

PATENTE DE INVENCION

USSN 456.218



326852

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de purificación de ácido policarboxílico
aromático"

Solicitante: STANDARD OIL COMPANY,
entidad norteamericana, residente en
910 South Michigan Avenue, Chicago,
Illinois, 60680, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con la pu-
rificación de ácidos aromáticos policarboxílicos
y más particularmente con la preparación de ácido
aromático policarboxílico dotado de una pureza



suficiente para su directa esterificación con dioles a fin de producir superpoliésteres. El procedimiento de la presente invención es aplicable a la purificación de ácidos aromáticos policarboxílicos, tales como por ejemplo tereftálico, trimésico, isoftálico, naftaleno-dicarboxílico, trimelítico, malítico, etc. El procedimiento se describe aquí aplicado a la purificación de ácido tereftálico crudo para producir ácido tereftálico de calidad de grado fibroso; sin embargo, esto no debe considerarse como una limitación del procedimiento.

Los poliésteres de ácido tereftálico de elevado peso molecular con varios dioles tienen un uso considerable como fibras de Dacron, Terylene, Kodol y Vycron y como película de Mylar. Estos superpoliésteres, descritos por primera vez en la patente estadounidense nº 2.465.319, de Whinfield y Dickson, se han preparado hasta ahora a partir de tereftalato dimetílico, que es transesterificado con el adecuado diol, tal como etilén glicol, y luego policondensado para formar el superpoliéster. La preparación de poliésteres mediante tereftalato dimetílico se ha considerado como operación esencial debido a los requisitos excepcionalmente elevados respecto a pureza impuestos sobre el poliéster.

Con la introducción de perfeccionados procedimientos para la fabricación de ácido tereftálico, se ha prestado gran atención a la obtención de poliésteres mediante esterificación directa de ácido tereftálico con el diol. Esto presenta manifies-



- tas ventajas de sencillez y economía en comparación con el procedimiento que utiliza tereftalato dimetílico. Sin embargo, hasta ahora existe una seria dificultad en la obtención de ácido tereftálico de adecuada pureza. A menos que el ácido tereftálico inicial esté virtual y completamente libre de contaminadores extraños, el poliéster tendrá un punto de fusión demasiado bajo y un color insatisfactorio.
5. Se supone que las impurezas del ácido tereftálico son de dos tipos. En primer lugar, el compuesto 4-carboxibenzaldehído, un producto intermedio formado cuando se obtiene ácido tereftálico de la oxidación de paraxileno u otro benceno alquílico para-disustituído, es sabido que resulta nocivo respecto a la calidad del poliéster. En segundo lugar, unos cuerpos cromáticos sin identificar, posiblemente de la estructura del bencilo o la fluoronona, se encuentran ordinariamente presentes como subproductos en pequeñas cantidades de la mayoría de los procedimientos de producción de ácido tereftálico y producen poliésteres de color indefinido. Cualquier método de purificación de ácido tereftálico ha de reducir o eliminar tanto el 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) como las demás impurezas, tales como los cuerpos cromáticos.
10. Se ha descubierto ahora, de acuerdo con la invención, la posibilidad de producir ácido policarboxílico de una pureza adecuada para la directa esterificación con dioles a fin de producir películas y fibras, a partir de ácido aromático policarbo-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3260527



-4-

- xílico impuro conteniendo aldehído y otras impurezas, mediante hidrogenación catalítica del aldehído y otras impurezas en el ácido impuro, mediante formación de una solución del ácido impuro en agua y el contacto de la solución, en presencia de gas conteniendo hidrógeno prehumidificado, con un catalizador que contenga metal noble, bajo suaves condiciones de hidrogenación, y la recuperación, a partir de la solución así puesta en contacto, de ácido purificado conteniendo sustancialmente menos aldehído y otras impurezas. Mediante este procedimiento, se produce una reducción química del aldehído, así como una notable destrucción de la impureza de los cuerpos cromáticos. Sorprendentemente, cuando se emplea gas que contiene hidrógeno prehumidificado, se evitan las dificultades de atascamiento que de lo contrario se producen en el reactor y en la propia capa de catalizador. Constituye un hecho inesperado el que la prehumidificación de la alimentación gaseosa que contiene hidrógeno produzca este efecto, puesto que un 70% aproximadamente de la corriente líquida del procedimiento es agua.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de purificación de ácido policarboxílico aromático producido mediante oxidación catalítica en fase líquida de hidrocarburos aromáticos polialquílicos para separar indeseable aldehído y otras impurezas, que comprende las operaciones de formar una solución acuosa de dicho ácido conteniendo las referidas impurezas, en agua,
- 25.
- 30.



- el contacto de la citada solución, en presencia de gas que contenga hidrógeno, con un catalizador que contenga metal noble, bajo suaves condiciones de hidrogenación, y la recuperación de ácido purificado
5. conteniendo sustancialmente menos de dichas indeseables impurezas. El procedimiento es particularmente adecuado para la purificación de ácidos dicarboxílicos aromáticos, tal como por ejemplo la producción de ácido tereftálico de grado fibroso a partir de
10. ácido tereftálico crudo. La recuperación de ácido purificado se efectúa convenientemente cristalizando el ácido a partir de la solución acuosa tratada con hidrógeno. El catalizador que contiene metal noble consiste adecuadamente de manera esencial en
15. carbón vegetal que lleva sustentado sobre el mismo del 0,01 al 1,0% en peso del metal noble. Preferiblemente, el soporte de carbón vegetal es uno dotado de un área superficial del orden de 1000 a 2000 m² por gramo aproximadamente. Metales nobles particularmente deseables para su empleo como catalizador,
20. son el platino y el paladio, preferiblemente este último.

- La presente invención proporciona también un método de purificación de ácido policarboxílico aromático obtenido mediante oxidación catalítica en fase líquida de un hidrocarburo aromático polialquílico con oxígeno molecular, en presencia de un catalizador de oxidación metálico pesado, teniendo dicho hidrocarburo aromático por lo menos dos sustitutivos
25. hidrocarburos alquílicos nucleares cuyo carbono liga-
- 30.

32685217



-6-

- do al carbono aromático nuclear tenga por lo menos un átomo de hidrógeno, cuyo ácido policarboxílico aromático crudo posee un contenido en ácido policarboxílico aromático del 99,0% en peso por lo menos y preferiblemente del 99,5% en peso, y que tiene como principal impureza un aldehído carboxílico aromático correspondiente a dicho ácido policarboxílico aromático, cuyo método comprende la formación de una solución líquida acuosa del citado ácido crudo en agua,
5. el contacto de dicha solución en fase líquida, a una temperatura del orden de 232 a 316°C aproximadamente y en presencia de un gas que contenga hidrógeno prehumidificado, con un catalizador de hidrogenación conteniendo metal noble, durante un tiempo suficiente para efectuar una sustancial reducción de dicho aldehído, y la recuperación de ácido purificado conteniendo menos de 125 ppm de dicho aldehído.
10. De acuerdo con una versión preferida de la presente invención, se proporciona un método de producción de ácido tereftálico de grado fibroso a partir de ácido tereftálico crudo obtenido mediante oxidación catalítica en fase líquida de paraxileno con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de oxidación metálico pesado, cuyo ácido tereftálico
15. crudo posee un contenido en ácido tereftálico del 99,0% en peso por lo menos y preferiblemente del 99,5% en peso, y que tiene como principal impureza 4-carboxibenzaldehído, cuyo método comprende la formación de una solución de dicho ácido tereftálico
20. crudo en agua, el contacto de la citada solución en
- 25.
- 30.



