

M/1

406850

20



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

Int. Cl.²: CO7F

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA SAL METALICA DE UN
ACIDO CARBOXILICO AROMATICO POR REACCION DEL ACIDO CON
EL CORRESPONDIENTE OXIDO METALICO".

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

Nacionalidad: norteamericana.



La presente invención se refiere a la producción de polycarboxilatos aromáticos por dismutación de sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos aromáticos. La presente invención se refiere además, a la recuperación y al nuevo uso del catalizador usado en la producción de polycarboxilatos aromáticos por dismutación de sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos aromáticos.

Es bien sabido, en la especialidad, que las sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos que tienen grupos carboxílicos unidos a sistemas de anillos aromáticos pueden ser transformadas en sales de diferentes ácidos carboxílicos con cuando menos dos grupos carboxílicos en la molécula mediante calentamiento de las sales de metal alcalino a temperaturas elevadas en presencia de un adecuado catalizador y de un gas de protección. Véase a este propósito la Patente USA 2.823.230, que describe, por ejemplo, la producción de tereftalato dipotásico por conversión de benzoato potásico, usando benzoato de cinc para catalizar la reacción. También es sabido que esta transformación es una reacción en estado sólido, es decir que la sal de metal alcalino y el catalizador son calentados en estado sólido para efectuar la transformación, llamada dismutación, encontrándose también en estado sólido el producto resultante. Esta reacción en estado sólido ha causado en la especialidad considerables dificultades en lo que concierne a su uso en operaciones comerciales. Entre estas dificultades, se encuentran los problemas del transporte, la recuperación, la regeneración y el nuevo uso del catalizador de dismutación que, durante la reacción de dismutación, es convertido en carbonatos y óxidos metálicos. Además, durante la reacción en estado sólido, los sólidos, incluido el catalizador agotado, se funden formando grandes sólidos conocidos

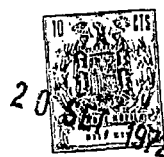


con el nombre de "clinkerés", que son extremadamente difíciles, si no imposibles de manipular. Los clinkerés contaminan el reactor, provocando interrupciones del proceso, y presentan problemas de separación y recuperación del producto.

35 También es sabido en la especialidad, por ejemplo por la Patente USA 2.930.813, que se puede recuperar el catalizador agotado disolviendo el producto de dismutación en solución acuosa caliente, como por ejemplo en una solución caliente acuosa de ácido benzoico metanólico. El catalizador agotado disuelto
40 es hecho reaccionar, luego, con un adecuado compuesto que regenera el catalizador. Este procedimiento provoca la introducción de una nueva substancia química en el sistema, es decir el disolvente del catalizador agotado y, además, requiere numerosos cambios en el estado no sólo del catalizador, sino también de
45 los otros ingredientes del producto de la reacción.

Según la presente invención, la conversión de un óxido metálico en la correspondiente sal metálica de un ácido carboxílico aromático puede ser conducida convenientemente en un sistema de barro. Más precisamente, según la presente invención, el
50 óxido metálico sólido es dispersado en un dispersante orgánico inerte para formar un barro. El barro, luego, es puesto en contacto en una zona de reacción con un ácido carboxílico aromático, a una temperatura elevada, durante un tiempo suficiente para convertir el óxido metálico en la correspondiente sal metálica
55 del ácido carboxílico aromático. Esta reacción produce un segundo barro, constituido por la sal metálica sólida del ácido carboxílico aromático y por el dispersante orgánico.

El segundo barro resultante, que contiene la sal metálica sólida del ácido carboxílico aromático en un dispersante
60 orgánico, es muy útil en la producción de policarboxilatos aromá



65 ticos por dismutación de sales de metal alcalino de ácidos
carboxílicos aromáticos. En este uso, la sal metálica sólida
es el catalizador de dismutación y la reacción misma de dismu-
tación es conducida en un sistema de barro. Así, el dispersante
orgánico es no sólo el dispersante del óxido metálico (que es
el catalizador agotado) y la sal metálica (que es el cataliza-
dor regenerado), sino que es también el dispersante de la reac-
ción de dismutación. Por consiguiente, el ciclo completo -includa
70 da la reacción de dismutación, la recuperación inicial del poli-
carboxilato aromático, la regeneración del catalizador gastado y
el reciclado del catalizador regenerado hacia la reacción de dis-
mutación - es conducido en un medio flúido constituido por el
dispersante orgánico.

