

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	474.280	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	17-10-78	

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(23) PAIS
(31) NUMERO		
843.721	19-10-77	ESTADOS UNIDOS
908.946	24-5-78	ESTADOS UNIDOS
int. Cl. <sup>3</sup> <u>B01J 23/46, C08F 4/80</u>		

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<u>Cote</u>	

(24) TITULO DE LA INVENCION  
UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA SINTETIZAR CLORURO DE VINILO MONOMERO.

(71) SOLICITANTE (S)  
DIAMOND SHAMROCK CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
1100 Superior Avenue- Cleveland, Ohio.- ESTADOS UNIDOS.

(72) INVENTOR (ES)  
Michael Francis Lemanski; Frederick Carl Leitert y Carl George Winson, Jr., Todos de nacionalidad estadounidense. Los cuales han cedido sus derechos a la firma solicitante.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

5

RESUMEN DE LA INVENCION

10

La presente invención se refiere a un nuevo catalizador para la producción de CVM, que contiene una sal de rodio o de platino, una sal de hierro o cobre y una sal de zinc; impregnado sobre un soporte de titania, circonaa, sílice o sílice alúmina.

15

El catalizador puede emplearse en un reactor de lecho fijo o fluido para producir, adiabaticamente, cloruro de vinilo a partir de una corriente de alimentación que contiene etileno, una fuente de cloro, una fuente de oxígeno elemental, y, opcionalmente, dicloruro de etileno.

20

25

30



1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

El cloruro de vinilo, o monocloroetileno ( $CH_2=CHCl$ ), se conoce desde el siglo XIX. Al desarrollarse los polímeros de cloruro de polivinilo (CPV), el cloruro de vinilo, como producto de "partida" básico empezó a ser conocido como cloruro de vinilo monómero (CVM) y ha llegado a alcanzar una gran importancia comercial. Durante 1976, y solo en los Estados Unidos, se produjeron mas de 2.500.000 toneladas de CPV.

10

El CVM se ha sintetizado comercialmente por varias combinaciones de procesos y procedimientos, que pueden agruparse en dos rutas básicas: 1ª) la hidroclicación de acetileno, ó 2ª) la oxihidroclicación (OHC) y/o cloración de etileno a 1,2-dicloroetano (DCE) seguido de una reacción de pirolisis en la que el dicloroetano es pirolizado a CVM y cloruro de hidrógeno. Debe entenderse que, excepto donde se indica claramente lo contrario, los términos cloración, oxicloración y/o reacción de oxihidroclicación, etc. se refieren a uno de los varios procedimientos para la producción de DCE a partir de etileno.

15

20

Mientras que la hidroclicación de acetileno es, obviamente, la ruta químicamente mas sencilla y mas directa, el acetileno es un hidrocarburo sustancialmente mas caro que el etileno. Por otra parte, la ventaja económica del etileno como producto de partida es contrapesada, en parte, por la mayor complejidad de la serie de reacciones necesarias y tambien por el balance desfavorable de energia que se produce cuando estas reacciones se llevan a cabo separadamente.

25

30

La ruta del etileno implica, en primer lugar, una reacción de cloración exotérmica que es seguida normalmente de una reacción endotérmica de pirolisis. Por lo que se

1 refiere al total de calorías producidas, el calor genera-  
do en la reacción de OHC es de dos a tres veces mayor que  
la cantidad que hay que aportar para la reacción de piro-  
lisis, A pesar de esto, hasta ahora ha sido imposible, en  
5 la preparación comercial, realizar la reacción de piróli-  
sis empleando unicamente el calor producido en la reacción  
de OHC. Esto se debe a que la reacción de OHC se realiza  
normalmente a una temperatura, aproximadamente, 200°C mas  
baja que la del reactor, donde se realiza la pirólisis.  
En esencia, aunque la cantidad de calor generado puede ser  
10 suficiente, no es un calor de "calidad" suficiente (es de-  
cir, de una temperatura suficientemente alta). Por ello,  
hasta ahora ha sido necesario realizar un aporte adicio-  
nal de calor para poder llevar a cabo la reacción de pi-  
rolisis.

15 Es obvio, por supuesto, que la solución ideal se-  
ria un proceso en el que el calor generado en la reacción  
(es) de cloración fuese de calidad, y en cantidad, sufi-  
ciente para poder realizar la reacción de pirólisis. Es-  
to puede conseguirse disminuyendo la temperatura a la que  
hay que realizar la pirólisis y/o aumentando la tempera-  
20 tura del reactor de cloración, manteniendo al mismo tiem-  
po la eficiencia de la transformación de etileno a CVM.  
Este proceso que, en adelante, denominamos "proceso adia-  
bático" no necesita balance de calor, sino simplemente la  
supresión de la necesidad de una aportación adicional de un  
calor de temperatura mas elevada.

25 Este proceso adiabático, en su forma mas deseable,  
consistiría en la cloración de etileno a dicloroetano me-  
diante una reacción de OHC, que proporcionaria el calor  
para realizar una pirólisis "in situ", sustancialmente si-  
multanea, de dicloroetano a CVM y cloruro de hidrógeno con  
30 una elevada selectividad en la producción de CVM. Puesto

1 que el HCl, subproducto de la reacción de pirolisis, puede  
ser consumido "in situ" para la reacción de OHC, este pro-  
ceso eliminaría, no solamente la necesidad de recoger el  
exceso de calor de la reacción de cloración y transferir-  
5 lo al reactor de pirolisis, sino que también eliminaría o  
reduciría sustancialmente la necesidad de recobrar, puri-  
ficar y reciclar la mayoría del HCl subproducto.

Un proceso de "reacción simultánea" es, de hecho,  
el descrito en la Patente Británica 1.159.296. Sin embar-  
go, el catalizador específico utilizado en dicha Patente  
10 Británica no es muy selectivo en la producción de CVM, por  
ello el rendimiento global desde etileno hasta CVM es ba-  
jo, lo que reduce grandemente su importancia comercial.  
Además, este proceso requiere el empleo de grandes volúme-  
nes de cloruro de hidrógeno, lo que lleva consigo la recu-  
peración y reciclaje de esta materia prima, que aumenta  
15 considerablemente los costos.