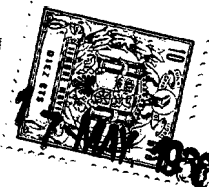
- fase líquida, a una temperatura del orden de 232 a 316°C aproximadamente y en presencia de una mezcla de gas inerte-hidrógeno prehumidificado, con un catalizador de hidrogenación de carbón vegeta-metal noble, durante un tiempo suficiente para efectuar una sustancial reducción de dicho aldehído a ácido para-toluico, y la recuperación de ácido tereftálico de grado fibroso mediante cristalización.
- 5.
10. Cuando el ácido tereftálico, u otro ácido dicarboxílico aromático a emplear en la producción de superpoliésteres, se purifica mediante el procedimiento de la presente invención, se dice que es de una calidad de "grado fibroso". El término "grado fibroso" no indica un grado cuantitativo de pureza, sino más bien describe un ácido tereftálico suficientemente libre de 4-carboxibenzaldehído y otras impurezas para producir un superpoliéster tras la esterificación directa con un diol que sea satisfactorio para el fin pretendido. Así, el poliéster de ácido tereftálico destinado a película transparente o fibra blanca requerirá un ácido tereftálico de pureza notablemente superior a los poliésteres destinados a cuerdas de refuerzo para neumáticos. El adecuado contenido en 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) del ácido tereftálico a utilizar en la producción de película y fibra incoloras es inferior a 125 ppm aproximadamente, mientras que para cuerdas de neumático puede ser tan elevado como de 500 ppm o mayor aún. Los contenidos en ácido p-toluico y 4-CBA del ácido tereftálico de grado fibroso son cada uno de ellos adecuadamente infe-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



riores a 125 ppm, deseablemente inferiores a 75 ppm, preferiblemente inferiores a 25 ppm e idealmente nulos. El contenido en 4-CBA es más crítico que en ácido p-tolúico.

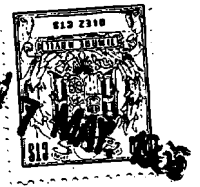
5. El procedimiento de la presente invención tiene una particular aplicación en la purificación de ácido tereftálico producido mediante la oxidación con aire (oxígeno molecular) en fase líquida de paraxileno usando como catalizador un metal pesado y bromo, como se describe en la patente estadounidense nº 2.833.816, de Saffer y colaboradores. El procedimiento de la presente invención puede emplearse también ventajosamente para la purificación de
10. ácido tereftálico mediante otros procedimientos para la oxidación catalítica en fase líquida de para-
15. dialquilbencenos con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de oxidación metálico pesado, tal como los promovidos con acetaldehído o metil-etil-
20. cetona, pues los ácidos tereftálicos producidos mediante estos procedimientos de oxidación contienen también la impureza 4-CBA. El ácido tereftálico de cualquier origen que contenga 4-carboxibenzaldehído y que sea de color amarillento puede convertirse en
25. ácido tereftálico de grado fibroso mediante el procedimiento de esta invención.

- El procedimiento de la invención se realiza a temperatura y presión elevadas mientras el ácido tereftálico está disuelto en un disolvente polar inerte. Ejemplos de adecuados disolventes incluyen a los ácidos alquil-carboxílicos de inferior pe-
- 30.



- so molecular y al agua, siendo esta última el disolvente preferido. Debido a su baja solubilidad en agua, el ácido tereftálico requiere grandes volúmenes de agua o elevadas temperaturas a fin de poner en solución la deseada cantidad de producción de ácido tereftálico. Por razones de diseño económico del equipo y explotación del procedimiento, es por consiguiente deseable realizar el procedimiento entre 200 y 370°C aproximadamente, aunque pueden emplearse temperaturas inferiores o superiores en circunstancias particulares. El nivel de temperatura más ventajoso es de 227 a 300°C aproximadamente, por ejemplo de 240 a 290°C. La cantidad de agua necesaria para disolver el ácido tereftálico a diversas temperaturas puede calcularse por la siguiente tabla:
- 5.
- 10.
- 15.

Acido tereftálico, g/100 g. H ₂ O	Temperatura, °C, para la solución.
1	185
5	205
10	242
20	260
30	271



- El agua del procedimiento no es de ordinario satisfactoria para su empleo como disolvente acuoso en el procedimiento de la presente invención cuando se emplea como catalizador el paladio, ni tampoco lo será ordinariamente el agua destilada. Se ha descubierto que el catalizador de paladio es contaminado por minerales disueltos, tales como, por ejemplo cobre y otros metales; por consiguiente, es crítico para la vida útil del catalizador de metal precioso empleado para efectuar la particular hidrogenación de esta invención, que tales minerales sean separados del agua a emplear como disolvente. Ventajosamente, el agua, convenientemente condensado de vapor de agua, se desmineraliza hasta un contenido total de sólidos disueltos inferior a 10 partes por millón de partes de agua, preferiblemente inferior a 5 ppm y óptimamente inferior a 1 ppm. El agua puede desmineralizarse mediante cualquier procedimiento adecuado conocido en el arte, tal como por ejemplo pasando el agua a través de una capa de resina queladora. La vida útil del catalizador de paladio se incrementa grandemente cuando se separan los minerales y en particular el cobre. Es sorprendente que el cobre contamina al paladio, puesto que el cobre en sus diversas formas es un conocido catalizador de hidrogenación.

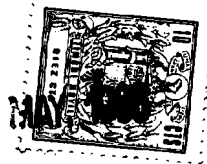
- Las condiciones de presión para el procedimiento de esta invención dependen de la temperatura a que se realiza este procedimiento. Como la temperatura a que pueden disolverse notables cantida-



