

F.C. 22-XII-75



IND. CIA. COTC

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 471-Sp.

006

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HIDROXIDIFENILO

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

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de hidroxidifenilo.

Ya se conoce la obtención de hidroxidifenilo en fase gaseosa por deshidrogenación catalítica de compuestos o mezclas de compuestos que se componen de hi-

5



5 droxidifenilo total y/o parcialmente hidrogenado. Aquí se emplean catalizadores de deshidrogenación que contienen níquel, cromo, aluminio, cobre y óxido ó bien carbonato alcalino, así como en caso dado plata, tal y como se describen en la patente alemana 1.108.221 y en la publicación alemana DOS 2.049.809.

10 En esta deshidrogenación se forman, además del hidroxidifenilo, una serie de productos secundarios e intermedios, ante todo fenol, difenilo, ciclohexilfenol y en parte óxido difenilénico, que se han de retirar mediante procedimientos de purificación especiales, por ejemplo, el descrito en la publicación alemana DOS 2.102.476.

15 La realización de un procedimiento de purificación de estos presenta sin embargo determinadas exigencias cualitativas al producto de reacción si se quiere realizar con éxito, tanto técnica como económicamente. La exigencia principal es aquí una composición cualitativa y cuantitativa lo más igualada posible del producto de reacción a purificar.

20 Es sin embargo conocido que en el transcurso del tiempo cede la eficacia del catalizador de deshidrogenación, de manera que el rendimiento se reduce y la composición del producto de reacción varía en forma correspondiente. En efecto, se puede contrarrestar esta variación reduciendo la carga sobre el catalizador y/o aumentando
25 la temperatura de reacción. Sin embargo, la reducción de la carga del catalizador produce una disminución del rendimiento y con ello un empeoramiento del procedimiento de deshidrogenación, mientras el aumento de la temperatura favorece más aún las reacciones secundarias que la
30

42.000



reacción principal, lo que tiene como consecuencia un empeoramiento de la composición del producto de reacción.

5 Por esta razón, después de un tiempo determinado se ha de interrumpir el procedimiento continuo para regenerar o renovar el catalizador. Esto sin embargo va ligado a su vez con un menor aprovechamiento de la instalación del procedimiento y a gastos incrementados.

10 Asimismo ha demostrado ser ventajoso emplear, para la purificación del producto de deshidrogenación en bruto, en lo posible uno de composición constante, lo que sin embargo, como antes se ha mencionado, no se obtiene según el procedimiento de deshidrogenación conocido. En efecto es posible, mediante almacenamiento intermedio y mezclado de productos de deshidrogenación de distinta com
15 posición, preparar uno de composición constante para el procedimiento de limpieza, pero esto sin embargo implica ulteriores incrementos de trabajo y de costes.

20 Para evitar las desventajas de los procedimientos de deshidrogenación según el actual estado de la técnica ya descrito, se da la necesidad apremiante hacia el logro de un procedimiento de deshidrogenación que suministre con una eficacia lo más igualada posible, así como selectividad, y además larga duración de vida del catalizador de deshidrogenación, un producto de deshidrogenación de composición igualada durante largos períodos
25 de tiempo.

30 Se ha descubierto ahora que en la obtención de hidroxidifenilo por deshidrogenación catalítica, en fase gaseosa, de compuestos o mezclas de compuestos que se componen de hidroxifenilo total y/o parcialmente hidro-



5 genado, en presencia de catalizadores de deshidrogenación
conteniendo níquel, cromo, aluminio, cobre y sulfato al-
calino y/o carbonato alcalino, se prolonga considerable-
mente la duración de vida de estos catalizadores y se pue-
den evitar las desventajas del procedimiento antes des-
crito si se emplea un producto de partida que esté libre
de productos de auto-oxidación que sean de más difícil
volatilidad que el hidroxidifenilo total o parcialmente
10 hidrogenado contenido en el producto de partida, o que
sean de naturaleza peroxídica, y que contenga productos
de naturaleza ácida solamente en aquella medida para que
el índice de acidez en el producto de partida sea infe-
rior a 0,2, preferentemente inferior a 0,1.

