

421979



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ACIDOS CARBOXILICOS
AROMATICOS PARTIENDO DE POLICARBOXILATOS AROMATICOS".

Int. Cl. ³ : C07C

— PRIORIDAD : País de origen : Estados Unidos de Norteamérica.

Serial número : 321.523.

Fecha depósito : 5 de Enero de 1.973.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

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

Nacionalidad: norteamericana.



Según la presente invención, se realiza la disproporcionación en estado sólido de benzoato de potasio en tereftalato dipotásico y benceno empleando un catalizador de benzoato de cinc con reactivos sólidos dispersados en forma de barro en diluyente líquido de terfenilo. El efluente del reactor es enfriado bruscamente en agua para obtener una fase líquida de terfenilo, en una fase acuosa que contiene ftalatos en disolución, y catalizador sólido de óxido de cinc agotado. El catalizador es separado por filtración, vuelto a formar barro en terfenilo, hecho reaccionar con ácido benzoico para regenerar el benzoato de cinc y el barro de catalizador resultante es devuelto al ciclo del reactor. La fase acuosa exenta de sólidos es puesta en contacto con ácido benzoico para precipitar cristales de ácido tereftálico y formar benzoato soluble de potasio. Los cristales son separados por filtración y recuperados como producto del procedimiento. La solución acuosa de benzoato potásico es concentrada por evaporación y puesta luego en contacto con terfenilo muy caliente para obtener un barro de benzoato potásico sólido en terfenilo, para su reciclado al reactor. El producto secundario benceno es eliminado del reactor y/o de la operación de brusco enfriamiento del efluente.

Es bien sabido, en la especialidad, que las sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos que tienen grupos carboxilo unidos a los sistemas de anillo aromático pueden ser convertidas - es decir transformadas - en sales de ácidos carboxílicos diferentes que tienen cuando menos dos grupos carboxilo en la molécula, calentando a elevadas temperaturas dichas sales de metales alcalinos. También es sabido que esta transformación es una reacción en estado sólido, es decir que la sal de metal alcalino es calentada en estado sólido para producir



la transformación llamada disproporción, encontrándose también en estado sólido el producto. Esta reacción en estado sólido ha causado en la especialidad considerables dificultades en lo que concierne a su uso en operaciones comerciales.

35 Estas dificultades comprenden la baja transmisión de calor en el reactor y los problemas de transporte y de mezcla de los reactivos y de los productos de la reacción. Además, durante la reacción en estado sólido, los sólidos se funden juntos formando grandes sólidos, llamados aquí "clinkers", que son extremadamente difíciles - si no imposibles - de manejar, que ensucian el reactor, provocando interrupciones del procedimiento, y que presentan problemas de separación y recuperación del producto.

40

En la especialidad es también sabido que el producto de la reacción de disproporción, por ejemplo el tereftalato dipotásico, puede ser convertido en el correspondiente ácido carboxílico, por ejemplo ácido tereftálico, haciendo reaccionar el producto de la reacción de disproporción con ácido carboxílico aromático, por ejemplo ácido benzoico.

45

50 Esta reacción es conocida en la especialidad como una reacción de metátesis y ha sido considerada en la Patente estadounidense 2.930.813.

Durante la reacción de metátesis, se produce, además del producto ácido deseado, una sal de metal alcalino del ácido carboxílico aromático que era sometida en origen a la reacción de disproporción para producir el producto de reacción de disproporción. Por ejemplo, el benzoato potásico puede ser convertido en tereftalato dipotásico en una reacción de disproporción. El tereftalato dipotásico es convertido en ácido tereftálico por reacción con ácido benzoico en la reacción

55

60



65 de metátesis, durante cuya reacción se produce también benzoato potásico, partiendo del cual puede producirse tereftalato dipotásico adicional en una reacción de disproporcionación. Por consiguiente, es muy importante recuperar la sal de metal alcalino del ácido carboxílico producido durante la reacción de metátesis con fines de reciclado y de nuevo uso en la reacción de
70 disproporcionación. Sin embargo, el proceso de reacción de disproporcionación-reacción de metátesis ha tropezado con considerables dificultades en la especialidad en lo que respecta a su uso en operaciones comerciales. Entre éstas, están los problemas de recuperación, transporte y nuevo uso de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico aromático que, en efecto, es regenerado durante la reacción de metátesis.

75 En un procedimiento conocido en la especialidad, el producto de la reacción de metátesis es lavado con agua y filtrado para recuperar una torta de filtración sólida, evaporándose luego hasta la sequedad la solución resultante de filtración para recuperar las sales de metal alcalino para su reciclado, en forma de sólido, al reactor de disproporcionación. Este caso puede consultarse en la Patente estadounidense
80 2.905.709. Sin embargo, esta técnica no resuelve los importantes problemas de la recuperación y del transporte de la sal de metal alcalino en un conveniente método de manejo, ya que es difícil y caro manipular sólidos.

85 También es conocido en la especialidad - por ejemplo por la Patente estadounidense 2.930.813 - recuperar el catalizador agotado disolviendo el producto de disproporcionación en una solución acuosa muy caliente, como por ejemplo una solución metanólica acuosa muy caliente y de ácido benzoico. Luego, el
90 catalizador agotado disuelto es hecho reaccionar con un compuesto

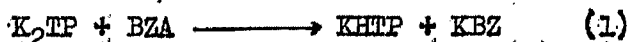


adecuado que regenera el catalizador. Este procedimiento provoca la introducción en el sistema de un nuevo producto químico, es decir el disolvente del catalizador agotado, y requiere además muchos cambios de estado no sólo del catalizador, sino también de los otros ingredientes del producto de la reacción.

95

Además, es sabido también que el ácido tereftálico puede ser producido por la reacción de tereftalato dipotásico con ácido benzoico. Se cita como ejemplo la Patente estadounidense 2.930.813. Cuando se hace reaccionar tereftalato dipotásico con ácido benzoico para producir ácido tereftálico, la reacción se desarrolla en dos grados, de la siguientes manera:

100



donde son K_2TP tereftalato dipotásico, BZA ácido benzoico, KHTP tereftalato hidrogenado de potasio (llamado aquí también tereftalato ácido de potasio), KBZ benzoato potásico y TPA ácido tereftálico. La conversión de tereftalato dipotásico en ácido tereftálico mediante las reacciones anteriormente indicadas es conocida en la especialidad con el nombre de reacción de metatesis. Como indican las ecuaciones (1) y (2), esta reacción se desarrolla en dos grados, de los que, mientras que el grado (1) avanza casi hasta su conclusión - es decir que todo o esencialmente todo el tereftalato dipotásico es convertido en tereftalato ácido de potasio - el grado (2) es reversible, y por tanto el tereftalato potásico es convertido en ácido tereftálico en un 80% aproximadamente tan sólo en condiciones de equilibrio, es decir en condiciones en las que los productos de la reacción no son eliminados del recipiente de la reacción una vez que se han formado.

