

264 087 P.- 20.484
P 271 Sp

264 087



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V., en
tidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan, La Ha
ya, Holanda, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CLORO ".

La presente invención se refiere a la producción de cloro
por un procedimiento relacionado con el procedimiento de Deacon,
según el cual se oxida cloruro de hidrógeno con aire, utilizando
para ello como catalizador un compuesto de cobre.

5

Con arreglo a la invención se han obtenido resultados me-
jores de lo que hasta ahora ha sido posible con cualquier proce-
dimiento ya conocido. Se logran conversiones muy elevadas, sen-
siblemente iguales a las conversiones correspondientes al equili



brio, con grandes velocidades espaciales y temperaturas relativamente bajas. Las bajas temperaturas tienen asimismo las ventajas siguientes: a) los compuestos de cobre no son volátiles; b) la conversión correspondiente al equilibrio es elevada y, por consiguiente, es poco el material inicial a devolver al ciclo; y c) no hay prácticamente corrosión alguna.

Según el procedimiento de la invención, se hace pasar una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y cloruro de hidrógeno sobre un catalizador que contiene: a) uno o más cloruros de cobre; b) uno o más cloruros de metales del grupo de las tierras raras, incluidos escandio, itrio, circonio, torio y uranio, siendo la relación en átomos de metal de tierras raras a cobre de al menos 0,1; y c) uno o más cloruros de metales alcalinos. Siempre que se haga aquí referencia a cloruros, se incluyen en este término también los oxiclорuros.

En la preparación de los presentes catalizadores, los materiales iniciales pueden ser compuestos distintos de los cloruros, siempre que estos otros compuestos se conviertan en cloruros y/u oxiclорuros bajo la influencia de la mezcla gaseosa que contiene oxígeno y cloruro de hidrógeno.

El grupo de metales de las tierras raras se define en la bibliografía de diversas maneras. En un sentido más estrecho, los metales de las tierras raras son los quince elementos cuyos números atómicos van del 57 al 71, o sea los llamados lantánidos. En esta Memoria se tiene la intención de añadir, a los que acaban de mencionarse, otros cinco elementos, a saber: el escandio, itrio, circonio, torio y uranio. En gracia a la brevedad se utiliza, pues, en esta Memoria la expresión "metales de las tierras raras" para designar tanto los lantánidos como los otros cinco elementos mencionados.

264087



Entre los metales de las tierras raras arriba definidos, se prefieren los lantánidos; y entre los lantánidos, en particular, aquellos cuya valencia más alta posible es inferior a 4.

Los lantánidos cuya valencia es siempre menor que 4 son el lantano y aquellos cuyos números atómicos se hallan comprendidos entre el 59 y el 64, ambos inclusive, esto es, el praseodimio, neodimio, ilinio o prometeo, samario, europio y gadolinio. En particular se recomienda una mezcla en la que se encuentra presente el lantano, en unión de uno o más lantánidos de números atómicos comprendidos entre 59 y 64 como, por ejemplo una mezcla conocida con el nombre de didimio. Esta mezcla consiste principalmente en lantano y neodimio, juntamente con cantidades menores de praseodimio y samario. A título de ejemplo se da el análisis siguiente:

La_2O_3 45%; Nd_2O_3 38%; Pr_6O_{11} 11%; Sm_2O_3 4%; varios, 2%.

En vista de la actividad del catalizador, se prefieren relaciones atómicas de metales de tierras raras a cobre de al menos 0,15. Las más altas actividades de estos catalizadores se obtienen cuando la relación del metal alcalino al cobre está comprendida entre 0,6 y 3, y en particular cuando esta relación atómica no es menor de 0,8 ni mayor de 1,2.

La actividad de estos catalizadores aumenta también en alto grado cuando la mezcla de compuestos de cobre, uno o más metales de tierras raras y uno o más metales alcalinos se encuentra presente, total o parcialmente, en estado de fusión.

