

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 406**

51 Int. Cl.:

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 63/16 (2006.01)

C07C 63/24 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)

C07C 63/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2006 E 06735554 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 1856019**

54 Título: **Procedimientos para la producción de ácidos dicarboxílicos aromáticos**

30 Prioridad:

08.03.2005 US 75009

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.06.2013

73 Titular/es:

**GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)
Ricardo Margain No. 444, Torre sur, Piso 16, Col.
Valle del Campestre
66265 San Pedro Garza Garcia, Nuevo Leon , MX**

72 Inventor/es:

**LAVOIE, GINO, GEORGES;
HEMBRE, ROBERT, THOMAS;
SUMNER, CHARLES, EDWAN, JR.;
BAYS, JOSEPH, NATHANIEL;
COMPTON, DANIEL, BURTS;
TENNANT, BRENT, ALAN;
DAVENPORT, BRYAN, WAYNE;
LANGE, DAVID y
FLOYD, THOMAS, RICHARD**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 407 406 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimientos para la producción de ácidos dicarboxílicos aromáticos

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a procedimientos mejorados para la producción de ácidos dicarboxílicos aromáticos mediante la oxidación en fase líquida de hidrocarburos dialquilaromáticos, en que los procedimientos resultan en una conversión mejorada, a la vez que se reduce la formación de óxidos de carbono y otros productos secundarios.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Algunos ácidos dicarboxílicos aromáticos como ácido tereftálico y ácido isoftálico se usan para producir diversos productos de poliéster, de los cuales el poli(tereftalato de etileno) y sus copolímeros son importantes ejemplos. Estos ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden sintetizarse mediante la oxidación catalítica del compuesto dialquilaromático correspondiente. Por ejemplo, el ácido tereftálico (TPA) y el ácido isoftálico (IPA) pueden producirse mediante la oxidación en fase líquida de *p*-xileno y *m*-xileno, respectivamente.

Típicamente, estos procedimientos comprenden el suministro de uno o más hidrocarburos dialquilaromáticos, un disolvente o medio de reacción fresco y/o reciclado y componentes catalizadores a un reactor al que se suministra además un gas que contiene oxígeno molecular, típicamente cerca del fondo del reactor. Los reactores de oxidación en fase líquida convencionales están equipados con medios de agitación para mezclar el medio de reacción multifásico. La agitación del medio de reacción se lleva a cabo con el fin de estimular la disolución del oxígeno molecular en la fase líquida del medio de reacción y de facilitar el contacto entre el oxígeno disuelto y el hidrocarburo dialquilaromático en el medio de reacción. La agitación del medio de reacción que experimenta oxidación en fase líquida se lleva a cabo frecuentemente mediante medios de agitación mecánica en recipientes como, por ejemplo, reactores de tipo tanque con agitación continua (CSTR). Los reactores de columna de burbujas suponen una alternativa atractiva a los CSTR y otros reactores de oxidación con agitación mecánica.

En estos procedimientos pueden usarse reactores de columna de burbujas con relaciones entre altura y diámetro relativamente altas. El gas del proceso que contiene oxígeno da lugar a la agitación de la mezcla de reacción al ascender a través del contenido líquido del reactor. Alternativamente, pueden usarse reactores de tipo tanque con agitación continua que, típicamente, tienen menor relación entre la altura y el diámetro que los reactores de columna de burbujas. El ácido dicarboxílico aromático producido puede extraerse continuamente como lechada a través de un puerto de salida. El gas del proceso que contiene un exceso de oxígeno puede eliminarse junto con los productos de descomposición del disolvente a través de un puerto de salida superior localizado típicamente en la parte superior del reactor o próximo a esta. El calor de la reacción puede eliminarse también a través del puerto de salida superior por vaporización del disolvente del proceso y el agua generada por la reacción.

Por lo tanto, en un ejemplo de un procedimiento tal se oxida *p*-xileno para producir ácido tereftálico. El *p*-xileno puede oxidarse de manera continua o discontinua en el reactor de oxidación primaria en la fase líquida, en presencia de un gas que contiene oxígeno, como aire. En un procedimiento tal, se combinan en el reactor como medio de reacción *p*-xileno, una composición catalizadora de oxidación, una fuente de oxígeno molecular y un disolvente como ácido acético acuoso para producir ácido tereftálico crudo (CTA) como producto de la reacción. Las composiciones catalizadoras de oxidación típicas incluyen un compuesto de cobalto y un compuesto de manganeso, normalmente en combinación con un promotor como un compuesto de bromo. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE. UU. n.º 2.833.816, n.º 3.089.906 y n.º 4.314.073.

Debido al ácido acético y al bromo, las condiciones del procedimiento son muy corrosivas y típicamente se usa titanio en el equipo para dicho procedimiento. Véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. n.º 3.012.038. Como promotor puede usarse acetaldehído en lugar de bromo, en cuyo caso no es necesario usar materiales de titanio. El acetaldehído también es útil como iniciador. Dado que las oxidaciones en fase líquida de compuestos dialquilaromáticos recién descritas son reacciones extremadamente exotérmicas, se llevan a cabo en recipientes de reacción ventilados, en los que el calor de la reacción se elimina por vaporización del disolvente del proceso a través del puerto de salida superior.

El CTA resultante es poco soluble en el ácido acético disolvente en las condiciones de reacción y precipita de dicho disolvente para formar una suspensión. Esta suspensión de ácido tereftálico crudo incluye sólidos de ácido tereftálico, un disolvente que actúa como medio de suspensión para los sólidos y contiene una pequeña cantidad de ácido tereftálico disuelto; componentes catalizadores; *p*-xileno sin reaccionar; productos de oxidación intermedios parcialmente oxidados como *p*-tolualdehído (*p*-TA-1), ácido *p*-toluico (*p*-TA) y 4-carboxibenzaldehído (4-CBA); e impurezas orgánicas como fluorofenonas, de las que se sabe que causan decoloración. La composición de ácido tereftálico crudo se descarga de la zona de oxidación y se somete a uno o varios procedimientos de cambio, separación, purificación o recuperación del licor madre, en que el disolvente recuperado y la composición catalizadora se reciclan de vuelta a la reacción de oxidación directamente o después de un procesamiento, por ejemplo, por recuperación del catalizador o purificación del disolvente. Es deseable minimizar la cantidad de

productos intermedios parcialmente oxidados y las impurezas coloreadas para reducir los requerimientos de purificación posteriores.