105

110

115

120

El ácido tereftálico es de considerable importancia



125

en la industria como materia prima en aplicaciones como la fabricación de fibras sintéticas del tipo del poliéster, por lo cual ha habido una considerable actividad en la especialidad para producir de manera económica y conveniente grandes cantidades de ácido tereftálico relativamente puro. Un problema con que se ha tropezado en la preparación de ácido tereftálico de acuerdo con las ecuaciones (1) y (2) anteriores ha sido el de la obtención de una reacción completa del tereftalato ácido de potasio para reducir al mínimo la producción de ácido tereftálico partiendo del material inicial de tereftalato dipotásico y la separación del producto ácido tereftálico de la mezcla bruta de reacción.

130

135

Por lo tanto es un objeto de la presente invención crear un procedimiento perfeccionado para la disproporción de sales de ácido carboxílico.

140

Otro objeto de la presente invención es el de crear un procedimiento en el que la disproporción de sales de ácido carboxílico es realizada en un medio fluido.

145

Otro objeto de la presente invención es el de crear un procedimiento en el que la sal de metal alcalino utilizada en el proceso de disproporción es introducida en el reactor de disproporción, recuperada del reactor y regenerada, y reciclada luego al reactor de disproporción, manteniéndose en forma de sólido dispersado en un medio fluido.

150

Otro objeto más de la presente invención es el de crear un procedimiento en el que el catalizador de disproporción es introducido en el reactor de disproporción, recuperado del reactor y regenerado, y reciclado luego al reactor mientras que se mantiene en estado sólido.

Según la presente invención, se crea un procedimiento



155 con empleo de barro para la conversión de ácido benzoico en ácido tereftálico y benceno con reciclado de barro de sales de potasio, regeneración del barro y reciclado del catalizador de cinc. El procedimiento que emplea barro facilita el manejo y el transporte de los reactivos entre los distintos grados y permite un proceso económico gracias a las velocidades muy aumentadas de transmisión de calor y de masa en los grados de la reacción en estado sólido.

160 Más particularmente, según la presente invención, se crea un procedimiento para la conversión de una sal de metal alcalino de ácido carboxílico aromático en un ácido policarboxílico aromático que tiene cuando menos un grupo carboxilo adicional, procedimiento que comprende los grados siguientes:

165 (A) Dispersión de dicha sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático y de un catalizador de disproporciónación en un dispersante líquido, para formar un barro;

(B) Calentamiento del barro resultante de (A) en una zona de disproporciónación en condiciones de disproporciónación, para realizar la disproporciónación de dicha sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático;

170 (C) Brusco enfriamiento con agua de la masa de reacción de disproporciónación resultante, formándose una fase en dispersante y una fase acuosa que lleva disuelta dicha sal de metal alcalino de un ácido policarboxílico aromático y en dispersión catalizador de disproporciónación sólido agotado;

175 (D) Recuperación de catalizador de disproporciónación agotado de dicha fase en (C);

(E) Puesta en contacto del filtrado en fase acuosa resultante con un ácido carboxílico aromático, por lo cual dicha sal alcalina de un ácido policarboxílico aromático se con-

180



vierte en un ácido policarboxílico aromático y dicho ácido carboxílico aromático se convierte en la sal de metal alcalino del mismo; y

185 (F) La filtración de la masa de reacción resultante de (E), para separar de ella dicho ácido policarboxílico aromático; estando caracterizado dicho proceso por las operaciones siguientes :

(G) Concentración del filtrado resultante de (F);

190 (H) Adición de dispersante líquido al concentrado resultante de (G) y la formación de un barro exento de agua de dicho dispersante y dicha sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático;

195 (I) Reciclado del barro resultante de (H) a la operación (B);

(J) Puesta en contacto del catalizador de disproporción agotado de la operación (D) con dispersante, para formar un barro de dicho catalizador agotado en dicho dispersante;

200 (K) Adición de un ácido carboxílico aromático al barro resultante de (J) y la reacción de dicho ácido carboxílico aromático con dicho catalizador agotado, por lo cual se forma un barro de catalizador regenerado en dicho dispersante; y

(L) Reciclado del barro resultante de (K) a la operación (B).

205 Según un aspecto de la presente invención, la conversión de una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático en un policarboxilato aromático es ejecutada en un sistema en forma de barro. Más precisamente, los reactivos sólidos y el catalizador son dispersados en un dispersante orgánico
210 inerte para formar un barro que es sometido a continuación a las



215 conocidas condiciones de disproporción. El barro de los reactivos sólidos en el dispersante orgánico proporciona así unas mejores propiedades de manejo, mezcla y transmisión de calor. También, el producto sólido producido no se encuentra en forma fundida sino que, por el contrario, es arrastrado en forma de partículas finamente divididas en el dispersante orgánico, del cual el producto puede ser convenientemente separado.

220 Se crea así un proceso perfeccionado de disproporción para la conversión de una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático en un policarboxilato aromático que contiene cuando menos un grupo carboxilo adicional, en el cual un barro constituido por una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático, un catalizador de disproporción y un dispersante orgánico inerte de elevado punto de ebullición son sometidos a calentamiento a temperatura elevada, con preferencia en presencia de una atmósfera gaseosa de anhídrido carbónico, para formar así el producto de policarboxilato deseado.

225
230 Según otro aspecto de la invención, se produce directamente - partiendo de una solución de la misma sal de metal disuelta en agua - un barro de una sal metálica sólida de un ácido carboxílico aromático en un dispersante líquido. Más precisamente, se crea un procedimiento por el cual una solución en agua de una sal de metal disuelta en agua es puesta en contacto con un dispersante líquido en una zona de mezcla en la que la solución y el dispersante son mezclados uniformemente, formando una mezcla de solución y de dispersante. La mezcla es tratada en una zona de evaporación donde se aplica a la mezcla calor en cantidad suficiente para vaporizar esencialmente el agua de la mezcla, formando así un barro constituido por la sal metálica

235
240



sólida del ácido carboxílico en el dispersante líquido. El barro así formado es eliminado a continuación de la zona de evaporación para otros usos.