Los catalizadores conforme a la invención van sostenidos, de preferencia, sobre portadores. En el caso presente pueden utilizarse como portadores diversos materiales (piedra pómez, material cerámico, etc.) que también se emplean como tales en procesos análogos; pero los mejores resultados, con mucho, se obtienen utilizando gel de sílice como portador, en particular cuando la

264087



mezcla de compuestos de cobre, uno o más metales de tierras raras y uno o más metales alcalinos se encuentra presente, total o parcialmente, en estado de fusión, y especialmente con gel de sílice que tenga un área superficial de al menos $200 \text{ m}^2/\text{g}$ con un diámetro medio de poros de al menos 60 \AA .

5

Además del área superficial, importa en el presente caso el diámetro medio de poros del portador. Aún cuando la actividad de los catalizadores aumenta en general con el área superficial, en el caso de los catalizadores conforme a la invención, en el que los componentes activos se encuentran presentes, total o parcialmente, en estado de fusión, esto solo sucede mientras el diámetro de poros no se haga demasiado pequeño. Probablemente, la mezcla de componentes del catalizador en estado de fusión ha de ser capaz de mojar las paredes internas de los poros, sin hacer estos poros inaccesibles a la mezcla gaseosa reactiva.

10

15

Los compuestos catalizadores conforme a la invención resultan excelentemente adecuados para su uso en estado fluidificado, especialmente estando sostenidos en un portador adecuado. Esto sucede en particular cuando se observan las relaciones de cobre a metales alcalinos arriba mencionadas.

20

Los experimentos comparativos realizados, en los cuales se utilizaron diversos compuestos de metales alcalinos en mezclas conforme a la invención en condiciones similares, pusieron de manifiesto que, con las relaciones óptimas de cobre a metal alcalino, el potasio, el sodio y el litio difieren muy poco por lo que concierne a la actividad. Utilizando compuestos de sodio o de litio, la relación de cobre a metal alcalino podría elevarse considerablemente en lechos catalizadores fijos, sin reducirse sensiblemente por ello la actividad. No era este el caso, en cambio, utilizando compuestos de potasio. Para todos los metales alcali

25

30

264087



nos, una reducción de dicha relación a un valor inferior al ópti
mo daba lugar a un descenso muy brusco de actividad. En relación
con las características de fluidificación, las mezclas en las que
se utilizaba potasio como metal alcalino demostraron ser menos
5 sensibles a las fluctuaciones en la relación de cobre a metal al
calino. Se descubrió que las desviaciones de las relaciones favo
rables de cobre a metal alcalino durante el uso del catalizador
pueden conducir a que se depositen cristales en la superficie de
las partículas del portador y en los poros de éstas. Los crista-
10 les pudieron observarse a través del microscopio, y se pudo deter
minar su naturaleza a la luz polarizada. Se supone que, por una
parte, este depósito de cristales reduce la accesibilidad de los
poros y, por tanto, la actividad, mientras por otra parte perjudi
ca a las características de fluidificación por modificar la natu-
raleza de la superficie de las partículas.
15

Para facilitar la formación o el mantenimiento en el estado
de fusión puede ser ventajoso emplear mezclas de compuestos de di
ferentes metales alcalinos. Al mismo fin pueden incorporarse a la
mezcla compuestos, de preferencia cloruros, de otros metales tales
20 como plata, plomo o estaño.

Las temperaturas adecuadas para la puesta en práctica del
procedimiento conforme a la invención se encuentran comprendidas
principalmente entre 300°C y 425°C, y en particular entre 330°C y
400°C, pero son posibles, en principio, temperaturas superiores
25 e inferiores.

Los catalizadores sostenidos en portadores, conforme a la
invención, tienen en general un contenido de cobre comprendido en
tre el 1% y el 20% en peso, calculado como metal con referencia
al total de metales más el portador. El contenido total de meta
30 les de tierras raras se encuentra en general comprendido entre lí



mites correspondientes, calculado de la misma manera.

