

25 JUN. 1963

P.- 24.382

A 69.287

Case 3.299 File B-109 ICB (LIR)



286443

286443

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 26 de marzo de 1963, con el nº 286.443

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

• UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXICLORACION DE HIDROCARBUROS

ALIFATICOS •

El presente invento se refiere a la oxiclорación de hidrocarburos y/o de clorohidrocarburos. De modo más particular, se refiere a mejoramientos en el funcionamiento de reactores de lecho fluido en los que se realizan los procedimientos de oxiclорación.

El término "oxiclорación" utilizado en esta Memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refiere a procedimientos catalizador por haluro metálico en los que se

286443

25



utiliza como agente de cloración cloruro de hidrógeno gaseoso. Estos procedimientos abarcan la cloración de hidrocarburo o de clorhidrocarburo con cloruro de hidrogeno y un gas que contenga oxígeno, por ejemplo, aire u oxígeno elemental. El procedimiento se realiza convenientemente en presencia de un catalizador de haluro metálico, tal como cloruro cúprico impregnado sobre un soporte adecuado. Se ha postulado que, en estas oxiclorações, el cloruro de hidrogeno se oxida a cloro y agua y que el cloro reacciona con el material orgánico presente en el gas de alimentación.

En una modificación de una reacción de oxicloration se emplea cloro elemental como fuente de alimentación de cloro. En este último procedimiento, se origina cloruro de hidrógeno por la cloración con el cloro elemental de la alimentación hidrocarbonada y/o cloro-hidrocarbonada. Así, pues se hacen pasar cloro libre, gas que contenga oxígeno, y un hidrocarburo y/o clorhidrocarburo que se quiera clorar, en contacto con un lecho catalítico de haluro metálico. El cloro reacciona con el hidrocarburo o el clorhidrocarburo para producir cloruro de hidrógeno y un producto clorado del hidrocarburo, o un derivado más clorado del clorhidrocarburo. El contenido de cloro del cloruro de hidrogeno producido de esta manera se utiliza luego para conseguir cloraciones adicionales del hidrocarburo y/o clorhidrocarburos presentes en la zona de reacción, en virtud de una oxidación catalítica del cloruro de hidrogeno a cloro elemental y agua.

El termino "lecho fluidizado", tal como se utiliza aqui en la Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a procedimientos en los cuales se hace pasar

286443

25



un gas a través de un lecho de material sólido donde pueden establecerse condiciones diferentes según sea la velocidad gaseosa, el tamaño de las partículas, etc. Así, si las velocidades gaseosas son demasiado bajas, el lecho de sólidos permanece prácticamente estático; el gas pasa sencillamente a través de los poros del lecho y no les sucede nada a las partículas contenidas dentro del lecho. Por otra parte, a medida que aumenta la velocidad gaseosa, algunas de las partículas, por lo menos, se suspenden dinámicamente en la corriente gaseosa ascendente. Como consecuencia, se expande la altura del lecho. Estos lechos reciben la denominación de "lechos dinámicos". Si se aumenta todavía más la velocidad gaseosa, la totalidad de las partículas quedan suspendidas y el lecho se expande todavía más. Por último, el lecho puede adquirir un estado altamente turbulento, que se parece en muchos aspectos a un líquido en ebullición.

El presente procedimiento está diseñado específicamente para realizar reacciones en lechos catalíticos con velocidades gaseosas que proporcionan lechos dinámicos y fluidizados. La condición exacta exigida para establecer tales condiciones de lecho depende de factores tales como el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de las partículas del lecho, de los componentes, la velocidad gaseosa, la densidad de las partículas, y de otras consideraciones análogas. Wilhelm & Kwauk, "Chemical Engineering Progress", volumen 44, pág. 201 (1.948), han establecido una ecuación de los diversos factores necesarios para la fluidización de un lecho y, siguiendo los fundamentos allí explicados, pueden proporcionarse las condiciones de lecho

28644325



deseadas. En el modo preferido de funcionamiento del presente procedimiento, se emplea un lecho fluidizado mejor que el lecho dinámico.