Un proceso con mejor rendimiento de CVM respecto  
a etileno es el descrito en la Patente de los EE.UU.  
3.291.846 (Otsuka y col.). En dicho procedimiento una mez-  
cla gaseosa de etileno, cloro y dicloruro de etileno se  
20 introduce, a una temperatura de 450 a 550°C, en el primer  
reactor (un lecho fluido que solo contiene arena) para  
formar un producto que contiene CVM, HCl y etileno sin  
reaccionar. De esta mezcla se separa el CVM y queda sola-  
mente HCl y etileno. A esta mezcla se le añade oxígeno. La  
nueva mezcla de HCl, etileno y oxígeno se pasa entonces  
25 a un segundo reactor, donde se oxihidroclora catalítica-  
mente para dar una mezcla de dicloruro de etileno y sub-  
productos clorados. El dicloruro de etileno se purifica,  
especialmente de oxígeno y se recicla al primer reactor.  
En esencia, este proceso comprende una cloración no cata-  
lítica en fase gaseosa de un exceso estequiométrico de eti-  
30

1 leno a una temperatura superior a aquella en que el DCE  
se piroliza normalmente a CVM, y en la que el equilibrio  
de la reacción se desplaza hacia la producción de CVM em-  
5 pleando una corriente de alimentación en la que la razón  
de carbono a cloro es mayor que 2:1. Es de esperar que co-  
mo la mayoría de las reacciones no catalíticas que produ-  
cen intermedios reactivos, este procedimiento conduzca a  
la formación de grandes cantidades de hidrocarburos clo-  
rados como subproductos.

10 Los detalles de un proceso balanceado son mas com-  
plejos que la simple realización de un balance de energia  
o la eliminación de la necesidad de una aportación adicio-  
nal de calor a la reacción de pirolisis. El proceso tambien  
debe proporcionar un alto grado de selectividad hacia CVM  
mientras que la formación de subproductos se minimiza, des-  
plazando el equilibrio de la reacción, ya sea alejándole  
15 de la producción de dichos subproductos, o favoreciendo  
la formación de productos que pueden ser reciclados hacia  
el reactor original.

20 Por ejemplo, puesto que la cesión de energia de la  
reacción de OHC es, aproximadamente, el doble del aporte  
de energia necesario para la reacción de pirolisis, la  
alimentación del reactor mas aconsejable no es simplemen-  
te una fuente de oxígeno y de cloro mas etileno, sino una  
fuente de oxígeno y de cloro, mas una mezcla de etileno  
y de DCE. Esto proporciona, no solo un balance de energia,  
25 sino tambien un balance de materiales, puesto que el HCl,  
etileno, oxígeno y el DCE no pirolizado pueden reciclar-  
se al reactor original, bien directamente, o bien después  
de una reacción de OHC separada, en la que el HCl y el eti-  
leno se convierten en DCE.

30 Como conocen los expertos en la materia, existe una  
gran variedad de procesos de oxihidrocloración catalítica.

1 La mayoría emplean cloruro cúprico (solo o con un modifi-  
cador), impregnado sobre un soporte de alúmina, sílice o  
de otro tipo. Aunque este es, posiblemente, el catalizador  
5 mas empleado para la óxihidrocloración, también se han  
utilizado otros cloruros, entre ellos cloruros de hierro.  
Para modificar una o mas características del catalizador  
cloruro cúprico se han empleado una gran variedad de mate-  
riales. El material modificador empleado mas frecuentemen-  
te es, probablemente, el cloruro potásico, que normalmen-  
te se añade para reducir las pérdidas de cloruro cúprico  
10 por evaporación. No obstante, también se han empleado otros  
cloruros de metales alcalinos.

Por ejemplo, en la Patente Británica 1.159.296, men-  
cionada anteriormente, el catalizador empleado era cloru-  
ro de cobre y cloruro potásico sobre un soporte de tierra  
de diatomeas. Como ya se ha mencionado, la selectividad  
15 hacia CVM de este catalizador, es baja. Además, aunque se  
describía que el catalizador podía utilizarse, tanto en  
reactores de lecho fijo, como fluido, las especificacio-  
nes indican que unicamente el reactor de lecho fijo puede  
operar bajo condiciones adiabáticas.

#### 20 DIBUJOS

La Figura I ilustra, esquemáticamente, el proce-  
dimiento convencional de producción de CVM por oxiclora-  
ción de etileno a DCE, que es posteriormente pirolizado  
a CVM y HCl. La Figura II representa, esquemáticamente,  
25 una de las formas preferidas del procedimiento de la pre-  
sente invención.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

30 El nuevo catalizador de la presente invención  
se compone de 0,01%, aproximadamente, hasta 6%, aproxima-

1 mente, en peso de una sal de rodio o de platino, de 0,01%,  
aproximadamente, hasta 15%, aproximadamente, de una sal  
de hierro o cobre y de 1%, aproximadamente, hasta 25%,  
aproximadamente, de una sal de zinc; impregnado sobre  
5 un soporte seleccionado de entre el grupo formado por alú-  
mina, titania, circonita, sílice y sílice alúmina, expresan-  
do dichos porcentajes el contenido de metal de cada compo-  
nente en función del peso total del catalizador.

Este catalizador puede emplearse en un reactor de  
lecho fijo o fluido para producir, adiabáticamente, cloru-  
10 ro de vinilo a partir de una corriente de alimentación  
que contiene etileno, una fuente de cloro y una fuente de  
oxígeno elemental. La corriente de alimentación puede con-  
tener, opcionalmente, dicloruro de etileno. En el proceso  
adiabático de la presente invención, el reactor se mantie-  
ne a una presión de 0 hasta 10,557Kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente,  
15 y a una temperatura de 325°, aproximadamente, hasta 450°,  
aproximadamente, durante un tiempo de contacto de 2 se-  
gundos, aproximadamente, hasta 60 segundos, aproximadamen-  
te.

El cloruro de vinilo, que es el producto final, pue-  
de ser separado y recuperado por cualquiera de los medios  
20 convencionales conocidos por los expertos en la materia.  
Los productos que se extraen del reactor, particularmente  
un reactor comercial, también contienen una mezcla de sub-  
productos además del CVM. Entre estos subproductos, se  
encuentran etileno sin reaccionar, dicloroetano sin pi-  
rolizar, aire u oxígeno, óxidos de carbono, cloro o cloru-  
25 ro de hidrógeno y cloroetanos y cloroetilenos policloro-  
dos. El DCE no pirolizado puede, por supuesto, ser reci-  
clado al reactor original o pirolizado separadamente en un  
horno convencional de pirolisis para dar CVM.

