



324459

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

por "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN CATALIZADOR PARA LA OXICLORACION DEL ETILENO", a favor de la firma francesa PROGIL, S.A., domiciliada en "77, Rue de Miromesnil" - PARTS (8<sup>e</sup>) - Francia.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención concierne a la aplicación de una nueva masa catalítica para la preparación del dicloro-1,2 etano por acción de ácido clorhídrico y de oxígeno sobre el etileno (procedimiento llamado de "oxicloration").

5. Más particularmente tiene por objeto un procedimiento de preparación de un soporte catalítico a base de alúmina y de sílice que, impregnado de activadores de tipo conocido, permite mejorar netamente los rendimientos químicos en dicloroetano en la reacción de oxicloration del etileno en medio fluidificado.
- 10.



324459

Las masas catalíticas habitualmente utilizadas tanto para la oxidación de HCl en cloro (procedimiento Deacon) como para la oxiclорación del etileno, están constituidas por un soporte, apto para funcionar en lecho fijo y/o fluidificado, sobre el cual se ha depositado uno o varios metales activadores tales como, principalmente cobre, metales alcalinos y, eventualmente, tierras raras. Entre los numerosos soportes preconizados a este efecto, se pueden citar, alúminas que hayan sufrido o no un tratamiento térmico de activación, sílices, sílico-aluminatos cristalizados, arcillas, tierra de infusorios, etc. Sin embargo, no parece que se haya considerado hasta ahora la utilización, para la precitada finalidad, de soportes a base de alúmina encerrando una cantidad menor de sílice precipitada.

Ciertamente, ya se han descrito productos ricos en alúmina y encerrando de un 2 a un 8 % de sílice, que son capaces de fijar catalizadores metálicos y ser así puestos en práctica como masas catalíticas en diversos tipos de reacciones tales como: hidrogenaciones, desulfuraciones, crackings, etc. Estos productos, generalmente obtenidos por mezcla de una suspensión acuosa de sílice con una papilla de alúmina seguida de deshidratación por calentamiento, o todavía por coprecipitación de sílice y alúmina a partir de silicatos y aluminatos alcalinos, presentan una estructura en la cual las moléculas de  $\text{SiO}_2$  están imbricadas, según una repartición uniforme o estadística, en el seno de mallas de alúmina.



324459

5. Numerosos ensayos efectuados por la solicitante, y de los cuales los más significativos están relatados en los ejemplos que siguen, han mostrado que estas alúminas especiales de débil contenido en sílice suministran, después de impregnación con ayuda de sales de los metales activadores conocidos, catalizadores relativamente mediocres para la oxiclорación del etileno en medio fluidificado, siendo las tasas de transformación en dicloroetano del mismo tipo, y aun inferiores, a las obtenidas por puesta en práctica de un soporte a base de alúmina ordinaria exenta de sílice.

10. Se ha encontrado ahora que cuando se efectúa una impregnación de alúmina con silicatos metálicos y sales de metales activadores en condiciones bien particulares, se obtienen catalizadores especialmente aptos para su utilización en lecho fluidificado y que permiten obtener rendimientos en dicloroetano, en relación con el etileno puesto en práctica, netamente superiores a los anunciados en los procedimientos convencionales. La gran reactividad de estas masas catalíticas permite una cebadura de la reacción de oxiclорación desde la temperatura de 170°C. Además, a temperatura igual y para tiempos de contacto idénticos sobre el lecho fluidificado de catalizador, las tasas de conversión del etileno son mejores que las anunciadas en las técnicas ya conocidas y son frecuentemente iguales o aun superiores, a un 85 % por paso en un solo lecho catalítico.



