entre los iones Fe^{+++} de la fase orgánica y los iones H^+ de la acuosa. -
10. Este procedimiento es poco atractivo desde el punto de vista económico por el alto consumo de ácido requerido.

15. En este segundo procedimiento el consumo de ácido clorhídrico viene determinado por el equilibrio existente -- entre ambas fases durante el tratamiento con respecto al ion férrico, lo que obliga a purgar la disolución acuosa ácida -- cuando alcanza una concentración en hierro determinada pero que supone siempre una fracción insignificante de los equivalentes de ácido utilizados, con lo que el consumo de ácido --
20. viene a suponer normalmente de 10 a 20 veces el estequiométrico del hierro.

25. El objeto de la presente invención es un procedimiento para la eliminación de hierro acumulado en las fases orgánicas que contengan ácido di-2-etil-hexil fosfórico mediante una disolución acuosa ácida conteniendo iones cloruro y el posterior tratamiento del líquido de regeneración para, mediante la eliminación del hierro, volver a utilizarlo.

El procedimiento objeto de la presente invención -- consta por lo tanto de tres etapas.

30. En la primera etapa la fase orgánica conteniendo el

5. ácido di-2-etil-hexil fosfórico "envenenada" por hierro se pone en contacto con una disolución ácida conteniendo iones cloruro en concentraciones tales que se produce el intercambio de iones H^+ por iones Fe^{+++} entre la fase acuosa y la orgánica, lográndose la "regeneración" de la fase orgánica.

10. La segunda etapa consiste en la extracción del hierro contenido en el líquido de regeneración de la etapa anterior mediante su contacto con una disolución orgánica conteniendo un cambiador de ión aniónico, de tal forma que el líquido de regeneración se vuelve a utilizar en la etapa primera tras la reposición del ácido clorhídrico estequiométrico equivalente al hierro eliminado.

15. La tercera etapa consiste en la reextracción del hierro de la fase orgánica conteniendo el cambiador aniónico proveniente de la etapa anterior mediante su contacto con agua, con lo que esta fase orgánica exenta de hierro se recicla para su reutilización en la segunda etapa.

20. En resumen, el hierro pasa desde la fase orgánica - conteniendo el ácido di-2-etil-hexil fosfórico al agua, a través de dos vehículos intermedios : disolución ácida de iones cloruro y disolución orgánica de un cambiador aniónico, produciéndose en todo el procedimiento objeto de la presente invención sólo el consumo del ácido clorhídrico equivalente al hierro eliminado y la cantidad de agua necesaria para evacuar del sistema los iones férrico eliminados.

25. En la primera etapa de regeneración el mecanismo de la reacción es de intercambio catiónico y en forma simplificada se puede representar por el equilibrio siguiente:
- $$R_3Fe^{(o)} + 3H^+(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons 3RH(o) + Cl_4Fe^-(aq)$$
30. siendo RH el ácido di-2-etil-hexil fosfórico. Así pues, en -

- principio el reactivo de regeneración puede ser cualquier mezcla de un ácido mineral inorgánico y un cloruro soluble prefiriéndose desde el punto de vista práctico el ácido clorhídrico, sólo ó en mezcla con cloruro sódico o cálcico, y el ácido sulfúrico con cloruro sódico.
- 5.

- Las concentraciones óptimas de estos reactivos en el líquido regenerante dependen evidentemente de la concentración del ácido di-2-etil-hexil fosfórico en la fase orgánica y del nivel de hierro residual que se pretenda en la aplicación particular.
- 10.

Para una concentración muy utilizada del 10% v/v del mismo en queroseno, el entorno óptimo de concentración de ácido clorhídrico en el líquido regenerante se encuentra entre 4 y 6 molar.

15. La regeneración del ácido di-2-etil-hexil fosfórico se puede realizar en cualquier equipo de extracción con disolventes y preferentemente en mezcladores-sedimentadores. Este tipo de aparato es el que se ha empleado en nuestros ensayos en continuo.