75 Empleado el sistema de barro, se obtienen unas mejo-
res manipulación, mezcla y transmisión de calor. El efluente de
la reacción de dismutación no se encuentra en forma fundida,
sino que es arrastrado en forma de partículas finamente dividi-
das en el dispersante orgánico, desde el cual el producto desea-
do puede ser convenientemente eliminado, quedando en el disper-
sante el catalizador sólido de dismutación agotado.
80

Así, se crea un proceso mejorado de dismutación para
la conversión de una sal de metal alcalino de un ácido carboxí-
lico aromático en un policarboxilato aromático que contiene
cuando menos un grupo carboxílico adicional, en el cual un ba-
85 rro - constituido por una sal de metal alcalino de un ácido car-
boxílico aromático, un catalizador de dismutación y un dispersan-
te orgánico de elevado punto de ebullición - es sometido a calen-
tamiento a una elevada temperatura en presencia de una atmósfera
gaseosa, para formar así el producto policarboxilato deseado.
90 Durante la reacción de dismutación, el catalizador de dismutación



que es una sal metálica de un ácido carboxílico aromático, es convertido en carbonatos y óxidos metálicos, principalmente óxidos. Por consiguiente, el efluente de la reacción de dismutación es un barro constituido por el carboxilato aromático de
95 seado, el óxido metálico y el dispersante orgánico. El barro del reactor de dismutación es conducido, luego, a una zona de separación, como se describe a continuación, donde el producto policarboxilato aromático es separado del barro, para recuperar así un barro constituido solamente por óxido metálico y disper-
100 sante orgánico. En este barro que se pone en contacto con el ácido carboxílico aromático para regenerar el catalizador de dismutación.

El óxido metálico a que se hace referencia en la presente invención es un óxido de un metal elegido en el grupo
105 constituido por cinc, cadmio, mercurio, plomo y hierro. Así, los óxidos metálicos convertidos en sales metálicas por el procedimiento de la presente invención son formados durante la reacción de dismutación. Las sales de los metales anteriores, formadas con ácidos carboxílicos aromáticos, sirven como catalizadores
110 para la dismutación de sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos aromáticos.

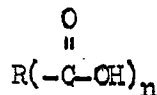
Los ácidos carboxílicos aromáticos usados en la presente invención para la conversión del óxido metálico en la correspondiente sal metálica se encuentran preferiblemente en estado
115 de fusión cuando son puestos en contacto con el barro que contiene el óxido metálico. Además, la cantidad de ácido carboxílico aromático empleada para regenerar el catalizador es expresada en términos estequiométricos. Por consiguiente, la relación molar entre el ácido carboxílico aromático y el óxido metálico en la
120 zona de reacción está comprendida entre 1,9 y 2,1, y preferible-



mente entre 1,95 y 2,0 moles de ácido carboxílico aromático por mol de óxido metálico.

Los ácidos mono- o policarboxílicos aromáticos útiles según la presente invención son los de la fórmula :

125



130

donde R es un grupo aromático o alquilaromático con 6 a 15 átomos de carbono y n es el entero 1, 2 ó 3. Tales ácidos comprenden, por ejemplo, el ácido benzoico, ácido 2-naftalenocarboxílico, ácido 4-bifenilcarboxílico, 2,6-naftalen-dicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2-antracencarboxílico, ácido 1,5-antracendicarboxílico, ácido 1,5,9-antracentricarboxílico, ácido 2,4,6-trimetilbencen-1,3-dicarboxílico, ácido 2-etil-4-hexil-6-metilbencen-1,3-dicarboxílico y ácido 2,4-dibutilbencen-1,3,5-tricarboxílico.

135

140

En todos los ácidos carboxílicos anteriormente mencionados, el anillo aromático puede llevar radicales alquilo, además de los grupos carboxilo, siempre que estos sustituyentes de radicales alquilo no provoquen una descomposición de la molécula a temperaturas iguales o inferiores a la temperatura de reacción.