5 Otros productos secundarios de la oxidación en fase líquida que se eliminan parcial o totalmente de la mezcla de reacción en el reactor de oxidación son los gases de escape, que incluyen agua, disolvente, oxígeno sin reaccionar y otros gases sin reaccionar que se encuentran en la fuente del oxígeno molecular gaseoso, como nitrógeno y dióxido de carbono, y cantidades adicionales de dióxido de carbono y monóxido de carbono que son pérdidas oxidativas resultantes en parte de la descomposición catalítica del disolvente y de otros compuestos oxidables en las condiciones de oxidación. Los gases de escape se purgan en la cabecera del reactor de oxidación a una columna de 10 destilación o a un condensador para separar el disolvente de los otros gases de escape como agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno y compuestos gaseosos de bromo como bromuro de metilo.

15 Aunque es deseable recuperar y reciclar tanto disolvente como sea posible, el disolvente se descompone oxidativamente en cierta medida en sus productos gaseosos constituyentes, dióxido de carbono y monóxido de carbono, con lo que se requiere una fuente fresca de disolvente preparado. Normalmente, esta descomposición oxidativa se denomina en la industria combustión del disolvente o combustión ácida y, generalmente, se cree que es responsable en parte de la formación de óxidos de carbono, aunque una porción de los óxidos de carbono producidos es también el resultado de la descomposición oxidativa de los compuestos dialquilaromáticos o los productos intermedios de la reacción. El control o la reducción de la formación de óxidos de carbono disminuiría 20 significativamente los costes del proceso de oxidación, al permitir la recuperación y el reciclaje de una mayor cantidad de disolvente de vuelta a la zona de oxidación y, posiblemente también, al reducir las pérdidas de rendimiento por la descomposición oxidativa de los reactantes aromáticos. Sin embargo, una reducción de la formación de óxidos de carbono no debería tener lugar a expensas de una reducción significativa del rendimiento o la conversión o de un aumento de la cantidad de productos de oxidación incompleta en la mezcla cruda y, si es 25 posible, sería deseable reducir la formación de óxidos de carbono y simultáneamente aumentar la conversión. Sin embargo, típicamente un aumento de la conversión viene acompañado de un aumento de la formación de óxidos de carbono.

30 La patente de EE. UU. n° 3.920.735 desvela un procedimiento para la oxidación de di- o trimetilbencenos con oxígeno molecular para formar ácidos bencenodi- o -tricarboxílicos en condiciones de fase líquida mediante sistemas catalizadores que incluyen cobalto, bromo y circonio; o cobalto, manganeso, bromo y circonio. De acuerdo con esta descripción, estos sistemas catalizadores deben contener al menos el 20 por ciento de manganeso.

35 G. S. Bezhanishvili y V. A. Nezdominov, *Neftepererabotka I Neftekhimiya* (Moscú, Federación Rusa) 1983, 4, 39-40, han estudiado los efectos de la adición de manganeso y circonio sobre un catalizador de bromuro de cobalto usado para la oxidación de *p*-xileno a presión atmosférica y a temperaturas inferiores a 100°C.

40 La patente de EE. UU. n° 4.992.580 desvela que la adición de molibdeno a un sistema catalizador de oxidación que incluye cobalto aumenta la actividad catalítica del sistema catalizador. Se piensa que el molibdeno activa la fracción de cobalto.

45 La patente de EE. UU. n° 5.359.133 desvela un procedimiento en varias etapas para la producción de isómeros del ácido bencenodicarboxílico que incluye una etapa de oxidación en la que un isómero de xileno se oxida parcialmente con oxígeno molecular o con un gas que contiene oxígeno molecular, en presencia de un sistema catalizador compuesto de cobalto, manganeso, bromo y al menos uno seleccionado entre níquel, cromo, circonio y cerio para dar un ácido carboxílico alifático inferior.

50 La publicación PCT n° WO 00/37406 desvela las oxidaciones en fase líquida de hidrocarburos alquilaromáticos con el uso de un gas enriquecido con oxígeno, en presencia de un catalizador de cobalto, manganeso y bromo y uno o más de un tipo de metal de transición o metal lantánido.

55 La publicación PCT n° WO 00/66529 desvela que el uso de un gas de suministro que contiene tanto oxígeno como dióxido de carbono para la oxidación de sustratos alquilaromáticos o sus productos intermedios parcialmente oxidados para producir ácidos carboxílicos como productos mejora el rendimiento y la calidad del producto resultante. Se piensa que el dióxido de carbono funciona como un cooxidante junto con el oxígeno. El documento sugiere que, además de un sistema catalizador que comprende cobalto, manganeso y bromo, puede introducirse un metal adicional de transición o de la serie lantánida cuando se considere necesario.

60 El documento US6307099 (B1) desvela un procedimiento para la producción de ácido tereftálico mediante la oxidación catalítica en fase líquida de un precursor del ácido tereftálico con oxígeno en un medio de reacción que contiene el precursor y un ácido monocarboxílico alifático como disolvente en una relación disolvente:precursor de al menos 30:1, en que el procedimiento comprende la introducción de los reactantes en una zona de reacción que comprende al menos un reactor de tipo tanque con agitación continua en serie con al menos un reactor de flujo de 65 pistón, en condiciones de temperatura y presión en las que se mantiene un régimen de reacción de flujo de pistón continuo y sustancialmente todo el ácido tereftálico producido en la reacción de oxidación permanece en disolución

durante la reacción.

En la técnica sigue existiendo la necesidad de procedimientos de oxidación de compuestos aromáticos que consigan una conversión mejorada, a la vez que se minimice la formación de óxidos de carbono. Estas y otras ventajas adicionales se obtienen por la presente invención, según se describe a continuación.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a procedimientos para la producción de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos según se definen en las reivindicaciones y especialmente ácido tereftálico, en que los procedimientos comprenden la combinación en un medio de reacción de un compuesto dialquilaromático como *p*-xileno, un disolvente acuoso que comprende uno o más ácidos orgánicos saturados con 2-4 átomos de carbono y un gas que contiene oxígeno, a una temperatura de 130°C a 150°C, en presencia de una composición catalizadora que comprende átomos de cobalto, átomos de manganeso, átomos de circonio y átomos de bromo, en que la relación ponderal entre cobalto y manganeso es de 10 a 400.