324459

- Los catalizadores así obtenidos están químicamente constituidos por una masa de alúmina encerrando menores proporciones de sílice y activadores elegidos en el grupo del cobre y de los metales alcalinos tales como el potasio o la mezcla sodio y potasio. Más precisamente, los catalizadores
5. contienen generalmente en peso: 1.5 a 8 %, de preferencia 3 a 6 %, de  $\text{SiO}_2$ ; 2 a 10 %, de preferencia 3 a 6 %, de cobre metálico y 0,5 a 4 %, de preferencia 1 a 2 %, de metal alcalino como el potasio y/o el sodio. Se presentan físicamente
10. bajo forma de esferas de diámetro generalmente comprendido entre 200 y 800 micrones, de coloración verdosa a negruzca, que son especialmente adaptados para su puesta en práctica bajo forma fluidificada. Parece además que la débil cantidad de sílice forma una especie de caparazón alrededor de cada grano o bola de alúmina, estando los propios
15. metales activadores repartidos a la vez en el corazón y sobre la superficie de los granos del catalizador.

- En su forma más general, el procedimiento de preparación de la masa catalítica según la invención, consiste
20. en impregnar un soporte de alúmina con ayuda de una solución acuosa de silicato alcalino hacer después precipitar la sílice por tratamiento ácido, de preferencia al ácido clorhídrico, siendo seguidamente tratado el soporte obtenido por un haluro o sal de cobre, después secado de manera de obtener
25. bolas directamente utilizables en un lecho fluidificado.

Si se utiliza como silicato alcalino un derivado distinto de la sal de potasio, es particularmente ventajoso añadir

324459



al compuesto de cobre un halogenuro de potasio, como por ejemplo KCl, de manera de obtener un soporte catalítico encerrando, como activador metálico, cobre, potasio y, eventualmente, sodio.

5. Según una variante, la sal o halogenuro de cobre, eventualmente asociada al halogenuro de potasio, puede ser incorporada al ácido clorhídrico utilizado para la precipitación de  $\text{SiO}_2$ , cuando éste ácido esté puesto en práctica bajo forma de solución acuosa.
10. La alúmina utilizada como primera materia puede estar constituida por cualquier alúmina del comercio, activada o no, presentándose bajo forma de esferillas muy duras y susceptible de ser puesta en práctica en un lecho fluidificado. El diámetro de las esferillas puede variar entre amplios límites, por ejemplo entre 50 y 1500 micrones. Sin embargo, bolas cuyo grosor esté comprendido entre 200 y 800 micrones convienen particularmente bien. Además, el soporte debe presentar una porosidad conveniente, por ejemplo comprendida entre 100 y 500  $\text{m}^2/\text{g}$ . En fin, es importante que esta alúmina sea lo más anhidra posible, no debiendo pasar la proporción de agua de un 2 % en peso.
20. El silicato alcalino utilizado para la impregnación de la alúmina puede ser un silicato o polisilicato de sodio o potasio tal que la relación molecular  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  esté comprendida entre 2,0 y 5,0 ( $\text{M} = \text{K}$  o  $\text{Na}$ ). Es empleado bajo forma de solución acuosa más o menos diluida, pudiendo titrar por ejemplo 10 a 40 % en extracto seco.
- 25.



324459

El compuesto de cobre destinado a jugar el papel de activador sobre el soporte poroso puede ser una sal como por ejemplo el nitrato de cobre o un halogenuro, de preferencia el cloruro cúprico.

5. En la práctica, según un primer modo de realización del procedimiento de la invención, se sumergen las bolas o esferillas de alúmina en un exceso de una solución acuosa de silicato alcalino, titrando por ejemplo 15 a 20 grados Baumé. Se deja que la impregnación se efectúe durante un
10. tiempo variable comprendido entre 2 y 24 horas, a temperatura ordinaria, manteniendo constantemente una suave agitación. Se filtra el exceso de solución y se procede a una ligera centrifugación para eliminar el líquido retenido entre los granos de alúmina. Se hace seguidamente precipitar
15. la sílice por tratamiento del soporte, a temperatura ordinaria, con una solución acuosa de ácido clorhídrico conteniendo la sal o halogenuro de cobre en cantidad tal que se tenga un ligero exceso de un 1 a un 2 % respecto al peso que se desea fijar sobre el soporte. La pasta obtenida es seguidamente sometida a un secado, por ejemplo en estufa a temperatura del orden de 100 a 150°C., para dar finalmente
20. bolas de catalizador prestas para su empleo en lecho fluidificado y cuyo diámetro sea del mismo orden que el de las esferillas iniciales de alúmina.
25. Como antes se ha dicho, si el silicato alcalino utilizado para la impregnación no es silicato de potasio, se puede introducir este metal, por ejemplo bajo forma de KCl,