El barro así producido, que contiene la sal metálica
245 sólida del ácido carboxílico aromático en el dispersante, es
altamente útil en la producción de policarboxilatos aromáticos
por disproporción de sales metálicas alcalinas de ácidos
carboxílicos aromáticos, en la cual la sal metálica es una sal
de metal alcalino. En este uso, la sal metálica alcalina sólida
250 es el material de alimentación que se convierte en la reacción
de disproporción misma y la reacción de disproporción
es conducida en un sistema en forma de barro. Así, el disper-
sante es no sólo el medio en el cual la sal metálica alcalina
disuelta es convertida al estado sólido y transportada en él
255 a la reacción de disproporción, sino que es también el dis-
persante mismo para la reacción de disproporción. Por con-
siguiente, el ciclo completo - incluida la reacción de dispro-
porción, la recuperación preliminar del policarboxilato
aromático del producto de la reacción de disproporción,
260 (en la cual el policarboxilato aromático se encuentra en una
fase acuosa y el catalizador agotado de la reacción de dispro-
porción se encuentra en una fase orgánica), la reacción de
metátesis y la conversión de la solución que contiene la sal de
metal alcalino en el barro anteriormente descrito - es conduci-
265 do enteramente en un medio líquido. En ningún momento, hay nin-
guno de los materiales que requieren ser manipulados únicamente
como sólidos, aun cuando, por ejemplo, la sal de metal alcalino
pasa del estado disuelto al estado sólido.

Se crea así un proceso de disproporción perfeccio-
270 nado para convertir una sal de metal alcalino de un ácido carbo-



275 xílico aromático en un policarboxilato aromático que contiene
cuando menos un grupo carboxilo adicional, en el cual un barro,
constituido por una sal de metal alcalino de un ácido carboxi-
lítico aromático, un catalizador de disproporción y un dis-
persante orgánico inerte de elevado punto de ebullición, es so-
metido a calentamiento a una elevada temperatura, con preferen-
cia en presencia de una atmósfera gaseosa de anhídrido carbó-
nico, para formar así el producto deseado de carboxilato. El
280 efluente de la reacción de disproporción es un barro cons-
tituido por el policarboxilato aromático deseado, el catalizador
de disproporción gastado y el dispersante. El barro del
reactor de disproporción es introducido entonces en una
zona de separación donde es puesto en contacto con agua produ-
ciendo dos fases líquidas, una de las cuales está constituida
285 por el catalizador de disproporción agotado en el disper-
sante y la otra en una solución del policarboxilato aromático
deseado en agua. Las dos fases líquidas son separadas fácilmen-
te, por ejemplo por decantación. La solución en agua del poli-
carboxilato aromático deseado es la que es introducida en el
290 reactor de metátesis mencionado anteriormente para la produc-
ción del ácido carboxílico aromático, con la consiguiente rege-
neración de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico aro-
mático.

295 Al ejecutar las operaciones del procedimiento de la
presente invención, la conversión de un óxido metálico en la
correspondiente sal metálica de un ácido carboxílico aromático
es ejecutada convenientemente en un sistema de barro. Más pre-
cisamente, el óxido de metal sólido es dispersado en un disper-
sante orgánico inerte para formar un barro. A continuación, el
300 barro 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 de metal en la correspondiente sal de metal del ácido carboxílico aromático. Esta reacción produce un segundo barro constituido por la sal metálica sólida del ácido carboxílico aromático y del dispersante orgánico.

305

Durante el brusco enfriamiento con agua del efluente de reacción de disproporción, el catalizador de disproporción, que es una sal de metal de un ácido carboxílico aromático, es convertido en carbonatos metálicos y óxidos, principalmente óxido. El barro efluente del reactor de disproporción, bruscamente enfriado con agua, es introducido luego en una zona de separación, como se describe a continuación, separándose el producto de policarboxilato aromático. A continuación, se forma un barro constituido sólo por el óxido metálico y el dispersante orgánico y, luego, es puesto en contacto con un ácido carboxílico aromático para regenerar el catalizador de disproporción.

310

315

Según otra forma de realización de la presente invención, se crea un procedimiento para la producción de ácido tereftálico, que comprende hacer reaccionar tereftalato dipotásico con ácido benzoico para producir una mezcla de reacción; la separación de fases y la recuperación de ácido benzoico, tereftalato ácido de potasio y ácido tereftálico procedente de la mezcla de reacción, constituida por benzoato potásico, ácido benzoico, tereftalato ácido de potasio y ácido tereftálico; hacer reaccionar el ácido benzoico con el tereftalato ácido de potasio en presencia del ácido tereftálico para producir una segunda mezcla de reacción que contiene una cantidad adicional de ácido tereftálico, y después, la separación en fases y la

320

325

330



recuperación de ácido tereftálico de la segunda mezola de reacción.

335 Por este procedimiento, se obtiene un producto ácido tereftálico de gran pureza y, además, la reacción de la ecuación (2) anterior se desarrolla hasta una esencial conclusión, haciendo así necesaria la eliminación de poco (si acaso) tereftalato de ácido potásico sin reaccionar.

340 Siempre según la presente invención, una mezcla de reacción que comprende un barro de ácido benzoico, tereftalato de ácido potásico, benzoato potásico y ácido tereftálico, encontrándose el benzoato potásico en estado de disolución, mientras que el ácido benzoico, el tereftalato de ácido potásico y el ácido tereftálico se encuentran en estado de no-disolución, es introducida en una primera zona de purificación en la que la mezcla de reacción es tratada con agua a una temperatura
345 suficiente para mantener el ácido benzoico, el tereftalato de ácido potásico y el ácido tereftálico esencialmente en estado de no-disolución, y el benzoato de potasio, esencialmente en estado de disolución, acompañado por la separación y la eliminación del material disuelto, produciendo así un segundo barro
350 constituido por ácido benzoico, tereftalato de ácido potásico y ácido tereftálico en estado de no-disolución. El segundo barro es introducido luego en una segunda zona de purificación, donde es tratado con agua a una temperatura suficiente para disolver
355 el tereftalato de ácido potásico y el ácido benzoico, que luego reaccionan produciendo cantidades adicionales de ácido tereftálico que precipita inmediatamente, y de benzoato potásico, que es eliminado de la segunda zona de purificación en estado de disolución. El ácido tereftálico es eliminado simultáneamente
360 de la segunda zona en estado de no-disolución en un tercer barro

421979



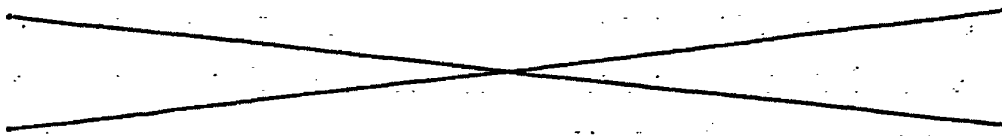
3

y secado después para obtener así un ácido tereftálico de gran pureza.

365 El procedimiento de barro continuo de la presente invención es ilustrado ulteriormente con referencia al adjunto dibujo, que representa una vista diagramática del proceso. Para ilustrar una forma de realización preferida en la actualidad, el proceso representado es la conversión de ácido benzoico en ácido tereftálico, aunque debe quedar entendido que el alcance de la invención no debe limitarse a ella.