15 Se ha descubierto que la caída de eficacia lenta
que se presenta generalmente en el catalizador de deshi-
drogenación, a pesar de las temperaturas de reacción re-
lativamente altas entre 300° y 400°, se basa menos en un
daño puramente térmico, sino que más bien es provocado
por reducidas cantidades de productos secundarios en el
20 producto de partida empleado que se forman ya por una ac-
tuación relativamente breve de gases que contienen oxí-
geno sobre el producto de partida, incluso a temperatu-
ra ambiente. Estos productos de oxidación, que dañan el
contacto, no se conocen individualmente con detalle.

25 Una parte de los productos de oxidación es de na-
turaleza peroxídica y ácida. La presencia de estas par-
tes se puede detectar mediante las demostraciones en sí
conocidas para los peróxidos y ácidos.

30 Los productos secundarios que se forman por auto-
oxidación en el producto de partida son en su mayor par-



te de más difícil volatilidad que el producto principal, esto es el hidroxidifenilo total o parcialmente hidrogenado, y por lo tanto se quedan en una destilación cuidadosa de tales productos de partida principalmente en el residuo de la destilación.

5

Preferentemente, se puede obtener por lo tanto el producto de partida, a emplear según la presente invención, destilando el producto de partida previsto para su empleo bajo cuidadosa exclusión de aire y otros gases oxigenados y protegiéndole de los efectos de los gases oxigenados hasta su empleo.

10

Asimismo, se pueden emplear otros métodos para la purificación del producto de partida, tales como, por ejemplo, el tratamiento con medios aceptores de ácido, aceptores de peróxido o reductores de peróxido. Además de la velocidad más reducida de la desactivación del catalizador de deshidrogenación, el empleo de un producto de partida ampliamente liberado de productos de auto-oxidación conforme al procedimiento de la presente invención, produce el que la más reducida disminución de la actividad del catalizador se extienda en igual escala a la reacción principal y secundaria, de manera que se puede compensar mediante aumento de la temperatura, sin que por ello varíe esencialmente la proporción entre productos principales y productos secundarios.

15

20

25

Ya son conocidos los productos de partida adecuados en el procedimiento según la presente invención para la obtención de hidroxifenilo. Como tales sean mencionados, por ejemplo:

30



2-ciclohexilidenciclohexanona

2-ciclohexenilciclohexanona

2-ciclohexilciclohexanona

2-ciclohexilciclohexanol

5 2-ciclohexilfenol

3-ciclohexilfenol

4-ciclohexilfenol

2-fenilciclohexanona

2-fenilciclohexanol.

10

Los mencionados compuestos se obtienen con facilidad. Así, por ejemplo, la 2-ciclohexilidenciclohexanona y la 2-ciclohexenilciclohexanona se obtienen por condensación de ciclohexanona en presencia de catalizadores ácidos o básicos, según métodos conocidos. Estos dos compuestos se forman, además junto con 2-ciclohexilciclohexanona, 2-ciclohexilciclohexanol y otros, como productos secundarios en la deshidrogenación catalítica de ciclohexanol. Se pueden separar de la mezcla de deshidrogenación fácilmente por destilación y ser empleados en mezcla para la obtención de 2-hidroxidifenilo.

15

20

El ciclohexilfenol se obtiene según métodos conocidos por alquilación catalítica de fenol; el 2-ciclohexilfenol se forma, además, también junto con 2-fenilciclohexanona y 2-fenilciclohexanol, 2-ciclohexilciclohexanol y 2-ciclohexilciclohexanona como productos secundarios en la síntesis de 2-hidroxidifenilo.

25

Los catalizadores que se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención son en sí conocidos y se describen por ejemplo en las publicaciones alemanas

30



DOS 2.049.809 y DOS 2.146.052.

