



14 Dic 1909

PATENTE DE INTRODUCCION

O.Z. 22 236.

320737

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION
CATALITICA DE CICLOALCANOLES".

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en: Ludwigshafen/Rhein,
República Federal Alemana.

Inventor: Dr. HEINRICH SPERBER, Dr. GUENTER POEHLER, y
Dr. OTTO GOEHRE.

La presente invención se refiere a un
nuevo procedimiento para la deshidrogenación de
cicloalcanoles.

Es conocida la deshidrogenación catalí-
5. tica, a temperaturas algo elevadas y en la fase



gaseosa, de alcoholes primarios o secundarios a aldehidos o cetonas. Entre los catalizadores de deshidrogenación conocidos, la técnica emplea con preferencia el óxido de cinc.

5. Un catalizador útil debe asegurar la conversión de la mayor parte posible de las sustancias de partida incluso en condiciones de carga elevada, y en lo posible, ser específico, es decir, que debe impedir la aparición de reacciones secundarias o posteriores.
10. Entre las reacciones secundarias poco deseables figura especialmente la deshidratación con formación de olefinas, entre las reacciones posteriores desfavorables, la formación de productos de condensación de punto de ebullición más elevado, a partir de los compuestos carbonílicos. Conviene además que los catalizadores sean de larga duración de servicio y fáciles de regenerar.

20. Los catalizadores de óxido de cinc recomendados hasta ahora no satisfacen en todos los respectos, En la patente alemana 809 437 se describe un catalizador obtenido por impregnación de pómez con una disolución de sal de cinc, secado de la pómez impregnada y templado a determinadas temperaturas que ascienden hasta los 600°C. La acción de este catalizador es, por lo menos al principio, casi específica, dando rendimientos satisfactorios con tal que las cantidades de sustancia llevada a la reacción sean pequeñas, por ejemplo de 0,2 kg. de alcohol por litro de catali-
- 25.
- 30.

320737 - 3 -



- zador y hora. En cambio, en el caso de cargar el catalizador, por ejemplo, con 1 kg. de alcohol por litro y hora, la mayor parte de la substancia de partida queda sin transformar, empezando a
5. formarse, además, después de poco tiempo, cantidades crecientes de productos de condensación de punto de ebullición más elevado, los cuales hacen imprescindible la regeneración frecuente del catalizador.
10. Conforme a la patente francesa 906 148 se emplea un óxido de cinc que contiene pequeñas cantidades de una sal alcalina o alcalino-térrea de un ácido mineral y eventualmente un óxido metálico difícilmente reducible, y que se temple antes de su empleo. Con una cantidad de substancia
15. de partida a convertir de aproximadamente 0,5 kg. por litro de catalizador y hora, se obtienen rendimientos de hasta el 90 %, formándose, sin embargo, cantidades sensibles de productos de condensación
20. de peso molecular más elevado, por ejemplo, un 3,3% en el caso del ciclohexanol.
- En la patente alemana 919 227 se describe un catalizador obtenido por impregnación de pómez con una disolución de sal de cinc, secado previo de
25. la pómez impregnada a unos 200°C y calentamiento a una temperatura comprendida entre 600 y 1000°C, especialmente 800°C. Además de no permitir estos catalizadores con soporte operar sino con cantidades relativamente reducidas de la substancia de partida
30. a transformar, los catalizadores de este tipo no



- son lo suficientemente activos ni específicos. Esta desventaja se explica probablemente por el hecho de que los catalizadores son calentados inmediatamente a temperaturas comprendidas entre 600 y 1000°C, sin templado previo a temperaturas de entre 200 y 600°C. La deshidrogenación debe efectuarse, por lo tanto, a temperaturas relativamente elevadas, las cuales favorecen la aparición de reacciones de condensación y depósitos sobre el catalizador, especialmente en el caso de alcoholes secundarios superiores. Por consiguiente, el catalizador debe regenerarse con frecuencia. Incluso en el caso de la deshidrogenación del isopropanol, la cual transcurre con extrema facilidad, se recomienda regenerar el catalizador en intervalos de cada vez cinco semanas.