Inesperadamente, hemos descubierto de acuerdo con la invención que cuando se añade circonio a una composición catalizadora que comprende cobalto, manganeso y bromo se obtiene una conversión mejorada a temperaturas moderadas sin un aumento inaceptable de la formación de óxidos de carbono.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 muestra un flujo de proceso de corrientes de ácido tereftálico crudo y la cabecera de una unidad de oxidación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención puede entenderse más fácilmente con referencia a la siguiente descripción detallada de dicha invención, incluida la figura adjunta, y a los ejemplos proporcionados. Ha de entenderse que la terminología usada tiene solamente la finalidad de describir realizaciones concretas y no pretende ser limitante.

Según se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, las formas en singular "un", "uno/a" y "el/la" incluyen referencias en plural a menos que el contexto claramente indique lo contrario. Por lo tanto, cuando en la descripción y en las reivindicaciones se usa la expresión "un compuesto dialquilaromático", la expresión pretende abarcar uno o más compuestos dialquilaromáticos. De manera similar, cuando se usa la expresión "un ácido orgánico con 2-4 átomos de carbono", por ejemplo, la expresión pretende abarcar uno o más de tales ácidos orgánicos.

Ha de entenderse que las palabras "comprende" y "contiene" son abiertas y pueden incluir cualquier número y tipo de etapas, procesos o ingredientes no indicados. La descripción de las etapas del procedimiento no excluye etapas intermedias y no se limita a llevar a cabo las etapas en un orden concreto a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos incluyen cada número entero y todas las fracciones del mismo entre los puntos extremos del intervalo indicado.

A menos que se indique lo contrario, la cantidad en peso del catalizador se refiere en cada caso al peso total del líquido en el medio de reacción, sin tener en cuenta la cantidad de producto precipitado en el medio de reacción, en que dicha cantidad puede cambiar durante el transcurso de la reacción, especialmente en aquellos casos en los que el procedimiento se lleva a cabo como un proceso por lotes o semilotes. Las cantidades en peso definidas pueden determinarse mediante la extracción de una porción del medio de reacción durante o después de la reacción, dado que la cantidad presente en la mezcla de reacción puede diferir en alguna medida de la concentración de catalizador proporcionada inicialmente a la mezcla de reacción, por ejemplo, debido a evaporación o combustión del disolvente.

De acuerdo con la invención, el grado de formación de óxidos de carbono, en parte el resultado de una pérdida oxidativa de disolvente, observado, por ejemplo, en la oxidación de *p*-xileno a ácido tereftálico, se minimiza por el uso de temperaturas de reacción moderadas, con relaciones ponderales entre cobalto y manganeso de 10 a 400. Hemos descubierto que el uso de composiciones catalizadoras de acuerdo con la invención, a temperaturas de reacción moderadas, mejora la conversión con una disminución concomitante de la tasa de generación de impurezas, como ácido benzoico, el cual a su vez es un buen indicador de otras impurezas no deseadas. El uso de las composiciones catalizadoras de acuerdo con la invención conduce también a la producción de bajas cantidades de CO y CO₂ en el transcurso de la reacción, lo que se cree que es un buen indicador del grado de combustión ácida. Una disminución tal de la formación de óxidos de carbono en la oxidación de *p*-xileno se traduce en ahorros de costes significativos en la fabricación de ácido tereftálico, al reducir, por ejemplo, el grado de combustión ácida. Notablemente, a estas temperaturas moderadas, la adición de circonio mejora la conversión, a la vez que tiene muy poco efecto sobre la formación de óxidos de carbono.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención, se oxidan uno o más compuestos dialquilaromáticos proporcionados como líquidos, preferentemente un xileno y especialmente *p*-xileno, en un disolvente alifático acuoso, como ácido acético y agua, con un gas que contiene oxígeno en presencia de un sistema catalizador que comprende átomos de cobalto, átomos de manganeso, átomos de circonio y átomos de bromo, en que la relación ponderal entre cobalto y manganeso es de 10 a 400. Los procedimientos se llevan a cabo a temperaturas de 130° a 150°C.

De acuerdo con la invención, los átomos de circonio pueden estar presentes en una cantidad en el intervalo de 300 ppm a 1.500 ppm. Los procedimientos de acuerdo con la invención producen uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos como producto de la reacción con buenas conversiones, por ejemplo, en aquellas realizaciones en que el reactante es *p*-xileno, una concentración de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA), con respecto al peso de ácido tereftálico producido, de menos del 6% en peso o menos del 5% en peso o menos del 3% en peso o menos del 1% en peso, a la vez que se obtiene una menor formación de óxidos de carbono, por ejemplo, no más de 1,2 mol de CO_x o no más de 0,6 mol de CO_x o no más de 0,3 mol de CO_x, en cada caso con respecto a la cantidad molar de compuestos dialquilaromáticos suministrada al reactor.

Por lo tanto, en una realización, el procedimiento comprende la oxidación de un compuesto dialquilaromático en la fase líquida. En cualquier momento, la fase líquida puede comprender cualquiera o todos entre: los reactantes suministrados *p*-xileno y el gas que contiene oxígeno, el disolvente, la composición catalizadora y el ácido dicarboxílico como producto de la reacción disuelto o suspendido en la mezcla de reacción, especialmente cuando el procedimiento se lleva a cabo como un proceso continuo. Los productos de los procedimientos de acuerdo con esta realización incluyen los sólidos del ácido dicarboxílico como el producto predominante (por ejemplo, al menos el 50% de los sólidos) y productos de oxidación incompleta que pueden encontrarse en los sólidos, en la fase líquida o en ambos. El compuesto dialquilaromático suministrado al reactor de oxidación puede estar purificado de contaminantes que pueden interferir con la reacción de oxidación. El reactante suministrado puede ser puro o una mezcla de isómeros del compuesto u homólogos inferiores o superiores, así como compuestos alicíclicos o alifáticos saturados con puntos de ebullición similares a los del compuesto aromático o compuestos cíclicos fusionados. Sin embargo, en esta realización, al menos el 80% en peso, preferentemente al menos el 95% en peso o al menos el 98% en peso de los reactantes líquidos es el reactante dialquilaromático.