- des del ácido tereftálico impuro en agua es sustancialmente superior al punto de ebullición normal del agua, y como la sección de hidrogenación del procedimiento de esta invención ha de llevarse a cabo con el disolvente en fase líquida, la presión será necesaria y sustancialmente superior a la atmosférica.
- 5.
- Es preferible escurrir la solución líquida de ácido a través de una capa del catalizador, porque se requiere una presión parcial de hidrógeno o fuerza accionadora del mismo inferior a la necesaria cuando la capa de catalizador se utiliza llena de líquido. Puede mantenerse una atmósfera estática de hidrógeno o un flujo de dicho gas a favor o en contra de la corriente a través de la cámara del catalizador. Se requieren unas inferiores presiones parciales de hidrógeno para el método de escurrido o filtración de realización de la sección de hidrogenación del procedimiento de esta invención, porque se dispone una delgada película de la solución acuosa del ácido tereftálico impuro sobre las partículas de catalizador y así es necesaria una inferior fuerza accionadora del hidrógeno para que éste se disuelva y difunda a través de la delgada capa líquida y alcance al catalizador. Para tal método de filtración en la realización de la hidrogenación, no es esencial un flujo continuo o atmósfera de hidrógeno. Sin embargo, para unos máximos ritmos de hidrogenación, es beneficioso disolver por lo menos algún hidrógeno en la solución, convenientemente en el disolvedor ácido, antes de ponerla en contacto con el catalizador. El procedimien-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- to de esta invención puede practicarse de modo intermitente introducción de hidrógeno en la capa de catalizador extendido durante la introducción continua de la solución acuosa de ácido tereftálico impuro. El mínimo de hidrógeno a introducir intermitentemente es naturalmente una cantidad de hidrógeno superior a la requerida para la reducción de la impureza disuelta, de manera que pueda efectuarse simultáneamente la adsorción del exceso de hidrógeno en el soporte de catalizador poroso. Mediante el procedimiento de purificación de esta invención se consume muy poco hidrógeno.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Es particularmente ventajoso según una versión preferida de esta invención, imponer a la solución acuosa tratada una presión superior a la requerida para mantener una fase líquida de la solución acuosa de ácido tereftálico impuro e hidrógeno disuelto. Esta presión adicional impide una prematura cristalización del ácido debido a variaciones menores en la presión del procedimiento que causan vaporización de parte del disolvente. Esto se efectúa fácilmente mediante el uso de un gas inerte no condensable, tal como nitrógeno. Por gas "inerte" se entiende el gas que no es reactivo con el ácido tereftálico o el hidrógeno o el disolvente. El nitrógeno es un conveniente gas inerte. Un beneficio adicional derivado del empleo de nitrógeno consiste en que la dilución del hidrógeno introducido en el procedimiento de esta invención proporciona una baja presión parcial de hidrógeno reduciendo al mínimo la sobrehidro-



genación, tal como por ejemplo la saturación de núcleos aromáticos.

- Como resumen de lo que antecede con relación a la sección de hidrogenación del procedimiento de esta invención, la presión parcial de hidrógeno empleada en el preferido sistema de escurrido puede variar entre una atmósfera (1.03 kg/cm^2 y 10.95 kg/cm^2 ó más, y preferiblemente entre 3.52 y 7.03 kg/cm^2 . Se comprenderá que la fuerza accionadora de hidrógeno puede ser tan grande que produzca una severa hidrogenación, causando por ejemplo la hidrogenación nuclear del anillo bencénico de ácido tereftálico, convirtiendo de este modo parte del ácido tereftálico en ácido hexahidrotereftálico (ácido ciclohexano-1,4—dicarboxílico) e indeseable impureza. Tales severas hidrogenaciones deberán evitarse para impedir la inclusión de impurezas adicionales a separar en la sección de cristalización, Por consiguiente, deberán emplearse unas suaves condiciones de hidrogenación. Por el término "condiciones suaves de hidrogenación", tal como se emplea aquí y en las adjuntas reivindicaciones, se entienden unas condiciones de hidrogenación que efectúan la hidrogenación de grupos funcionales aldehídos pero que no efectúan una notable hidrogenación de grupos carboxilos o núcleos aromáticos.

- El tiempo de tratamiento con hidrógeno, o velocidad espacial, dependerá de la pureza inicial del ácido tereftálico, es decir el grado de pureza a reducir, de las deseadas especificaciones respec-

326852



-14-

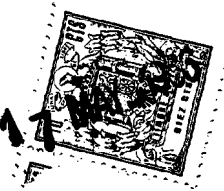
- to a grado fibroso impuestas sobre el ácido tereftálico purificado, y de otras condiciones de la hidrogenación, tales como por ejemplo la actividad del catalizador. Ordinariamente, un tiempo de tratamiento, es decir un tiempo de contacto con el catalizador, del orden de 0,001 a 10 horas aproximadamente, y ventajosamente de 0,01 a 2 horas, bastará para la mayoría de las operaciones. Aunque el tiempo de tratamiento no es una variable crítica, ha de tenerse en consideración respecto a la severa hidrogenación antes mencionada y a sus efectos secundarios.
- 5.
- 10.

- Las condiciones para realizar el procedimiento de esta invención pueden determinarse fácilmente con relación a una hidrogenación adecuada frente a una demasiado severa, mediante simples ensayos bajo las condiciones seleccionadas a emplear con el particular método de realización del procedimiento de esta invención. Por ejemplo, efectuando estos ensayos simples a escala de laboratorio, se puede determinar fácilmente el tiempo de contacto en un sistema fluido, la fuerza accionadora de hidrógeno para un sistema fluido del tipo de filtración, etc., que acentúen la formación de ácido p-tolúico y eviten la formación de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico hasta un punto más allá del cual este producto secundario es retenido en el disolvente bajo las condiciones empleadas para cristalizar ácido tereftálico purificado a partir de la solución tratada con hidrógeno.
- 15.
- 20.
- 25.

30. El catalizador de hidrogenación requeri-



5. unidense nº 2.105.664, de Lazier. Catalizadores ilustrativos incluyen a los metales nobles del Grupo VIII rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, ventajosamente extendidos sobre un soporte tal como carbono activado, por ejemplo carbón vegetal adsorbente.
10. El catalizador de hidrogenación de metal noble a utilizar en el procedimiento de la invención ha de poseer una suficiente actividad de hidrogenación para convertir el grupo aldehído-carbónilo del 4-carboxibenzaldehído por lo menos en un grupo metilo, por ejemplo ácido p-metilo-benzoico; y destruir o hacer inocuas de otro modo las demás impurezas presentes en el ácido tereftálico de alimentación.
15. El metal noble sustentado sobre carbón vegetal adsorbente en la proporción del 0,01 al 1,0% en peso, basado en el catalizador total, es adecuado como catalizador de hidrogenación. Pueden emplearse ventajosamente, contenidos en metal noble del orden del 0,05 al 0,5% en peso aproximadamente, siendo el contenido preferido en metal noble para uso en capas de catalizador en el método de escurrimiento, del 0,1 al 0,3% en peso aproximadamente. Los contenidos superiores en metal noble tienden a producir una sobrehidrogenación, mientras que las cantidades inferiores experimentan alguna pérdida en la actividad hidrogenadora en comparación con los catalizadores del contenido preferido en metal noble.
20. El soporte de carbón vegetal adsorbente para el metal noble puede ser cualquier soporte tal
- 25.
- 30.



- que posea una suficiente resistencia mecánica y un suficiente área superficial. Se ha observado que los catalizadores de paladio-carbón vegetal que poseen un contenido en paladio del orden preferido del 0,1 al 0,3% en peso y que poseen también un elevadísimo área superficial, del orden de 1000 a 3000 m² por gramo de catalizador aproximadamente, son particularmente adecuados para su empleo en la presente invención.
5. La solución tratada con hidrógeno es filtrada para separar todo sólido suspendido, tal como los finos de sustentación del catalizador y materiales extraños, de 5 micras aproximadamente de tamaño y mayores. Los requisitos del filtro se exponen más adelante. El ácido purificado es luego recuperado de la solución filtrada. La cristalización es un método conveniente y preferido de recuperación del ácido purificado. Puede emplearse una cristalización discontinua o continua en la sección de cristalización, exponiéndose más adelante versiones preferidas de sistemas continuos y discontinuos, en relación con las figuras mostradas en los dibujos adjuntos. El ácido cristalizado es recuperado mediante centrifugación, durante la cual se efectúa una purificación adicional mediante lavado de la pasta de la centrifugadora. Los cristales son secados en un horno giratorio hasta un contenido en humedad inferior al 1% en peso aproximadamente, y preferiblemente del 0,02 al 0,06% en peso, para evitar la formación de pasta durante el subsiguiente almacenamiento y transporte.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Respecto a los materiales de construcción, es ventajoso usar acero revestido de titanio y/o este último elemento para superficies metálicas expuestas a soluciones de ácido tereftálico-agua a temperaturas superiores a 177°C aproximadamente. Por debajo de esta temperatura, el acero inoxidable de tipo 304 es satisfactorio, salvo para los tubos secadores, en los que es preferible el acero inoxidable de tipo 316. El poliéster reforzado es también adecuado como material variante para uso a temperaturas inferiores a 121°C aproximadamente.
- 5.
- 10.