También se reivindica la producción de los catalizadores nuevos en su género, arriba mencionados, a partir de cloruros de cobre, metales de tierras raras y metales alcalinos; y se reivindica además un procedimiento según el cual, en lugar de componerse el catalizador a base de cloruros, se prepara un precatizador, bien en todo o en parte, a base de compuestos distintos de los cloruros (posiblemente, en parte a base de cloruros), precatizador que puede convertirse, por la acción de mezclas gaseosas que contienen oxígeno y cloruro de hidrógeno, en un catalizador adecuado para la producción de cloro. Dichos compuestos distintos de los cloruros, que se convierten en cloruros por la acción de mezclas gaseosas que contienen oxígeno y cloruro de hidrógeno, son, por ejemplo, óxidos, hidróxidos, nitratos, carbonatos, acetatos, etc. Los diversos compuestos metálicos pueden sostenerse en portadores, de manera usual, por adsorción, precipitación, etc.

Ejemplos

Producción de los catalizadores:

El portador se secó durante dos horas a 500°C y se impregnó luego con una solución de los cloruros de cobre, uno o más metales de tierras raras y uno o más metales alcalinos. En cada experimento se mezcló una cantidad del portador con la máxima cantidad de solución que podía ser absorbida por los poros del portador. La concentración de cada constitutivo o componente de la solución se ajustó de modo que al portador se le incorporó el contenido deseado de dicho componente. El portador ya impregnado se secó y caldeó durante tres horas en una corriente de aire a 250°C.

El contenido especificado se expresa siempre en porcentajes en peso del metal en cuestión, calculado con referencia al peso

264087



total de los metales presentes y del portador. Así, si las cantidades especificadas son 5% Cu, 5% Ce, 3% K, esto significa que para 5 partes en peso de cobre, 5 partes en peso de cerio y 3 partes en peso de potasio, había presentes también $100 - (5+5+3) = 87$ partes en peso de portador. Como los metales se encuentran presentes en forma de compuestos, el contenido de metales del catalizador, en total, es de hecho inferior al que indican los valores especificados.

Excepto donde se indique de otro modo, se utilizaron lechos fijos de catalizador.

Ejemplo I

Efecto de los compuestos alcalinos y de la relación de metal alcalino a cobre:

El portador utilizado era gel de sílice, de un tamaño de partículas de 75 a 150 micras, un diámetro medio de poros de 30 \AA y un área superficial "...de $688 \text{ m}^2/\text{g}$. El contenido en cobre del catalizador era de 5%. También estaba presente 5% de didinio. Se hizo pasar sobre el catalizador una mezcla gaseosa de HCl y aire en una relación estequiométrica, a una velocidad espacial de 40 litros de HCl gaseoso por kg de catalizador por hora.

La Tabla siguiente muestra las condiciones variadas y los porcentajes de conversión de HCl en cloro. Es claro que las relaciones óptimas de metal alcalino-cobre están en la región de 1.

relación atómica metal-alcalino: Cu	temperatura	300°C			350°C		
	álcali	Li	Na	K	Li	Na	K
0,4		13	25	19,5	60	68	68
0,9		28	38	32	73	75	71
2		24	34,5	15,5	72	72	38
3		22	31,5	5	69	71	16



264087 10

Ejemplo II

Mezclas de compuestos de metal alcalino

El portador utilizado era gel de sílice de un tamaño de partículas de 75-150 micras, un diámetro medio de poro de 80 Å y un área superficial de 390 m²/g. El catalizador contenía 5% de cobre y 5% de didimio. La relación atómica del total de metal alcalino a cobre era, invariablemente, igual a la unidad. La relación de HCl a aire era la estequiométrica. La velocidad espacial era de 40 litros de HCl gaseoso por kg de catalizador por hora. Las diversas condiciones y los porcentajes de conversión resultantes se resumen en la tabla siguiente:

porcentaje en peso con referencia a metal alcalino			% de HCl convertido en Cl ₂	
K	Na	Li	a 300°C	a 350°C
3,1	-	-	32	76
2,1	0,60	-	45	78
1,56	0,92	-	36	79
1,33	-	0,32	44	79
2,55	-	0,10	37	78
equilibrio			85	79,5