145

Es evidente, por consiguiente, en vista de los ácidos carboxílicos aromáticos útiles para regenerar el óxido metálico, que las sales metálicas resultantes del ácido carboxílico aromático, que son también útiles como catalizadores de dismutación, incluyen, por ejemplo, las sales de ácido carboxílico aromático de cinc, de cadmio, de mercurio, de plomo y de hierro. Son ejemplos de éstas, pero no los únicos, los compuestos como el benzoato de cadmio, el ftalato de cadmio, el ftalato de cinc, el isoftalato de cinc y el tereftalato de cinc.

150

La regeneración del óxido metálico en la sal metálica



del ácido carboxílico aromático en presencia del dispersante orgánico, al producirse el contacto con el ácido carboxílico aromático fundido, es conducida a una temperatura comprendida entre 125 y 260° C., y preferiblemente entre 145 y 225° C. El tiempo de contacto con el catalizador metálico agotado es suficiente para producir un segundo barro en la zona de regeneración de reacción, constituido por la sal metálica del ácido carboxílico aromático y por el dispersante orgánico. Dicho tiempo está generalmente comprendido entre 0,01 y 10, y preferiblemente entre 0,1 y 2 horas.

El dispersante orgánico usado según la presente invención es un dispersante que no se descompone en las distintas condiciones del proceso, que es inerte al catalizador y a los reactivos y que es de punto de ebullición relativamente elevado. Tales dispersantes orgánicos comprenden los hidrocarburos aromáticos elegidos en el grupo constituido por compuestos poliaromáticos con dos o más anillos aromáticos, aromáticos polinucleares y mezclas de los mismos. Son ejemplos de tales dispersantes orgánicos los bifenilos, terfenilos, cuaterfenilos, pentafenilos y polifenilos más pesados; los binaftilos, el naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, trifenileno, criseno, perileno, pentaceno y mezclas de los mismos. Es deseable que el dispersante orgánico quede en estado líquido durante todo el proceso. Así, el compuesto debería tener un punto de fusión inferior a 150° C. aproximadamente. Pueden usarse mezclas de dos o más de los compuestos para reducir el punto de fusión del dispersante. También es deseable que el dispersante tenga un punto de ebullición relativamente elevado, por ejemplo superior a 250° C. aproximadamente para contribuir a mantener a un bajo nivel la presión de reacción.



El dispersante orgánico está presente en el barro de óxido metálico en la zona de reacción en una cantidad comprendida entre 10 y 99,9% en peso del peso total del barro, y preferiblemente en una cantidad comprendida entre 40 y 99,5% en peso del peso total del barro.

En una forma de realización preferida, el ácido carboxílico aromático es ácido benzoico, la sal metálica, es decir el catalizador de dismutación, es benzoato de cinc, el policarboxilato aromático, es decir el producto de reacción de dismutación, es tereftalato dipotásico, el óxido metálico es óxido de cinc y el dispersante orgánico es terfenilo.

Una vez que el catalizador metálico está regenerado, se introduce el barro así producido, que contiene la sal metálica del ácido carboxílico aromático, en la zona de dismutación, donde se pone en contacto con una sal metálica alcalina de un ácido carboxílico aromático, para producir así una mezcla constituida por la sal metálica alcalina de un ácido carboxílico aromático, por el catalizador de dismutación, que es el compuesto regenerado, y por el dispersante orgánico. Este barro es sometido luego a calentamiento en una atmósfera gaseosa, según el bien conocido proceso de dismutación, para efectuar la conversión de la sal de metal alcalino en el policarboxilato aromático deseado. Durante esta conversión, el catalizador es transformado de una sal metálica en carbonatos y óxidos metálicos, en primer lugar el óxido. Durante la ulterior separación del ácido policarboxílico aromático del barro, como por ejemplo por interrupción en agua, el carbonato de metal es convertido en óxido metálico.