370 En el proceso de la presente invención, la reacción principal se desarrolla en el reactor (1), donde partículas sólidas de benzoato potásico (KBz), dispersadas en diluyente de terfenilo, son disproporcionadas en tereftalato potásico (K_2TP) usando como catalizador benzoato de cinc sólido ($Zn(Bz)_2$).
375 También está presente benceno como producto secundario. El reactor (1) puede ser continuo o por tandas. El anhídrido carbónico es alimentado de manera continua a presión en el reactor por el conducto (2), y sale de manera continua por una válvula de reducción de presión (no representada) del conducto (3).
380 Mucho del producto secundario benceno es eliminado por el conducto (2) con el anhídrido carbónico. Las siguientes son condiciones típicas de trabajo del reactor de disproporción :

385	Temperatura	440° - 460° C.
	Presión	55 atmósferas
	Tiempo de permanencia	0,3 - 1 hora
	Conversión	90 %
	Selectividad	85 %





	Alimentación	Partes en peso	Producto	Partes en peso
390	Benzoato potásico	29,5	Benzoato potásico	2,9
	Ftalatos dipotásicos	3,9	Ftalatos dipotásicos	22,0
	Benzoato de cinc	1,5	Oxido de cinc	0,4
	Terfenilo	40,1	Terfenilo	40,1
			Benceno	7,4
395			Carbonato potásico	1,1
			Residuos	1,1

El barro de terfenilo de KBz es bombeado de manera continua en el reactor (1) por el conducto (4), como se ilustra. Un barro de terfenilo de $Zn(Bz)_2$ es introducido también en el reactor (1) por el conducto (5). El barro de terfenilo que contiene el producto tereftalato potásico es sacado del reactor por el conducto (6). Los ftalatos dipotásicos contenidos en el producto son esencialmente el para isómero (el producto deseado) con pequeñas cantidades del orto isómero e indicios del isómero meta y de ácidos tribásicos.

El efluente del reactor, constituido por un barro de ftalatos dipotásicos sólidos, catalizador y diluyente de terfenilo, es conducido a la zona (7) de brusco enfriamiento. Aproximadamente una parte de agua es añadida, por el conducto (31), por cada parte de barro en la zona (7), con el fin de separar del terfenilo los ftalatos dipotásicos. Se forman así dos fases: una fase acuosa que contiene los ftalatos disueltos y una fase de terfenilo que contiene benceno residual. Queda también una fase sólida, constituida esencialmente por catalizador, ahora oxido de cinc después de la adición de agua.

Las condiciones de la zona (7) de brusco enfriamiento son las siguientes :



	Temperatura		299 ^o - 249 ^o C.		
	Presión		68 - 42 atmósferas		
420	Tiempo de permanencia		0,25	horas	
	<u>Fase acuosa</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Fase de terfenilo</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Fase sólida</u>
					<u>Partes en peso</u>
	Benzoato po- tásico	2,9	Terfenilo	40,1	Óxido de cinc
					0,4
425	Ftalatos po- tásicos	22,0	Benceno	7,4	Residuo
					1,1
	Carbonato po- tásico	1,1			
	Agua	76,0			

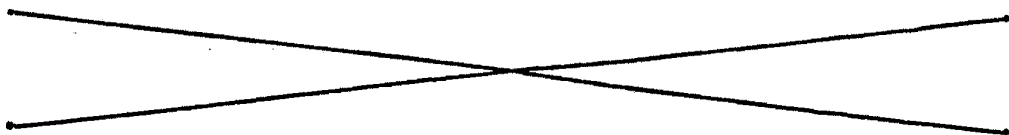
430 La fase sólida se sedimenta en la fase acuosa en la zona de separación (8). La fase acuosa es conducida por el conducto (33) a la zona de separación (9), donde los sólidos son eliminados por filtración o centrifugación. La torta de filtración en fase sólida procedente de la zona de separación (9)

435 es conducida por el conducto (35) a la zona (42), donde es vuelta a dispersar con una parte del terfenilo que es conducido de la fase de terfenilo en la zona (8), por el conducto (34) a la zona (42), para formar un barro de las partículas sólidas de óxido de cinc en terfenilo. El barro resultante de óxido

440 de cinc sólido y de terfenilo es conducida luego, por el conducto (10) a la zona (11) de preparación de catalizador, donde se añade ácido benzoico fundido por el conducto (12), para convertir en benzoato de cinc el óxido de cinc.

445 Las condiciones de trabajo de la zona (11) de preparación del catalizador son las siguientes :

Temperatura	157 ^o C.
Tiempo	0,5 horas





	<u>Alimentación</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Superficie</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Producto</u>	<u>Partes en peso</u>
450	Oxido de cinc	0,4	Agua	0,1	Benzoato de cinc	1,5
	Residuo de carbono	1,1	Benceno	0,1	Residuo de carbono	1,1
	Terfenilo	50,0			Terfenilo	50,0
455	Benceno	1,1				
	Acido benzoico	1,2				

460 Aun cuando el residuo está indicado como pasando a la operación de preparación del catalizador, puede ser ventajoso eliminar una parte del residuo al propio tiempo que óxido de cinc antes de esta operación, para impedir su nueva formación durante el reciclado. Si todo el residuo es conducido a la operación de preparación del catalizador, la buena solubilidad del benzoato de cinc en terfenilo a 157° C. permite su separación por filtración después de la eliminación del benceno y del agua. 465 La mezcla de catalizador es llevada por el conducto (36) al secador (13), secada de agua que es eliminada por el conducto (38) y reciclada por el conducto (5) al reactor de desproporción (1).

470 Alternativamente, la torta de filtración de óxido de cinc del filtro (9) puede ser introducida directamente en un tanque de regeneración de catalizador, dispuesto entre el evaporador (14) y el secador (15). El agua es eliminada del evaporador (14) por el conducto (30). En este tanque alternativo de regeneración de catalizador puede también ser conducido un barro 475 de terfenilo de partículas sólidas de benzoato potásico procedentes del evaporador (14). Se añade ahora ácido benzoico fundido para convertir en benzoato de cinc el óxido de cinc, como se ha descrito para la operación de regeneración (11). El barro



3.

480 resultante de benzoato de cinc sólido y de benzoato sólido de potasio en terfenilo es secado en el secador (15), del cual el agua es eliminada por el conducto (40), y reciclado al reactor de disproporción (1) por el conducto (4).

485 El filtrado de la fase acuosa del filtro (9) que contiene los ftalatos disueltos puede ser decolorado, clarificado mediante tratamiento con carbón vegetal y filtración de prerrevestimiento (no representada) y conducida luego por (16) al metatesizador (17), donde se añade ácido benzoico fundido por los conductos (41) y (18) para realizar la precipitación de cristales de ácido tereftálico bruto.