Se repitieron los experimentos a 350°C y una velocidad espacial de 80 litros de HCl gaseoso por kg de catalizador por hora. Los resultados difirieron de los arriba indicados en menos de un 1% por término medio.

Ejemplo III

Efecto de los metales de las tierras raras:

Para poder comparar el efecto de diversos metales de tierras raras, se prepararon catalizadores que contenían 5% de co

264087



bre, 5% de un metal de tierras raras y 5% de sodio, soportados
sobre gel de sílice como portador, de un diámetro medio de po-
ros de 30 \AA y un área superficial de $688 \text{ m}^2/\text{g}$. La mezcla este-
quiométrica de HCl y aire se hizo pasar por los lechos fijos de
5 catalizador a una velocidad espacial de 40 litros de HCl gaseo-
so por kg de catalizador por hora. La siguiente tabla indica
los porcentajes de conversión a diversas temperaturas. Se dan
también los resultados de dos experimentos en los que el cata-
lizador no contenía metal alguno de tierras raras y que, por con-
10 siguiente, se hallan fuera del ámbito de esta invención.

Metal de tierras raras	Temperaturas		
	300°C	350°C	400°C
Ninguno (5% Cu, sin álcali)	-	7,5	31,5
15 Ninguno (5% Cu, 5% Na)	-	23	52
Lantano	31	73	69,5
Cerio	38	46,5	60
Praseodimio	29	71	69
Neodimio	30	73	71
20 Samario	38	73	68
Didimio	32	72	71
Europio	43	74,5	72
Gadolinio	35	69	72
Disprosio	31	63,5	-
25 Itrio	31	62	-
Iterbio	19	45	-
Escandio	17	42	-
equilibrio	85	79,5	73

30



264087

Ejemplo IV

Efecto de la concentración de los componentes activos en el catalizador;

efecto del diámetro medio de poros:

5 Portador: gel de sílice. Velocidad espacial: 40 litros de HCl gaseoso por kg de catalizador por hora.

Cu %	didimio %	Na %	Diám. medio poros Å	Area superficial m ² /g.	% HCl convertido en Cl ₂	
					a 300°C	a 350°C
1	1	1	30	688	16	33
5	5	5	30	688	32	72
1	1	1	140	313	15	56
5	5	5	140	313	39	79
10	10	10	140	313	32	77

Ejemplo V

Efecto de la concentración de metal de tierras raras en el catalizador:

20 Portador: gel de sílice. Diámetro medio de poros: 80 Å. Area superficial: 390 m²/g. Contenido de cobre: 5%. Contenido de metal alcalino: 3,1% de potasio. Velocidad espacial: 80 litros de HCl gaseoso por kg de catalizador por hora. HCl y aire en relación estequiométrica. Temperatura: 350°C Metal de tierras raras: didimio.

25

% metal de tierras raras en catalizador	conversión %
2,5	62
5	75
10	79

30



264087

Ejemplo VI

Efecto del diámetro medio de poros; efecto de la temperatura:

Portador: gel de sílice. Contenido de cobre: 5%. Contenido de metal de tierras raras: 5%. Contenido de metal alcalino: 5% de sodio. HCl y aire en relación estequiométrica. La tabla ilustra las diversas condiciones y los porcentajes de conversión:

Metal de tierras raras	Diám. medio poros	Area superficial (m ² /g)	temperaturas		300°C		350°C		400°C	
			velocidad espacial: litros HCl gaseoso por kg catalizador por hora							
cerio	30	688	40	38	66		70			
"	80	390	40	34,5	70		71			
didimio	30	688	80	38,5	73,5	65	69		70	
"	80	390	80	39	78,5	69	71		71,5	
"	140	313	80	39	79	76	73		72	
equilibrio				85	79		73			

El cerio utilizado en este ejemplo era de calidad industrial, con un 35% en peso de didimio.