20. El tiempo de agitación o contacto necesario para alcanzar el equilibrio depende de las concentraciones en fase orgánica y acuosa y del grado de agitación. En cualquier caso fué inferior a 10 minutos, predominando los valores inferiores a 3 minutos.

25. La separación de fases no presenta dificultad alguna.

30. En un solo contacto entre el reactivo regenerante en forma de ácido clorhídrico 5,5 M y la fase orgánica con ácido di-2-etil-hexil fosfórico 10% v/v, regulando convenientemente la relación de caudales de ambos, se logra eliminar

de esta última más del 90% del hierro, resultando una fase orgánica que contiene hierro en cantidades inferiores a -- 150 mg/l.

5. La temperatura compatible con el proceso oscila en tre 10° y 50°C.

Las concentraciones de D2EHPA en la fase orgánica pueden oscilar entre el 1 al 50% v/v.

10. Las concentraciones de ión cloruro en el reactivo - regenerante pueden variar de 0,1 a 12 M, obteniéndose los me jores resultados, en el entorno de 4.0 a 6.0 M.

Otro objeto del procedimiento de la presente inven- ción, es la eliminación del hierro del reactivo acuoso em-- pleado en la regeneración del ácido di-2-etil-hexil fosfórico con el fin de volverlo a utilizar.

15. Para extraer el hierro en este segundo ciclo, se -- emplea una fase orgánica constituida por tres componentes: - agente de extracción, modificador y diluyente.

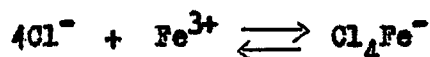
20. El agente de extracción pertenece al grupo de las - aminas, pudiendo ser primaria, secundaria, terciaria ó base de amonio cuaternaria, de largas cadenas alquílicas, poco -- solubles en agua y de peso molecular superior a 200.

25. El segundo componente de la fase orgánica -modifica- dor - tiene por objeto facilitar la separación de fases duran- te la extracción. Los alcoholes de 8 a 14 carbonos dan resul- tados apetecidos.

El tercer componente ó diluyente sirve como portador de los dos reactivos y hace disminuir la viscosidad del medio. Se puede emplear un hidrocarburo ó mezclas de los mismos como las obtenidas en las fracciones de destilación del petróleo.

30. La fijación del hierro sobre el agente de extracción

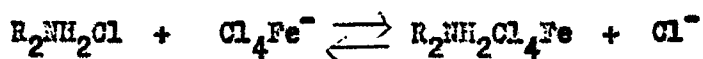
está basada en el hecho de que este elemento forma en disoluciones de ión cloruro el complejo clorurado de carácter aniónico, Cl_4Fe^- , según el equilibrio:



5.

La extracción del hierro se realiza por un mecanismo de intercambio iónico, entre el cloruro del compuesto aminado y el ión complejo del hierro. Para el caso de cloruro de amina secundaria, $(\text{R}_2\text{H}_2\text{NCl})$, el equilibrio se puede representar por la siguiente ecuación:

10.



El desplazamiento de esta reacción hacia la derecha -sentido de extracción- aumenta a medida que lo hacen las concentraciones de Fe^{3+} y Cl^- , sobre todo este último, que interviene en la constante de formación del complejo aniónico del hierro.

15.

La extracción de hierro se puede realizar en cualquier equipo de extracción con disolventes y preferentemente en mezcladores-sedimentadores.

20.

Este tipo de aparato es el que se ha empleado en nuestros ensayos continuos.

El tiempo de agitación o contacto necesario para alcanzar el equilibrio depende de las concentraciones en fase orgánica y acuosa y del grado de agitación. En cualquier caso fue inferior a 10 minutos, predominando los valores comprendidos entre 2 y 5 minutos.

25.

La separación de fases cuando existe modificador en la fase orgánica, no presenta dificultad alguna.

30.

En un solo contacto entre la fase orgánica conteniendo la amina y el reactivo regenerante, regulando convenientemente la relación de caudales de ambas, se logra eli-

minar de esta última más del 95% del hierro, resultando un extracto acuoso con una concentración de hierro inferior a 40 mg/l.