30 El etileno también puede ser oxiclorado a DCE o clo-

1 rado con cloro líquido o gaseoso para producir DCE, que puede  
ser introducido con la corriente de alimentación al reactor  
original. Dicho DCE acompaña normalmente a la fuente de cloro  
en la corriente de alimentación al reactor original, pero  
5 puesto que éste produce "in situ" cloruro de hidrógeno en la  
reacción de pirólisis, el DCE puede utilizarse, en realidad,  
como única fuente de cloro del reactor original. Los cloroeta-  
nos y cloroetilenos policlorados pueden ser procesados poste-  
riormente para hacer productos de importancia comercial,  
p. ej., percloroetileno, tricloroetileno, etc.

#### REALIZACIONES PREFERIDAS

10 El catalizador preferido de la presente invención se  
compone (basado en el contenido de metal) de 0,03%, aproxi-  
madamente, hasta 30%, aproximadamente, en peso de cloruro  
de rodio, 0,02%, hasta 10%, aproximadamente, de cloruro de  
hierro y 2,2%, hasta 15%, aproximadamente, de cloruro de  
zinc impregnado sobre un soporte o transportador adecuado.  
El catalizador preferido de la presente invención también  
15 puede contener, desde 0%, hasta 3,0%, aproximadamente, en pe-  
so de cloruro de litio. El soporte preferido de la presente  
invención es un soporte de alúmina de elevada pureza, tenien-  
do un área superficial de 0,1, aproximadamente, hasta 10,0  
m<sup>2</sup>/g, aproximadamente, y conteniendo desde 0,2%, aproxima-  
damente, hasta 1,0%, aproximadamente, en peso de óxido de  
sodio.

20 Aunque el catalizador preferido de la presente  
invención se define y discute en términos de los cloruros  
de rodio, hierro, zinc y litio, para los expertos en la  
materia es obvio que en la preparación del catalizador  
también pueden emplearse otras sales adecuadas de estos  
25 metales, bien antes de la carga del reactor de OHC, y/o  
in situ seguido por la adición de una fuente de cloro al  
reactor.

El nuevo procedimiento de la presente invención  
es un proceso continuo en el que:

1 a) Se alimenta etileno, una fuente de oxígeno y una fuente de cloro a un reactor primario, que ha sido cargado con un catalizador tal como se ha definido anteriormente.

5 b) Se oxihidroclora dicho etileno a DCE y simultáneamente se piroliza in situ dicho DCE a CVM y cloruro de hidrógeno.

c) Se separa el CVM de la mezcla de materiales gaseosos de partida, de los productos finales y de los subproductos, entonces

10 d) Se separa cualquier fuente de cloro sin reaccionar, el etileno no reaccionado y el DCE no pirolizado y se reciclan, bien directamente a la corriente de alimentación del reactor primario, y/o indirectamente después de cloración u oxihidrocloración del etileno no reaccionado a DCE. Esta reacción se realiza a una presión desde 0; aproximadamente, hasta  $10,557 \text{ kg/cm}^2$ , aproximadamente, durante un tiempo de contacto desde 2 segundos, aproximadamente, hasta 60 segundos, aproximadamente, y a una temperatura desde  $325^\circ$ , aproximadamente, hasta  $450^\circ\text{C}$ , aproximadamente. Esta temperatura se mantiene sustancialmente sin necesidad de aportaciones independientes de energía calorífica que  
15 no sean las requeridas para la puesta en marcha inicial de dicho proceso continuo y/o precalentamiento de los reactivos.  
20

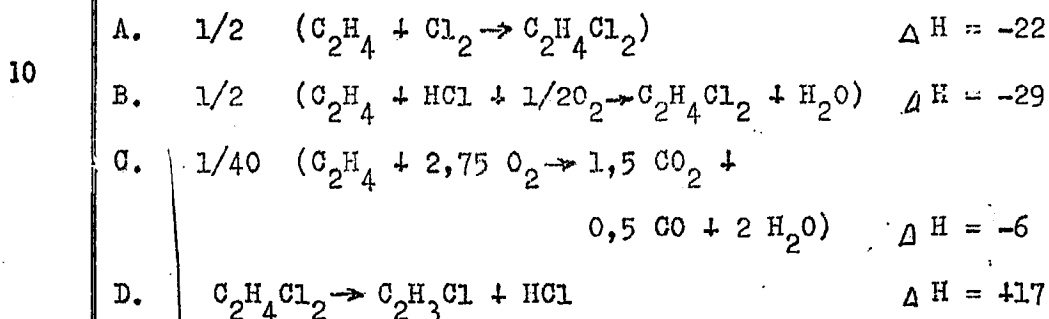
En la Figura I se representa, esquemáticamente, un proceso convencional para la producción de CVM en el que el etileno se convierte en DCE, bien por reacción con cloro y/o oxiclорación con cloro o cloruro de hidrógeno, los gases de salida se pasan a través de un aparato de purificación para separar el DCE, que entonces se pasa a un reactor de pirolisis en el que el DCE se piroliza a CVM y HCl, los gases de salida del reactor de pirolisis se pasan a un  
25  
30

1 segundo aparato de purificación, en el que el CVM se se-  
para del HCl, el CVM se recoge por cualquiera de una gran  
variedad de medios conocidos por los expertos en la mate-  
ria y el HCl se recicla al reactor de oxicloraación.

5 El balance de energía para un proceso típico, tal  
como el de la Figura I, sería, aproximadamente, como sigue:

BALANCE DE ENERGIA

(KCAL/MOL)



15 Al examinar las ecuaciones anteriores se observa  
que, mientras que tal proceso convencional produce 57 Kilo-  
calorías por mol-gramo (Kcal/mol) en las reacciones exotér-  
micas, y solo requiere un aporte de calor de 17 Kcal/mol  
para la reacción de pirólisis, las 17 Kcal/mol tienen que  
20 suministrarse independientemente como calor de temperatu-  
ra elevada, y las 57 Kcal/mol producidas pueden emplear-  
se, si es que se emplean, solamente en aplicaciones poco  
prioritarias, tales como la producción de vapor y/o la pu-  
rificación de DCE.