Ejemplo VII

Efecto del tiempo de acción:

Portador: gel de sílice. Diámetro medio de poros: 140 Å. Area superficial: 313 m²/g. Tamaño de partículas: 2-3 mm. 5% Cu, 5% didimio, 3,1% K. HCl y aire en relación estequiométrica. Velocidad espacial: 80 litros de HCl gaseoso por kg de ca

264087



talizador por hora. Temperatura: 350°C.

5
10

Tiempo de acción, horas	Conversión %
1	75
20	78,5
40	78
60	76,5
266	76,5
600	76,5

15
20

Al cabo de un período inicial, la actividad permanecía enteramente constante entre las 50 y las 600 horas. La pérdida de cobre fué extremadamente baja (menor del 0,015%, calculada como antes). No se observó desintegración de las partículas del catalizador. Al final del experimento se aumentó la velocidad espacial a 120 y 160 litros de HCl gaseoso por kg de catalizador por hora, obteniéndose un porcentaje de conversión de 74,5 y 73,5 respectivamente.

Ejemplo VIII

Efecto de la relación HCl a aire:

25

Portador: gel de sílice, obtenido por extracción de sílice-alúmina con 12% Al₂O₃ durante 24 horas a 20°C con 4 N.HCl. Tamaño de partículas: 20-120 micras. Diámetro medio de poros: 36 Å. Area superficial, aproximadamente: 800 m²/g. 5% Cu, 5% didimio, 3,1% K.

30

La tabla que sigue ilustra las diversas condiciones y los porcentajes de conversión de HCl a Cl₂.

264087 10



5

velocidad espacial litros HCl por kg catalizador, por hora	volumen HCl aire	1,19		1,60	
	temperatura (°C)	350°C	365°C	350°C	365°C
40		78,5		80	79,5
80		75		80	80
120		71	75	77,5	79

10

Ejemplo IX

Lecho de catalizador fluidificado:

El catalizador era el mismo del ejemplo VII. El catalizador se mantuvo en estado de fluidificado merced a una corriente de aire, y HCl mezclados en relación estequiométrica.

15

La tabla que sigue da los porcentajes de conversión a cloro, para diversas temperaturas y velocidades espaciales. Se alcanzaba equilibrio todavía a los 365°C y a una velocidad espacial no menor de 160 litros de HCl por kg de catalizador por hora.

20

Temperatura (°C)	Velocidad espacial, litros HCl por kg catalizador por hora	
	120	160
350	75	70
365	77,5	77,5

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 20 de Enero de 1960, bajo el núm. 247.564, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30



18 EN

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la producción de cloro, según el cual se hace pasar una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y cloruro de hidrógeno sobre un catalizador que contiene: a) uno o más cloruros de cobre; b) uno o más cloruros de metales del grupo de las tierras raras, en el cual se incluyen también el escandio, itrio, circonio, torio y uranio, siendo la relación en átomos de metal de tierras raras al cobre de al menos 0,1; y c) uno o más cloruros de metales alcalinos.

2.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, según el cual se utiliza un catalizador en el que la relación en átomos de metal de tierras raras al cobre es de al menos 0,15.

3.- Un procedimiento conforme a una u otra de las reivindicaciones 1 ó 2, según el cual hay presentes, como metales de tierras raras, uno o más lantánidos.

4.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 3, según el cual hay presentes uno o más lantánidos, cuya valencia más alta posible es inferior a 4.

5.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 3, en el cual el lantánido es lantano.