Antes de la regeneración del catalizador agotado, que es dispersado en el dispersante orgánico, se puede ajustar la



concentración del dispersante orgánico en el barro a las concen-
traciones antes mencionadas mediante una fase de separación, co-
mo por ejemplo sedimentación, paso por un ciclón, filtraje, cen-
trifugación y similares. Así, la dispersión de partículas de óxi-
do metálico en el dispersante, obtenidas en la fase de interrup-
ción en agua descrita a continuación, puede ser conducida en un
ciclón que, por ejemplo, elimine el 80% del dispersante orgánico
en forma de rebosamiento para su directo reciclaje hacia el reac-
tor de dismutación u otras fases de tratamiento. Los fondos pro-
cedentes del ciclón contienen una elevada concentración de parti-
culas de óxido metálico en el dispersante y son conducidos a una
fase de regeneración del catalizador, donde el óxido metálico es
convertido en la correspondiente sal metálica de un ácido carbo-
xílico aromático. El grueso del dispersante orgánico puede así
ser desviado alrededor de la fase de regeneración del cataliza-
dor.

Como es sabido por la reacción de dismutación, la can-
tidad de catalizador usada puede variar dentro de amplios lími-
tes e ir de 0,1 a 100 gramos de catalizador por mol de carboxila-
to aromático empleado, y más preferiblemente de 1 a 50 gramos de
o por mol.

La dismutación del carboxilato de metal alcalino es
efectuada de manera esencialmente completa en ausencia de oxí-
geno, hidrógeno o agua. En general, se emplean temperaturas com-
prendidas aproximadamente entre 350 y 500° C., y más preferible-
mente entre 400 y 480° C.

El proceso de dismutación puede ser ejecutado en una
atmósfera gaseosa. Son ejemplos de tales gases el nitrógeno,
metano, argón, neón, butano, etano y helio. En otra forma de rea-
lización, se emplea una atmósfera que contiene adicionalmente



cuando menos un 50% molar de anhídrido carbónico. Sin embargo, la presencia de anhídrido carbónico en la atmósfera en la que se ejecuta la conversión térmica no es esencial para la obtención de la elevada conversión del reactivo inicial. Además, en la ejecución del proceso de la invención, puede usarse monóxido de carbono o una mezcla de CO y de CO₂.

En la dismutación, pueden emplearse presiones comprendidas entre 1 y 340 atmósferas absolutas o más, aunque es ventajoso y preferible emplear presiones inferiores, comprendidas entre 1 y 68 atmósferas absolutas.

Debería emplearse un tiempo de reacción suficiente para efectuar el grado de conversión deseado. Generalmente, son adecuados tiempos de reacción de dismutación comprendidos aproximadamente entre 1 segundo y 48 horas, y preferiblemente entre 5 segundos y 2 horas.

Además, las reacción de dismutación puede ser favorecida por la adición de sales metálicas alcalinas, con preferencia sales potásicas de derivados de ácido cianico o de sus polímeros, a la mezcla de reacción. Son adecuados polímeros o derivados de ácido cianico, por ejemplo, el ácido cianúrico, la cianamida y la diciandiamida. Los derivados de ácido cianico son empleados con preferencia en la forma de sus sales potásicas, siempre que formen sales con los metales alcalinos. En muchos casos, el uso de cianato potásico ofrece especiales ventajas.

Los policarboxilares aromáticos producidos en la reacción de dismutación pueden ser recuperados del barro efluente de la reacción en una zona de separación mediante la adición de agua al barro, seguida de agitación y sedimentación. El agua, al ser completamente inmisible con el dispersante orgánico, se separa en forma de fase líquida, llevando consigo en solución los



275 polycarboxilatos aromáticos solubles en agua. La fase de dis-
persante orgánico que contiene las partículas de catalizador
agotado, es decir el óxido metálico, es fácilmente eliminado
de la fase de agua por técnicas clásicas de separación en fa-
ses, como por ejemplo por decantación. Toda partícula de óxido
metálico contenida en la fase de agua puede ser recuperada por
filtración o centrifugación, y similares, y añadida a las de
la fase orgánica. La fase orgánica es introducida luego en la
zona de reacción de regeneración, donde el óxido metálico es
280 convertido en la correspondiente sal metálica de un ácido car-
boxílico aromático según el procedimiento de la presente inven-
ción.

Los ejemplos siguientes les permitirán a las personas
expertas en la materia comprender y aplicar mejor la invención.
285 Sin embargo, no están destinados a limitar el alcance de la pre-
sente invención.