25 En la Figura II se ilustra una de las formas pre-  
feridas del procedimiento de la presente invención, en el  
que etileno, aire, HCl y DCE se alimentan al reactor prima-  
rio, que se mantiene a una temperatura de 350°C, aproxima-  
damente y a una presión de 0 a 3,167 Kg/cm<sup>2</sup>, en el que el  
etileno es oxihidroclorado a DCE, que, solo y/o con el DCE  
30 de la corriente de alimentación, es pirolizado simultanea-

1 mente a CVM. Los gases de salida se enfrían para enfriar  
los gases y separar el HCl (para ser reciclado al reactor  
primario). Los gases enfriados se pasan por un primer apa-  
5 rato de separación, a una temperatura adecuada, en donde  
el etileno es separado, en forma gaseosa, en la parte su-  
perior del aparato de separación y el CVM y los otros hi-  
drocarburos clorados se separan, en forma líquida, por la  
base del aparato de separación y se alimentan a un segundo  
aparato de separación en el que el CVM se volatiliza se-  
parándose de los hidrocarburos clorados y se pasa a un co-  
10 lector adecuado mientras que el DCE se separa posterior-  
mente de los otros hidrocarburos clorados en un tercer apa-  
rato de separación, para ser reciclado al reactor primario.  
El etileno no reaccionado, recuperado en el primer apar-  
to de separación, se alimenta directamente a un reactor de  
15 cloración, junto con una fuente de cloro adecuada, y se  
convierte a DCE, que entonces se alimenta al reactor pri-  
mario.

Los ejemplos siguientes deben considerarse como  
ilustrativos, pero no limitativos, del nuevo catalizador  
y procedimiento de la presente invención.

#### Ejemplo 1

20 El catalizador se preparó impregnando bolitas de  
alúmina (0,476 cm. de diámetro,  $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$  de área super-  
ficial) con una solución acuosa conteniendo  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
25  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{LiCl}$ . Después de filtrar, secar y cal-  
cinar a  $400^\circ\text{C}$  durante 8 horas, el contenido de metales  
del catalizador fué de 1,3% en peso de Fe, 0,054% en peso  
de Rh, 3,3% en peso de Zn y 0,37% en peso de Li.

30 El catalizador se puso en un reactor tubular de  
cuarzo OD de 3,17 cm. , se calentó a  $350^\circ\text{C}$  y una mez-  
cla de gas, conteniendo 16,7 moles % de HCl, 16,7 moles % de

1  $C_2H_4$ , 16,7 moles % de 1,2-dicloroetano, 16,7 moles % de  
 5 nitrógeno y 33,3 moles % de aire se pasó a través de dicho  
 reactor a una velocidad de flujo volumétrico de 750 cc/min.  
 operando a una presión de .0 Kg/cm<sup>2</sup> y con un tiempo de  
 contacto de 7,5 segundos. El análisis de los gases de sali-  
 da por un análisis de cromatografía de gases ("análisis CG")  
 basado en el contenido de carbono de los productos, dió  
 los siguientes resultados:

	<u>Compuesto</u>	<u>moles %</u>
10	$CO_x$	6,55
	$C_2H_3Cl$	38,86
	c- y t- $C_2H_2Cl_2$	1,30
	1,2- $C_2H_4Cl_2$	24,92
	$C_2H_4$	28,37

15 Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1, excepto que la tempera-  
 tura se aumentó a 400°C, el análisis CG, basado en el con-  
 tenido de carbono de los productos dió lo siguiente:

	<u>Compuesto</u>	<u>moles %</u>
20	$CO_x$	8,81
	$C_2H_3Cl$	40,39
	1,1- $C_2H_2Cl_2$	0,15
	c- y t- $C_2H_2Cl_2$	1,91
25	1,2- $C_2H_4Cl_2$	10,25
	$C_2HCl_3$	0,70
	$C_2Cl_4$	0,48
	$C_2H_4$	37,31

30

Ejemplo 3

El mismo soporte y procedimiento de impregnación empleados en el ejemplo 1, se utilizaron para obtener un catalizador conteniendo 1,2% en peso de Fe, 0,044% en peso de Rh, 2,7% en peso de Zn y 0,32% en peso de Li. Se emplearon las mismas condiciones, excepto la presión que fué de  $3,167 \text{Kg/cm}^2$  con una velocidad de flujo volumétrico de 3000 cc/min. El análisis CG de los productos conteniendo carbono dió lo siguiente:

	<u>Compuesto</u>	<u>moles %</u>
10	$\text{CO}_x$	10,15
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	25,97
	c- y t- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	0,84
	1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	28,12
15	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,31
	$\text{C}_2\text{H}_4$	34,61

Ejemplo 4

El catalizador se preparó por impregnación de un soporte fluido de alúmina (sus propiedades físicas son similares a las del ejemplo 1), donde las concentraciones finales de metales son 1,5% en peso de Fe, 0,074% en peso de Rh, 3,4% en peso de Zn y 0,4% en peso de Li.

El catalizador se puso en un reactor tubular de cuarzo de lecho fluido mantenido a  $350^\circ\text{C}$ . Se utilizó la misma razón molar de gases que en el ejemplo 1, a una velocidad de flujo volumétrico de 800 cc/min., correspondiendo a un tiempo de contacto de 8 segundos y a una presión de operación de  $0 \text{Kg/cm}^2$ . El análisis CG de los productos conteniendo carbono del reactor dió lo siguiente:

	<u>Compuesto</u>	<u>moles%</u>
1	$CO_x$	7,54
	$C_2H_3Cl$	39,60
5	c- y t- $C_2H_2Cl_2$	0,98
	1,2- $C_2H_4Cl_2$	26,76
	$C_2H_4$	25,12

Ejemplo 5

10 El ejemplo 4 se repitió, excepto que se empleó una velocidad de flujo volumétrico de 1280 cc/min., correspondiendo a un tiempo de contacto de 5 segundos. A continuación se da el análisis CG basado en los productos que contienen carbono:

	<u>Compuesto</u>	<u>moles%</u>
15	$CO_x$	4,92
	$C_2H_3Cl$	28,49
	c- y t- $C_2H_2Cl_2$	0,15
	1,2- $C_2H_4Cl_2$	36,17
20	$C_2H_4$	30,27

Ejemplo 6

25 El ejemplo 4 se repitió, excepto que se utilizó una velocidad de flujo volumétrico de 640 cc/min., correspondiendo a un tiempo de contacto de 10 segundos. El análisis CG fué el siguiente:

30

1	<u>Compuesto</u>	<u>moles %</u>
	CO <sub>x</sub>	7,98
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	43,71
5	c- y t-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,61
	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	19,46
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,24

Ejemplo 7

10 El ejemplo 4 se repitió otra vez, excepto que se empleó la siguiente razón molar de gases: 20 moles % de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 20 moles % de dicloruro de etileno, 20 moles % de nitrógeno y 40 moles % de aire (sin HCl). El analisis CG dió:

15	<u>Compuesto</u>	<u>moles %</u>
	CO <sub>x</sub>	3,05
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	30,83
	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	33,27
20	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	32,85

Ejemplo 8 :