5. La temperatura compatible con el proceso oscila entre 10° y 50°C.

Las concentraciones de amina en la fase orgánica pueden oscilar entre 1 y 50%, y la de alcohol graso de 0 a 25%, dependiendo de la concentración de hierro y cloruros - en el reactivo regenerante.

10. La reextracción del hierro de la fase orgánica -- que contiene la amina se realiza con agua basándose en la disociación del complejo aniónico del hierro Cl_4Fe^- en ausencia de iones cloruro. Dependiendo de las relaciones de caudales de fase orgánica y agua se pueden lograr disoluciones de cloruro férrico más o menos concentradas así como descargar más o menos la fase orgánica.

15. Después de la reextracción, la fase orgánica está desprovista prácticamente de hierro, por lo que se vuelve a utilizar en el proceso.

20. Las pérdidas de reactivo regenerante (ácido clorhídrico) empleando este método, quedan reducidas al consumo estequiométrico correspondiente al hierro más la pequeña purga necesaria para mantener el balance de agua en el sistema.

25. Este método puede servir también para regenerar el ácido di-2-etil-hexil fosfórico de otros iones que formen -- complejos aniónicos en medio cloruro tales como: cromo, aluminio, etc.

30. La invención se ilustra con unos ejemplos no limitativos y para facilitar la interpretación se incluye además un dibujo.

Ejemplo nº 1

A continuación se da un ejemplo aclaratorio, no limitativo de la regeneración del D2EHPA. Se dispone de una fase orgánica cuya composición es la siguiente:

5. D2EHPA : 10% (v/v)
 Petróleo (CAMPSA) : 90% (v/v)

Esta fase orgánica está cargada con hierro a una concentración de 0.338 g/l. A continuación se sometió dicha fase orgánica a un contacto, en una sola etapa, con una disolución de ácido clorhídrico 5,9 M. La relación de caudales de fase orgánica a fase acuosa fue de 10.

Los resultados fueron los siguientes:

- Hierro en fase orgánica : 0,110 g/l
- Hierro en fase acuosa : 2,19 g/l

15. Ejemplo nº 2

Se da a continuación un nuevo ejemplo demostrativo, no limitativo, de que todas las concentraciones del reactivo regenerante que se han enumerado pueden emplearse para regenerar el D2EHPA.

20. La fase orgánica tiene una composición igual a la utilizada en el 1^{er} ejemplo.

Las concentraciones de hierro en fase orgánica, las concentraciones del reactivo regenerante y la relación de caudales de fase orgánica a fase acuosa son los siguientes:

25.

Ensayo	Fase orgánica gFe/l	Disolución regenerante ClH M/l	Relación caudales Orgánica/acuosa
1	0,240	5,0	30
2	0,240	5,0	20
3	0,338	5,0	10
30. 4	0,338	5,0	5

Ensa- yo	Fase orgánica gFe/l	Disolución regenerante ClH	M/l	Relación caudales Orgánica/acuosa
5	0,240		4,0	5
6	0,338		3,9	5
7	0,338		3,0	10

5. Se sometieron ambas fases a un contacto en una sola etapa, produciéndose los siguientes resultados:

Ensayo	Orgánica resultante gFe/l	Acuosa resultante gFe/l
1	0,110	3,57
2	0,090	2,60
10. 3	0,095	2,45
4	0,068	1,37
5	0,120	2,23
6	0,063	1,34
7	0,190	1,48

15. Ejemplo nº 3

Se da a continuación un nuevo ejemplo demostrativo no limitativo, de que todas las composiciones del reactivo - regenerante que se han enumerado pueden emplearse para regenerar el D2EMPA.