- Sorprendentemente, se ha descubierto que el titanio puede emplearse para la protección contra la corrosión en contacto con la solución ácida y protegerse contra la formación de hidruros y desprendimientos bajo unas condiciones ambientales reductoras en contacto con hidrógeno a temperaturas superiores a 177°C y presiones superiores a 52'7 kg/cm², mediante formación de un revestimiento de óxido azul sobre el titanio. Tales condiciones de temperatura y presión se encuentran en el procedimiento de la presente invención en puntos tales como por ejemplo el precalentador del disolvedor, el disolvedor, el reactor, los filtros, los cristalizadores, las tuberías, etc. El revestimiento óxido se forma convenientemente, y se mantiene cuando se requiere, incluyendo una pequeña cantidad de oxígeno, adecuadamente como aire, en la alimentación de suspensión de ácido-disolvente al precalentador del disolvedor. Todas las partes de titanio en contacto
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326852



-19-

con la solución corrosiva bajo condiciones de corrosión y reducción son así protegidas.

Volviendo ahora a los dibujos, la figura 1 es una planta esquemática y simplificada de operaciones de una versión preferida de la invención. Las figuras 2 y 3 son plantas simplificadas y esquemáticas de operaciones que ilustran versiones preferidas de sistemas de cristalización continuos e intermitentes, respectivamente. Se comprenderá que estas versiones tienen una finalidad ilustrativa y no deberán considerarse como limitación del ámbito de la invención.

Con referencia ahora a la fig. 1, la alimentación de ácido tereftálico crudo y seco procedente de la fuente de suministro 10, tal como por ejemplo un silo de almacenamiento, es transferida a través del conducto 11 a la tolva pesadora 12 de ácido tereftálico crudo. Este ácido crudo es llevado desde la tolva pesadora a un ritmo constante al tanque 13 de suspensión de alimentación mediante el alimentador 14 de ácido tereftálico crudo, que adecuadamente puede ser cualquier alimentador de transferencia de sólidos, tal como por ejemplo un alimentador Star. El alimentador 14 de ácido tereftálico crudo fija el ritmo nominal de alimentación al procedimiento, pero como tales dispositivos son algo imprecisos, el ritmo de flujo medio es determinado por peso medido mediante la tolva pesadora 12 de ácido tereftálico. Se añade agua desmineralizada y recirculada del conducto 16 al tanque 13 de suspensión de alimentación con



- control de flujo para proporcionar una concentración en suspensión en agua de ácido tereftálico crudo del 15 al 30% en peso aproximadamente y preferiblemente entre el 20 y el 25% en peso, y en este ejemplo del 23% aproximadamente del total de sólidos.
5. Una retención de la suspensión en el tanque 13 de 45 minutos aproximadamente, a un nivel normal, es suficiente para amortiguar las fluctuaciones en los ritmos de alimentación de ácido tereftálico y agua al tanque. La temperatura en el tanque 13 de suspensión de alimentación se mantiene a un nivel del orden de 37'8 a 149'0C y preferiblemente de unos 93'3'0C y la presión es convenientemente próxima a la atmosférica a temperaturas inferiores al punto de ebullición del agua, mediante ventilación a la atmósfera.
10. El tanque 13 de suspensión de alimentación está provisto de un agitador para poner en contacto el ácido tereftálico crudo sólido y el agua recirculada a fin de mantener una suspensión uniforme.
15. La suspensión se retira del tanque 13 a través del conducto 17 y se transfiere por medio de la bomba 18 de elevada presión a través del conducto 19 y del precalentador 21. Este último es convenientemente un cambiador de calor de cápsula y tubo con paso de un tubo. Normalmente, la velocidad de la alimentación de suspensión a los lados del tubo no es suficiente para mantener la suspensión; por consiguiente, es ventajoso montar el cambiador de calor verticalmente y emplear un flujo descendente para evitar pérdida de superficie efectiva en el tubo co-
- 20.
- 25.
- 30.



mo resultado de la sedimentación de sólidos. A cuadas condiciones de temperatura y presión en la salida del precalentador son de 277°C y 69'2 kg/cm², respectivamente. La suspensión precalentada es pasada a través del conducto 22 al disolvedor 23.

5.

La corriente de alimentación del reactor es pasada ascendentemente a través del disolvedor 23, que proporciona un tiempo de permanencia de 20 minutos aproximadamente. El disolvedor 23 es-

10.

tá provisto de un agitador para suspender los sólidos y mantener el adecuado ambiente para un elevado ritmo de solución del ácido tereftálico crudo en el agua. Del disolvedor 23 rebosa una solución clara de ácido tereftálico en agua a través del conduc-

15.

to 24 al reactor de hidrogenación 26, por gravedad. Esta solución, cuando se forma a partir de una suspensión del 23% aproximadamente en peso de sólidos, contiene unos 13'5 kilos de ácido tereftálico crudo por 45 kilos de agua a 277°C y 69'2 kg/cm². El pun-

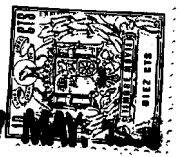
20.

to de precipitación (cristalización) de esta solución es de 271°C; por consiguiente, la solución a 277°C es solo unos 6° más caliente que el punto de precipitación.

25.

Del conducto 24 fluye continuamente solución de ácido tereftálico crudo a un recipiente distribuidor situado en el espacio superior del reactor de hidrogenación 26 destinado al vapor. El rebosamiento del recipiente citado escurre sobre el catalizador de paladio sobre carbón. El flujo de hidrógeno es ventajosamente en igual dirección que el

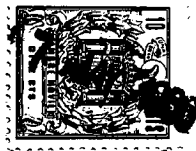
30.



-22-

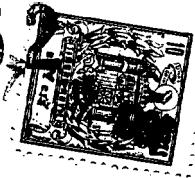
flujo de la solución de ácido tereftálico a través de la capa de catalizador; sin embargo, puede emplearse un flujo a contracorriente. La capa es sustentada por una criba aproximadamente equivalente a una malla Tyler de calibre 8. Las partículas de catalizador son de tal tamaño que aproximadamente un 95% en peso es retenido sobre dicha criba. Sin embargo, se pierde menos del 5% del catalizador de la capa debido a la acción filtrante de la misma. Dentro del recipiente reactor 26 se dispone un espacio por debajo de la capa de catalizador para el desprendimiento de vapor y el control del nivel líquido. Los vapores efluentes son ventilados directamente a la atmósfera desde este espacio destinado al vapor a través del conducto 38 provisto de válvula, manteniéndose el control del nivel líquido mediante estrangulamiento de esta corriente ventilada.