490 Las condiciones de trabajo del metatesizador (17) son las siguientes :

	Temperatura	135° C.				
	Tiempo de permanencia	0,5 horas				
495	<u>Alimentación</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Precipitado</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Filtrado</u>	<u>Partes en peso</u>
	ftalatos dipotásicos	22,0	Ácido tereftálico	12,4	Benzoato potásico	29,5
	Benzoato potásico	2,9	Acido benzoico	0,6		
500	Carbonato potásico	1,1			ftalato potásico	3,9
	Agua	106,0			Agua	106,0
	Ácido benzoico	27,8			Ácido benzoico	7,0

505 La adición de un exceso del 30% de ácido benzoico fundido a la solución acuosa muy caliente realiza la precipitación de los cristales de ácido tereftálico bruto. Los cristales son llevados por el conducto (26) a la zona (19), separados de la solución acuosa por filtración en la zona (19) y recuperados como un producto del proceso. Los cristales recuperados resultantes pueden ser llevados luego por el conducto (20)

510



a una zona de purificación final (21). El conducto (37) sirve para eliminar el producto en cristales deseado. El conducto (39) sirve para eliminar de la zona (21) el medio de lavado. El filtrado acuoso de la zona (19), que contiene prevalentemente benzoato potásico, es llevado por el conducto (27) al concentrador (22) y concentrado luego por simple evaporación de agua en el concentrador (22), saliendo por el conducto (28) hasta que la concentración salina es del 35% en peso aproximadamente. El concentrado resultante es llevado luego por el conducto (29) a una segunda zona de evaporación (14), de la cual el agua es eliminada por el conducto (30). A la solución concentrada en la zona (14) se le añade ahora, por el conducto (23), el grueso del terfenilo muy caliente procedente del separador (8). Puede aplicarse un calentamiento o enfriamiento suplementario al terfenilo en el intercambiador térmico (24), para proporcionarle al evaporador (14) la cantidad requerida de vapor sensible. La adición del terfenilo muy caliente a la solución acuosa del benzoato potásico responde a dos fines : (1) el terfenilo muy caliente vaporiza esencialmente toda el agua con precipitación del benzoato potásico, y (2) el benzoato potásico precipitado forma un barro con el terfenilo para su fácil transporte al reactor (1) de disproportionación. Toda agua que queda en el barro de terfenilo es eliminada por el paso del barro por el conducto (25) a través de un secador (15) antes de ser conducido el barro al reactor (1) por el conducto (4). El agua adicional, de habeeña, es eliminada por el conducto (40).

515

520

525

530

535

Los cristales impuros de ácido tereftálico contenidos en el separador (19) son lavados de impurezas en éste por varios grados de lavado con agua. Esto puede hacerse haciendo barro de los cristales con agua, operación seguida por filtración con

540



lavado de agua en el filtro. Entonces, la torta de filtración es vuelta a hacer barro con agua y filtrada. El agua caliente de una temperatura de 79° C. favorece la eliminación de las impurezas.

545

Un procedimiento actualmente preferido de purificación de los cristales requiere hacerlos pasar hacia abajo, por una capa sedimentada, por una columna de lavado y en contracorriente con una corriente ascendente de agua de lavado.

550

El dispersante orgánico aquí empleado es un dispersante que no se descompone en las condiciones del proceso, inerte a los reactivos y de temperatura de ebullición relativamente elevada. Tales dispersantes orgánicos comprenden los hidrocarburos aromáticos elegidos en el grupo constituido por los compuestos poliaromáticos con tres o más anillos aromáticos, aromáticos polinucleares y mezclas de los mismos. Son ejemplos de tales dispersantes orgánicos con, digo, los terfenilos, cuaterfenilos, pentafenilos y polifenilos más pesados; los binaftilos; el naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, trifenileno, criseno, perileno, pentacenilo y mezclas de los mismos.

555

560

Es deseable que el dispersante orgánico quede en estado líquido durante todo el procedimiento. Pueden emplearse 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 ayudar a mantener a un bajo nivel la presión de la reacción.

565

570

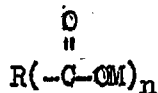
El dispersante orgánico está presente en el barro en una cantidad comprendida entre 25 y 80% en peso del peso total del barro y, con preferencia, en una cantidad comprendida entre



60 y 75% en peso del peso total del barro.

El barro es obtenido mezclando el dispersante orgánico con la sal de metal alcalino del ácido carboxílico aromático que se desea transformar. Para obtener el barro puede emplearse cualquier procedimiento clásico de mezcla de un sólido con un líquido. Por ejemplo, si se emplea un reactor por tandas, el dispersante, en forma líquida, es añadido al reactor. Entonces, la sal sólida para convertir, como por ejemplo el benzoato potásico, y un adecuado catalizador de disproporción, como por ejemplo benzoato de cinc, ambos son preferencia en forma de fina división, son añadidos al reactor mientras se está agitando el líquido. De emplearse un reactor continuo, los sólidos son medidos en un tanque separado de mezcla, con agitación, que contiene el dispersante líquido en el cual se forma el barro y, entonces, el barro es introducido en el reactor. Después de la mezcla, el proceso se desarrolla según el bien conocido proceso de disproporción. Así, el barro, constituido por una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático y por un adecuado catalizador de disproporción, es sometido a calentamiento en una atmósfera gaseosa para efectuar la conversión en el policarboxilato aromático deseado de la sal de metal alcalino.

Como materiales iniciales para el proceso de la invención pueden usarse, además de las sales de metal alcalino de ácido benzoico, preferidas en la actualidad, las sales de otros ácidos mono- o policarboxílicos aromáticos. Tales sales son las de la fórmula



600 donde R es un grupo aromático o alquilaromático con 6 a 15 átomos



de carbono, M es un metal alcalino y n es uno de los enteros 1, 2 ó 3. Tales sales son preparadas fácilmente partiendo de los ácidos correspondientes. Tales ácidos incluyen, por ejemplo, el ácido benzoico, el ácido 2-naftalencarboxílico, el
605 ácido 4-bifenilcarboxílico, el ácido 2,6-naftalendicarboxílico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, ácido 2-antracencarboxílico, ácido 1,5-antracendicarboxílico, ácido 1,5,9-antracentricarboxílico, ácido 3-fenantrencarboxílico, ácido 2,3,4-trimetilbencencarboxílico, ácido 2,4,6-trimetilben
610 cen-1,3-dicarboxílico, ácido 2-etil-4-hexil-6-metilbencen-1,3-dicarboxílico, ácido 2,4-dibutilbencen-1,3,5-tricarboxílico, y similares.

En todas las sales de ácido carboxílico anteriormente mencionadas, el anillo aromático puede llevar radicales de alquilo, además de los grupos de carboxilato, siempre que dichos
615 sustituyentes de radicales alquilo no provoquen una descomposición de la molécula a temperaturas iguales o inferiores a la temperatura de la reacción.