20. La fase orgánica tiene una composición igual a la utilizada en los anteriores ejemplos.

Las concentraciones de hierro en fase orgánica, la composición de la disolución regenerante y la relación de -- caudales de fase orgánica a fase acuosa son las siguientes:

Ensa- yo	Fase orgánica gFe/l	Disolución regenerante M/l			Relación caudales Orgánica/acuosa
		ClH	ClNa	SO ₄ H ₂	
1	0,338	5,0	1,0	-	10
2	0,338	4,0	1,1	-	15
3	0,240	4,0	1,1	-	20
4	0,338	2,9	2,2	-	10
25. 5	0,338	2,0	3,3	-	10
30. 6	0,338	2,0	2,0	2,0	10

Se sometieron ambas fases a un contacto en una sola etapa, produciéndose los siguientes resultados:

Ensayo	Orgánica resultante gFe/l	Acuosa resultante gFe/l
1	0,098	2,34
5. 2	0,115	3,40
3	0,095	2,70
4	0,115	2,24
5	0,165	1,69
6	0,123	2,13

10. Ejemplo nº 4

Se da a continuación un ejemplo aclaratorio, no limitativo, de la eliminación del hierro del líquido de regeneración del D2EHPA. Se dispone de una fase orgánica cuya composición es la siguiente:

15.	Amberlite - LA-2(amina secundaria comercial)	15%
	Isodecanol	6%
	Petróleo (CAMPSA)	79%

A continuación se sometió dicha fase orgánica, a un contacto, en una sola etapa, con el efluente de regeneración del D2EHPA. La fase orgánica cargada de hierro se reextrajo con agua en una etapa.

Las concentraciones de hierro en el efluente de regeneración y la relación de caudales de fase orgánica a fase acuosa en extracción y reextracción son las siguientes:

Ensayo	Disolución regenerante gFe/l	Relac.Caudales extrac. Orgánica/Acuosa	Relac.Caudales reex. Orgánica/Acuosa
1	3,24	1,80	7,20
2	3,04	0,67	3,23
3	3,20	1,25	5,59
4	3,48	2,54	10,06
5	2,69	1,98	10,23
30. 6	2,97	2,50	17,12

Los resultados fueron los siguientes:

Ensayo	Acuosa extrac. gFe/l	Orgánica extrac. gFe/l	Acuosa reex. gFe/l	Orgánica reex. gFe/l
1	0,20	1,81	12,20	0,12
2	0,63	3,77	11,60	0,18
5. 3	0,43	2,79	12,40	0,58
4	0,20	1,47	13,00	0,18
5	0,08	2,54	13,50	1,22
6	0,27	2,53	18,50	1,45

Ejemplo nº 5

10. Este ejemplo recopila los resultados de la regeneración del D2EHFA y de la eliminación del hierro del efluente de regeneración, realizado en continuo y a escala piloto. Las etapas del procedimiento se identifican con números romanos y los flujos principales con números arábigos en la figura.

15. En estos ensayos el proceso consta de las siguientes etapas:

Regeneración D2EHFA	I
Extracción con IA-2	II
Reextracción con agua	III

20. Se disponía de un extracto orgánico procedente de -- una etapa previa de extracción. El extracto orgánico tenía la siguiente composición:

Hierro	0,29 g/l
Cinc	0,26 g/l

25. Acidez ClH < 0,5 g/l

El reactivo de regeneración utilizado era una disolución de ácido clorhídrico con una concentración de 4.9 M/l.

Seguidamente se recopilan los caudales y composiciones de los flujos principales del procedimiento, cuyos flujos -- se detallan en la hoja de dibujos que se acompaña a la presen--

30.

te memoria.

Nº Flujo Figura	Identificación	Caudal ml/min	Composición en g/l		
			Fe	Zn	ClH
	1 Alimentación orgánica (D2EHPA)	1119	0,29	0,26	0,5
5.	2 Extracto orgánico	1119	0,08	0,013	0,5
	3 Disolución regenerante	114	0,014	1,70	161,0
	4 Efluente regeneración	114	2,00	3,40	161,0
	5 Fase orgánica reextraída (LA-2)	224	0,040	1,20	-
10.	6 Fase orgánica cargada	224	1,10	2,20	-
	7 Agua reextracción	46	-	-	-
	8 Extracto acuoso	46	5,50	4,20	4,00

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento y la manera de realizarlo en la práctica, se debe hacer constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

20. Los solicitantes se reservan el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la protección de la Propiedad Industrial.