De acuerdo con la invención, los procedimientos de oxidación en fase líquida se llevan a cabo en presencia de un disolvente alifático. Los disolventes adecuados son aquellos que son disolventes para los compuestos dialquilaromáticos en las condiciones de la reacción de oxidación y, especialmente, aquellos en los que los ácidos dicarboxílicos como productos forman un flujo crudo bombeable que se descarga del reactor de oxidación. Los disolventes adecuados incluyen mezclas de agua y los disolventes alifáticos. Los disolventes alifáticos preferidos son ácidos carboxílicos alifáticos e incluyen disoluciones acuosas de ácidos monocarboxílicos de C₂ a C₆ y, preferentemente, de ácidos monocarboxílicos de C₂ a C₄, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido *n*-butírico, ácido isobutírico, ácido *n*-valérico, ácido trimetilacético, ácido caprícoico y mezclas de los mismos. Preferentemente, el disolvente es volátil en las condiciones de la reacción de oxidación para permitir su retirada como gas de escape del reactor de oxidación. También se prefiere que el disolvente seleccionado sea uno en el cual la composición catalizadora es soluble en las condiciones de reacción.

Un disolvente preferido para uso de acuerdo con la invención es una disolución acuosa de ácido acético con una concentración, por ejemplo, del 90 al 97% en peso, con respecto al peso de la fase líquida del medio de reacción. En diversas realizaciones, el disolvente comprende una mezcla de agua y ácido acético, el cual, por ejemplo, tiene un contenido de agua suficiente para proporcionar al menos el 3,0% en peso de agua al medio de reacción, o al menos el 4,0% en peso o del 3,0% en peso al 15% en peso o del 3% en peso al 11% en peso.

La composición de ácido dicarboxílico crudo puede descargarse de la zona de oxidación y someterse a una diversidad de procedimientos de cambio, separación, purificación o recuperación del licor madre. Estos procedimientos pueden proporcionar un disolvente y una composición catalizadora recuperados para su reciclaje de vuelta a la zona de oxidación.

Por lo tanto, una porción del disolvente suministrado al reactor de oxidación primaria puede obtenerse a partir de una corriente de reciclaje obtenida por desplazamiento, por ejemplo, del 80 al 90% del licor madre tomado de la corriente de la mezcla de reacción cruda descargada del reactor de oxidación primaria con ácido acético acuoso fresco. Este cambio puede efectuarse en cualquier aparato conveniente, pero puede efectuarse de la manera más fácil en un aparato de centrifugación, como uno o más ciclones.

Los procedimientos de acuerdo con la invención se llevan a cabo en presencia de una fuente de oxígeno. Esto puede efectuarse mediante el suministro de un gas que contiene oxígeno al reactor de oxidación para permitir al gas entrar en contacto con la mezcla de reacción líquida en el reactor. La corriente oxidante predominantemente en fase gaseosa que se introduce en el reactor comprende oxígeno molecular (O₂), por ejemplo, en el intervalo del 5 al 100% molar de oxígeno molecular o del 10 al 50% molar de oxígeno molecular o del 15 al 25% molar de oxígeno molecular. Típicamente, el resto de la corriente oxidante comprende principalmente un gas o gases, como nitrógeno, que son inertes frente a la oxidación. Por lo tanto, la corriente oxidante puede comprender aire seco que contiene aproximadamente el 21% molar de oxígeno molecular y cantidades sustanciales de nitrógeno.

5 La presencia o ausencia de dióxido de carbono en la corriente oxidante no se considera especialmente crítica y, por lo tanto, puede variar en un amplio intervalo, desde sustancialmente ningún dióxido de carbono hasta la cantidad de dióxido de carbono que se encuentra normalmente en el aire fresco (aproximadamente el 0,05% en peso) o hasta el 1% en peso o hasta el 2% en peso o hasta el 4% en peso o incluso cantidades mayores.

10 En los procedimientos de acuerdo con la invención, la reacción de oxidación transcurre a temperaturas y presiones elevadas, de modo que al menos una porción de la mezcla de reacción está en fase líquida. Durante la oxidación, la temperatura media con respecto al tiempo y con respecto al volumen del medio de reacción se mantiene en el intervalo de 130°C a 150°C. La presión de cabecera por encima del medio de reacción puede mantenerse, por ejemplo, en un intervalo de presión manométrica de 100 a 4.000 kPa o de 200 a 2.000 kPa o de 200 a 800 kPa.

15 De acuerdo con la invención, hemos encontrado que algunas temperaturas de oxidación relativamente moderadas, como de 130°C a 150°C, ayudan a reducir el grado de formación de óxidos de carbono, que se cree que representa en parte el grado de combustión de disolvente. Por lo tanto, los procedimientos de la invención son especialmente adecuados para la oxidación de *p*-xileno a temperaturas relativamente moderadas, según se ha descrito anteriormente.

20 Las composiciones catalizadoras empleadas en los procedimientos de la invención comprenden átomos de cobalto, átomos de manganeso, átomos de circonio y átomos de bromo, suministrados por cualquier medio adecuado, según se describe más adelante. En una realización preferida, las composiciones catalizadoras constan esencialmente de átomos de cobalto, átomos de manganeso, átomos de circonio y átomos de bromo. Típicamente, la composición catalizadora es soluble en el disolvente en las condiciones de reacción o es soluble en los reactantes suministrados a la zona de oxidación. Preferentemente, la composición catalizadora es soluble en el disolvente a 40°C y 101,325 kPa (1 atm) y es soluble en el disolvente en las condiciones de reacción.

25 Los átomos de cobalto pueden estar presentes, por ejemplo, en una cantidad de al menos 500 ppm o de al menos 750 ppm o de al menos 1.000 ppm o de 500 ppm a 6.000 ppm o de 750 ppm a 4.500 ppm o de 1.000 ppm a 4.000 ppm, en cada caso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción. Los átomos de cobalto pueden proporcionarse en forma iónica, como sales inorgánicas de cobalto como bromuro de cobalto, nitrato de cobalto o cloruro de cobalto o como compuestos orgánicos de cobalto como sales de cobalto de ácidos alifáticos o aromáticos con 2 a 22 átomos de carbono, incluidos acetato de cobalto, octanoato de cobalto, benzoato de cobalto, acetilacetato de cobalto y naftalato de cobalto.

35 Las cantidades en peso de cada uno de los elementos cobalto, manganeso, circonio y bromo se refieren al peso atómico de los átomos, ya estén dichos átomos o no en forma elemental o en forma iónica. Por ejemplo, la cantidad de cobalto se refiere a la cantidad de átomos de cobalto, ya estén en forma elemental o iónica, y no a la cantidad de acetato de cobalto. Las concentraciones indicadas de los componentes catalizadores se refieren a la cantidad de los componentes catalizadores en la porción líquida del medio de reacción en el reactor de oxidación. Las concentraciones de los componentes catalizadores pueden medirse, por ejemplo, por muestreo del reactor de oxidación.

