



1er. CERTIFICADO DE ADICION

Le A 13 389-Sp.

Int. Cl.: B01J

400073

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL  
Nº 395.884, PRESENTADA EL 9 DE OCTUBRE DE 1971 POR: PROCE-  
DIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES DE DESHIDROGE-  
NACION.-

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en  
509, Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

El objeto de la patente principal 395.884 es  
un procedimiento para la obtención de catalizadores de  
deshidrogenación que contienen níquel, cromo, aluminio,  
cobre y sulfato alcalino y/o carbonato alcalino, en  
5. los cuales las proporciones cuantitativas de los metales



mencionados asciende a 40-60 a 6,8-17,1 a 1,6-8,0 a 0,05 - 1,0 a 0,65 - 3,4 y que mediante un tratamiento en varias etapas con hidrógeno se reduce de manera que el contenido del catalizador en níquel metálico asciende a un 10 - 35 % en peso aproximadamente.

5.

Este catalizador de deshidrogenación es especialmente adecuado para la deshidrogenación de compuestos y/o mezclas de compuestos que se componen de hidroxidifenilo total y/o parcialmente hidrogenado con el fin de obtener hidroxidifenilo.

10.

Se ha descubierto ahora que se obtienen asimismo catalizadores muy eficaces y de larga duración, para la obtención de hidroxidifenilo, mediante deshidrogenación catalítica de compuestos y/o mezclas de compuestos que se componen de hidroxidifenilo, total y/o parcialmente hidrogenado, si la preparación del catalizador de deshidrogenación se efectúa según la patente principal 395.884 pero la reducción del catalizador se efectúa hasta un contenido del catalizador en níquel metálico de un 35 a 45, preferentemente a un 43 % en peso aproximadamente.

15.

20.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de catalizadores de deshidrogenación conteniendo níquel, cromo, aluminio, cobre y sulfato alcalino y/o carbonato alcalino, según la patente principal 395.884, caracterizado porque la reducción del catalizador se efectúa hasta un contenido en níquel metálico de un 35 % en peso de un 45 % en peso, preferentemente a un 42 % en peso aproximadamente.

25.

30.

La realización de la obtención del catalizador se puede efectuar bajo las condiciones indicadas en la patente



- principal, por ejemplo preparando, primeramente, una masa básica de catalizador mediante precipitación de una mezcla de níquel-aluminio-, cobre-carbonato-hidróxido de una solución de sal metálica correspondiente con solución de carbonato alcalino, lavado del precipitado y reacción del mismo con solución de cibromato de amonio a temperatura más elevada, impregnando esta masa básica de catalizador con solución de sulfato alcalino y/o carbonato alcalino, tableteando la masa de catalizador impregnada después de su secado y reduciendo a continuación, efectuándose la reducción en dos etapas, entre las cuales el catalizador convenientemente se homogeneiza por molturación y después se tabletea de nuevo. La tabletación se deberá efectuar aquí de manera que el peso a granel de las tabletas de catalizador terminadas se encuentra entre unos 0,8 y unos 1,6 g/cc.
- 5.
- 10.
- 15.

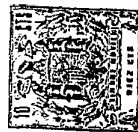
La reducción del catalizador se puede efectuar en hornos tubulares horizontales o verticales. Para la reducción de mayores cantidades de catalizador se puede diluir el catalizador durante la primera etapa de reducción con un material indiferente, por ejemplo, con anillo Raschig de porcelana. En caso dado también pudiera ser ventajoso diluir el hidrógeno empleado, por ejemplo, con nitrógeno.

20.

Los hidroxidifenilos total o parcialmente hidrogenados, adecuados para el empleo según la presente invención del catalizador de deshidrogenación para la obtención de hidroxidifenilo son, por ejemplo, los mencionados en la patente principal: 2-ciclohexiliden-ciclohexanona, 2-ciclohexenil-ciclohexanona, 2-ciclohexil-ciclohexanona, 2-ciclohexil-ciclohexanol, 2-ciclohexil-fenol, 3-ciclohexil-fenol, 4-ciclohexil-fenol, 2-fenil-ciclohexanona y 2-fenilciclohexanol. La

25.

30.



5. obtención de estos hidroxidifenilos total o parcialmente hidrogenados, así como de las mezclas de estos compuestos, está descrita en la patente principal. La purificación del hidroxidifenilo obtenido se efectúa convenientemente mediante destilación fraccionada y ulterior cristalización según la publicación de la solicitud de patente alemana 2 102 476.