- La presente invención se refiere a catalizadores de deshidrogenación a base de óxido de cinc que faciliten la conversión de la mayor parte de las sustancias de partida a transformar, incluso en condiciones de carga elevada. Otra finalidad de la presente invención consiste en ofrecer catalizadores de deshidrogenación a base de óxido de cinc altamente específicos, es decir, que impidan la aparición de reacciones secundarias o posteriores. Otro objeto de la invención reside en presentar catalizadores de deshidrogenación a base de óxido de cinc con larga duración y que sean fáciles de regenerar.

- Los objetos y ventajas de la presente invención se consiguen por deshidrogenación de

145
- 5 -
320737



- cicloalcanoles con 6 hasta 12 átomos de carbono a una temperatura comprendida entre 250 y 450°C, operación que se realiza en la fase gaseosa y en presencia de catalizadores constituidos esencialmente por óxido de cinc y obtenidos por precipitación de una disolución acuosa de sal de cinc con agentes de precipitación básicos, separación del precipitado de la fase acuosa, calentamiento -en el transcurso de por lo menos 2 horas- a 400°C, aproximadamente, y templado de dos a diez horas a una temperatura comprendida entre 400 y 600°C, debiendo la relación empleada entre el tiempo y la temperatura facilitar la formación de un óxido de cinc con una superficie de 5 a 20 m²/g. El óxido de cinc preferido es el que posee una superficie de 8 a 16 m²/g.
- El procedimiento conforme a la presente invención permite obtener rendimientos elevados, incluso en el caso de grandes cantidades de sustancia de partida a transformar, por ejemplo, 1 kg de sustancia de partida por litro de catalizador y hora. Gracias a la elevada actividad de los catalizadores y a la posibilidad consiguiente de operar a bajas temperaturas de reacción, especialmente al principio del período de reacción, la cantidad de productos de condensación formados es menor que en los procedimientos conocidos (por ejemplo, siempre inferior al 2 %, en el caso del ciclohexano). No se observa formación apreciable de olefinas. Se supone que las reducidas tempera-
5.
10.
15.
20.
25.
30.



turas de reacción explican igualmente los largos períodos de servicio de, generalmente, más de un año, antes de imponerse la necesidad de realizar una regeneración.

5. El procedimiento es particularmente apropiado para la deshidrogenación de cicloalcanoles con 6 hasta 12 átomos de carbono, como ciclohexanol, 4-metilciclohexanol, ciclooctanol y ciclo-dodecanol. Obtienen, por ejemplo, resultados
10. excelentes en la deshidrogenación de un ciclohexanol obtenido conforme al procedimiento descrito en la patente estadounidense 2 938 924 o en la patente británica 913 000. En muchos casos, no hay inconveniente en partir de cicloalcanoles impuros, es
15. decir, cicloalcanoles que contienen impurezas inertes.

- Es importante que el catalizador esté constituido esencialmente, es decir, hasta el 80 por 100, en peso, por óxido de cinc, porque con los catalizadores con soporte no se obtienen rendimientos tan
20. elevados, a lo cual se añade el inconveniente de que, después de cierto tiempo, se forman cantidades crecientes de productos de condensación de punto de ebullición más elevado. Por este motivo, los sopor-
25. tes, como piedra pómez u otros materiales a base de silicato u óxido, no deben representar una parte esencial del catalizador; pueden estar contenidos en el catalizador en cantidades limitadas, es decir, hasta el 20 por 100 en peso. No hay tampoco inconveniente en que los catalizadores de óxido de cinc
30. contengan pequeñas cantidades de adiciones usuales,