25 Un soporte de alúmina de poca area superficial (1 m<sup>2</sup>/g) se impregnó hasta que la concentración final de metales fué 1,2% en peso de Fe, 0,049% en peso de Rh, 3,0% en peso de Zn y 0,34% en peso de Li. Se operó en condiciones similares al ejemplo 4, excepto las razones molares de gases fueron: 25 moles % de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 25 moles % de HCl, 25 moles % de N<sub>2</sub> y 25 moles % de aire (sin 1,2-dicloroetano). El analisis CG resultante fue:

30

1	<u>Compuesto</u>	<u>moles %</u>
	$\text{CO}_x$	5,68
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	16,62
5	c- y t- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	0,50
	1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,25
	$\text{C}_2\text{HCl}_3$	0,11
	$\text{C}_2\text{H}_4$	75,84

10 Ejemplo 9

El catalizador se preparó por impregnación de un soporte de alúmina fluidificable de área superficial pequeña con una disolución que contiene  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{LiCl}$ . La composición del catalizador resultante fué 1,7% en peso de Cu, 0,084% en peso de Rh, 4,0% en peso de Zn y 0,43% en peso de Li. Las condiciones de operación fueron idénticas a las empleadas en el ejemplo 4. El análisis CG del efluente conteniendo carbono dió lo siguiente:

20	<u>Compuesto</u>	<u>moles%</u>
	$\text{CO}_x$	7,16
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	41,90
	c- y t- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	0,84
	1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	28,48
25	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	0,19
	$\text{C}_2\text{HCl}_5$	0,18
	$\text{C}_2\text{H}_4$	21,25

30

Ejemplo 10

Una disolución que contiene  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{LiCl}$  se usó para impregnar un soporte de alúmina fluidificable de poca área superficial. La composición del catalizador resultante después de calcinación a  $400^\circ\text{C}$  fué 1,8% en peso de Fe, 0,17% en peso de Pt, 4,0% en peso de Zn y 0,56% en peso de Li. Las condiciones de operación fueron idénticas a las empleadas en el ejemplo 7. El análisis CG del efluente conteniendo carbono fué el siguiente:

	<u>Compuesto</u>	<u>moles %</u>
	$\text{CO}_x$	5,16
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	37,72
	1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	0,16
	c- y t- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	0,92
	1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	25,14
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	0,33
	$\text{C}_2\text{H}_4$	30,57

Se hicieron mas series de experimentos de un modo similar. En la primera de ellas, se prescindió de uno o más de los componentes del catalizador y los datos obtenidos en esta serie de experimentos se resumen en la Tabla I. En la segunda serie de experimentos se cambió la concentración de los componentes individuales del catalizador, dandose los datos resumidos en la Tabla II.

TABLA I

Efectos de los constituyentes del catalizador sobre la actividad.

Operación	% Fe	% Rh	% Zn	% Li	% CO <sub>x</sub>	% CVM
1	0	0,059	2,4	0,22	1,9	33,5
2	0	0,049	0	0	0	2,1
3	1,7	0	2,6	0,32	2,3	45,0
4	1,0	0,044	0	0,24	1,3	7,9
5	1,3	0,054	0	0	13,9	22,4
6	1,1	0,049	2,9	0	4,8	58,3
7	1,1	0,049	2,8	0,34	4,6	54,3

Operación	% Dicloro etileno	% DCE	% Otros	% transf. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Reactor
1	0	64,6	0	16,2	F1
2	0	97,9	0	8,4	Fj
3	7,6	43,9	1,2	12,8	F1
4	1,2	88,8	0,7	20,3	F1
5	0,7	63,0	0	2,3	F1
6	2,7	33,2	0,9	42,9	Fj
7	1,3	39,6	0,3	36,7	F1

Razón molar de alimentación (HCl:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:DCE:Aire:N<sub>2</sub>)

= 1:1:1:2:1

Temperatura = 350°C

Fj = Soporte de alúmina de lecho fijo de poca area superficial (p.ej., Norton SA 5102)

F1 = Soporte de alúmina de lecho fluido de poca area superficial (p.ej., Carborundo SAHT 99)

TABLA II

Efecto de la composición del catalizador sobre la actividad.

1					
5	<u>% Fe</u>	1,32	<u>0,02</u>	1,39	1,44
	<u>% Rh</u>	0,063	0,069	<u>0,029</u>	0,069
	<u>% Zn</u>	3,08	3,43	3,04	<u>2,16</u>
10	<u>% Li</u>	0,38	0,35	0,37	0,35
	<u>T</u>	350	350	350	350
	<u>% CO<sub>x</sub></u>	4,0	4,5	4,4	3,8
15	<u>% CVH</u>	77	48,5	48,6	42,2
	<u>% Dicloro etileno</u>	2,2	0,2	0,3	0,8
20	<u>% DCE</u>	16,8	46,8	46,7	53,2
	<u>% transf. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></u>	45,5	28,8	37,8	35,9

Lecho fluido

Soportes de alúmina de poca area superficial

Razón de alimentación molar (HCl:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:DCE:Aire:N<sub>2</sub>)

=1:1:1:2:1

Temperatura = 350°C

30

1 Debe tenerse en cuenta al examinar estas Tablas, particularmente la Tabla I, que el tanto por ciento de CVM, óxidos de carbono y otros hidrocarburos clorados se calculó tomando como base el etileno realmente transformado. Entonces, es necesario tomar en cuenta, en los resultados descritos en dichas Tablas, no solamente los datos referidos al tanto por ciento de CVM, sino también el porcentaje de transformación del etileno. Por ejemplo, en la tercera operación descrita en la Tabla I, el 45% del etileno transformado lo fué a CVM, un resultado aparentemente aceptable. Sin embargo, solamente fué transformado el 12,8% del etileno.