40 El estado de oxidación del cobalto cuando se añade como compuesto a la mezcla de reacción no está limitado e incluye los dos estados de oxidación +2 y +3.

45 Los átomos de manganeso pueden proporcionarse como una o más sales inorgánicas de manganeso como boratos de manganeso, haluros de manganeso, nitratos de manganeso o compuestos organometálicos de manganeso como las sales de manganeso de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, incluido acetato de manganeso, y sales de manganeso de β -dicetonatos, incluido acetilacetato de manganeso. El manganeso de la composición catalizadora puede estar presente en una concentración de 20 a 425 ppm o de 20 a 300 ppm o de 20 a 200 ppm.

50 El circonio puede proporcionarse como óxido de circonio o como una o más sales inorgánicas de circonio como cloruro de circonio, bromuro de circonio y sulfato de circonio o compuestos organometálicos de circonio como acetato de circonio, acetato de hidróxido de circonio, acetilacetato de circonio, butóxido de circonio, propóxido de circonio o acetato de circonio. Los átomos de circonio de la composición catalizadora pueden estar presentes en una cantidad de al menos 25 ppm o de al menos 50 ppm o de al menos 100 ppm hasta 1.000 ppm o hasta 1.250 ppm o hasta 1.500 ppm. Por lo tanto, los intervalos adecuados pueden variar de 25 ppm a 1.500 ppm o de 50 ppm a 1.250 ppm o de 100 ppm a 1.000 ppm.

55 El componente de bromo puede añadirse como bromo elemental, en forma combinada o como anión. Las fuentes adecuadas de bromo incluyen, pero no se limitan a ácido hidrobromico, bromuro de sodio, bromuro de amonio, bromuro de potasio, tetrabromoetano, bromuro de bencilo, ácido -bromo-*p*-toluico y ácido bromoacético. Las fuentes de bromo preferidas pueden ser ácido hidrobromico, bromuro de sodio o ácido -bromo-*p*-toluico. Por lo tanto, el bromo puede estar presente en una cantidad en el intervalo de 750 a 6.000 ppm, con respecto al líquido total en el medio de reacción, o de 900 ppm a 5.000 ppm o de 1.000 a 4.500 ppm, en cada caso con respecto al peso total de líquido en el medio de reacción.

De acuerdo con la invención, las cantidades relativas de los elementos en la composición catalizadora se seleccionan para conseguir una conversión aceptable, a la vez que se limita la combustión ácida. Por lo tanto, la relación ponderal entre los átomos de cobalto y los átomos de bromo puede ser, por ejemplo, de 0,6 a 10 o de 0,7 a 8 o de 0,8 a 5.

En un aspecto importante de la invención, la relación ponderal entre los átomos de cobalto y los átomos de manganeso es de 10,0 a 400 o de 12 a 300 o de 15 a 250. En diversas otras realizaciones desveladas en este documento, la relación entre los átomos de cobalto y los átomos de manganeso será al menos de 10 o al menos de 12 o al menos de 15 o al menos de 18 hasta 150 o hasta 200 o hasta 300 o hasta 400.

En la composición catalizadora de la invención pueden incluirse otros componentes catalizadores orgánicos o no metálicos o los procedimientos pueden llevarse a cabo en ausencia sustancial de catalizadores orgánicos o no metálicos adicionales. Por ejemplo, la composición catalizadora puede incluir una fuente de piridina. El componente de piridina de la composición catalizadora puede añadirse a un reactor de oxidación primaria o a reactores de postoxidación. El componente de piridina puede estar en forma de piridina en sí misma o en forma de un compuesto de piridina.

Además, los procedimientos de acuerdo con la invención pueden llevarse a cabo en presencia o en sustancial ausencia de uno o más aldehídos o cetonas.

Además, los procedimientos de acuerdo con la invención pueden llevarse a cabo en presencia de átomos metálicos adicionales o en sustancial ausencia de los mismos, siempre que la composición catalizadora comprenda átomos de cobalto, átomos de manganeso y átomos de circonio, con átomos de bromo proporcionados como promotores. Tales metales adicionales pueden incluir, pero no se limitan a molibdeno, sodio, potasio, cobre, hafnio, cromo, cerio, hierro, tungsteno, bismuto, vanadio y paladio.

La composición catalizadora puede formarse por la adición de cada fuente al reactor de manera separada, secuencial o simultánea o puede añadirse al reactor de oxidación una composición preparada y, en cualquier caso, la adición puede hacerse como un lote inicial o de manera continua durante el transcurso de la reacción de oxidación. La composición catalizadora preparada como lote puede disolverse en el disolvente para formar un suministro de catalizador, seguido de la adición del suministro de catalizador al reactor de oxidación primaria. Cada componente o el lote de la composición catalizadora pueden añadirse al reactor de oxidación primaria antes, durante o después de la adición del disolvente. En un proceso continuo, los componentes catalizadores o la composición catalizadora pueden añadirse simultáneamente con el suministro de disolvente o en el suministro de disolvente o dosificarse separadamente según se requiera para una preparación fresca.

Después de la carga inicial de la composición catalizadora en un proceso continuo, el licor madre residual de la oxidación primaria puede proporcionar una porción de los componentes catalizadores necesarios al reactor de oxidación primaria por desplazamiento parcial del licor madre de la oxidación primaria con disolvente fresco. El resto puede completarse con un suministro fresco continuo de catalizador preparado.

En los procedimientos de acuerdo con la invención, la cantidad de disolvente quemado e inutilizable como corriente de reciclaje puede reducirse en relación con los procedimientos típicos. Mientras que la cantidad absoluta de disolvente quemado en la presente invención puede reducirse, esta reducción no se consigue a expensas de una conversión aceptable. La obtención de un bajo grado de formación de óxidos de carbono puede conseguirse llevando a cabo la reacción a bajas temperaturas de oxidación o usando un catalizador menos activo pero, típicamente, esto resulta en una conversión reducida y en el aumento de las cantidades de productos intermedios. Los procedimientos de la invención tienen la ventaja de mantener una baja formación de óxidos de carbono a la vez que se minimiza el efecto sobre la conversión.