- 7 - 320737



- por ejemplo, compuestos del cobre, sales alcalinas o alcalino-térreas de ácidos minerales, compuestos de las tierras raras u óxidos difícilmente reducibles. Las propiedades superficiales del óxido de cinc indicadas representan una característica esencial del procedimiento de la presente invención; en cambio, la invención no se refiere especialmente a adiciones determinadas.
- 5.
- Otra característica fundamental del procedimiento de la presente invención, la constituye el hecho de que en la producción del catalizador, se parte de compuestos del cinc obtenidos por precipitación a partir de disoluciones acuosas de sal de cinc con ayuda de un agente precipitante
- 10.
- básico, es decir, un hidróxido alcalino o alcalino-térreo, un carbonato o bicarbonato alcalino y los correspondientes compuestos del amonio, y que, al calentarse, se transforman en óxido de cinc. La precipitación puede efectuarse, por ejemplo, a
- 15.
- partir de disoluciones acuosas de cloruro de cinc, sulfato de cinc, nitrato de cinc, formiato de cinc, acetato de cinc, ditionito de cinc, o de una sal
- 20.
- cíncica de un ácido hidroxialcansulfínico, por ejemplo, ácido hidroximetansulfínico, añadiendo lejía
- 25.
- sódica, lejía potásica o amoníaco (en cantidades estequiométricas), carbonato sódico, bicarbonato sódico o carbonato potásico, convenientemente en forma disuelta o suspendida en agua. No hay tampoco
- 30.
- inconveniente en producir el compuesto de cinc mediante introducción de anhídrido carbónico u otro



- ácido en disoluciones de cincato alcalino, siendo en este caso la precipitación provocada por el hidróxido alcalino y el carbonato alcalino. En cuanto a los compuestos de cinc mencionados, se
5. trata por lo tanto de hidróxido de cinc o de sales insolubles en agua y susceptibles de transformarse en óxido de cinc por desintegración térmica, es decir, carbonato de cinc, carbonato básico de cinc o bicarbonato de cinc.
10. A partir de los compuestos de cinc se obtienen los catalizadores de la superficie deseada mediante un tratamiento térmico determinado. El compuesto de cinc precipitado se separa primero de la fase acuosa por vía mecánica, es decir, por filtración, centrifugación o por aplicación de presión,
15. y se lava convenientemente con agua. Conviene transformar la masa húmeda, añadiendo eventualmente agua, y convenientemente después de añadir una cantidad de unos 0,5 a 10 por 100 en peso de un agente aglutinante, por ejemplo, almidón, grafito o ácido esteárico, en cuerpos moldeados, por ejemplo, pastillas o filamentos. Los cuerpos moldeados se calientan entonces a 400°C aproximadamente, con lo cual desaparece el agua contenida, y comienza el proceso
20. del templado. La temperatura debe elevarse paulatinamente en el transcurso de por lo menos dos horas, especialmente 3 a 20 horas. Conviene eliminar el vapor de agua de la zona del catalizador con ayuda de una corriente de gas inerte, siendo en este respecto
25. apropiado, por ejemplo, el hidrógeno, el nitrógeno
- 30.



- o el anhídrido carbónico o, preferentemente, el aire. El gas saliente de la zona del catalizador, enfriado a 40°C, debe contener en lo posible una cantidad de vapor de agua inferior al 50 por 100, convenientemente inferior al 40 por 100, del valor de saturación. De esta manera resulta asegurada la rápida eliminación del vapor de agua formado, por la corriente de gas. Conviene conducir el gas sobre la masa del catalizador con una velocidad superior a
5. 0,2 m/seg., por ejemplo, comprendida entre 0,5 y 2 m/seg. No hay inconveniente en conducir el gas previamente a través de un secador, por ejemplo, silicagel, para conseguir que el contenido en agua, a 40°C, esté inferior al 20 por 100 del valor de saturación.
10. 15.
- En ciertos casos puede ser ventajoso el secado previo de los cuerpos moldeados citados en una corriente de gas inerte, a 100 hasta 150°C, por ejemplo, por 4 hasta 24 horas, antes de realizar el citado aumento paulatino de la temperatura, a 400°C.
- 20.
- El templado del catalizador se efectúa entonces a una temperatura superior a 400°C, siendo en esta operación de importancia decisiva el encontrar la relación más adecuada entre los factores
25. importantes, sobre todo entre la temperatura y la duración del tratamiento, para que el catalizador obtenido presente la superficie deseada. La zona de temperaturas preferida está comprendida entre 400 y 600°C, convenientemente entre 450 y 600°C, con un
30. período de calentamiento del catalizador de 2 a 10