6.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 3, en el cual los lantánidos son aquellos cuyos números atómicos se hallan comprendidos entre el 59 y el 64, ambos inclusive.

7.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 3, en el cual como metales de tierras raras, se halla presente el lantano en unión de uno o más de los lantánidos cuyos números atómicos se

18 ENE 1950



264087

encuentran comprendidos entre el 59 y el 64, ambos inclusive.

8.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 7, en el cual se utilizan los cloruros de didimio.

5 9.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual la relación atómica de metal alcalino a cobre se encuentra comprendida entre 0,6 y 3.

10.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 9, en el cual la relación atómica de metal alcalino a cobre es no menor de 0,8 ni mayor de 1,2.

10 11.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual se encuentra presente, como metal alcalino, el potasio.

15 12.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual la mezcla de cloruros de cobre, uno o más metales de tierras raras y uno o más metales alcalinos se encuentra presente, total o parcialmente, en el estado de fusión.

20 13.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual el catalizador está soportado sobre gel de sílice.

14.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 13, en el cual se utiliza gel de sílice con un área superficial de al menos 200 m²/g y un diámetro medio de poros de al menos 60 Å.

25 15.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual el catalizador se encuentra en estado fluidificado.

16.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el cual se aplican temperaturas comprendidas entre 300°C y 425°C.

30 17.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 16, en

264087



el cual se aplican temperaturas comprendidas entre 330°C y 400°C.

5 18.- Un procedimiento para la producción de catalizadores adecuados para la oxidación de cloruro de hidrógeno con oxígeno, o con gases que contengan oxígeno, procedimiento que comprende las etapas de mezclar: a) uno o más cloruros de cobre; b) uno o más cloruros de metales de tierras raras (incluyéndose el escandio, itrio, circonio, torio y uranio), siendo la relación en átomos de metal de tierras raras al cobre de al menos 0,1; y c) uno o más cloruros de metales alcalinos.

10 19.- Un procedimiento según la reivindicación 18, según el cual en lugar de componer el catalizador a base de cloruros, se prepara un precatalizador, total o parcialmente, a base de compuestos distintos de los cloruros, pudiéndose convertir este precatalizador, por la acción de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y cloruro de hidrógeno en un catalizador como el mencionado en la
15 reivindicación 18.

20.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 18 ó 19, en el cual la relación en átomos de metal de tierras raras al cobre es de al menos 0,15.

20 21.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el cual se utilizan, como compuestos de metales de tierras raras, uno o más compuestos de lantánidos.

25 22.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 21, en el cual se utilizan uno o más compuestos de lantánidos cuya valencia más alta posible es inferior a 4.

23.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 21, en el cual el lantánido es lantano.

30 24.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 21, en el cual los lantánidos son aquellos cuyos números atómicos se encuentran comprendidos entre el 59 y el 64, ambos inclusive.

264087



25.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 21, en el cual se utilizan uno o más compuestos de lantano en unión de uno o más compuestos de lantánidos cuyos números atómicos se encuentran comprendidos entre el 59 y el 64, ambos inclusive.

5 26.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 25, en el cual se utilizan compuestos de didimio.

27.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 18 a 26, en el cual la relación atómica de metal alcalino a cobre se encuentra comprendida entre 0,6 y 3.

10 28.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 27, en el cual la relación atómica de metal alcalino a cobre es no menor de 0,8 ni mayor de 1,2.

29.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 18 a 28, en el cual se utiliza, como compuesto de metal alcalino, un compuesto de potasio.

15

30.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 18 a 29, en el cual el catalizador o el precatalizador se soportan sobre gel de sílice.

31.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 30, en el cual se utiliza gel de sílice con un área superficial de al menos $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro medio de poros de al menos 60 \AA .

20

32.- Un procedimiento para la producción de cloro.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

25

264087



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

Madrid, 18 ENE. 1961

P. A.

Alberto de Eizabena

POE POZAN

EPG