25. Igualmente los solicitantes se reservan el derecho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

N O T A

30. La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DEL HIERRO ACUMULADO EN FASES ORGANICAS DE EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

QUE CONTENGAN ACIDO DI-2-ETIL-HEXIL FOSFORICO", según las -- características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1^a.- Procedimiento para la eliminación del hierro acumulado en fases orgánicas de extracción líquido-líquido - que contengan ácido di-2-etil-hexil fosfórico, mediante su - tratamiento por contacto directo con una disolución acuosa - ácida de iones cloruro, la que a continuación se somete a la acción de un cambiador de ión aniónico que extrae el hierro y la deja exenta del mismo para su reutilización, y regeneración del cambiador aniónico mediante su tratamiento con agua, purgándose el hierro de este sistema en forma de una disolución acuosa de cloruro férrico relativamente concentrada.
10. 2^a.- Procedimiento para la eliminación del hierro acumulado en fases orgánicas de extracción líquido-líquido - que contengan ácido di-2-etil-hexil fosfórico, según la reivindicación 1^a, en el que la disolución acuosa ácida de iones cloruro puede estar constituida por la mezcla de un ácido mineral inorgánico y un cloruro soluble compatible, prefiriéndose por razones económicas el ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico y el cloruro sódico y/o cloruro cálcico.
15. 3^a.- Procedimiento para la eliminación del hierro acumulado en fases orgánicas de extracción líquido-líquido - que contengan ácido di-2-etil-hexil fosfórico, según las reivindicaciones 1^a y 2^a en el que la concentración de ión cloruro en la disolución acuosa ácida regenerante se encuentre en el intervalo de 3 a 9 molar prefiriéndose un valor de entre 4 y 6 molar.
20. 4^a.- Procedimiento para la eliminación del hierro acumulado en fases orgánicas de extracción líquido-líquido - que contengan ácido di-2-etil-hexil fosfórico, según las re-
25. 30.

vindicaciones 1ª, 2ª y 3ª en el que la concentración de goidez en la disolución acuosa de ión cloruro regenerante se encuentra en el intervalo de 2 a 6 normal prefiriéndose un valor de 4 a 6 normal.

5. 5ª.- Procedimiento para la eliminación del hierro acumulado en fases orgánicas de extracción líquido-líquido que contengan ácido di-2-etil-hexil fosfórico, según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª y 4ª en el que el cambiador aniónico -- utilizado para extraer el hierro de la disolución acuosa usada en la regeneración del ácido di-2-etil-hexil fosfórico, está formado por una disolución orgánica constituida por : una amina primaria y/o secundaria y/o terciaria y/o base de amonio cuaternaria de largas cadenas alquílicas; un alcohol graso de ocho a catorce átomos de carbono; y un diluyente constituido por mezclas de hidrocarburos, en especial, las asimilables al tipo queroseno.
- 10.
- 15.

- 6ª.- Procedimiento para la eliminación del hierro acumulado en fases orgánicas de extracción líquido-líquido que contengan ácido di-2-etil-hexil fosfórico, según las reivindicaciones 1ª y 5ª en el que las concentraciones de amina en el cambiador aniónico líquido pueden oscilar entre el 5 y 50% y de alcohol graso entre el 0 y 25%, dependiendo de la concentración de hierro y otras impurezas en la disolución acuosa -- regenerante.
- 20.

25. 7ª.- Procedimiento para la eliminación del hierro acumulado en fases orgánicas de extracción líquido-líquido que contengan ácido di-2-etil-hexil fosfórico, según las reivindicaciones 1ª a 6ª, en las que las fases orgánicas formadas por el cambiador aniónico, se reextraen o descargan de hierro para su posterior utilización, poniéndolas en contacto con agua o -
- 30.

con disoluciones diluidas salinas o ácidas.