E J E M P L O I

En un ensayo demostrativo de la conversión en estado
sólido de óxido de cinc en benzoato de cinc dispersado en terfe-
290 nilo, se agitó a 190° C. durante dos horas, para completar la
reacción, una mezcla de 0,162 gramos de óxido de cinc, 0,960 gra-
mos de ácido benzoico fundido y 12 gramos de terfenilo. Al
efluente de la reacción, se le añadieron 6 gramos de benzoato
potásico y se condujo la mezcla resultante a un reactor de ace-
295 ro inoxidable provisto de agitador, para efectuar la dismutación
del benzoato potásico en tereftalato dipotásico y benceno. Se
continuó la reacción durante 1 1/2 horas a 440° C., bajo una
presión de CO₂ de 13,6 atm. abs. Al concluir la reacción, se
extrajo con agua el efluente y se recuperó el tereftalato dipo-
300 tásico en una cantidad igual al 66% en peso del benzoato potásico



cargado en el reactor. Se demostró así que el óxido de cinc puede ser convertido en un catalizador de dismutación de benzoato de cinc activo en dispersión en terfenilo.

E J E M P L O 2

305 En una segunda demostración de la regeneración y del reciclado continuo de catalizador de dismutación, se dispersó una mezcla de 5,0 gramos de benzoato potásico y 0,50 gramos de catalizador de benzoato de cinc en 10,0 gramos de terfenilo de tipo comercial (mezcla de isómeros). El barro resultante fué
310 cargado en una bomba de acero inoxidable, sometiéndose la bomba a 13,6 atm. abs. con anhídrido carbónico, y calentándose luego la bomba y su contenido a 440° C. durante 1,5 horas para efectuar la dismutación del benzoato potásico en tereftalato dipotásico. Al final del período de reacción, el contenido de la
315 bomba fué enfriado de 440° C. a temperatura ambiente y mezclado luego con 50 ml. de agua en una botella de presión. Luego, se calentó la mezcla y se agitó a 140° -160° C. durante media hora, y por fin se filtró. El producto de filtración estaba constituido por una solución acuosa de tereftalato dipotásico, que se
320 evaporó hasta la sequedad, midiéndose entonces el rendimiento de producto.

Al residuo de barro procedente de la fase de filtración, constituido por partículas sólidas de óxido de cinc en terfenilo, se añadieron 0,4 gramos de ácido benzoico fundido y
325 se calentó al barro a 155° C., agitándose a esta temperatura durante 1 hora. Se calentó ulteriormente el barro en estufa a 140° C. durante 2 horas para eliminar los residuos finales de agua. Al barro, constituido ahora por benzoato de cinc dispersado en terfenilo, se le añadieron 5,0 gramos de benzoato potásico y se cargó la mezcla en el reactor de dismutación de acero
330



inoxidable, de 30 ml., como antes.

El ciclo anterior fué repetido cinco veces. Los rendimientos siguientes de tereftalato dipotásico, expresados en términos de porcentaje en peso de benzoato potásico cargado por ciclo, y expresado también en términos de porcentaje de rendimiento teórico máximo, son los siguientes :

	<u>Pocentaje de benzoato potásico</u>	<u>Porcentaje teórico máximo</u>
340 1º ciclo	69%	91%
2º ciclo	66%	87%
3º ciclo	63%	83%
4º ciclo	65%	86%
5º ciclo	68%	90%

345 Quedó así demostrado que la actividad del benzoato de cinc como catalizador de dismutación se conserva a través de repetidos ciclos, reciclándose dicho catalizador y regenerándose en forma de sólido dispersado en un medio flúido.

350 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

355 La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

360 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo



365 las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

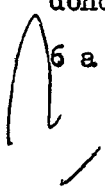
370 1). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, caracterizado por comprender las siguientes fases : formación de un primer barro constituido por un óxido de cinc, cadmio, mercurio, plomo o hierro y por un dispersante orgánico líquido inerte; y puesta en contacto de dicho primer barro en una zona de reacción manteniendo el ácido carboxílico aromático a una elevada temperatura durante un tiempo suficiente para producir un segundo barro
375 constituido por dicha sal metálica de dicho ácido carboxílico aromático y por dicho dispersante orgánico.

380 2). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicho dispersante es bifenilo, un terfenilo, un cuaterfenilo, un pentafenilo, un polifenilo más pesado naftaleno, un binaftilo, antraceno, fenantreno, pireno, trifenileno, criseno, perileno, pentaceno, o mezclas de los mismos.