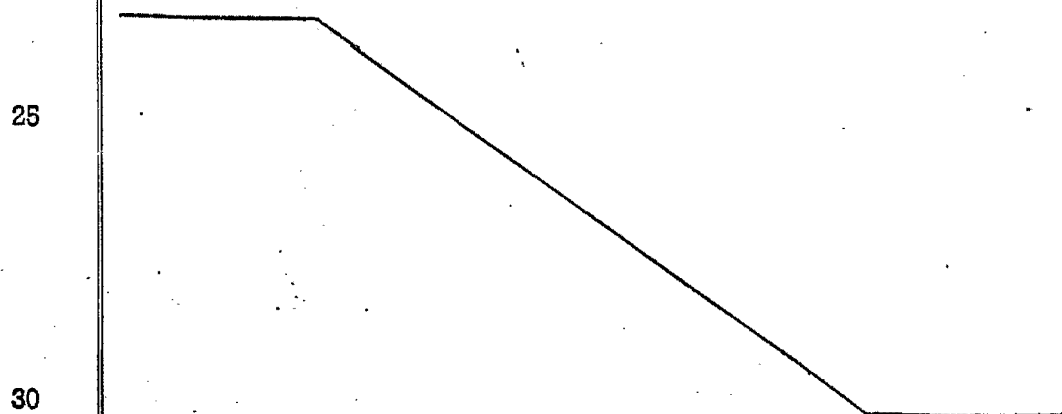
5  
10  
15  
20 La Tabla I establece, claramente, que el hierro (o cobre), rodio y zinc son componentes esenciales del catalizador. En las primeras cinco operaciones descritas en la Tabla I, se omitieron uno o más de dichos componentes esenciales, y en la mayoría de los casos, el rendimiento de CVM fué inaceptablemente bajo, y en todos los casos el porcentaje de transformación del etileno fué inaceptablemente bajo. Las dos últimas operaciones de la Tabla I se realizaron con catalizadores cuya composición entra dentro del alcance de la presente invención, y en ambas operaciones, tanto la transformación del etileno, como el rendimiento de CVM fueron sustancialmente más altos. Estas dos operaciones establecen también claramente que, aunque el litio es un componente opcional, pero deseable, del sistema del catalizador (que puede alargar sustancialmente la vida del catalizador), no es en realidad un componente esencial de dicho catalizador.

25  
30 En la segunda serie de experimentos se utilizaron todos los componentes esenciales del sistema de catalizador, pero la concentración de estos componentes se varió. Los datos de la Tabla II establecen claramente que un catalizador que contiene, al menos, 0,02% de hierro o cobre, al menos 2,2%, aproximadamente, de zinc, y al menos 0,03% de rodio o platino, esto es, un catalizador que

1      cumpla las condiciones exigidas al catalizador de la presente invención, definido anteriormente, dará transformaciones de etileno y rendimientos de CVM satisfactorios.

5      Se hicieron unas series adicionales de experimentos, en las que la composición del catalizador se mantuvo constante, y se variaron las condiciones de operación. Los datos de estos experimentos se exponen en la Tabla III, que indica claramente que el catalizador de la presente invención puede emplearse a distintas temperaturas y presiones y en reactores de lecho fijo o fluido. Otras variables de la operación, como son el tiempo de contacto (y/o velocidad de flujo volumétrico), y la razón de alimentación molar, fueron examinadas al realizar los ejemplos 1-10.

15      Al examinar los datos de la Tabla III, debe tenerse en cuenta, otra vez, que la composición del catalizador no se varió, solo variaron las condiciones de operación. En estas series concretas de pruebas, la específica composición del catalizador empleado, tiende a dar rendimientos de CVM mas altos, pero transformaciones de etileno mas bajas y óxidos superiores, cuando la temperatura y/o la presión aumentan. Es de esperar que una composición de catalizador dada tenga una serie de condiciones óptimas de operación, y/o que para unas condiciones de operación dadas, las diferencias en la composición de catalizador serán de poca importancia.



1

TABLA III

Efecto de las variables de operación sobre la actividad

5

Variables

		<u>Temperatura</u>	<u>Presión</u>	<u>Diseño del reactor</u>
Temperatura (°C)	350	400	350	350
Presión Kg/cm <sup>2</sup>	0	0	3,167	0
Diseño de reactor	Fijo	Fijo	Fijo	Fluido

10

Productos de reacción:

% CVM	56,8	69,9	43,0	55,7
% Dicloro etileno	1,9	3,3	1,4	1,4
% DCE	36,5	17,8	46,6	37,5
Otros	0	1,4	0,5	0
% transf. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	41,3	21,6	27,1	47,8

15

Selectividad C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:

% Hidrocarburos clorados	95,2	92,4	91,5	94,7
% Oxidos de carbono	4,8	7,6	8,5	5,3

20

Composición del catalizador

Razón molar de alimentación

- % Fe ~ 1%
- % Rh ~ 0,05%
- % Zn ~ 3%
- % Li ~ 0,3%

(HCl:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:DCE:Aire:N<sub>2</sub>)  
= 1:1:1:2:1

25

Soporte:

Alúmina de pequeña area superficial

30

1           La selección de un catalizador y de unas condicio-  
nes de operación particulares tambien puede ser influenciada  
5           por otras consideraciones tales como las condiciones  
económicas. Por ejemplo, si el dicloruro de etileno puede  
utilizarse ventajosamente y el etileno no transformado no  
puede, el primer proceso descrito en la Tabla III será muy  
conveniente. Por otra parte, si ya existe un exceso sustan-  
10           cial de DCE y varios otros procesos en los que puede emplear-  
se el etileno no transformado, entonces el proceso segundo  
de la Tabla III, que opera a mayor temperatura, será el de-  
seado.

15           En otras palabras, de los ejemplos de las Tablas  
II y III, se deduce que variando la composición del catali-  
zador y/o las condiciones de operación, es posible contro-  
lar, no solamente la transformación de etileno y de los otros  
reactivos y el rendimiento de CVM, sino tambien, al menos  
20           en cierto grado, la transformación de los subproductos de  
los gases de salida del reactor. Tambien se deduce que la  
elección de una composición del catalizador óptima y/o unas  
condiciones de operación óptimas, es función, no solamente  
del nuevo catalizador y del procedimiento de la presente  
25           invención, sino tambien de otros factores totalmente aje-  
nos al catalizador y/o al procedimiento. Incluso para una  
composición del catalizador dada, las variables óptimas  
del procedimiento varían a medida que varía la composición  
del catalizador durante el uso, p.ej., debido a las pérdi-  
das por evaporación.

30           En los reactores de OHC comerciales, las pérdidas  
por evaporación del 10%, o mas, son normales, por ello de-  
vez en cuando se añade un "catalizador complementario" para  
reemplazar estas pérdidas. Tambien hay que señalar que el  
uso del catalizador de la presente invención en un reactor  
comercial durante un periodo largo de tiempo, tambien lleva

1 consigo una pérdida gradual por evaporación de cloruros de  
hierro y cobre. Las pérdidas por evaporación dependen de  
las condiciones de reacción, especialmente la temperatura.