5. 8ª.- Procedimiento para la eliminación del hierro acumulado en fases orgánicas de extracción líquido-líquido que contengan ácido di-2-etil-hexil fosfórico, según las reivindicaciones 1ª a 7ª en el que la fase orgánica conteniendo ácido di-2-etil-hexil fosfórico puede provenir de cualquier sistema de extracción líquido-líquido en el que se presente el problema de su envenenamiento por acumulación de hierro y/o por otras impurezas catiónicas de comportamiento similar, pudiéndose --
10. aplicar a la totalidad del caudal de fase orgánica o sólo a -- una fracción del mismo para mantener un nivel de impurezas -- compatible con la aplicación particular del sistema de extracción líquido-líquido.

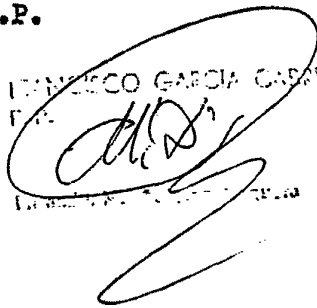
15. 9ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DEL HIERRO ACUMULADO EN FASES ORGANICAS DE EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO QUE CONTENGAN ACIDO DI-2-ETIL-HEXIL FOSFORICO".

Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria que consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

20.

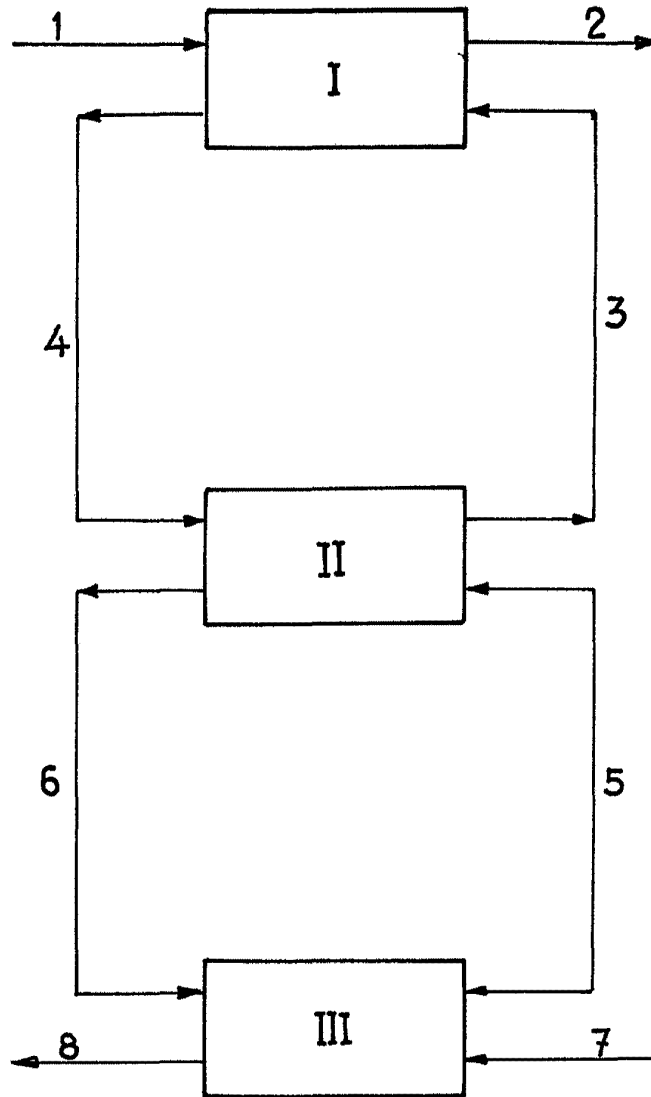
Madrid, 6 OCT. 1975
D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA
D. ANGEL LUIS REDONDO ABAD
D. JOSE MANUEL REGIFE VEGA

P.P.

FRANCISCO GARCIA GARRERIZO
F. G.

Ingeniero de Caminos, Canales y Puertos

D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA
D. ANGEL LUIS REDONDO ABAD
D. JOSE MANUEL REGIFE VEGA

Hoja única



Madrid,
P. P.

Escala variable