A través del conducto 28 se pasa hidrógeno procedente de la fuente de suministro 27, preferiblemente en mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno, al precalentador-saturador 29 de gas. También se pasa agua desmineralizada desde la fuente de suministro 31 a través de los conductos 32 y 33 al precalentador-saturador de gas 29, en el que el gas que contiene hidrógeno es calentado a la temperatura de reacción y por lo menos parcialmente, y preferiblemente de modo completo, saturado con vapor de agua. El gas saturado de agua procedente del precalentador-saturador 29 es pasado a través de los conductos 34 y 36 al espacio superior del reactor 26



destinado al vapor y a través de los conductos 34 y 37 a la sección central del disolvedor 23, de manera que se disuelve hidrógeno en la solución y es así fácilmente disponible para efectuar la hidrogenación tras el contacto con el catalizador en el reactor 26.

5. La prehumidificación del gas que contiene hidrógeno con agua en el precalentador-saturador 29 tiene la finalidad de evitar una cristalización localizada del ácido tereftálico a partir de la solución, con consiguiente atascamiento, que se produciría si se introdujese gas seco en el reactor, empobreciendo de agua a la solución. El grado necesario de saturación de la corriente de hidrógeno con agua depende de la solubilidad en equilibrio de sólido en el líquido, de la temperatura del líquido de entrada y de la cantidad de hidrógeno que se consume por la reacción. Si se emplea hidrógeno puro sin diluyente inerte, la corriente gaseosa de entrada es saturada a 277°C y el reactor es controlado por presión, entonces la presión de hidrógeno en el reactor será inferior a $7'03 \text{ kg/cm}^2$ para temperaturas de la alimentación líquida superiores a 277°C . La presión parcial de hidrógeno en el reactor disminuirá a tan solo $3'52 \text{ kg/cm}^2$ al incrementarse la temperatura a 280°C . La presión parcial de hidrógeno es superior a $7'03 \text{ kg/cm}^2$ para temperaturas en la alimentación líquida inferiores a 277°C , pero hay una cantidad menor de gas de ventilación debido a la condensación de vapor
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- de agua. A una temperatura en el reactor de 273°C y fluyendo hidrógeno a un ritmo normal de alimentación de 0,37 moles a través del reactor por cada 4500 kilos de alimentación de solución, la corriente de ventilación disminuirá aproximadamente a la quinta parte del ritmo de alimentación de gas saturado. La presión parcial normal de hidrógeno en el reactor es aproximadamente de 7'03 kg/cm², contribuyendo la presión del vapor de agua con 62'2 kg/cm² adicionales. Si se emplean presiones parciales de hidrógeno inferiores, es ventajoso incluir un gas inerte, tal como nitrógeno, en la alimentación de gas hidrógeno a fin de proporcionar una especie de zapata presionadora para impedir la vaporización de disolvente y la consiguiente precipitación y atascamiento debidos a variaciones menores de presión en el procedimiento.
- 5.
- 10.
- 15.

- El control de la temperatura de la corriente líquida es crítico para una operación estable. Deberá cuidarse de que la corriente no establezca contacto con puntos fríos o calientes locales en tuberías o recipientes. En particular, si la temperatura de la corriente líquida asciende por encima de 282°C aproximadamente, se produce una ebullición con resultante solidificación de ácido tereftálico. La experiencia ha indicado que es prácticamente imposible volver a disolver este material bajo las condiciones del procedimiento.
- 20.
- 25.

- Del reactor 26 se retira solución hidrogenada a través del conducto 39 y se pasa a tra-
- 30.



- vés del filtro 41 de efluente del reactor, para separar cualesquiera finos de catalizador resultantes de la atrición de la base carbónica del catalizador. Los elementos filtrantes son capaces de separar partículas de 5 micras de tamaño aproximadamente y mayores. Los elementos filtrantes tienen una mínima caída de presión correspondiente aproximadamente a $1 \text{ gpm}/0.093 \text{ m}^2/0.07 \text{ kg/cm}^2$, con una caída máxima total de presión deseada de 0.7 kg/cm^2 .
5. Los elementos filtrantes son convenientemente limpiados mediante regado con agua caliente y, si fuese necesario, mediante inmersión en caústico diluido. Este procedimiento separará de los elementos todo ácido tereftálico precipitado depositado durante la supresión de presión en el filtro antes del retrolavado. Antes de poner un filtro nuevo o limpiado en la corriente, deberá llenarse de agua para evitar atascamiento debido a la solidificación de ácido tereftálico. Aunque solo se muestra un
10. filtro en la fig. 1, se considera la posibilidad de emplear dos o más filtros de manera que por lo menos uno de ellos pueda estar en servicio mientras se limpia el otro.
15. Como la solución de ácido tereftálico es muy corrosiva a la temperatura del efluente del reactor, se requiere una cuidadosa selección de adecuados elementos resistentes a la corrosión para su empleo en el filtro. Los elementos filtrantes de titanio sinterizado son satisfactorios desde el punto de vista de la corrosión, pero su re-
20. 25. 30.



sistencia mecánica es precaria. Perlas de carbono poroso de partículas carbónicas sueltas o aglutinadas, han resultado ser particularmente adecuadas para esta aplicación filtrante.

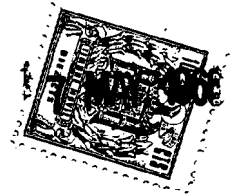
5. Un ensayo adecuado para determinar la eficacia del filtro, consiste en disolver 5 gramos de ácido tereftálico producto en dimetilformamida y pasar la solución resultante a través de papel filtrante para separar todo fino sólido. Este papel filtrante se compara contra un patrón en el que 0 representa un papel filtrante limpio y 5 es aproximadamente un tono gris. El ácido tereftálico producto de una evaluación de 0 a 1, apenas distinguibles del papel filtrante limpio, se considera como satisfactorio.
10. El efluente filtrado del reactor es pasado a través del conducto 42 y de la válvula de entrada 82 a la sección de cristalización 43, que se explica detalladamente más adelante y se ilustra como sistemas de cristalización continuo y por cargas en las figuras 2 y 3, como variantes. En la sección de cristalización se separa agua de la solución caliente de ácido tereftálico mediante enfriamiento evaporativo a elevado nivel. Como resultado del enfriamiento y de la separación de disolvente, cristaliza ácido tereftálico de la solución. El agua evaporada es condensada y el condensado se retira de la sección de cristalización y se pasa a través del conducto 44 al tambor 46 de disolvente de recirculación. La suspensión de cristales de ácido tereftálico resultante de la cristalización
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326852