324459



- en la solución acuosa de HCl, simultáneamente a la adición de la sal o halogenuro de cobre. Igualmente, en este caso es preferible poner en práctica un ligero exceso de un 1 a un 2 % de compuesto de potasio en relación con el peso que se desea fijar sobre el soporte catalítico.
- 5.
- Según una variante de la precitada técnica, la precipitación de la sílice puede ser efectuada por medio de un exceso de HCl gaseoso a temperatura, por ejemplo, comprendida entre 90 y 140°C., después de lo cual la masa obtenida es sometida a impregnación, a temperatura ordinaria, con una solución acuosa que contiene la sal o halogenuro de cobre y, eventualmente, el halogenuro de potasio.
- 10.
- Según otro modo de realización del procedimiento de la invención, la impregnación de la alúmina con la ayuda del silicato después de las sales o halogenuros metálicos, puede hacerse según una técnica llamada de via seca. Para esto se disponen las esferillas de alúmina en un lecho fluidificado al aire caliente y se pulveriza por encima del lecho la solución acuosa de silicato alcalino bajo forma muy diluida,
- 15.
- 20.
- en cantidad tal que se tenga exactamente la proporción de sílice y metal alcalino deseada, es decir, 1,5 a 8 % (peso) de SiO<sub>2</sub> y 0,5 a 4 % (peso) de metal alcalino en el catalizador final. La operación de impregnación es reglada de manera tal que la solución acuosa de silicato seca a medida de su absorción por la alúmina. Se introduce seguidamente,
- 25.
- en el aire caliente de fluidificación, el HCl gaseoso para efectuar la precipitación de la sílice y se rocía la



324459

masa granular con ayuda de una solución acuosa de la sal de cobre y, eventualmente, del halogenuro de potasio, en las mismas condiciones que para la pulverización del silicato.

- Este modo operatorio es particularmente ventajoso puesto que permite preparar "in situ" el catalizador en el propio reactor de fluidificación en el que se efectúe la oxiclora-  
5. ción del etileno. Es además más económico puesto que evita el empleo de un exceso de reactivos y es más rápido debido al hecho de que se efectúa la operación en un solo aparato. En  
10. fin, permite la regeneración "in situ" de catalizadores des-activados.

- Los siguientes ejemplos, citados a título no limitativo, muestran como la invención puede ser puesta en práctica. Los ejemplos 1 a 4 ilustran modos de fabricación de los cataliza-  
15. dores según la invención. Los ejemplos 5 a 10 muestran la utilización de estos catalizadores en la técnica clásica de oxiclora- ción del etileno y ponen en evidencia la superioridad de los resultados obtenidos en comparación con el empleo de masas catalíticas a base de alúminas diversas. Los ejem-  
20. plos 11 y 12 ilustran diversas posibilidades de aplicación de dichos catalizadores en operaciones de oxiclora- ción en lecho fluidificado, efectuadas en aparatos pilotos.

EJEMPLO 1

25. En un recipiente de 2 litros se cargan 800 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa de silicato de sodio titrando 20 grados

324459



- Baumé y cuya relación molecular  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  es igual a 3,5. Se vierte después. en 30 minutos, bajo agitación moderada, 450 gramos de una alúmina activada en bolas de diámetro 200 a 500 micrones, vendida en el comercio bajo la denominación "Alúmina A". Después de 15 horas de impregnación a temperatura ordinaria (20 a 25°C) se centrifuga la masa porosa rociándola después bajo agitación, con  $100 \text{ cm}^3$  de una solución acuosa que contiene 80 g. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5 g. de KCl y 20 g. de solución acuosa de HCl al 33 % (peso).
- 5.
10. La pasta así formada es sometida a un secado en estufa a temperatura de 120°C. durante 5 horas. En estas condiciones se obtiene una masa catalítica bajo forma de bolas de coloración verdosa, de diámetro comprendido entre 200 y 500 micrones y titrando, en peso: 3.02 % de  $\text{SiO}_2$ , 4,58 % de Cu, 2.74 % en metal alcalino (0.67 % de K y 2.07 % de Na).
- 15.