Por lo tanto, en una realización preferida, el grado de formación de óxidos de carbono (en moles totales de CO y CO₂, expresados como CO_x por mol de compuestos dialquilaromáticos suministrados al reactor) no es superior a 1,2 mol de CO_x/mol o no superior a 0,6 o no superior a 0,3 mol de CO_x por mol de compuestos dialquilaromáticos suministrados al reactor.

Por lo tanto, en un procedimiento de acuerdo con la presente invención, se combina *p*-xileno, por ejemplo, en una cantidad del 2 al 15% en peso con respecto al peso de líquido en el medio de reacción, con ácido acético y un gas que contiene oxígeno a una temperatura de aproximadamente 130°C a 150°C, con el uso de una composición catalizadora que comprende átomos de cobalto, átomos de manganeso y átomos de circonio, con átomos de bromo proporcionados como promotores, en que la relación ponderal entre cobalto y manganeso es de 10 a 400 y en que los átomos de circonio están presentes en una cantidad de al menos 300 ppm hasta 1.000 ppm o hasta 1.500 ppm.

A continuación se describirá una realización de la invención que se refiere a la figura 1 adjunta, en la que el *p*-xileno se introduce a través de un conducto 10 en el reactor de oxidación primaria 12 y se suministra ácido acético acuoso como disolvente con la composición catalizadora de la invención disuelta en el mismo a través de la línea 11 al

reactor 12. Si se desea, las cargas de *p*-xileno, del disolvente y de la composición catalizadora pueden suministrarse al reactor 12 en una pluralidad de puntos o suministrarse conjuntamente a través de una línea. Un gas que contiene oxígeno se introduce a presión cerca del fondo del reactor 12 a través del conducto 14. El gas que contiene oxígeno preferido es aire o aire enriquecido con oxígeno. La tasa de flujo del gas que contiene oxígeno al reactor 12 se controla para mantener entre aproximadamente el 2 y el 9% de oxígeno en volumen (calculado con respecto al disolvente libre y seco) en el gas de escape que sale del reactor a través del conducto 16. Los reactantes en el reactor 12 se mantienen a una presión elevada de 344,8 kPa a 1.206,6 kPa, para mantener el medio de reacción volatilizable contenido sustancialmente en estado líquido a la temperatura de reacción de 130°C a 150°C.

Durante el transcurso de la reacción de oxidación, el calor exotérmico de la reacción y el agua generada por la oxidación de *p*-xileno se eliminan del reactor 12 por vaporización de una porción del medio de reacción líquido. Estos vapores, conocidos como gas de escape del reactor, comprenden el ácido acético disolvente vaporizado, del 5 al 30% en peso de agua y gas del proceso con el oxígeno agotado y con cantidades menores de productos de descomposición, incluido un residuo de catalizador, así como dióxido de carbono y monóxido de carbono adicionales generados por la descomposición del ácido acético. El gas de escape del reactor asciende a través del reactor 12 y se transporta a través del conducto 16 a la porción inferior de la columna de separación de agua 18 para destilación y recuperación del ácido acético de vuelta al reactor de oxidación primaria. La mezcla de reacción cruda se descarga del reactor de oxidación primaria a un separador de sólidos y líquidos 20 al que se suministra ácido acético fresco a través de la línea 22 para cambiar el licor madre descargado a través de la línea 24. El licor madre que contiene ácido acético y la composición catalizadora se somete a técnicas convencionales de purificación y depuración para recuperar y reciclar la composición catalizadora al reactor de oxidación primaria 12.

Los compuestos dialquilaromáticos adecuados útiles como componentes o ingredientes de la mezcla suministrada al reactor en los procedimientos de la presente invención incluyen dialquilbencenos y natalenos como *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno, 2,6-dimetilnaftaleno, 2,7-dimetilnaftaleno y 2,6-diisopropilnaftaleno. Los ácidos carboxílicos aromáticos como productos respectivos de estos compuestos alquilaromáticos son ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico (TPA) y los ácidos 2,6- y 2,7-naftalenodicarboxílicos. Los procedimientos de la invención pueden usarse para producir TPA y ácido isoftálico y son especialmente adecuados para la producción de los ácidos benzenodicarboxílico y naftalenodicarboxílico, especialmente TPA.

Los ácidos alifáticos acuosos disolventes útiles en los procedimientos de la invención son aquellos fácilmente volatilizables a las temperaturas de reacción. Entre estos disolventes se encuentran disoluciones acuosas de ácidos monocarboxílicos de C₂ a C₆, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido *n*-butírico, ácido isobutírico, ácido *n*-valérico, ácido trimetilacético, ácido caproico y mezclas de los mismos. Preferentemente, el ácido monocarboxílico alifático disolvente volatilizable es una disolución acuosa de ácido acético.

Una descripción más detallada de la oxidación de compuestos alquilaromáticos a ácidos benzenopolicarboxílicos puede encontrarse en el artículo "Phthalic Acids and Other Benzenepolycarboxylic Acids" de la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk-Othmer, vol. 18, 4ª edición (1995), págs. 991-1043, cuyas porciones relevantes se incorporan en este documento por referencia.

Se entiende que, al ser 4-carboxibencilaldehído (4-CBA) un producto de oxidación incompleta, su medida en la mezcla de productos de la oxidación de *p*-xileno a ácido tereftálico indica el grado de conversión conseguido, en que menores cantidades de 4-CBA indican una mayor conversión.

Según se ha descrito, el ácido acético disolvente se descompone en cierta medida en una reacción secundaria para producir fundamentalmente dióxido de carbono, monóxido de carbono y acetato de metilo. En los ejemplos, los productos totales de la descomposición oxidativa se estimaron por medida del número de moles de dióxido de carbono y monóxido de carbono salientes en el gas de purga del reactor de oxidación. Para conseguir resultados satisfactorios en el proceso de oxidación, el grado de formación de óxidos de carbono deberá ser mínimo, a la vez que se maximiza la tasa de conversión de xileno a TPA (la concentración de 4-CBA en la mezcla de productos es baja). Por lo tanto, la cantidad de 4-CBA encontrada en el filtrado del reactor de oxidación es una medida de la tasa de oxidación y la cantidad de óxidos de carbono en el gas de purga es una medida del coste del proceso de oxidación.