-27-

- es retirada de la sección de cristalización a través del conducto 47 y pasada al tanque 48 de alimentación de las centrifugadoras, que es ventilado a la atmósfera mediante el conducto 49. El tanque 48 de alimentación de las centrifugadoras está provisto de un agitador para mantener la suspensión de cristales de ácido tereftálico. Esta suspensión es pasada desde el citado tanque 48, a través del conducto 51 provisto de válvula, a una o más centrifugadoras 52 en las que los cristales son separados del licor madre y lavados con agua desmineralizada obtenida de la fuente de suministro 31 a través de los conductos 32, 53 y 54. El agua de lavado de la centrifugadora se pasa a través del conducto 55 al tambor 46 de disolvente de recirculación. El licor madre es retirado de la centrifugadora y desechado a través del conducto 56. Los cristales de ácido tereftálico purificado de la centrifugadora 52 se retiran de ésta y se llevan a través de los alimentadores de tornillo 57 y 57a al secador 58 de cristales del horno giratorio, que es calentado mediante vapor de agua procedente de la fuente de suministro 59. Puede pasarse gas inerte, tal como nitrógeno, desde la fuente de suministro 61, a través del conducto 62, al horno secador 58 y a través del mismo para facilitar la separación de humedad de los cristales de ácido tereftálico. El producto es secado a un contenido en humedad del 0,05% en peso de agua aproximadamente. Del horno 58 se retiran gas inerte y vapor de agua conteniendo
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



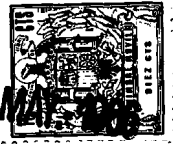
- algunos finos de ácido tereftálico, que se pasan a través del conducto 63 al secador-depurador 64, en el que los gases son lavados a contracorriente mediante una corriente de agua desmineralizada fresca. El agua se introduce en el secador-depurador 64 desde la fuente de suministro 61 a través de los conductos 32, 53 y 66 y desciende a contracorriente respecto a la corriente gaseosa ascendente, separando finos de ácido tereftálico, de los gases que son ventilados desde el depurador a través del conducto 67. Del secador-depurador 64 se retira agua conteniendo finos de ácido tereftálico y se pasa a través del conducto 68, de la bomba 69 y del conducto 71, al tambor 46 de disolvente de recirculación. El tambor de disolvente es ventilado a la atmósfera a través del conducto 72. Dentro del tambor 46 de recirculación de disolvente se dispone un agitador para mantener partículas de ácido tereftálico sin disolver, principalmente del depurador 64, en suspensión. El agua disolvente de recirculación es retirada del tambor 46 y pasada a través del conducto 73, de la bomba 74 y del conducto 16, al tanque 13 de suspensión de alimentación. El producto ácido tereftálico purificado y seco es retirado del horno secador 58 y pasado a través del transportador 76 a su almacenamiento.

El producto purificado contiene menos de 25 ppm en peso de 4-CBA y también menos de 95 ppm en peso de ácido p-toluico. El color T.E.G. del producto es inferior a 50, que es bastante inferior



al máximo adecuado de 150 y al máximo deseable de 100.

5. El contenido en 4-carboxibenzaldehído se determinó disolviendo el ácido tereftálico en álcali diluido y neutralizando a un pH de 9, seguido de análisis polarográfico para determinar el contenido en 4-CBA. El color, expresado como "color T.E.G." (color trietileno-glicólico), se determinó esterificando 4,0 g del ácido tereftálico
10. con 28,4 cm³ de glicol trietilénico a 288°C, seguido de dilución a un 50% en volumen con isopropanol y comparando el color de la solución resultante con los patrones de la American Public Health Association (APHA).
15. Seguidamente se hará referencia a la figura 2, que es una planta esquemática y simplificada de operaciones que ilustra una versión preferida de un sistema de cristalización continua a utilizar en el procedimiento de la presente invención.
20. El primer cristizador 81 recibe efluente filtrado del reactor a 277°C y 69'2 kg/cm² a través del conducto 42 provisto de válvula (figura 1). A través de la válvula de entrada 82 se produce una ebullición instantánea a 50'9 kg/cm² y a una temperatura de 263°C aproximadamente. El vapor desprendido durante la ebullición instantánea es pasado a través del conducto 83 provisto de válvula
25. y del conducto 84 al condensador 86 del cristizador. El tiempo de retención en el primer cristizador 81 es aproximadamente de 1,1 horas. Precipi-
- 30.



- ta aproximadamente un 30% del ácido tereftálico disuelto a razón de 0'06 kilos de ácido tereftálico por minuto por 45 kilos de agua aproximadamente. El primer cristalizador 81 está provisto
5. de un agitador para suspender los cristales de ácido tereftálico. La suspensión es retirada del primer cristalizador 81 y pasada a través del conducto 87 provisto de válvula al segundo cristalizador 88. La concentración de suspensión en el efluente del primer cristalizador es aproximadamente del 7,1% en peso de sólido.
- 10.

- El segundo cristalizador 88 funciona a 8'08 kg/cm² y a una temperatura de 169'8°C aproximadamente. El vapor resultante de la ulterior
15. ebullición instantánea de disolvente en el segundo cristalizador 88 es pasado a través del conducto 89 provisto de válvula y del conducto 84, al condensador 86 del cristalizador. El tiempo de retención en el segundo cristalizador 88 es aproximadamente de
20. 1,2 horas. El ritmo de cristalización del ácido tereftálico en el segundo cristalizador es aproximadamente de 0'18 kilos de ácido tereftálico por minuto por 45 kilos de agua. La concentración de suspensión efluente del segundo cristalizador es aproximadamente del 29,1% en peso de sólido, El segundo
25. cristalizador 88 está provisto también de un agitador para mantener en suspensión a los cristales de ácido tereftálico.

- Del segundo cristalizador 88 se retira suspensión que se pasa a través del conducto 91
- 30.

326852

-31-

17



- provisto de válvula al tercer cristizador 92, que funciona a una temperatura de 108'7°C aproximadamente y a 1'4 kg/cm², con un tiempo de retención del líquido de 1,1 horas aproximadamente.
5. Casi todo el ácido tereftálico, aproximadamente un 98,6% en peso, es cristalizado bajo las condiciones de operación en el tercer cristizador. Los vapores del disolvente sometido a ebullición instantánea son retirados del tercer cristizador 92 y pasados a través del conducto 93 provisto de válvula y del conducto 84 al condensador 86 del cristizador. El tercer cristizador 92 está provisto también de un agitador para mantener en suspensión al ácido tereftálico cristalizado. El condensado del condensador 86 del cristizador pasa a través del conducto 44 al tambor 46 de disolvente de recirculación. Del tercer cristizador 92 se retira suspensión que contiene aproximadamente un 32,5% en peso de sólidos que se pasa a través del conducto 47 provisto de válvula al tanque 48 de alimentación de las centrifugadoras (fig. 1).
- 10.
- 15.
- 20.
25. Con referencia a la fig. 3, que es una planta esquemática y simplificada de operaciones que ilustra una versión preferida de un sistema de cristalización por cargas, se indicará que este sistema por cargas y el sistema de cristalización continuo anteriormente explicado son secciones de cristalización alternativas a utilizar en el procedimiento de esta invención, como se ilustra en la fig. 1. Con referencia aho-
- 30.