5 Por ejemplo, se ha calculado que, mientras que solo  
0,5%, aproximadamente, de cloruro cúprico se evapora duran-  
te un año de uso a temperaturas de 340°-350°C, a tempera-  
turas de 420°C, las pérdidas son de 3-6% o más. Por esta  
10 razón las adiciones de catalizador, y particularmente la  
razón de cloruros de rodio, zinc y litio a los cloruros de  
hierro y cobre del catalizador complementario pueden ajust-  
tarse hasta un contenido significativamente elevado de clo-  
ruros de hierro y cobre, de tal manera que cuando dicho ca-  
talizador complementario se añade al reactor, y se mezcla  
con el catalizador allí presente, la relación atómica glo-  
bal de los metales del catalizador en el lecho sea aproxi-  
15 madamente igual a la de las sales del catalizador nuevo in-  
troducido al principio del proceso en el reactor.

Aunque es posible conocer con mucha aproximación las  
pérdidas de cloruros metálicos por evaporación mediante cál-  
culos basados en las condiciones de reacción, es claramente  
preferible ajustar las relaciones de los metales del cata-  
20 lizador complementario mediante datos cuantitativos reales.  
Estos datos pueden obtenerse directamente mediante análisis  
periódicos de muestras del lecho de catalizador, o indirecta-  
mente mediante cualquiera de una serie de fuentes, tales  
como el estudio del contenido de hierro o cobre, del conden-  
sado acuoso procedente de los reactores, etc.

25 La posibilidad del catalizador de la presente inven-  
ción para funcionar efectivamente a una temperatura de 350°C  
o temperaturas inferiores es indiscutible, una gran ventaja,  
ya que reduce sustancialmente la volatilidad de los compo-  
nentes del catalizador. Mas aún, puede introducirse otra me-  
30 jora añadiendo, desde 0,01%, aproximadamente, hasta 3%,

1 aproximadamente, de litio. Los cloruros de metales alcali-  
nos, particularmente el cloruro potásico y algunos cloru-  
ros de metales alcalinoterreos, son conocidos desde hace  
5 mucho tiempo por su utilidad como modificadores de catali-  
zadores, que reducen la volatilidad de los catalizadores  
de oxihidrocloración. Sorprendentemente, solo el litio pa-  
rece tener alguna utilidad como modificador del cataliza-  
dor de la presente invención.

10 Esto se demostró claramente en una serie de experi-  
mentos para el estudio de la vida de dichos catalizadores.  
En la prueba, en blanco o standard, se encontró que un ca-  
talizador que cae dentro de la presente invención, conte-  
niendo 0,05% de rodio, 0,6% de hierro y 2,7% de zinc, tenía  
una vida útil de, aproximadamente, 1 mes antes de que se  
15 produjese una disminución brusca en el rendimiento de CVM  
y en el porcentaje de la transformación de etileno, así  
como un aumento significativo en el porcentaje de óxidos  
de carbono. La adición de 0,3% de cloruro de litio a este  
sistema de catalizador aumentó sustancialmente la vida del  
catalizador.

20 En pruebas similares, ni el cloruro calcico, ni el  
cloruro de rubidio, parecieron tener un efecto sustancial  
sobre la vida útil del catalizador; mientras que los cloru-  
ros de sodio, cesio, bario y magnesio, redujeron sustancial-  
mente la vida útil del catalizador, hasta un periodo de  
tiempo que generalmente fué inferior a una semana, aproxima-  
damente. Cuando se intentó sustituir el cloruro potásico  
25 por el cloruro de litio se obtuvo un catalizador que tenía  
una actividad inaceptablemente baja, incluso cuando estaba  
nuevo. Por ello dicho catalizador no tiene vida útil. Aun-  
que el sodio no es un sustituto adecuado del litio, como  
metal modificador en la composición del catalizador de la  
30 presente invención, los soportes de alúmina conteniendo

1 desde 0,2%, aproximadamente hasta 1,0%, aproximadamente, de  
óxido de sodio parecen ser ventajosos como optimizadores.

5 Como se mencionaba anteriormente, aunque los resultados óptimos pueden conseguirse empleando un catalizador  
conteniendo rodio, hierro, zinc y litio sobre un soporte de  
alúmina de pequeña area superficial, que contiene una pequeña cantidad de óxido de sodio, los resultados óptimos  
están relacionados al porcentaje de transformación de etileno y al rendimiento de CVM. Como ya se mencionaba anteriormente,  
10 este puede no ser siempre el caso y en aquellas ocasiones en las que existe un uso alternativo para el etileno  
no transformado o se desee producir cantidades adicionales de DCE o de otros hidrocarburos clorados de los subproductos,  
el equilibrio de la reacción puede desplazarse en el sentido deseado modificando las condiciones de la operación  
y/o modificando la composición del catalizador. En tal caso,  
15 la modificación de la composición del catalizador puede llevar consigo el uso de materiales sustitutivos.

Por ejemplo, ya se ha mencionado que el cloruro de cobre puede ser sustituido por cloruro de hierro. La sustitución de iridio o cerio por rodio no ha dado, generalmente,  
20 tan buenos resultados, ya que ha conducido, generalmente, a una disminución del porcentaje de transformación de etileno y una disminución de la selectividad hacia CVM,  
asi como a una mayor concentración de hidrocarburos clorados como subproductos.

Aunque en la presente invención se rehusa aceptar  
25 cualquier teoría que pretenda explicar el funcionamiento del catalizador y del procedimiento de la presente invención,  
parece ser que el cloruro de hierro o el de cobre y, posiblemente, el cloruro de rodio funcionan como un sistema catalizador altamente selectivo en la oxihidrocloración, mientras  
30 que el cloruro de zinc funciona probablemente como un

1 catalizador de deshidrocloración facilitando la pirolisis  
de DCE a CVM.

5 Por otra parte, es imposible incluso especular acer-  
ca de la cinética específica del equilibrio de la reacción  
en el reactor, es decir, sobre la cantidad de CVM que proce-  
de de la pirolisis del DCE de la corriente de alimentación,  
y cual del DCE formado "in situ" por oxihidrocloración, del  
etileno procedente de la corriente de alimentación. Parece  
claro, no obstante, que el catalizador de la presente inven-  
ción produce probablemente, al menos en parte, CVM por  
10 oxihidrocloración y pirolisis simultanea. Esto queda esta-  
blecido claramente en el ejemplo 8, en el que la corriente  
de alimentación contenía unicamente etileno, oxígeno y clo-  
ruro de hidrógeno. Es decir, la variación que supone este  
ejemplo con respecto a los anteriores es la ausencia de DCE  
en la corriente de alimentación.