Al poner en funcionamiento reactores de lecho fluidizado, se ha encontrado muy frecuentemente que la utilización del hidrocarburo y/o el clorohidrocarburo, y el agente de cloración empleados suelen ser con mucha frecuencia incapaces de conseguir velocidades de conversión convenientes. Además, se ha encontrado que frecuentemente se queman, durante la reacción de oxiclорación, cantidades considerables del material hidrocarbonado. Como la combustión del material de alimentación hidrocarbonado representa también una utilización aminorada, las operaciones que implican una baja utilización de los materiales de alimentación y una combustión excesiva no son particularmente atractivas. De acuerdo con las enseñanzas del presente invento, se han eliminado, o se han reducido sustancialmente al mínimo, muchas de las dificultades que se presentaban en las técnicas hasta ahora seguidas al poner en funcionamiento reactores de lecho fluidizado en los que se realizan reacciones de oxiclорación.

Así, pues, de acuerdo con el presente invento, se proporciona un procedimiento en el cual se realizan reacciones de oxiclорación en un lecho fluidizado, en el que la reacción de oxiclорación se lleva a cabo de tal manera que se produce poca combustión, se consigue una gran utilización de los gases reaccionantes y se mejora el funcionamiento general del lecho fluidizado. Estas ventajas se consiguen regulando el tamaño de partícula del catalizador que contiene partículas soporte contenidas en los lechos fluidizados. Las partículas contenidas en los lechos se regulan, por tanto,

283443

25



en cuanto a su tamaño, para proporcionar, en la zona de
reacción de lecho fluidizado, partículas con tamaños com-
prendidos, en general, entre 240 y 600 micrones. Aunque al-
gunas partículas pueden caer por encima o por debajo de es-
tos límites, es importante que, por lo menos el 90 % de las
partículas del lecho fluidizado, estén comprendidas dentro
de estos límites.

Por tanto, de acuerdo con el presente invento, selec-
cionando convenientemente el tamaño de las partículas de ca-
talizador y la cantidad de estas partículas, las reacciones
de oxiclорación de que aquí se trata se verifican con un mí-
nimo de dificultad.

El catalizador empleado para realizar reacciones de
oxiclорación está constituido, generalmente, por haluros de
metal multivalente, particularmente cloruros de metales, co-
mo por ejemplo, cobre, hierro, cromo, etc. Generalmente, se
prefieren catalizadores de oxiclорación que contengan cobre,
y un catalizador particularmente eficaz para realizar reac-
ciones en lecho fluidizado en las que intervienen procedimien-
tos de oxiclорación es un material catalítico de cloruro de
potasio-cloruro de cobre. El catalizador se coloca sobre un
soporte conveniente para empleo en los lechos fluidos de que
aquí se trata, generalmente por depositación sobre el sopor-
te a partir de una solución acuosa que contiene las sales
catalíticas.

La selección del soporte particular sobre el cual se
impregnará el catalizador es también variable, pudiendo em-
plearse materiales tales como alúmina, sílice, kieselguhr,
tierra decolorante, etc. Un soporte particularmente eficaz
para realizar reacciones de oxiclорación en las que inter-

286443

25



vienen operaciones en lecho fluido es "Florex", (una tierra decolorante calcinada fabricada por Floridin Corporation).

Un catalizador Florex impregnado con proporciones equimolares de cloruro de cobre y cloruro potásico constituye un catalizador preferido para realizar las operaciones en lecho fluido que se describen más adelante.

De modo típico, las partículas de catalizador se mantienen entre límites de tamaño tales que, por lo menos 90 % de las partículas de catalizador contenidas en los lechos fluidizados de que aquí se trata, están comprendidas dentro de los límites de tamaño de 240 y 600 micrones. Se ha encontrado que las operaciones del tipo de las del presente invento en las que intervienen partículas mayores contribuyen a velocidades de reacción mucho mejores, mayores conversiones y menos combustión.

La forma particular en que se coloca el material catalítico sobre las partículas de soporte puede variar hasta cierto punto, y, en términos generales, las partículas catalíticas se impregnan por inmersión del soporte en una solución que contienen los componentes catalíticos. Si se desea, puede colocarse una solución conteniendo el catalizador sobre las partículas del soporte mientras giran las partículas del soporte en un dispositivo de volteo o mezclado. Si se desea, puede rociarse un lecho fluidizado de partículas de soporte catalítico con solución catalítica, y suministrar suficiente calor al lecho para evaporar el agua de solución.