EJEMPLOS

Ejemplos 1-41

En los ejemplos 1-41, se preparó una disolución que contenía los componentes catalizadores en las concentraciones descritas en la tabla 1 y 60 g de la disolución se transfirieron al autoclave. El cobalto, el manganeso y el circonio se proporcionaron como acetato de cobalto(II) hidratado, acetato de manganeso(II) hidratado y acetato de hidróxido de circonio, respectivamente. El bromo se añadió como ácido hidrobromico y bromuro de sodio en las relaciones indicadas en la tabla 1. El autoclave se presurizó con aproximadamente 2.000 kPa de nitrógeno y después la disolución catalizadora se calentó hasta la temperatura de reacción en agitación a 2.000 rpm.

5 A la temperatura de reacción, el flujo de aire, diluido hasta el 10% de oxígeno en nitrógeno por razones de seguridad, se inició con un flujo de gas total de 1,13 nl/min y la presión de la reacción se ajustó a la presión total deseada para asegurar una presión parcial de oxígeno prácticamente constante. Entonces se inició el suministro de *p*-xileno (140 µl/min) (esto es $t = 0$ para el tiempo de reacción). Treinta segundos después del inicio del suministro de *p*-xileno, se introdujeron 0,25 mmol de ácido peracético en 1,5 ml de ácido acético en la disolución para iniciar la reacción.

10 El suministro de *p*-xileno se detuvo 30 min después del inicio. Seguidamente se detuvo el flujo de gas y el sistema se enfrió. A continuación se despresurizó el autoclave y la disolución de reacción se filtró para aislar el CTA. El rendimiento del filtrado se registró. El CTA se lavó dos veces con 25 ml de ácido acético (96%) y después una vez con 40 ml de metanol. El CTA lavado se secó a 60°C y después se pesó.

15 El gas de escape se analizó con respecto a CO₂ y CO mediante ND-IR (ABB, Advanced Optima) y con respecto a O₂ mediante un sistema de detección de paramagnetismo (Hartmann & Braun, Magnos 6G). La composición del sólido aislado y del filtrado se determinó por cromatografía líquida de alta presión.

Tabla 1. Resultados de los ejemplos de reacción por semilotes 1-41 llevados a cabo según se describe anteriormente.

Ejemplo	Co ppm	Mn ppm	Br (como HBr) ppm	Br (como NaBr) ppm	Zr ppm	T °C	H ₂ O %	Presión kPa	Rendimiento %	CO _x mol/min	4-CBA(S) ppm	BA(F) ppm
1	1.800	80	1.950	0	230	135	4	1.740	33	0,000043	56.430	59
2	1.800	80	1.950	0	300	160	4	1.900	88	0,000314	1.390	157
3	1.800	80	1.950	0	460	140	4	1.770	88	0,000111	14.590	132
4	1.800	80	1.950	0	460	170	4	1.990	90	0,000657	620	220
5	3.000	132	1.800	1.450	300	160	4	1.900	86	0,000393	1.970	46
6	2.000	88	1.800	366	610	145	4	1.790	92	0,000169	5.510	102
7	1.000	44	1.083	0	300	130	4	1.720	12	0,000039	51.980	43
8	1.000	44	1.083	0	610	145	4	1.790	28	0,000082	44.130	62
9	2.000	88	1.800	366	610	160	4	1.900	91	0,000637	630	98
10	3.000	132	1.800	1.450	910	130	4	1.720	87	0,000093	21.890	65
11	2.000	88	1.800	366	300	145	4	1.790	85	0,000140	7.180	90
12	2.000	88	1.800	366	610	145	4	1.790	90	0,000206	4.630	102
13	3.000	132	1.800	1.450	910	160	4	1.900	89	0,000601	1.130	104
14	3.000	132	1.800	1.450	300	130	4	1.720	56	0,000060	56.430	57
16	2.000	88	1.800	366	910	145	4	1.790	89	0,000234	3.430	84
17	3.000	132	1.800	1.450	610	145	4	1.790	86	0,000184	5.720	70
18	2.000	88	1.800	366	610	130	4	1.720	75	0,000073	36.830	62
19	1.000	44	1.083	0	300	160	4	1.900	85	0,000329	2.920	177
20	2.000	88	1.800	366	610	145	4	1.790	86	0,000204	4.690	82
21	1.000	44	1.083	0	910	160	4	1.900	45	0,000562	21.480	150
22	2.000	88	1.800	366	610	145	8	1.800	91	0,000195	5.020	109
23	3.000	132	1.800	1.450	610	145	6	1.800	87	0,000201	5.880	96
24	3.000	132	1.800	1.450	910	130	8	1.720	80	0,000108	30.930	71
25	3.000	132	1.800	1.450	300	160	8	1.910	88	0,000303	2.830	111
26	2.000	88	1.800	366	610	145	6	1.800	88	0,000219	4.330	100
27	1.000	44	1.083	0	910	130	8	1.720	4	0,000047	53.540	28
28	2.000	88	1.800	366	610	130	6	1.720	64	0,000075	42.970	69
29	1.000	44	1.083	0	300	160	8	1.910	89	0,000388	1.150	195
30	2.000	88	1.800	366	910	145	6	1.800	93	0,000229	4.140	132
31	1.000	44	1.083	0	910	160	8	1.910	67	0,000365	14.040	164
32	1.000	44	1.083	0	300	130	8	1.720	20	0,000046	n.d.	46
33	2.000	88	1.800	366	610	160	6	1.910	93	0,000493	860	150
34	3.000	132	1.800	1.450	910	160	8	1.910	86	0,000513	1.310	106

35	2.000	88	1.800	366	300	145	6	1.800	86	0,000145	6.960	95
36	1.000	44	1.083	0	610	145	6	1.790	20	0,000081	45.060	56
37	3.000	132	1.800	1.450	300	130	8	1.720	67	0,000078	44.750	73
38	2.000	88	1.800	366	610	145	6	1.790	81	0,000166	12.330	94
39	2.000	88	1.800	366	610	145	6	1.790	77	0,000166	12.280	93
Ejemplo comparativo 40	1.800	80	1.950	0	0	160	6	1.900	86	0,000210	3.500	130
Ejemplo comparativo 41	1.800	50	2.000	0	0	140	4	1.770	48	0,000040	74.100	90