- ra a la figura 3, el tanque 101 de retención de efluente recibe continuamente efluente filtrado del reactor a través del conducto 42 provisto de válvula (fig. 1) bajo condiciones de temperatura y presión de 277°C y 69'2 kg/cm², respectivamente. A través de la válvula de entrada 82 se produce un pequeño grado de ebullición instantánea de disolvente aproximadamente a 62'2 kg/cm², con solo una disminución menor en la temperatura de la corriente. Esencialmente todo el hidrógeno disuelto es liberado del líquido en este recipiente. A través del conducto 102 provisto de válvulas y del conducto 84, se pasan vapor de disolvente y gas al condensador 86 del cristizador.
5. Aunque se ilustran tres recipientes cristalizadores en la fig. 3, debe entenderse la posibilidad de emplear cualquier número uno o más, de recipientes cristalizadores. Se pasa alternativamente solución caliente de ácido tereftálico desde el tanque 101 de retención de efluente a cada uno de los cristalizadores A, B y C, a través del conducto 103 y del conducto colector 104 provisto de válvulas. Se utiliza vapor de agua a elevada presión, nominalmente 70'3 kg/cm², para someter a presión cada cristizador antes de su ciclo de llenado, a fin de evitar la ebullición instantánea de la solución caliente hacia un cristizador casi vacío, causando atascamiento del conducto de entrada. Este vapor de agua se introduce desde la fuente de suministro 106, a través del conducto 107 y del
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- colector 108 provisto de válvula, en el espacio destinado al vapor de cada cristizador, antes de su ciclo de llenado. También se introduce vapor de agua a elevada presión a través del conducto 109 provisto de válvula en el tanque 101 de retención de efluente, durante su ciclo de vertido para desplazar del mismo solución cargada, evitando una excesiva vaporización de disolvente. Este vapor de agua es luego ventilado a través del conducto 102 provisto de válvula y del conducto 84, al condensador 86 del cristizador, durante el ciclo de llenado del tanque de retención.

- El ciclo de cristalización de cada cristizador incluye lo siguiente: Calentamiento y sometimiento a presión del recipiente con vapor de agua, llenado, enfriamiento y cristalización, y vertido. El período de enfriamiento se divide entre tres regiones de condiciones limitadoras:

- 1) Ritmo de cristalización
- 2) Ritmo de vaporización, y
- 3) Ritmo de carga de vapor y desespumado.

- El ritmo de enfriamiento durante los 15 primeros minutos del período de enfriamiento y cristalización se limita a un ritmo de cristalización de 0'65 kilos de ácido tereftálico por 45 kilos de agua por minuto, controlando el ritmo de flujo de vapor de agua del cristizador. El período final de enfriamiento es auto-limitado por el ritmo de liberación de vapor de agua de la superficie líquida a las temperaturas inferiores exis-



- tentes en ese momento. El máximo ritmo de cristalización ha sido fijado en 0'65 kilos de ácido tereftálico por 45 kilos de agua por minuto, a fin de evitar un enfriamiento brusco con la consiguiente formación de un excesivo número de cristales infinitesimales y, lo que es más importante, evitar la inclusión con los cristales de ácido tereftálico de ácido para-toluico y otras impurezas, cuya inclusión se ha observado que ocurre excesivamente a unos ritmos de cristalización tales como los que resultan cuando el vapor del disolvente (agua) es sometido a ebullición instantánea sin controlar el ritmo de evaporación, tal como puede hacerse convenientemente estrangulando el conducto de salida de vapor.
- 5.
- 10.
- 15.

- En cada uno de los recipientes cristalizadores se disponen agitadores para mantener la suspensión durante los ciclos de enfriamiento y vertido. Los vapores de cada uno de los cristalizadores son pasados a través del conducto colector 110 y del conducto 84 al condensador 86 del cristalizador.
- 20.

- El efluente del cristalizador es transferido a través del conducto colector 111 al tanque 112 de retención del cristalizador, sometiendo a presión los cristalizadores con vapor de agua a 10'5 kg/cm² procedente de una fuente de suministro no mostrada. Esta transferencia se realiza bajo presión de vapor de agua para evitar la ebullición instantánea en el conducto colector
- 25.
- 30.

326852



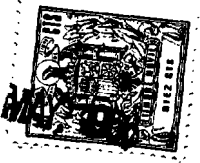
-35-

- 111, con el consiguiente atascamiento. El efluente es sometido a ebullición instantánea a través de la válvula de entrada 113 a presión atmosférica en el tanque 112 de retención del cristizador, cuya presión se mantiene ventilando a la atmósfera a través del conducto 114 provisto de válvula. El tanque 112 de retención del cristizador está provisto de un agitador para mantener a los cristales de ácido tereftálico en suspensión. Esta es bombeada desde el tanque de retención 112 del cristizador, a través del conducto 116, de la bomba de transferencia 117 y del conducto 47 provisto de válvula, al tanque 48 de alimentación de las centrifugadoras (fig. 1).
5. El ritmo de carga de vapor y desespumado se regula de acuerdo con las técnicas de diseño convencionales.

N O T A

20. 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. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica nº 456.218 de 17 de mayo de 1.965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente
- 25.
- 30.

3268527



de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE ACIDO POLICARBOXILICO AROMATICO"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª - Procedimiento de purificación de
- 5. ácido policarboxílico aromático crudo obtenido mediante oxidación catalítica en fase líquida de un hidrocarburo aromático polialquílico con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de oxidación metálico pesado, teniendo dicho hidrocarburo
 - 10. aromático por lo menos dos sustitutivos hidrocarburos alquílicos nucleares cuyo carbono ligado al carbono aromático nuclear tiene por lo menos un átomo de hidrógeno, cuyo ácido policarboxílico
 - 15. aromático crudo posee un contenido en ácido policarboxílico aromático del 99,0% en peso por lo menos y que tiene como principal impureza un aldehído aromático carboxílico correspondiente a dicho
 - 20. ácido policarboxílico aromático, caracterizado porque se forma una solución líquida acuosa del referido ácido crudo en agua, desmineralizada, con la que se pone en contacto, a una temperatura del orden de 232 a 315°C aproximadamente y en presencia de una mezcla de gas inerte-hidrógeno prehumidificado, un catalizador de hidrogenación que
 - 25. contenga un metal noble, durante un tiempo suficiente para efectuar una reducción sustancial del citado aldehído, y la recuperación del ácido purificado conteniendo menos de 125 ppm de dicho aldehído.
 - 30. 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho ácido es



ácido tereftálico, el citado hidrocarburo aromático polialquilico es paraxileno y el referido aldehido es 4-carboxibenzaldehido.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho gas que contiene hidrógeno es una mezcla consistente esencialmente en hidrógeno y nitrógeno.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha recuperación de ácido purificado se efectúa cristalizando el citado ácido de la referida solicitud.

5ª.- Procedimiento de purificación de ácido policarboxílico aromático, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria y dibujos adjuntos.