Al realizar reacciones de oxidación, pueden emplearse varias temperaturas, que son bien conocidas para los expertos en esta técnica. Las condiciones exactas de

286443

25



temperatura que se emplean dependerán de la alimentación hidrocarbonada y/o clorohidrocarbonada al lecho, y de los productos de cloruros hidrocarbonados que se deseen. En términos generales, se realizan reacciones de oxiclорación y lechos fluidizados a temperaturas comprendidas entre 243^o C. y 593^o C. Análogamente, según sean los cloruros hidrocarbonados que se deseen y los materiales hidrocarbonados empleados, y los materiales de cloración, puede recurrirse a diferentes condiciones de alimentación sin que, en ningún caso, se perturbe la eficacia del invento que aquí se describe.

Para una comprensión más completa del presente invento, se hace referencia al dibujo que se adjunta en el que,

La figura 1 es un diagrama de un reactor adecuado para poner en práctica el procedimiento del presente invento.

En la figura 1, se representa un reactor 101 que tiene una placa de distribución 102, situada en el fondo del mismo y provista de una pluralidad de orificios 107. El lecho del reactor, indicado de un modo general por 108, está envuelto por las paredes del reactor, y las paredes que rodean a la zona de reacción o lecho están rodeadas por una camisa 111, de transferencia de calor o frío. En la parte superior del lecho hay un serpentín refrigerante 109 que tiene una tubería de entrada 110 y una tubería de salida 112. Un colector de polvo 115 está situado en la cámara gaseosa 116 por encima del lecho de reacción 108, y el colector está provisto de una tubería de salida de gas 117 para la separación de los productos de reacción gaseosos. En el fondo del colector de polvo hay una caña de inmersión 118 para

286443



retornar material catalítico de límites de tamaño comprendidos entre 240 y 600 micrones al lecho de reacción por debajo del nivel superior del lecho. Los gases se cargan en el lecho a través de las tuberías 120, 121 y 122 y entran en la cámara de viento 123 situada debajo de la placa de distribución, a través de una tubería común de gas 124.

Al funcionar este reactor, los gases alimentados a la cámara de viento se hacen pasar por la placa de distribución 102, a través de orificios 107, a velocidades suficientes para fluidizar el lecho de partículas catalíticas contenidas en el reactor. El ciclón funciona durante la reacción para proporcionar la captura de catalizador arrastrado por soplado dentro de los límites de tamaño de 240 a 600 micrones. Cuando se hace necesario, como consecuencia del arrastre de finos por soplado (es decir, material de tamaño menor de 240 micrones), se añaden partículas de catalizador de tamaño comprendido entre 240 y 600 micrones al lecho para mantener una composición en el lecho que contenga 90 % de las partículas del lecho dentro de los límites de tamaño de 240 a 600 micrones.

Al poner en práctica el procedimiento de acuerdo con este invento, se cargan en la fase gaseosa un hidrocarburo alifático que contenga de 1 a 4 átomos de carbono y sus derivados incompletamente clorados, junto con oxígeno, y un agente de cloración seleccionado del grupo constituido por HCl, Cl₂ y mezclas de HCl y Cl₂, en una zona de reacción de oxiclорación de lecho fluido. Se mantienen las velocidades de los gases que entran en la zona de manera que, en general, son aproximadamente 100 % por encima de la velocidad de fluidización mínima para el tamaño del lecho y el

286443



tamaño y la densidad de las partículas contenidas en el mismo. El lecho contiene entre 98 y 99 % en volumen de partículas catalíticas de tamaños comprendidos entre 240 y 600 micrones. La parte superior del reactor contiene un separador ciclón diseñado para captar partículas de tamaños comprendidos entre 240 y 600 micrones y está provista de una caña de inmersión que se extiende por el lecho fluido de manera que estas partículas pueden retornarse continuamente al lecho durante la reacción para mantener así, por lo menos 90 % del lecho, en los límites de tamaño de partícula deseados. Operando de esta manera, se ha encontrado que la oxidación de hidrocarburos alifáticos y sus derivados incompletamente clorados expuestos en reactores de lecho fluido es satisfactoria con respecto a la combustión originada, y que se consiguen fácilmente una buena utilización de los hidrocarburos y del agente de cloración.