Cuando, como materias primas, se emplean para el procedimiento de la invención sales de ácido monocarboxílico aromático, los productos de la reacción obtenidos son sales de metal
620 alcalino - industrialmente valiosas - de ácidos dicarboxílicos que pueden fácilmente ser convertidas en los correspondientes ácidos dicarboxílicos; es decir que, por ejemplo, el tereftalato dipotásico es convertido fácilmente en ácido tereftalático.
625

La reacción puede ser conducida con o sin catalizadores de transformación, aun cuando, en la actualidad, se prefiere que la reacción sea ejecutada en presencia de catalizadores. Los metales como el cinc, cadmio, mercurio, plomo, hierro, manganeso, magnesio, calcio y cromo, así como los compuestos de
630



3 E

635 estos metales como sus óxidos y sales formados con ácidos inorgánicos u orgánicos, y sus compuestos metal-orgánicos o sus compuestos complejos, entre otros sus carbonatos, bicarbonatos, haluros, sulfatos, formiatos, fosfatos, oxalatos, sales de ácidos grasos o las sales de los metales anteriores formadas con los ácidos que pueden servir como materiales iniciales para la reacción según la invención, o que son formados por esta reacción, por ejemplo sus benzoatos, ftalatos o tereftalatos, pueden ser usados como catalizadores.

640 Son catalizadores preferidos, por ejemplo, el hierro, plomo, cinc, mercurio, cadmio y sus compuestos, como los óxidos sales orgánicas e inorgánicas, etc., aun cuando pueden usarse otros metales y compuestos. Tales compuestos, como el cadmio metálico, el óxido de cadmio, yoduro de cadmio, cloruro de cadmio, fluoruro de cadmio, sulfato de cadmio, fosfato de cadmio, carbonato de cadmio, acetato de cadmio, jabones de cadmio, benzoato de cadmio, ftalato de cadmio, isoftalato de cadmio, tereftalato de cadmio, cinc metálico, óxido de cinc, yoduro de cinc, cloruro de cinc, sulfato de cinc, fosfato de cinc, carbonato de cinc, acetato de cinc, jabones de cinc, benzoato de cinc, ftalato de cinc, isoftalato de cinc, tereftalato de cinc y otros metales y compuestos pueden ser usados como catalizadores.

650 La cantidad de catalizador usada puede variar dentro de amplios límites e ir de 0,1 a 100 gramos de catalizador por mol de carboxilato aromático empleado, y preferiblemente de 1 a 50 gramos por mol. Los catalizadores pueden ser divididos de manera especialmente fina en la mezcla de la reacción, transformando una solución acuosa de las sales que sirven como materiales iniciales que contienen los catalizadores en disolución

660



o suspensión, en un polvo seco mediante secado por pulverización o por otros métodos adecuados. Los catalizadores anteriormente mencionados pueden también ser usados en combinación con conocidos vehículos, como la tierra de infusorios. Los catalizadores pueden ser usados como tales o en vehículos y pueden ser recuperados de los residuos insolubles de la reacción y vueltos a usar en muchos casos sin necesidad de una ulterior purificación.

665 La conversión del carboxilato de metal alcalino es realizada de manera esencialmente completa en ausencia de oxígeno o de agua.

670 Además del uso del anhídrido carbónico, el proceso de la invención puede ser ejecutado en otras atmósferas gaseosas. Son ejemplos de tales gases el nitrógeno, metano, argón, neón, butano, etano, helio y similares. Cuando se usa anhídrido carbónico, se emplea una atmósfera que contiene adicionalmente cuando menos un 50% molar de anhídrido carbónico. Sin embargo, ni la presencia de anhídrido carbónico ni la de otros gases es esencial para obtener la elevada conversión de reactivo inicial en la atmósfera en la cual se ejecuta la conversión térmica.

675 Además, en la ejecución del proceso de la invención pueden usarse monóxido de carbono o una mezcla de CO y CO₂.

680 Pueden emplearse presiones comprendidas entre 1 y 340 atmósferas, o más, pero es ventajoso y preferible, al seguir una forma de realización de la invención, emplear presiones inferiores comprendidas entre 1 y 69 atmósferas.

685 Para conseguir el grado de conversión deseado, debería emplearse un tiempo de reacción suficiente. En general, son adecuados tiempos de reacción comprendidos aproximadamente entre 1 segundo y 48 horas, y con preferencia entre 5 segundos y

690



2 horas.

Si así se desea, la reacción de desproporcionación puede ser promovida mediante la adición de sales de metales alcalinos, con preferencia sales potásicas de derivados de ácido cianúrico o sus polímeros, a la mezcla de reacción. Son adecuados polímeros o derivados de ácido cianúrico, por ejemplo, el ácido cianúrico, la cianamida y la dicianidamida. Los derivados del ácido cianúrico son empleados con preferencia en la forma de sus sales de potasio, siempre que formen sales con los metales alcalinos. En una forma de realización preferida, se emplea cianato potásico.

El óxido de metal a que se refiere la presente invención es un óxido de un metal elegido en el grupo constituido por el cinc, cadmio, mercurio, plomo, hierro, manganeso, magnesio y calcio y cromo. Así, los óxidos de metales convertidos en sales de metales por el procedimiento de la presente invención son el óxido de cinc, óxido de cadmio, óxido de mercurio, óxido de plomo, óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de magnesio, óxido de calcio y óxido de cromo, formándose estos óxidos durante la reacción de desproporcionación. Las sales de los metales anteriores, formadas con ácidos carboxílicos aromáticos, sirven de catalizadores para la desproporcionación de las sales de metales alcalinos de los ácidos carboxílicos aromáticos.

Los ácidos carboxílicos aromáticos particulares empleados según la presente invención para la conservación del óxido de metal en la correspondiente sal de metal se encuentran preferiblemente en estado de fusión cuando son puestos en contacto con el barro que contiene el óxido de metal. Además, la cantidad de ácido carboxílico aromático empleado para regenerar el cata-



725 lizador está expresada en términos estequiométricos. Por consiguiente, la relación molar entre el ácido carboxílico aromático y el óxido de metal en la zona de reacción está comprendida entre 1,9 y 2,1, y con preferencia entre 1,95 y 2,0 moles de ácido carboxílico aromático por mol de óxido de metal.

730 La regeneración del óxido de metal en la sal metálica del ácido carboxílico aromático en presencia del dispersante orgánico, al ponerse en contacto el mismo con el ácido carboxílico aromático fundido, es conducida a una temperatura comprendida entre 125° y 260° C., con preferencia entre 145° y 225° C. El tiempo de contacto entre 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 el dispersante orgánico.

735 Dicho tiempo es, generalmente, de 0,01 - 10, y con preferencia de 0,1 - 2 horas.

740 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 con preferencia en una cantidad comprendida entre el 40 y el 99,5% en peso del barro.