#### EJEMPLO 2

- Se opera como se ha dicho en el ejemplo 1 partiendo de un litro de solución acuosa de silicato de potasio a 18,9 grados Baumé (relación molar  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  igual a 2,4) y de 450 g. de la precitada alúmina A, de diámetro comprendido entre 200 y 500 micrones. Después de 10 horas de impregnación a temperatura ordinaria seguida de centrifugación, se vierten bajo agitación  $150 \text{ cm}^3$  de una solución acuosa que contiene 80 g. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 20 g. de una solución acuosa de HCl a 33 % (peso). Después de secado en la estufa de la pasta así formada (110°C. durante 5 horas) se
- 20.
- 25.



324459

obtiene un catalizador bajo forma de bolas que encierra, en peso: 3.30 % de  $\text{SiO}_2$ , 4.05 % de Cu y 2.07 % de K.

EJEMPLO 3

5. Se rocían, a temperatura ordinaria, 700 g. de alúmina A con  $500 \text{ cm}^3$  de una solución acuosa de silicato de sodio a 20 grados Baumé (relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 3,5). Después de secado se trata la masa por un exceso de HCl gaseoso a temperatura de  $120^\circ\text{C}$ . Se degasifica al aire caliente, se tamiza el soporte para retener los granos de granulometría 200 a 500 micrones, después se impregnan  $500 \text{ cm}^3$  con  $250 \text{ cm}^3$  de una solución que contiene 90 g. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Después de secado en las mismas condiciones que antes, se obtiene un catalizador de esferillas titrando en peso: 6,31 % en  $\text{SiO}_2$ , 5,12 % en Cu y 1,40 % en Na.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 4

20. En un reactor apropiado se fluidifica al aire caliente, a temperatura de  $150^\circ\text{C}$ ., 455 g. de alúmina A de diámetro de bolas comprendido entre 200 y 500 micrones. Se pulverizan después, en la cumbre del lecho fluidificado,  $2.300 \text{ cm}^3$  de una solución acuosa diluida de silicato de sodio encerrando  $300 \text{ cm}^3$  de silicato a 20 grados Baumé (relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 3,5). Se hace seguidamente precipitar la sílice introduciendo HCl gaseoso, en el aire de fluidificación, a la misma temperatura. En fin, se pulverizan por encima del lecho
- 25.



324459

- 1.500 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa que contiene 94 g. de CuCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O y 20 g. de KCl. La velocidad de introducción de los reactivos, en cada una de las precitadas operaciones, es reglada de manera de evaporar a medida del agua introducida, evitando así la formación de masa pastosa. Se obtiene así directamente, desde la absorción por el soporte poroso de las precitadas sales metálicas, un catalizador esferular secado conteniendo en peso: 5.25 % de SiO<sub>2</sub>, 3.98 % de Cu, 3.08 % de metal alcalino (1.92 % de K y 1.16 % de Na).
- 5.
- 10.
- EJEMPLOS 5 a 10
- Se efectuaron una serie de ensayos de oxiclорación del etileno según las técnicas clásicas tratando al etileno por un exceso de aire constante de un 25 % y un exceso de HCl gaseoso de un 12,5 % (por relación a la estequiometría), esto en un reactor de lecho catalítico fluidificado mantenido a temperatura de 260° C.
- 15.
- Se ha operado exactamente en las mismas condiciones para todos los ensayos salvo que se han puesto en práctica, a título comparativo, catalizadores de composiciones diferentes, a saber:
- 20.
- Producto A : alúmina A sometida a una impregnación con ayuda de una solución acuosa de CuCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O y KCl en las mismas condiciones que en el ejemplo 2° anterior pero no habiendo sufrido impregnación al silicato alcalino.
- 25.



324459

El producto titraba (en peso): 4,5 % en Cu, y 1.7 % en K (0 % en  $\text{SiO}_2$ ).