El procedimiento del presente invento abarca la oxidación de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y de sus derivados incompletamente clorados. El derivado incompletamente clorado puede comprender productos de sustitución y de adición de cloro de compuestos alifáticos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Preferiblemente, los compuestos cargados en el sistema son compuestos alifáticos clorables que tienen la fórmula:



donde X representa cloro, n es un entero de 1 a 4, m es un entero que vale por lo menos 1, y la suma de m + r es 2n + 2, 2n o 2n-2. En general, la alimentación comprende compues-

286443



tos en los que la suma de $m + r$ es $2n \pm 2$. Cuando se ha realizado un número considerable de devoluciones al sistema, se encuentran como alimentación compuestos en los que la suma de $m + r$ es $2n$ y $2n - 2$.

5 Los productos formados por las reacciones que tienen lugar en el presente invento son numerosos y variados y dependen de la alimentación hidrocarbonada particular que se emplee. Así, por ejemplo, cuando se emplea butano o propano, se forman más productos que cuando se emplean como alimenta-
10 ción etano o metano. Se producen compuestos saturados e insaturados. Así, por ejemplo, cuando se emplea butano como alimentación hidrocarbonada, se obtienen cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de butilo, diclorobutano, cloruro de etilo, cloruro de
15 propilo, etano, etileno, propano, propileno, metano, etc. Cuando se emplean propano, etano o metano, disminuye la variedad de productos cuando el número de átomos de carbono contenidos en el gas de alimentación hidrocarbonada disminuye.

La recuperación a partir de sistemas realizados de
20 acuerdo con este invento puede lograrse, por ejemplo, por condensación indirecta o directa, trenes de absorción de carbono, colectores fríos de hielo seco, y procedimientos de destilación fraccionada o combinaciones de estos procedimientos para separar la multitud de productos presentes en los
25 gases resultantes de estos procedimientos. En términos generales, cuanto mayor sea el contenido carbonado de la alimentación hidrocarbonada empleada, más numerosos serán los productos formados y, como consecuencia, más complicado será el sistema de recuperación necesario para separar en sus
30 componentes el producto gaseoso.

286443



Para una comprensión más completa del presente invento, se hace referencia a los siguientes Ejemplos, que son ilustrativos de ciertos métodos que pueden emplearse para poner en práctica la reacción de acuerdo con las enseñanzas de este invento.

EJEMPLO I

Se utiliza, como material soporte catalítico, el producto denominado Florex, que es una tierra de diatomeas calcinada, fabricada por la Floridin Corporation y que tiene un tamaño de partícula comprendido entre malla 30 y 60. Se colocan 400 gramos del Florex de malla 30-60 en un roto-volteador, se hace funcionar el aparato y se calienta el contenido a una temperatura de 140° C. Se prepara una solución de reserva disolviendo 440 gramos de cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) y 186 gramos de cloruro potásico (KCl) en 1.000 c.c. de agua. Se diluyen 586 gramos de la solución de reserva de cloruro de cobre-cloruro potásico hasta un volumen de 1.533 c.c., con agua destilada, y se utiliza esta disolución diluida como material soporte catalítico. Esta solución diluida se añade al Florex en el roto-volteador, gota a gota, y se calienta continuamente el roto-volteador durante la adición. Cuando se ha añadido completamente la solución, se seca el Florex impregnado en el roto-volteador, haciéndole girar durante 30 minutos más mientras se calienta el contenido a una temperatura de 140° C. Tomando como base el peso total del soporte, el catalizador acabado contiene 10 % en peso de cobre sobre base anhidra.



286443 JUN

EJEMPLO II

Se emplea como reactor de lecho fluido un reactor de níquel de 2,43 m. de altura y 38 cm. de diámetro. El reactor está encerrado en una camisa de acero de 50,8 cm. de diámetro, que forma un sistema de intercambio térmico anular, y se emplea, para calentar o para enfriar el lecho fluido, Dowtherm (eutéctico de difenilo-óxido de difenilo). Se coloca un ciclón interno de níquel de 20,3 cm. de diámetro en la parte superior del reactor en una sección expandida de 50,8 cm. de diámetro x 45,7 cm. de altura. En el fondo del reactor hay una placa de distribución de níquel que tiene una pluralidad de orificios. Por debajo de la placa de distribución hay una cámara de viento cerrada por los lados y por el fondo, que sirve como cámara de introducción para los gases de alimentación reaccionantes. Los gases introducidos en el reactor pasan desde la cámara, a través de los orificios de la placa de distribución, al reactor propiamente dicho.