Ejemplo 1

10. 17160 g de una masa básica que contiene 43,6 % en peso de níquel, 9,4 % en peso de cloro, 3,0 % en peso de aluminio y 0,2 % en peso de cobre, que se ha obtenido en forma en sí conocida por precipitación de una mezcla de carbonato-hidróxido, que contiene uno de los elementos níquel, aluminio y cobre, de una solución acuosa de los nitratos correspondientes mediante solución de carbonato sódico y ulterior reacción  
15. del precipitado, previamente lavado con solución de bicromato de amonio, se suspenden en una solución de 450 g de sulfato potásico en 15800 cc de agua.

20. La pasta de contacto así obtenida se seca a 120°C, se moltura, se mezcla con un 3 % de grafito y se prensa a tabletas de 5 mm.

25. 18200 g de las tabletas así obtenidas se llenan en un horno tubular vertical (diámetro: 15 cm). El horno se calienta a 370°C y después se mantiene durante 3 horas a 370°C mientras, por hora, se introducen 1820 l de hidrógeno y 1820 l de nitrógeno a través de la carga de catalizador. La temperatura de la carga de catalizador se encuentre aquí durante 2,5 horas entre 350 y 420°C.

30. Después de enfriar se trata el catalizador durante 24 horas con una mezcla de 40 l de aire y 2000 l de nitrógeno



por hora.

Peso a granel: 1,02 g/cc (Ni (metálico): 13,2 %).

El catalizador es entonces molturado, se mezcla con un 2 % de grafito y nuevamente se moldea a tabletas de 5 mm.

5.

13600 g de las tabletas así obtenidas se introducen en un horno de tubo vertical de 15 cm de diámetro y, al mismo tiempo que se conducen 6800 l de hidrógeno por hora, se calienta de manera que la temperatura en la carga de catalizador se encuentre durante 3 horas entre 360 y 395°C. A continuación se trata el catalizador durante 30 horas a 100°C con dióxido de carbono.

10.

Peso a granel: 1,14 g/cc.

Superficie específica: 117 m<sup>2</sup>/g.

Ni (metálico) 40,5 % (Ni (total): 54,3 %).

15.

#### Ejemplo 2

En un reactor tubular con un diámetro del tubo de 17 mm, que se llenó con 30 cc del catalizador obtenido según el ejemplo 1, se dosifican a 330°C por hora 6,0 g de una mezcla de 2-ciclohexenilciclohexanona y 2-ciclohexilidenciclohexanona. Después de un periodo inicial de algunas horas se obtienen por hora 5,7 g de producto de reacción que se compone en un 83 % en peso de 2-hidroxidifenilo, en un 6,3 % en peso de 2-ciclohexilfenol, 2-ciclohexilciclohexanona y producto de partida, en un 6,8% en peso de óxido difenilénico, en un 3,1 % en peso de difenilo y en un 0,8 % en peso de productos de disociación mononucleares. Después de un periodo de servicio de 2000 horas se compone el producto de reacción de un 66,5 % en peso de 2-hidroxidifenilo, un 23,5 % en peso de 2-ciclohexilfenol, 2-ciclohexilciclohexanona y otros compuestos que se pueden volver a emplear, así como un

20.

25.

30.



6 % en peso de óxido difenilénico, un 2,1 % en peso de difenilo y un 1,9 % en peso de productos de disociación mononucleares.

NOTA

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
10. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 15 de Septiembre de 1971, bajo el número P 21 46 052.6; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que
15. se solicita ler. Certificado de Adición por 10 años en España, sobre: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 395.884; PRESENTADA EL 9 DE OCTUBRE DE 1971 POR: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES DE DESHIDROGENACION; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.-Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 395.884, presentada el 9 de Octubre de 1971 por: "Procedimiento para la obtención de catalizadores de deshidrogenación", caracterizadas porque la reducción del catalizador se efectúa hasta un contenido en níquel metálico de un 35 a 45 %, preferentemente un 42 % en peso aproximadamente.
25. 2.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 395.884, presentada el 9 de Octubre de 1971 por: "Procedimiento para la obtención de catalizadores de deshidrogenación", tal y como queda sustancialmente descrito en la
30. presente Memoria.

ME



Esta Memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 NOV 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBU Y CAÑA  
E. Elvado, L. Gato Fernández

A large, handwritten signature in cursive script, written in dark ink, extending from the typed name above it.

Handwritten initials 'mfe' in the bottom left corner of the page.