385 3). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, según las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado por el hecho de que dicho ácido carboxílico aromático está representado por la fórmula general



donde R es elegido en los grupos aromáticos y alquilaromático con 6 a 15 átomos de carbono, y n es 1, 2 ó 3.





395 4). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, según las reivindicaciones 1), 2) ó 3), caracterizado por el hecho de que dicho dispersante orgánico está presente en dicho primer barro en una cantidad comprendida entre el 10 y el 99,9% en peso de dicho primer barro.

400 5). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la relación molar entre dicho ácido carboxílico aromático y dicho óxido metálico en dicha zona de reacción está comprendida entre 1,9 y 405. 2,1 moles de ácido carboxílico aromático por mol de óxido metálico.

410 6). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho dispersante orgánico es un hidrocarburo aromático elegido en el grupo constituido por hidrocarburos poliaromáticos con dos o más anillos aromáticos, hidrocarburos aromáticos polinucleares y mezclas de los mismos.

415 7). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicha temperatura está comprendida entre 125 y 260° C. y de que dicho 420 tiempo está comprendido entre 0,01 y 10 horas.

8). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el

Q



425 correspondiente óxido metálico, según cualquiera de las reivin-
dicaciones 3) á 7), caracterizado por el hecho de que dicho áci-
do es ácido benzoico.

430 9). Procedimiento de producción de una sal metálica
de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el
correspondiente óxido metálico, según cualquiera de las reivin-
dicaciones 6) á 8), caracterizado por el hecho de que dicho dis-
persante es terfenilo.

435 10). Procedimiento de producción de una sal metálica
de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el
correspondiente óxido metálico, según cualquiera de las anterio-
res reivindicaciones, mediante el cual se obtiene un barro de
una sal metálica de un dispersante orgánico inerte de aplicación
como medio de reacción catalítica.

440 11). Procedimiento de producción de una sal metálica
de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el
correspondiente óxido metálico, según reivindicación 10), carac-
terizado por el hecho de que el barro obtenido se aplica en la
dismutación catalítica de una sal de metal alcalino dismutable
de un ácido carboxílico aromático para formar un carboxilato de
metal alcalino con cuando menos un grupo más de carboxilato por
molécula que el material inicial.

445 12). Procedimiento de producción de una sal metálica
de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el
correspondiente óxido metálico, según la reivindicación 11), ca-
racterizado por efectuarse la dismutación a una temperatura com-
prendida entre 350 y 500° C.

450 13). Procedimiento de producción de una sal metálica
de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el
correspondiente óxido metálico, según la reivindicación 12), ca-

Handwritten signature or mark.



455 racterizado por efectuarse la dismutación en una atmósfera gaseosa que comprende nitrógeno, metano, etano, butano, helio, argón, neón, monóxido de carbono o anhídrido carbónico.

460 14). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, según la reivindicación 13), caracterizado por comprender la atmósfera cuando menos un 50% molar de anhídrido carbónico.

465 15). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, según cualquiera de las reivindicaciones 11) á 14), caracterizado por el hecho de recuperarse el policarboxilato del efluente de dismutación, dejando el óxido metálico original, el cual vuelve a formarse durante la dismutación, suspendido en dicho dispersante, y conducirse dicha suspensión en forma de cuando menos una parte de dicho primer barro, a la zona de reacción mencionada en primer lugar.

470 16). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, según la reivindicación 15), caracterizado por recuperarse el policarboxilato por extracción con un disolvente acuoso.

475 17). Procedimiento de producción de una sal metálica de un ácido carboxílico aromático por reacción del ácido con el correspondiente óxido metálico, según cualquiera de las reivindicaciones 11) á 16), caracterizado por ser benzoato potásico el carboxilato dismutado, y ser tereftalato potásico el producto principal.

480 18). "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE UNA SAL METÁLICA DE UN ÁCIDO CARBOXÍLICO AROMÁTICO POR REACCIÓN DEL ÁCIDO CON EL

(Handwritten mark)



CORRESPONDIENTE ÓXIDO METÁLICO".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 20 de Septiembre de 1.972.

P. A.

Modesto P. A.
P. A.