El reactor está lleno hasta una profundidad de 1,82 m. con partículas catalíticas preparadas según se ha descrito en el Ejemplo I. Se proporcionan tres tuberías de alimentación de gas para introducir oxígeno, hidrocarburos y/o cloruros de hidrocarburos, y un agente de cloración en la cámara de viento del reactor. Un serpentín refrigerante constituido por 10,9 m. de tubo de níquel de 1,27 cm. está situado en la parte superior del lecho fluido, y se hace circular agua a presión de 2,1 kg/cm² a través del serpentín para eliminar una parte del calor originado en la reac-

286443



ción que tiene lugar sobre el catalizador fluido.

Empleando este aparato, se cargan dicloruro de etileno, HCl y oxígeno en la cámara de viento del reactor en una relación molar de 1,0 : 1,1 : 1,2. La velocidad lineal superficial de los gases que entran en la cámara de reacción es aproximadamente 0,15 m. por segundo. Los gases en la parte superior o refrigerante de la cámara de reacción tienen una velocidad superficial de 0,21 m., aproximadamente por segundo. La temperatura de la zona de reacción se mantiene entre 399 y 454° C. produciéndose percloroetileno y tricloroetileno. La utilización del hidrocarburo para pasar a productos orgánicos clorados es 85 %, y la utilización de haluro es 90 %. La combustión de material de alimentación es típicamente inferior al 12 %.

15

EJEMPLO III

Utilizando el catalizador del Ejemplo I y el aparato del Ejemplo II, se hacen reaccionar etileno, HCl y oxígeno en una zona de reacción de lecho fluidizado que trabaja a una temperatura de 288° C. La relación de alimentación molar de etileno a HCl a O₂ se mantiene en 1,0 : 2,0 : 0,58. La velocidad lineal superficial de los gases de alimentación en la sección inferior del reactor se mantiene a 0,12 m. por segundo, mientras que la velocidad lineal de los gases en la porción estrechada del reactor es 0,17 m. por segundo. Se produce 1,2-dicloroetano con rendimientos de 95 % o más, y la utilización de etileno es aproximadamente 90 %.

25

EJEMPLO IV

30

Utilizando el catalizador del Ejemplo I y el sistema

286443



reactor del Ejemplo II, se cargan 1,2-dicloroetano, cloro y oxígeno en el reactor y se hacen reaccionar en un lecho fluidizado del catalizador. La temperatura del reactor se mantiene a 432° C. La relación de alimentación molar de
5 1,2-dicloroetano a cloro a oxígeno se mantiene a 1 : 0,60 : 1,05. La velocidad lineal superficial de los gases que entran en el lecho fluidizado se regula a 0,09 m. por segundo. La velocidad lineal superficial de los gases en la porción estrechada del reactor es 0,12 m. por segundo. En estas
10 condiciones, se producen percloroetileno y tricloroetileno con buenos rendimientos, con una utilización de 1,2-dicloroetano de 75 %, aproximadamente.

EJEMPLO V

15 Utilizando el catalizador del Ejemplo I y el sistema de aparato del Ejemplo II, se hacen reaccionar 1,2-dicloroetano, HCl, cloro y oxígeno en una zona de reacción de lecho fluidizado que trabaja a una temperatura de 421° C. La relación de alimentación molar de 1,2-dicloroetano a HCl
20 a cloro a oxígeno se mantiene a 1 : 0,6 : 0,3 : 1,15. La velocidad lineal superficial de los gases de alimentación que entran por la parte inferior del reactor se mantiene a 0,13 m. por segundo, mientras la velocidad lineal de los gases en la porción estrechada del reactor es 0,19 m. por segundo. Se obtienen percloroetileno y tricloroetileno con buenos
25 rendimientos trabajando en estas condiciones, y la utilización de la carga orgánica es elevada.

EJEMPLO VI

30 Utilizando el catalizador del Ejemplo I y el reactor

286443



1 de la Figura 1, se cargan etileno, HCl y oxígeno en la
cámara de viento 6 del reactor, por las tuberías 3,4 y 5,
respectivamente. Los gases que entran en la zona de reac-
ción expandida 9 están a una velocidad lineal superficial
de 0,12 m. por segundo, aproximadamente. Los gases que pa-
sen por la parte estrechada superior 8 del lecho están a
una velocidad lineal superficial de 0,17 m. por segundo,
aproximadamente. La temperatura del reactor se mantiene a
288° C. haciendo circular por la camisa 11 Dowtherm (eutéc-
tico de difenilo-óxido de difenilo). Trabajando de este mo-
do, se obtiene un alto rendimiento de haluro de hidrocarbu-
ro, particularmente 1,2-dicloroetano, y la combustión del
hidrocarburo es, típicamente, menor de 12 %.