Esta memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 FEB 1911

STANDARD OIL COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MODER

De p. Firmado: E. Hernández

326852

326852

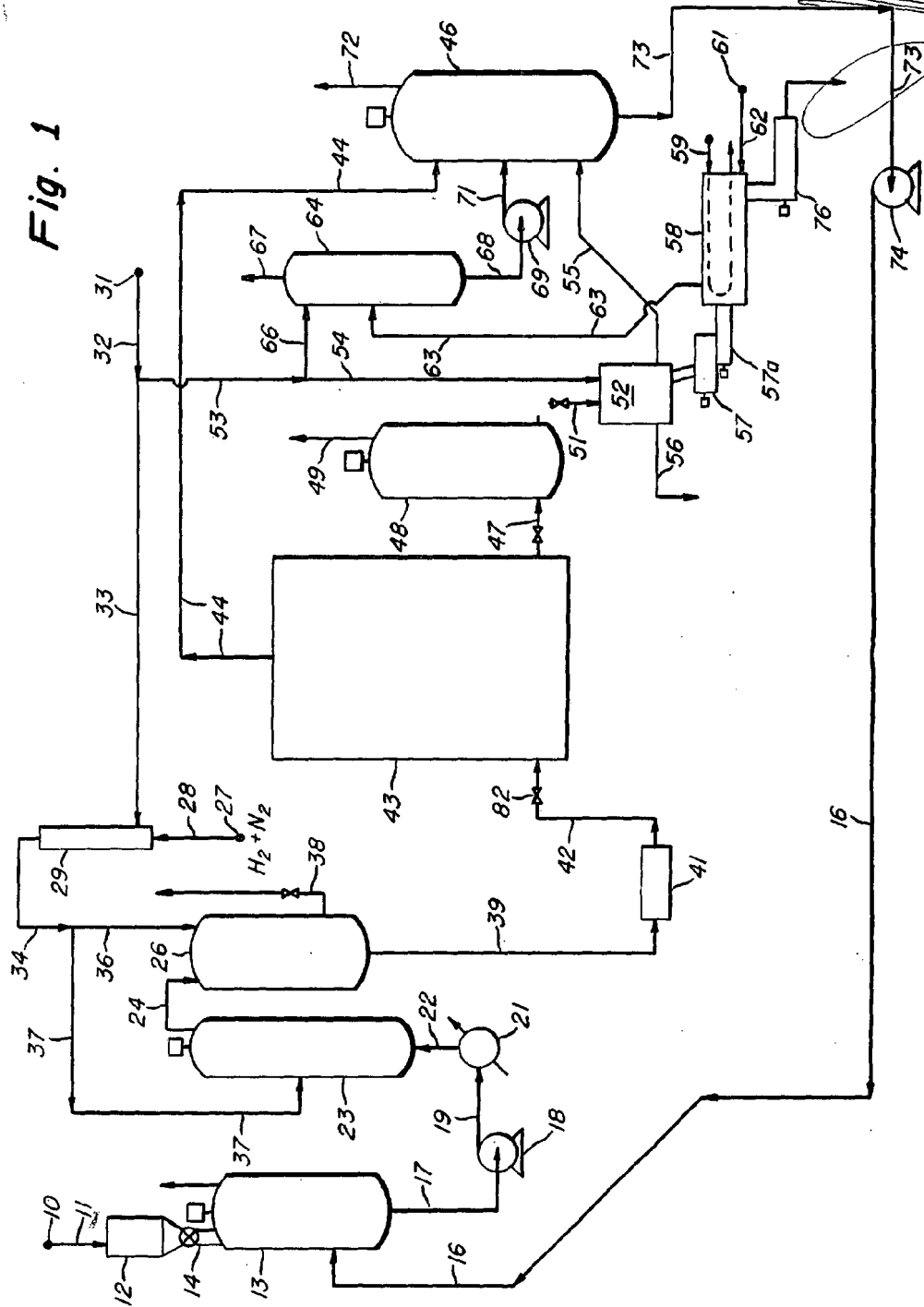


Fig. 1

326852

326852

326852

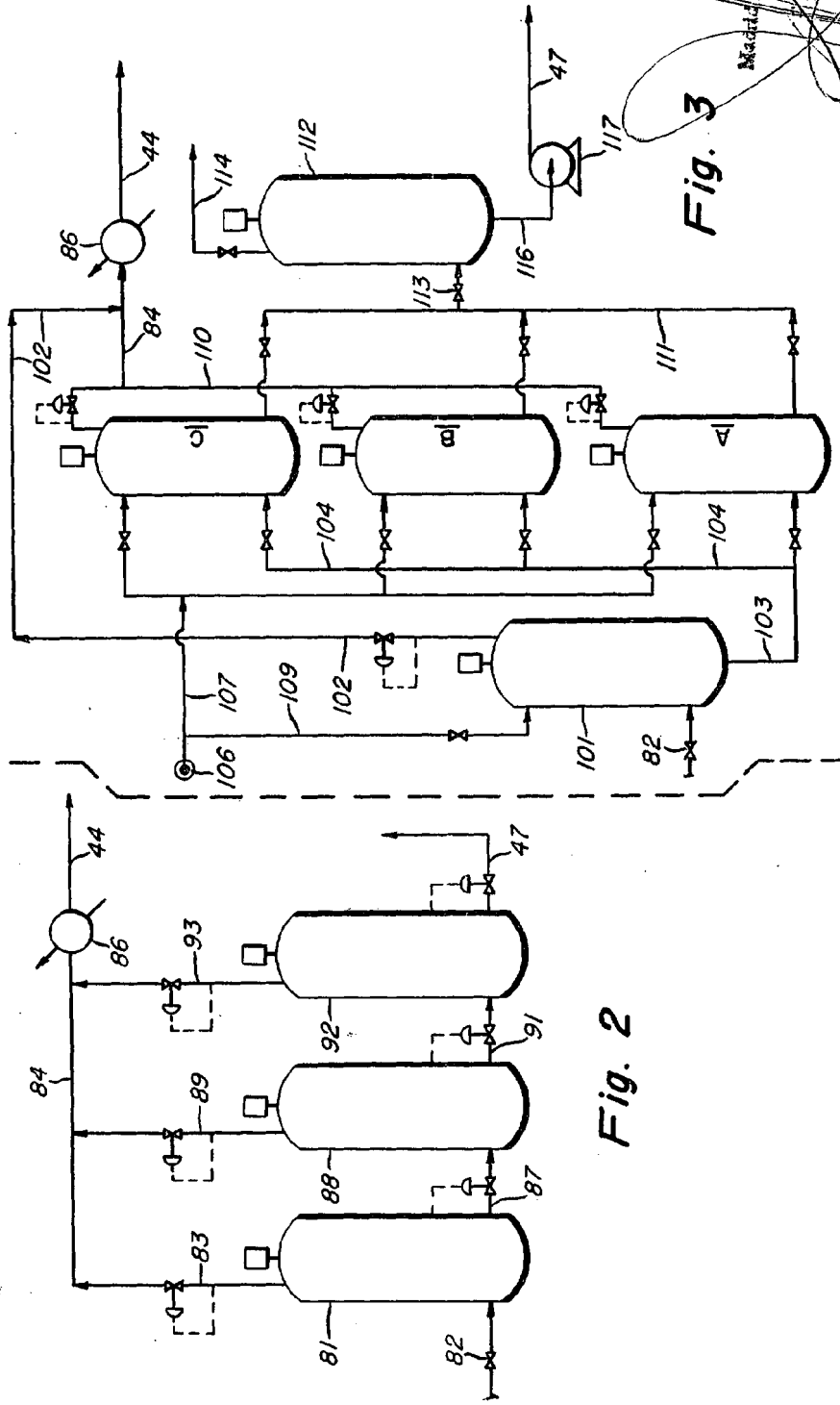


Fig. 2

Fig. 3

México

GÓMEZ ALEJO Y CIA.
S. de Finales P. Manzanillo