5 Por lo general, el procedimiento de la presente invención se realiza pasando el producto de partida, que no contiene productos de auto-oxidación, especialmente aquellos que son de más difícil volatilidad que el hidroxidifenilo total o parcialmente hidrogenado contenido en el producto de partida, ni aquellos de naturaleza peroxídica, y que solo contienen aquellos de naturaleza ácida en tal medida que el índice de acidez en el producto de partida sea inferior a 0,2 preferentemente inferior a 0,1, en forma de vapor, a temperaturas de unos 300° a unos 10 400°C, especialmente de 320° a unos 350°C, bajo presión normal o presión más reducida, a través del catalizador. El desarrollo de los aparatos de reacción necesarios es en sí conocido. 15

Como productos de reacción se obtienen, además del hidroxidifenilo, principalmente compuestos intermedios que se pueden emplear de nuevo como productos de partida, especialmente ciclohexilfenol. En el caso de la obtención del 2-hidroxidifenilo, el producto de reacción 20 tiene una composición adecuada para la purificación según el procedimiento descrito en la publicación alemana DOS 2.102.476.

25 El procedimiento de la presente invención tiene, en comparación con el actual estado de la técnica, las siguientes ventajas:

30 La duración de vida del catalizador está considerablemente aumentada, mostrando el producto de reacción, durante la mayor parte de este período de tiempo, aproximadamente la misma composición. Esto es, como ya se ha



5 descrito, de importancia decisiva para la ulterior limpie-
za. Asimismo se suprime la frecuente regeneración neces-
ria según el actual estado de la técnica del catalizador
(DOS 2.049.809) que cada vez interrumpe el procedimiento
continuo y por lo tanto perjudica considerablemente el
desarrollo del servicio.

Los porcentajes indicados en los ejemplos dados a
continuación se refieren, siempre que no se indique otra
cosa, al peso.

10 Ejemplos

En los ejemplos siguientes se empleó un cataliza-
dor que se había obtenido según la publicación alemana
15 DOS 2.049.809 de la manera siguiente:

8580 g de una masa básica de catalizador, conte-
niendo un 42,7 % en peso de níquel, un 9,5 % en peso de
cromo, un 3,2 % en peso de aluminio y un 0,2 % en peso
de cobre, que se había obtenido en forma conocida por pre-
20 cipitación de una mezcla de hidróxido y carbonato conte-
niendo uno de los elementos níquel, aluminio y cobre, a
partir de una solución acuosa que se componía en cada ca-
so de un 50 % de los correspondientes nitratos y sulfa-
tos, mediante una solución de carbonato sódico y ulterior
25 reacción del precipitado previamente lavado con solución
de bicromato amónico, se amasan con una solución de 225
g de sulfato potásico en 7900 cc de agua. La pasta de
contacto obtenida se seca a 120°, se moltura, se mezcla
con un 3 % de grafito y en una prensa de tabletas se mol-
30 dea a tabletas de 5 mm de diámetro y unos 5 mm de espe-



sor.

1000 g de las tabletas así obtenidas se tratan durante 2½ horas a 390°C con 100 litros de hidrógeno por hora y a continuación durante 6 horas a unos 20-40°C con 100 litros de una mezcla de un 2 % en volumen de aire y un 98 % en volumen de CO₂ por hora.

A continuación se molturan las tabletas, se mezclan con un 2 % de grafito, se vuelven a formar tabletas, se reducen durante 2½ horas a 390°C con 730 litros de hidrógeno por hora y a continuación se tratan térmicamente a 100°C en una atmósfera de CO₂:

Peso a granel	1,16 g/cc
Superficie específica	136 m ² /g
Ni (metálico) 25,6 % , Ni (sinterizado) 56,2 %	

En todos los ejemplos se efectuó el procedimiento en la forma descrita a continuación:

En un reactor de tubos perpendiculares de unos 550 mm de longitud con un diámetro de los tubos de 17 mm, que se llenaron con 30 cc del catalizador obtenido en la forma anteriormente descrita, y cuya parte superior sirve como zona de evaporación, se dosifican desde arriba, a 330°, por hora, en cada caso 6,0 g de una mezcla de 2-ciclohexenilciclohexanona y 2-ciclohexilidenciclohexanona, a continuación denominada dianona, que se había obtenido por condensación de ciclohexanona en presencia de una resina intercambiadora de iones conteniendo grupos ácido sulfónico (véase Chem.Abstr. 75. 5344 y (1971)- y el producto de reacción se extrajo por debajo.