5. Producto B : alúmina activada conteniendo un débil porcentaje de sílice (comercializada bajo la denominación de "Alúmina B") y tratada como el producto A sin impregnación de silicato.

El catalizador titraba 0.71 % en  $\text{SiO}_2$ , 4,45 % en Cu y 1.8 % en K.

10. Producto C : alúmina activada más rica en sílice que el producto B (comercializada bajo la denominación de "Alúmina S") y tratada como el producto A sin impregnación de sílice.

15. El producto titraba 1.15 % en  $\text{SiO}_2$ , 4,2 % en Cu y 1.4 % en K:

20. Producto D : alúmina S conteniendo en el origen más sílice que el producto c, impregnada únicamente de sal de cobre y potasio y titrando: 4,51 % en  $\text{SiO}_2$ , 5,4 % en Cu y 1,9 % en K.

Producto E : catalizador obtenido a partir de alúmina A según el ejemplo 3 anterior, titrando pues: 6,31 % en  $\text{SiO}_2$ , 5,12 % en Cu y 1,40 % en Na.

25. Producto F : catalizador obtenido a partir de alúmina A según el ejemplo 1 anterior, titrando pues: 3,02 % en  $\text{SiO}_2$ , 4.58 % en Cu y 2,74 % en metal alcalino (de los que había 0.67 % de K y 2,07 % de Na).



324459

La tabla siguiente resume los resultados obtenidos en la oxiclорación del etileno en dicloroetano en las condiciones de temperatura y de alimentación en HCl y aire precloradas.

5.

		Tipo de catalizador					
		A	B	C	D	E	F
10.	Números de ensayos	5	6	7	8	9	10
	Tiempos de contacto (segundos)	1,64	1,57	1,57	1,59	1,64	1,40
	Tasas de conversión del etileno %	69,3	53	53	54	87	85
15.	Pureza del dicloroetano obtenido (% peso)	93	99,2	98,6	99,3	99,7	99,8
	% de combustión del etileno	1	0	0	0	0,6	0

20.

Según los datos de esta tabla se puede ver que, siendo idénticas todas las condiciones operatorias por otra parte, las tasas de conversión del etileno obtenido con los catalizadores E y F según la invención es superior en más de un 15 % al registrado con un catalizador A de oxiclорación y sobrepasa en más de un 30 % al obtenido con los catalizadores B y D que contienen en su soporte aluminico, como los pro-

25.



324459

ductos de la invención, un pequeño porcentaje de sílice.

5. Es además importante notar que, la pureza del dicloroetano obtenido en la realización de los catalizadores E y F es excelente puesto que se aproxima al 100 %, y se encuentra mejorada de manera apreciable respecto al dicloroetano recuperado con los catalizadores A y D de comparación.

10. En fin, otra característica importante de los catalizadores según la invención es su gran duración de vida. La solicitante ha emprendido en efecto ensayos de envejecimiento del precitado producto E efectuando en continuo una operación de oxiclорación del etileno en lecho fluidificado de catalizador. Ha comprobado que después de 1.500 horas de marcha, el descenso de actividad del catalizador era inferior al 10 % sin que se haya efectuado regeneración alguna en curso de marcha.

15.

#### EJEMPLO 11

20. Se ha emprendido una operación de oxiclорación del etileno en un aparato poniendo en práctica dos lechos fluidificados superpuestos del catalizador obtenido según el precitado ejemplo 2. El primer lecho de catalizador tenía una altura de 23 cm. y una sección útil de 30 cm<sup>2</sup> (o sea 687 g. de producto) mientras que la altura del segundo era de 24 cm, y su sección útil de 24,2 cm<sup>2</sup> (sea 648 g. de producto). Los re-

25. activos gaseosos; aire, etileno y HCl fueron introducidos en continuo en los dos lechos manteniéndolos en el estado flui-



324459

dificado.

- Operando a temperatura de 260 a 263°C., con una velocidad de los gases de 10 a 11 cm./seg. y un tiempo de permanencia global próximo a 4,5 segundos, se han obtenido tasas de conversión de 87.7 a 93.1 % en dicloroetano titrando 98,6 a 99,4 %.
- 5.