- horas, pudiendo los períodos del tratamiento térmico ser tanto más cortos cuanto más elevadas sean las temperaturas empleadas y viceversa. El empleo de una corriente de gas, convenientemente una corriente de aire, disminuye la duración necesaria del templado, siendo en este caso suficiente un período de tratamiento de 3 a 7 horas, con temperaturas comprendidas entre 500 y 600°C. Obtiénense resultados especialmente favorables al someter un
5. hidróxido de cinc moldeado y provisto de un aglutinante orgánico, al tratamiento térmico mencionado, en una corriente de aire.
- 10.

- El empleo de temperaturas de templado demasiado bajas y/o períodos de tratamiento demasiado cortos conduce a catalizadores con superficie demasiado grande, por ejemplo, de 25 a 30 m²/g, con los cuales la cantidad de productos de condensación de punto de ebullición elevado formados puede ascender hasta el 20 por 100. En cambio, los catalizadores calentados a temperaturas demasiado elevadas y/o durante períodos demasiado prolongados presentan las desventajas de que no son activos sino a temperaturas en hasta 50°C superiores a las previstas y de que permiten operar sólo con cantidades de substancia de partida a transformar reducidas; debido a la pérdida relativamente rápida de su actividad requieren además una regeneración frecuente. Los mencionados resultados excelentes se obtienen exclusivamente con catalizadores de superficie comprendida entre 5
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- y 20 m²/g. En la deshidrogenación del ciclohexanol,



- por ejemplo, el rendimiento obtenido durante más de un año, se eleva al 80 por 100 como mínimo, en el caso de hacer reaccionar una cantidad de sustancia de partida de 1 kg. por litro de catalizador, y hora, sin que la porción de hidrocarburos no saturados exceda del 0,5 %, y la de productos de condensación de punto de ebullición más elevado, del 2 por 100.
5. Los rendimientos pueden aumentarse todavía un poco, con formación aún disminuída de hidrocarburos y/o productos de condensación, mediante calentamiento del catalizador ya templado, en una atmósfera de hidrógeno, por ejemplo durante 2 a 10 horas, a una temperatura comprendida entre 300 y 500°C.
10. El procedimiento de la presente invención se efectúa convenientemente a una temperatura de entre 250 y 450°C, especialmente entre 310 y 400°C, y por regla general, a presión atmosférica. La temperatura inicial está generalmente comprendida entre 310 y 340°C, la cual es elevada en unos 20 a 60°C, al disminuir la actividad del catalizador en el transcurso de algunos meses. Se procede a regenerar el catalizador en el momento de bajar el rendimiento. Dentro del intervalo de temperaturas indicado, el valor más adecuado depende del alcohol a deshidrogenar y, además, de las adiciones eventualmente utilizadas. Se puede operar, por ejemplo, a temperatura más baja en el caso de agregar una cantidad del 1 a 20 por 100 en peso de un compuesto del cobre, por ejemplo, en forma del óxido, hidróxido,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



carbonato o nitrato; las adiciones de este tipo facilitan también la regeneración del catalizador. Además, han dado buenos resultados los compuestos alcalino-térreos y los de las tierras raras.

5. Por regla general, la cantidad horaria de substancia de partida llevada a la reacción por litro de catalizador está comprendida, en el nuevo procedimiento conforme a la presente invención, entre 0,3 y 5 kg, especialmente entre 0,4 y 2 kg.
10. A las temperaturas indicadas, el grado de conversión logrado sin dificultades está comprendido entre los 80 y 90 por 100.

15. El catalizador puede tener una posición fija en la zona de reacción, siendo, sin embargo, igualmente posible que se mantiene en movimiento turbulento o que se mueve por la zona de reacción en forma de una columna compacta.