El rendimiento se indica para el sólido aislado seco, asumiendo la conversión cuantitativa del *p*-xileno suministrado en ácido tereftálico; CO_x es la suma de CO y CO₂ medidos en el gas de escape.
 4-CBA(S) es la concentración de 4-CBA encontrada en el sólido aislado seco;
 BA(F) es la concentración de ácido benzoico encontrada en el filtrado.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un ácido dicarboxílico aromático, en que el procedimiento comprende la combinación en un medio de reacción de un compuesto dialquilaromático, un disolvente que comprende agua y un ácido orgánico saturado con 2-4 átomos de carbono y un gas que contiene oxígeno a una temperatura de 130°C a 150°C, en presencia de una composición catalizadora que comprende cobalto, manganeso, circonio y bromo, en que la relación ponderal entre cobalto y manganeso en la mezcla de reacción es de 10 a 400, en que el circonio está presente en una cantidad en el intervalo de 300 ppm a 1.500 ppm con respecto al peso del líquido en el medio de reacción.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la relación ponderal entre cobalto y manganeso en la mezcla de reacción es de 12 a 300.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la relación ponderal entre cobalto y manganeso en la mezcla de reacción es de 15 a 250.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el compuesto dialquilaromático comprende *p*-xileno y el ácido dicarboxílico aromático producido comprende ácido tereftálico.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el ácido orgánico saturado comprende ácido acético.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el circonio se proporciona como uno o más de: óxido de circonio, bromuro de circonio, cloruro de circonio, acetato de circonio, acetato de hidróxido de circonio, acetilacetato de circonio, hidróxido de circonio, butóxido de circonio, propóxido de circonio o acetato de circonilo.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el circonio se proporciona como acetato de circonio, acetato de hidróxido de circonio o acetato de circonilo.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el gas que contiene oxígeno comprende aire.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el cobalto se proporciona en una cantidad de 500 ppm a 6.000 ppm, con respecto al peso de líquido en el medio de reacción.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el cobalto se proporciona en una cantidad de 750 ppm a 4.500 ppm, con respecto al peso de líquido en el medio de reacción.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el cobalto se proporciona en una cantidad de 1.000 ppm a 4.000 ppm, con respecto al peso de líquido en el medio de reacción.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el manganeso se proporciona en una cantidad de 20 ppm a 425 ppm, con respecto al peso de líquido en el medio de reacción.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el manganeso se proporciona en una cantidad de 20 ppm a 300 ppm, con respecto al peso de líquido en el medio de reacción.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el manganeso se proporciona en una cantidad de 20 ppm a 200 ppm, con respecto al peso de líquido en el medio de reacción.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el bromo se proporciona en una cantidad de 750 ppm a 6.000 ppm, con respecto al peso de líquido en el medio de reacción.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el bromo se proporciona en una cantidad de 900 ppm a 5.000 ppm, con respecto al peso de líquido en el medio de reacción.
17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el bromo se proporciona en una cantidad de 1.000 ppm a 4.500 ppm, con respecto al peso de líquido en el medio de reacción.
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la relación ponderal entre cobalto y bromo es de 0,6 a 10.

19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la relación ponderal entre cobalto y bromo es de 0,7 a 8.
- 5 20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la relación ponderal entre cobalto y bromo es de 0,8 a 5.
21. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el procedimiento no produce más de 1,2 mol de CO_x por mol de compuesto dialquiaromático proporcionado al medio de reacción.

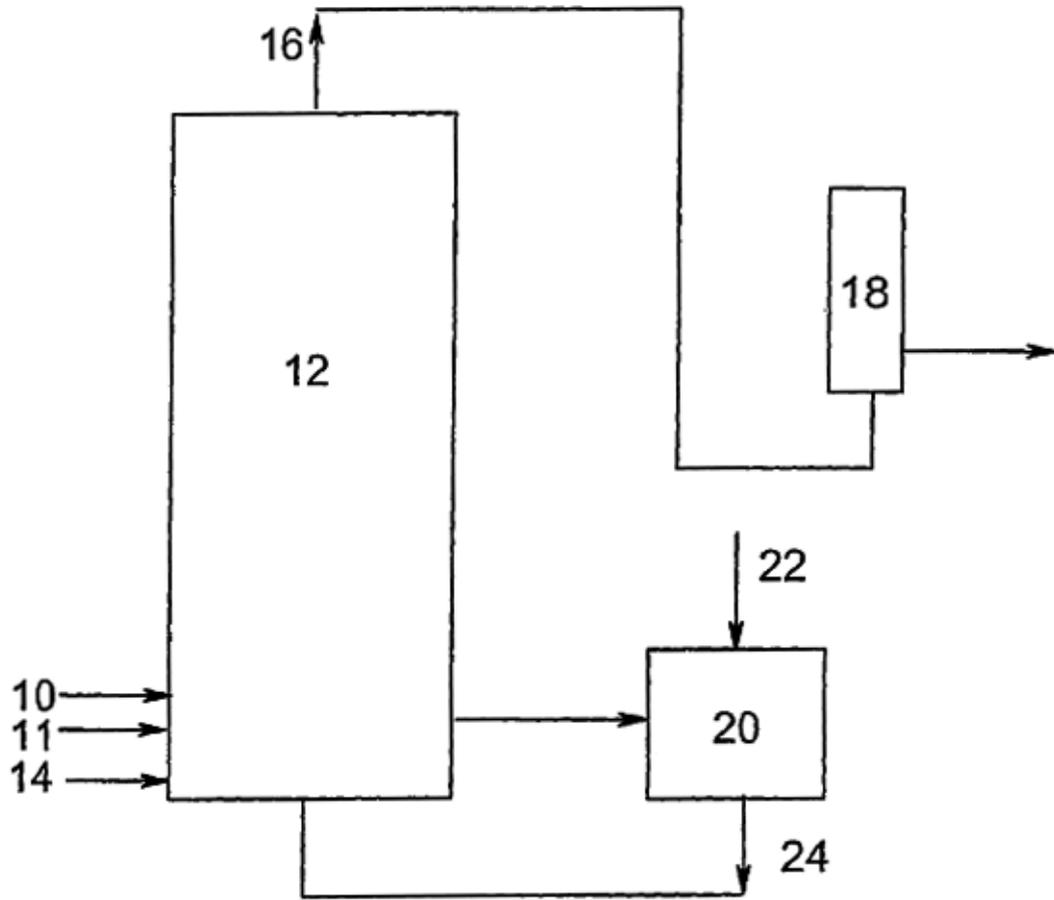


FIGURA 1