EJEMPLO 12

10. Se efectuó durante 12 horas de marcha continua en el aparato piloto, la oxiclорación del etileno sobre un lecho fluido del catalizador, obtenido según el precitado ejemplo 2º, de 60 cm. de diámetro y 1,70 m. de altura. La velocidad media de los reactivos gaseosos, en proporciones estequiométricas, era de 12,7 cm./seg., la presión efectiva de 3,5 kg./cm<sup>2</sup> y la temperatura de 265 a 270°C.
- 15.

Se ha obtenido en continuo una tasa de conversión sobre el etileno del orden de 80 % con una producción de 165 kg./hora de dicloroetano puro. La productividad en dicloroetano era de 400 g./hora/kg. de catalizador.

- - - - -



324459

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente francesa N° PV. 45.783, (Rhone), depositada el 22 de Marzo de 1965, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5.

1.- Procedimiento de fabricación de un catalizador para la oxicoloración del etileno, c a r a c t e r i z a d o por consistir en impregnar a temperatura ordinaria un soporte de alúmina con ayuda de una solución acuosa de silicato alcalino haciendo después precipitar la sílice por tratamiento con ácido clorhídrico, siendo seguidamente tratado el soporte obtenido, a temperatura ordinaria, por un halogenuro o sal de cobre y, eventualmente, un halogenuro de potasio, secándolo después a temperatura de 100 a 150°C.

10.

15.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, mediante el cual se obtiene una masa catalítica que, en su aplicación a la fabricación de dicloroetano por oxicoloración del etileno en mecho fluidificado, según los métodos conocidos, está c a r a c t e r i z a d o porque la referida masa catalítica contiene 1,5 a 8 % de sílice, 2 a 10 % de cobre metálico y 0,5 a 4 % de metal alcalino (estando los porcentajes expresados respecto al

20.



324459

peso total de la masa catalítica) presentándose esta masa catalítica bajo forma de esferillas o bolas cuyo diámetro está, de preferencia, comprendido entre 200 y 800 micrones.

5. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -  
t e r i z a d o porque la impregnación es efectuada por vía  
húmeda sumergiendo la alúmina en una solución acuosa de sili-  
cato alcalino al 10 - 40 % de extracto seco, tratando des-  
pués la masa obtenida por una solución acuosa de ácido clorhí-  
drico, siendo seguidamente impregnada la pasta resultante con  
10. sales metálicas.
- 4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, c a r a c -  
t e r i z a d o porque en la técnica de la precitada impreg-  
nación, la solución acuosa de ácido clorhídrico puede contener  
15. sales o halogenuros de cobre y potasio, en cuyo caso la pasta  
obtenida es directamente sometida al secado.
20. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -  
t e r i z a d o porque la impregnación es realizada por vía  
seca pulverizando, por encima de un lecho de alúmina fluidi-  
ficado por el aire caliente, la solución acuosa de silicato  
alcalino, precipitando después la sílice sobre la alúmina con  
ayuda de ácido clorhídrico gaseoso y haciendo, eventualmente,  
una nueva pulverización con ayuda de una solución acuosa de un  
25. halogenuro de potasio, pudiendo ser realizada esta operación  
de impregnación en el propio reactor de oxiclорación del eti-  
leno, inmediatamente antes de la realización de esta reacción.



324459

6.- Procedimiento, según la reivindicación 5, c a r a c -  
t e r i z a d o porque en la técnica de la precitada impreg-  
nación el silicato alcalino puede ser silicato de potasio,  
en cuyo caso el tratamiento ulterior con ayuda de una solu-  
5. ción acuosa de halogenuro de potasio, se vuelve inutil.

7.- Procedimiento de fabricación de un catalizador para  
la oxiclорación del etileno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria  
10. que consta de 18 hojas foliadas y mecanografiadas por una  
sola cara.

Madrid, 21 MAR. 1966

PROGIL, S.A.

P. a. JAMES ISH...  
& Co