20. Cuando la pérdida de actividad del catalizador ya no se puede compensar con la elevación de la temperatura, el catalizador puede regenerarse repetidas veces, siendo el método más fácil el de calentar el catalizador a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y hacer pasar aire sobre el mismo, por ejemplo, durante un período de 4 a 10 horas. Gracias a este tratamiento, el catalizador readquiere prácticamente su actividad inicial.
- 25.

EJEMPLO 1 :

30. Una disolución acuosa de cloruro de cinc al 5 por 100 en peso, se precipita con ayuda de la cantidad equivalente de lejía sódica al 25 por 100.



Después de separar el hidróxido de cinc precipitado por filtración y empastarlo con una disolución de almidón, se transforma la masa en filamentos de 3 mm de diámetro, los cuales se cortan en pedazos de 5 a 12 mm. de longitud.

5. Estos pedazos se colocan en chapas perforadas dispuestas en un horno de varios platos. Una cantidad de aire pre-secado de 600 Nl/kg se lleva entonces sobre el catalizador. En el transcurso de 12 horas, los pedazos se calientan a 150°C, temperatura a la cual se mantienen durante 7 horas. A continuación, la cantidad de aire es elevada a 800 hasta 1000 Nl/kg, mientras que la temperatura sube a 400°C, en el transcurso de 6 horas. En presencia de 700 a 800 Nl/kg de aire el catalizador es calentado entonces, en el transcurso de 3 horas, a 460°C, mantenido durante 3 horas a esta misma temperatura y enfriado entonces lentamente. La superficie asciende a 12,5 m²/g (valor determinado según el método BET).

20. La corriente de aire conducida sobre el catalizador y enfriada a 40°C, presenta una presión parcial de vapor de agua comprendida entre 0,01 y 0,02 at, lo cual equivale al 13,7 hasta 27,5 por 100 del valor de saturación a esta temperatura de 40°C. El catalizador se introduce en un reactor tubular provisto de una calefacción por gas circulante. En el transcurso de 3 horas se calienta el catalizador, en una corriente de hidrógeno de 25 Nl por litro de catalizador y hora, a 480°C, tempe-



- ratura a la que es mantenido durante 5 horas, para enfriar entonces a 370°C y empezar la deshidrogenación de ciclohexanol. Introdúcese 1,0 kg. de ciclohexanol por 1 l. de catalizador y hora. Con
5. el comienzo de la deshidrogenación, la temperatura es disminuida aún más y mantenida, por calefacción, a 250°C en la entrada de la zona de reacción y a 350°C como máximo, en el punto de salida. En el momento de empezar la separación del hidrógeno, se
10. para la corriente de hidrógeno introducido.

- Después de enfriar la mezcla de reacción gaseosa se obtiene un producto que contiene un 81,5 por 100 de ciclohexanona, un 17 por 100 de ciclohexanol, un 0,1 a 0,5 por 100 de hidrocarburo y un
15. 1 por 100 de productos de condensación de punto de ebullición más elevado.

- En el transcurso de un año entero, la actividad del catalizador no experimenta alteración alguna; en el extremo de salida de la zona de reacción, la temperatura asciende entonces a 385°C.
- 20.

EJEMPLO 2 :

- Una disolución acuosa de 1,6 M de ditioni- to de cinc se trata con la cantidad equivalente de lejía sódica al 25 por 100. El precipitado se separa
25. por filtración, se lava con agua y se empasta en una amasadora con un 0,5 por 100 de almidón añadido; la mezcla se amasa durante algún tiempo y se transforma entonces, en una extrusionadora, en filamentos de 4 a 6 mm. de diámetro. Después de cortar estos
30. filamentos en pedazos cilíndricos de 6 a 10 mm. de



- longitud, se colocan en chapas perforadas dispuestas en un horno de varios platos. Una cantidad de aire pre-secado de 600 Nl/kg se conduce entonces sobre el catalizador. En el transcurso de 5 horas,
5. los pedazos se calientan a 150°C, temperatura a la cual se mantienen durante 3 horas. Después de barrer el catalizador con nitrógeno, se lleva una cantidad de hidrógeno de 800 Nl/kg sobre el catalizador, con elevación de la temperatura a 400°C, en
10. el transcurso de 6 horas. Se continúa calentando, en la corriente de hidrógeno, a 460°C, en el transcurso de 3 horas, se mantiene el conjunto durante 3 horas a esta temperatura y se enfría entonces lentamente. El catalizador presenta ahora una superficie de 8,2 m²/g.
- 15.