745 Antes de la regeneración del catalizador metálico agotado dispersado en el dispersante orgánico, puede regularse la concentración del dispersante orgánico en el barro sobre las concentraciones antes mencionadas mediante una operación de separación, como por ejemplo sedimentación, ciclizado, filtración, centrifugación y similares. Así, la dispersión de las partículas de óxido metálico en el dispersante obtenido de la operación de brusco enfriamiento en agua descrita a continuación, puede ser conducida a un ciclón que, por ejemplo, elimina

750



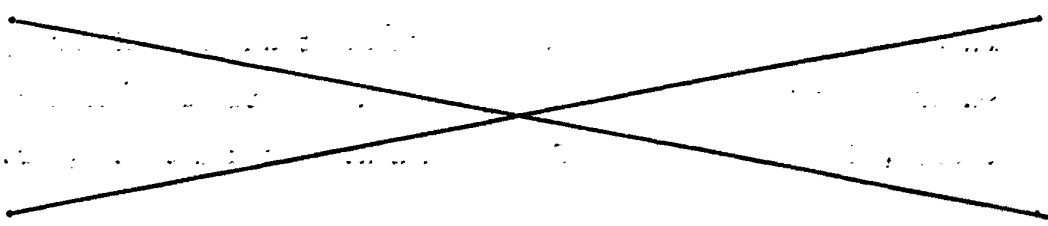
755 el 80% del dispersante orgánico como rebosamiento para su reciclado directo al reactor de disproporcionación u otras operaciones de tratamiento. Los fondos del ciclón contienen una elevada concentración de partículas de óxido metálico en el dispersante y son conducidos a la operación de regeneración del catalizador, donde el óxido metálico es convertido en la correspondiente sal metálica de un ácido carboxílico aromático. El grueso del dispersante orgánico puede, así, ser evitado mediante la operación de regeneración del catalizador.

760 El Ejemplo siguiente ilustra ulteriormente el procedimiento de la invención, pero no debería ser interpretado como de una limitación del alcance de la misma.

E J E M P L O :

765 Sigue un balance de material del sistema descrito en la presente invención en combinación con el dibujo, que muestra los flujos representativos de los componentes de las distintas corrientes que llevan el número del dibujo. Las condiciones de trabajo de las distintas operaciones son las mismas que se han indicado previamente.

770	<u>Componente</u>	<u>Corriente kgs/h.</u>			
		<u>41</u>	<u>18</u>	<u>16</u>	<u>26</u>
	(1) Acido benzoico	31.200	29.500	1.815	2.270
	(2) Benzoato potásico	--	--	3.900	44.000
	(3) Acido tereftálico	--	--	--	19.450
775	(4) Benceno	--	--	--	--
	(5) Tereftalato dipotásico	--	--	34.200	4.990
	(6) Agua	--	--	88.400	88.400
	(7) Anhídrido carbónico	--	--	--	--
	(8) Terfenilo	--	--	--	--
780	(9) Benzoato de cinc	--	--	--	--
	(10) Oxido de cinc	--	--	--	--





EJEMPLO (Continuación)

Componente	Corriente, kg/h.						
	20	27	39	37	28	29	
785	(1) 453	1.815	408	45	-	1.815	
	(2) 906	43.100	860	45	-	43.100	
	(3) 19.450	-	-	19.450	-	-	
	(4) -	-	-	-	-	-	
	(5) -	4.990	-	-	-	4.990	
790	(6) 11.350	77.000	10.900	1453	31.800	45.300	
	(7) -	-	-	-	-	-	
	(8) -	-	-	-	-	-	
	(9) -	-	-	-	-	-	
	(10) -	-	-	-	-	-	
795	30	23	25	40	4	2	
	(1) -	-	1.815	-	1.815	-	
	(2) -	-	43.100	-	43.100	-	
	(3) -	-	-	-	-	-	
	(4) -	-	-	-	-	-	
800	(5) -	-	4.990	-	4.990	-	
	(6) 49.900	9.060	4.530	4.530	-	-	
	(7) -	-	-	-	-	453	
	(8) -	45.300	45.300	-	45.300	-	
	(9) -	-	-	-	-	-	
	(10) -	-	-	-	-	-	
805	5	3	6	31	32	33	
	(1) -	-	1.815	-	1.815	1.815	
	(2) -	-	3.900	-	3.900	3.900	
	(3) -	-	-	-	-	-	
810	(4) -	9.550	-	-	-	-	
	(5) -	-	34.200	-	34.200	34.200	
	(6) -	-	-	101.000	101.000	90.600	
	(7) -	453	-	-	-	-	
	(8) 7.940	-	53.400	-	53.400	-	
815	(9) 2.000	-	-	-	-	-	
	(10) -	-	548	-	548	548	
	34	35	10	12	36	38	5
	(1) -	-	-	1.635	-	-	-
	(2) -	-	-	-	-	-	-
820	(3) -	-	-	-	-	-	-
	(4) -	-	-	-	-	-	-
	(5) -	-	-	-	-	-	-
	(6) 1.360	2.270	3.630	-	3.630	3.630	-
	(7) -	-	-	-	-	-	-
825	(8) 7.940	-	7.940	-	7.940	-	7.940
	(9) -	-	-	-	2.170	-	2.170
	(10) -	537	537	-	-	-	-

Los datos anteriores indican flujos representativos del sistema de la presente invención. Tales datos ilustran ul-



830 teriormente la eficacia del sistema para la producción de ácido tereftálico partiendo de ácido benzoico, con recuperación y reciclado de valores potásicos y de catalizador de cinc, conduciéndose todos ellos en estado de barro.

835 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.

840

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.

845

N O T A :

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

855 1). Procedimiento de producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de policarboxilatos aromáticos con cuando menos un grupo carboxílico adicional, caracterizado por comprender las operaciones siguientes: a) dispersión de dicha sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático y un catalizador de disproporcionación en un dispersante líquido, para obtener un barro; b) calentamiento del barro resultante de a) en una zona de disproporcionación en condiciones de disproporcionación, para realizar la disproporcionación de dicha sal

860



de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático; c) enfriar bruscamente la masa de reacción de disproporción resultante con agua, por lo que se forma una fase de dispersante y una fase acuosa que lleva disuelta dicha sal de metal alcalino de un ácido policarboxílico aromático y, suspendido en ella, catalizador de disproporción agotado; d) recuperación de dichas fases en c) de catalizador de disproporción agotado; e) puesta en contacto del producto de filtración resultante de la fase acuosa con un ácido carboxílico aromático, por lo cual dicha sal de metal alcalino de un ácido policarboxílico aromático se convierte en un ácido policarboxílico aromático y dicho ácido carboxílico aromático se convierte en la sal de metal alcalino del mismo; y f) filtración de la masa de reacción resultante de e) para separar dicho ácido policarboxílico aromático de ella, caracterizándose dicho procedimiento por las operaciones siguientes: g) concentración del producto de filtración resultante de f); h) adición de dispersante líquido al producto de concentración resultante de g) y formación de un barro, exento de agua, de dicho dispersante y dicha sal de metal alcalino de un ácido carboxílico aromático; i) reciclado del barro resultante de h) a la operación b); j) contacto del catalizador de disproporción agotado de la operación d) con dispersante para formar un barro de dicho catalizador agotado en dicho dispersante; k) adición de un ácido carboxílico aromático al barro resultante de j) y reacción de dicho ácido carboxílico aromático con dicho catalizador agotado, por lo cual se forma un barro de catalizador regenerado en dicho dispersante, y l) reciclado del barro resultante de k) a la operación b).