15 De acuerdo con lo anteriormente expuesto en la pre-  
sente memoria descriptiva, quedará claro para los expertos  
en la materia que, dentro del alcance de la presente inven-  
ción, pueden realizarse muchos cambios y sustituciones en  
la composición del nuevo catalizador de la presente inven-  
ción y/o en las condiciones de operación del nuevo proce-  
20 dimiento de la presente invención.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes

---

25

30

REIVINDICACIONES

1 1.- Un procedimiento continuo para sintetizar cloruro de vinilo monomero caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

5 a) Alimentación de etileno, una fuente de oxígeno y una fuente de cloro a un reactor primario, que ha sido cargado con un catalizador que contiene desde 0,01%, aproximadamente, hasta 6% aproximadamente, en peso de una sal de un metal seleccionado del grupo formado, por rodio y platino,  
10 desde 0,01%, aproximadamente, hasta 15%, aproximadamente, de una sal de un metal seleccionado del grupo formado por hierro y cobre, y desde 1,0%, aproximadamente, hasta 25%, aproximadamente, de una sal de zinc, impregnado en un soporte seleccionado del grupo formado por alúmina, titania, circonita, sílice y sílice alúmina, expresando dichos porcentajes el contenido metálico de cada componente en función del peso total del catalizador.

15 b) oxihidrocloración de dicho etileno a DCE y pirolización "in situ", sustancialmente simultánea de dicho DCE a CVM y cloruro de hidrógeno.

20 c) separación de dicho CVM de la mezcla de materialización gaseosos de partida, de productos finales y de subproductos

25 d) dicha reacción se realiza a una presión desde 0, aproximadamente, hasta 10,557 Kg/cm<sup>2</sup>, aproximadamente, durante un tiempo de contacto desde 2, aproximadamente, hasta 60 segundos, aproximadamente, y a una temperatura desde 325°, aproximadamente, hasta 450°C, aproximadamente, dicha temperatura se mantiene sustancialmente sin necesidad de aportaciones independientes de energía calorífica que no sean las re-

30

1 queridas por la puesta en marcha inicial de dicho proceso continuo y/o precalentamiento de los reactivos.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el reactor primario, ha sido cargado con un catalizador que contiene desde 0,03%, aproximadamente, hasta 2% en peso, aproximadamente, de una sal de rodio, desde 0,02%, aproximadamente, hasta 10%, aproximadamente, de una sal de hierro, y desde 2,2%, aproximadamente, hasta 15%, aproximadamente, de una sal de zinc; impregnado sobre un soporte de alúmina de elevada pureza, teniendo un área superficial desde 0,1, aproximadamente, hasta 10,0 m<sup>2</sup>/g, aproximadamente, y conteniendo desde 0,2%, aproximadamente, hasta 1,0%, aproximadamente, de óxido de sodio, dichos porcentajes expresan el contenido de metal de cada componente en función del peso total del catalizador y dicha reacción se realiza a una presión desde 0, aproximadamente, hasta 3,167 Kg/cm<sup>2</sup>.

3.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2 donde la alimentación al reactor primario de la etapa a) también contiene DCE.

4.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2 donde el etileno sin reaccionar precedente del reactor primario se dirige a un segundo reactor donde dicho etileno sin reaccionar es transformado en DCE.

5.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2 donde dicho reactor primario es un reactor de lecho fluido.

6.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, donde dicho reactor primario es un reactor de lecho fijo.

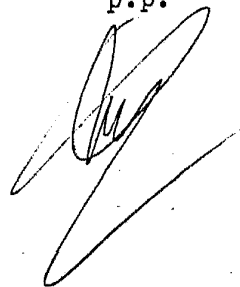
7.- Se reivindica por último y como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita  
UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA SINTETIZAR CLORURO DE VINILO

1 MONOMERO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y una páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5 Madrid, 17 de Octubre de 1978  
BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25

30

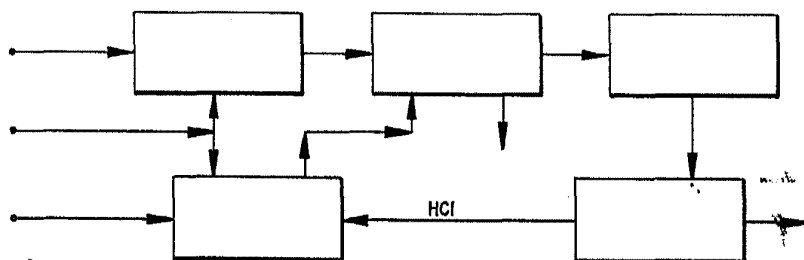


Fig. 1

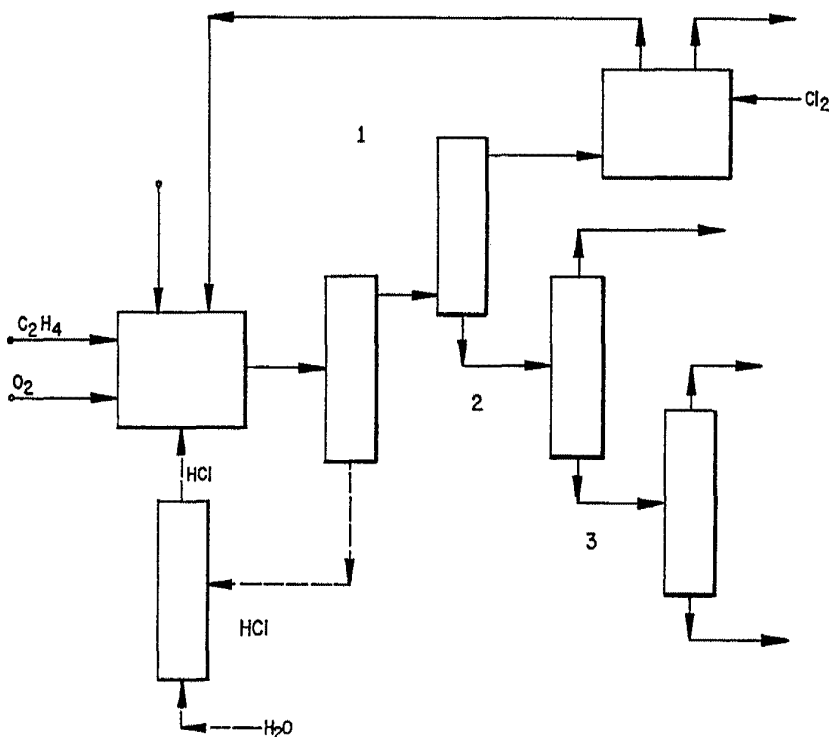


Fig. 2 ESCALA VARIABLE  
MADRID, 17 DE Octubre DE 1978  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.