La deshidrogenación del ciclohexanol se efectúa conforme al método arriba descrito (véase el ejemplo 1). Obtiénese un 0,1 a 0,5 por 100 de producto de cabeza, un 81,5 por 100 de ciclohexano-

20. na, un 17 por 100 de ciclohexanol y aproximadamente un 1 por 100 de productos de punto de ebullición más elevado. Al cabo de un año entero, el catalizador proporciona los mismos resultados.

EJEMPLO 3 :

25. Una disolución acuosa al 5 por 100 en peso de nitrato de cinc se precipita con la cantidad equivalente de lejía sódica al 25 por 100. El hidróxido de cinc precipitado se separa por filtración y se empasta con una disolución de almidón, de modo
30. que el hidróxido de cinc contenga un 3 por 100 de



- almidón. La masa se transforma en filamentos de 3 mm. de diámetro, los cuales se cortan en pedazos de 10 mm. de longitud. Estos pedazos se introducen en un horno de cuba precalentado de 1 m de diámetro y se colocan en una rejilla. A través de esta rejilla se conduce una cantidad de aire pre-secado de 100 m³/100 l de catalizador. En el transcurso de 3 horas, la temperatura se eleva a 400°C, y, transcurrido un período de otras 3 horas, la temperatura del recinto del catalizador asciende a 560°C, temperatura a la cual se mantiene el catalizador por 2 horas. En las 3 horas siguientes, la temperatura baja a 400°C; en este momento el catalizador se saca del horno y se introduce en un reactor de deshidrogenación. Su superficie asciende a 13 m²/g. La deshidrogenación del ciclohexanol se realiza conforme al método descrito en el ejemplo 1. Se obtiene un 0,1 a 0,5 por 100 de producto de cabeza, un 81 por 100 de ciclohexanona, un 17 por 100 de ciclohexanol y aproximadamente un 1,5 por 100 de productos de punto de ebullición más elevado. Después de un año entero, el catalizador proporciona los mismos resultados.

- NOTA -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la
- 30.

320737 - 17 -



esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción, por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION CATALITICA DE CICLOALCANOLES"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la deshidrogenación catalítica de cicloalcanoles, con 6 hasta 12 átomos de carbono, en la fase gaseosa y a temperaturas comprendidas entre 250 y 450°C, caracterizado porque se emplean catalizadores constituidos esencialmente por
10. óxido de cinc obtenidos por precipitación de una disolución acuosa de sal de cinc con un agente precipitante básico, se separa el precipitado de la fase acuosa, se seca dicho precipitado, se calienta en
15. el transcurso de por lo menos 2 horas a 400°C aproximadamente y se temple durante 2 a 10 horas a una temperatura comprendida entre 450 y 600°C, obteniéndose, gracias al empleo de una relación apropiada entre el tiempo y la temperatura, un óxido de cinc con una superficie de 5 a 20 m²/g.
20. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el cicloalcanol es ciclohexanol.
25. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque después de separar la fase acuosa y antes de secar, el precipitado mencionado se transforma en cuerpos moldeados.
30. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque antes de calentar a 400°C, el precipitado se seca en una corriente de aire a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C.



5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado calentamiento a 400°C aproximadamente, en el transcurso de por lo menos 2 horas, se efectúa en una corriente de gas.

5. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el templado se efectúa en una corriente de aire.

10. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el óxido de cinc presenta una superficie comprendida entre 8 y 16 m²/g.

8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque antes de la deshidrogenación, el óxido de cinc es tratado con hidrógeno a una temperatura comprendida entre 300 y 500°C.

15. 9ª.- "Procedimiento para la deshidrogenación catalítica de cicloalcanoles"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG,

J. GOMEZ

Pr. de Blacourt

WADIC
1922