2) Procedimiento de producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de policarboxilatos aromáticos, según



895 la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la fase de dispersante de la operación d) es dividida en cuando menos dos porciones, una de la cual es usada como dispersante en la operación j) y la otra es usada como dispersante en la operación h).

900 3). Procedimiento de producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de policarboxilatos aromáticos, según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que la porción mencionada en primer lugar es una porción menor de dicha fase de dispersante y la porción mencionada en segundo lugar representa el grueso de dicha fase de dispersante.

905 4). Procedimiento de producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de policarboxilatos aromáticos, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que se añaden catalizador agotado de la operación d) y dicho ácido carboxílico aromático para obtener el barro formado en la operación h).

910 5). Procedimiento de producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de policarboxilatos aromáticos, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho dispersante es un hidrocarburo poliaromático que tiene tres o más anillos aromáticos, un hidrocarburo aromático polinuclear o una mezcla de dos o más de tales hidrocarburos.

915 6). Procedimiento de producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de policarboxilatos aromáticos, según la reivindicación 5), caracterizado por el hecho de que dicho dispersante es terfenilo.

920 7). Procedimiento de producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de policarboxilatos aromáticos, según

41



cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador es benzoato de cinc y dicho catalizador agotado comprende óxido de cinc.

925 8)º Procedimiento de producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de policarboxilatos aromáticos, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho ácido carboxílico aromático es ácido benzoico y dicho ácido policarboxílico aromático es ácido tereftálico.

930 9)º Procedimiento de producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de policarboxilatos aromáticos, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la operación b) es ejecutada en una atmósfera gaseosa.

935 10)º Procedimiento de producción de ácidos carboxílicos aromáticos partiendo de policarboxilatos aromáticos, según la reivindicación 9), caracterizado por el hecho de que dicho gas es anhídrido carbónico, monóxido de carbono, nitrógeno, metano, argón, neón, butano, etano o helio.

940 11)º "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE ACIDOS CARBOXÍLICOS AROMÁTICOS PARTIENDO DE POLICARBOXILATOS AROMÁTICOS".

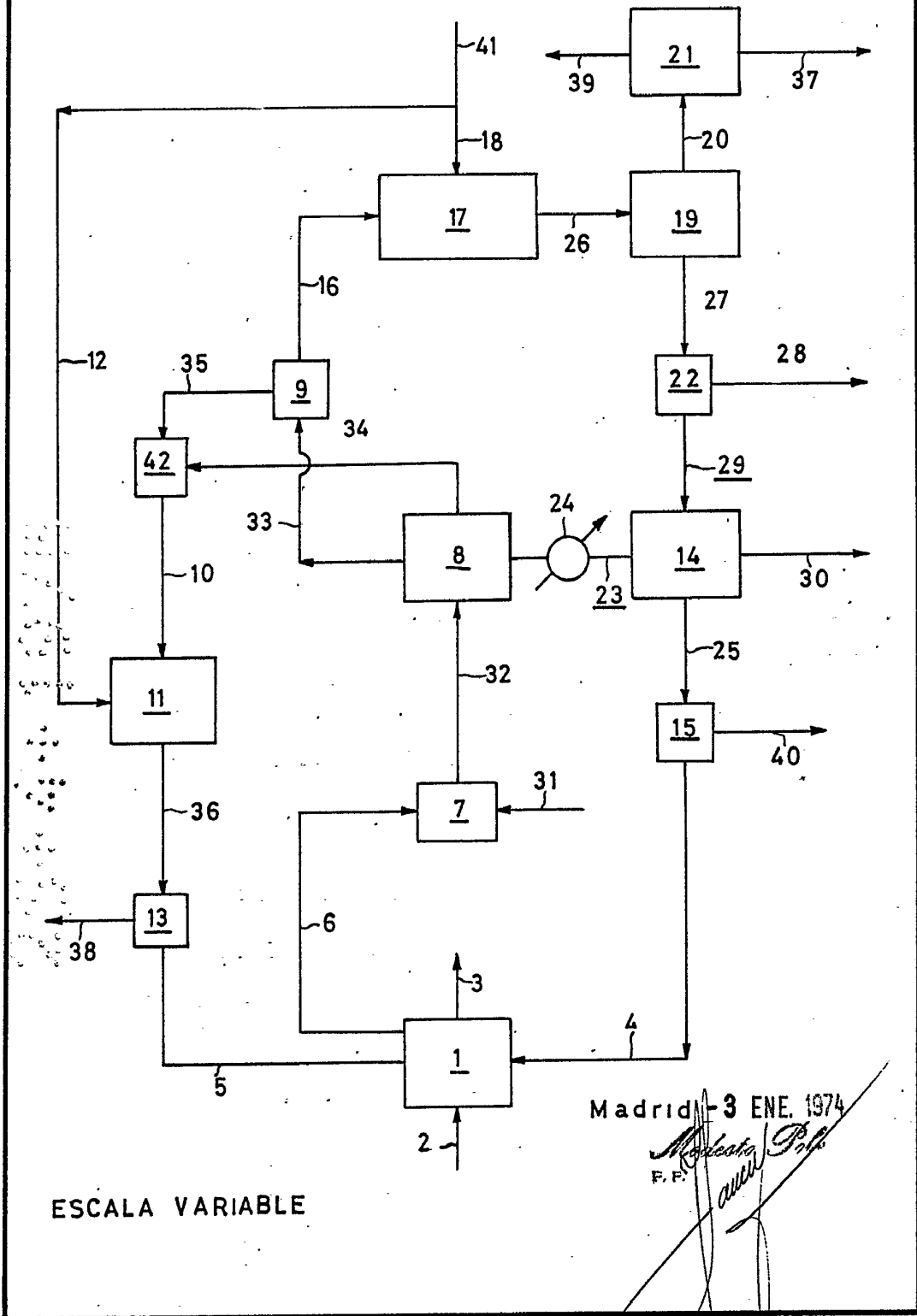
Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de treinta y dos hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y una hoja de dibujo que con la misma se acompaña.

MADRID, 3 de Enero de 1974.

P. A.

Monesto Polo
P. P.

421979



ESCALA VARIABLE

Madrid 3 ENE. 1974

M. P. P.
F. P.