Aunque el presente invento se ha descrito con refe-
rencia a ciertos ejemplos específicos, debe sobreentenderse
que no trata de limitarse por ello, excepto en cuanto se ma-
nifiesta en las reivindicaciones adjuntas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada
en E. U. A. el 6 de junio de 1.962 bajo el número 200.453 se
acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto
sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25

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

12.- Un procedimiento para la oxiclорación de hidro-
carburos alifáticos que contienen de uno a cuatro átomos de



286443

5 carbono y sus derivados incompletamente clorados, caracte-
rizado por hacer reaccionar el material a clorar, oxígeno
y un agente de cloración seleccionado del grupo consisten-
te en HCl, Cl₂ y mezclas de HCl y Cl₂ en un lecho fluidifi-
10 cado de partículas de catalizador, mantener dicha zona a
temperatura elevada y regular la distribución de tamaño de
partículas del catalizador en el lecho durante la reacción
para crear de este modo en dicho lecho por lo menos un 90 %
en volumen de partículas de catalizador que oscilan en tama-
ño entre 240 y 600 micras.

22.- Un procedimiento según el punto 1 caracterizado
porque dichas partículas de catalizador que fluctuan en tama-
ño entre 240 y 600 micras se alimentan continuamente a dicho
lecho fluidificado para dar el 90 % en volumen de la compo-
15 sición del lecho en partículas de catalizador.

32.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
1 y 2 caracterizado porque algunas de las partículas del ca-
talizador alimentadas al lecho para mantener la composición
del lecho son partículas recuperadas como expulsión por so-
20 plado de encima del lecho.

42.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
1 a 3, caracterizado porque el catalizador es cloruro de co-
bre.

52.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
25 anteriores caracterizado porque el lecho fluidificado se
mantiene a una temperatura de entre 232° C. y 593° C. duran-
te la reacción.

62.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
anteriores caracterizado porque se produce percloroetileno
30 haciendo reaccionar 1,2-dicloroetano, cloro y oxígeno a una

286443



temperatura de entre 382° C. y 510° C.

7º.- Un procedimiento para la oxidación de hidrocarburos alifáticos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 25 JUN 1963

P. A.

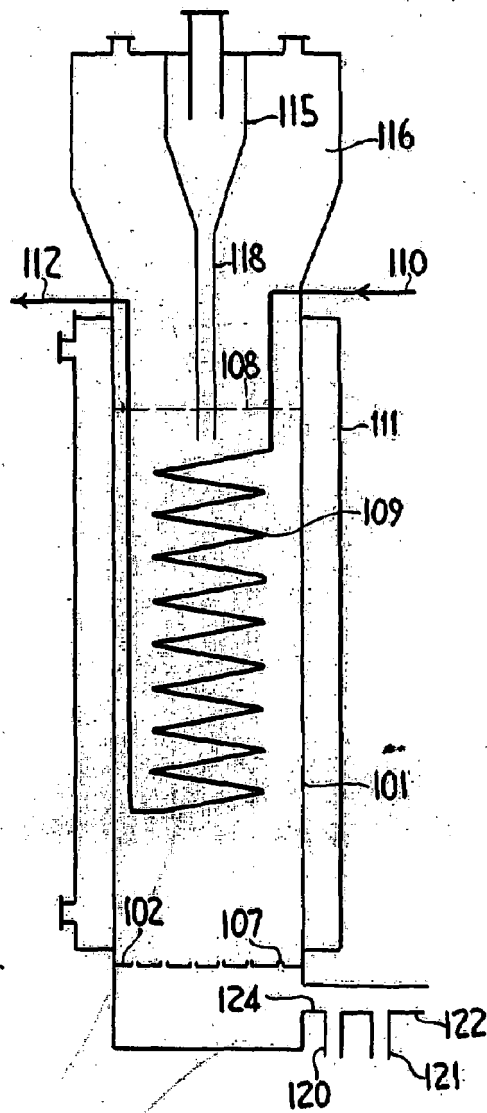
Abogado de Estado

ESCALA VARIABLE

SPAIN
PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY I/I

286443

25 JUL 1958



Always use
Pittsburgh Plate Glass