Ejemplo 1

5 Se empleó una dianona en cuya obtención, almacenamiento y empleo se mantuvo cuidadosamente alejado el oxígeno y/o los gases oxigenados (por ejemplo, aire) mediante una atmósfera de gas inerte y que tenía un índice de acidez inferior a 0,1.

Después de un período de iniciación de algunas horas, el producto de reacción contiene:

10

81 % de 2-hidroxidifenilo
8 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona
1 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona
5 % de óxido difenilénico
3 % de difenilo

15

Después de un período de servicio de 1000 horas, el producto de reacción contiene:

20

70 % de 2-hidroxidifenilo
18 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona
2 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona
4 % de óxido difenilénico
2,5 % de difenilo

25

Después de un total de 4300 horas de servicio:

30

69 % de 2-hidroxidifenilo
18 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona
4 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona
4 % de óxido difenilénico
2,5 % de difenilo



5 Durante el ulterior servicio, la temperatura de reacción se eleva sucesivamente, en la medida que sea necesario para lograr un producto de reacción con un contenido en 2-hidroxidifenilo de aproximadamente un 70 %. Después de un período de servicio total de 10.000 horas se obtiene de esta manera, a una temperatura de reacción de 350°C, un producto de reacción que contiene:

- 10 70 % de 2-hidroxidifenilo
14 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona
6 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona
5,5 % de óxido difenilénico
2 % de difenilo.

15 En los ejemplos comparativos dados a continuación se empleó en cada caso una dianona en cuya obtención, almacenamiento y empleo no se había excluido el contacto con oxígeno y/o gases oxigenados y que tenía un índice de acidez superior a 0,2.

20 Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

25 La dianona empleada tenía un índice de acidez de 0,3; si bien después de su obtención se había almacenado en recipientes cerrados, no se había prestado ninguna atención especial para excluir oxígeno y/o gases oxigenados.

30 Después de un período de iniciación de algunas horas, el producto de reacción tenía la siguiente composición:



5 81 % de 2-hidroxidifenilo
 7 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona
 2 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona
 4 % de óxido difenilénico
 3 % de difenilo
 3 % de otros productos
Después de un período de servicio de unas 1000 horas, el
producto de reacción contenía:

10 65 % de 2-hidroxidifenilo
 22 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona
 5 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona
 3,5 % de óxido difenilénico
 2,5 % de difenilo
15 y después de otras 800 horas:

 60 % de 2-hidroxidifenilo
 24 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona
 8 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona
20 3,5 % de óxido difenilénico
 2 % de difenilo

Ejemplo 3 (Ejemplos comparativo)

25 La dianona empleada tenía un índice de acidez de
 0,5; para lograr rápidamente este estado de auto-oxida-
 ción, se agitó la dianona empleada en el ejemplo 2 duran-
 te 8 horas a temperatura ambiente sin exclusión del aire.

 Después de un período de iniciación de algunas ho-
30 ras, el producto de reacción contenía:



5 77 % de 2-hidroxidifenilo
7 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona
6 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona
6 % de óxido difenilénico
2 % de difenilo
después de un período de servicio de 500 horas, contenía
por el contrario:

10 58 % de 2-hidroxidifenilo
23 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona
8 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona
4,5 % de óxido difenilénico
2 % de difenilo

15 Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

20 La dianona empleada tenía un índice de acidez de
5,7; para lograr rápidamente este estado de auto-oxida-
ción, se agitó la dianona empleada en el ejemplo 2 adi-
cionalmente durante 8 horas a 50°C sin exclusión del aire.
Se obtuvo un producto de reacción cuyo contenido en 2-
hidroxidifenilo había bajado en el plazo de 200 horas de
servicio de un 69 a un 49 %.

25 NOTA

30 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, de-
be hacerse constar que las disposiciones anteriormente
indicadas, son susceptibles de modificaciones de deta-

fe



lle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en la República Federal Alemana con fecha 26 de marzo de 1973, bajo el número P 23 14 947.5 ; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HIDROXIDIFENILO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de hidroxidifenilo, por deshidrogenación catalítica, en fase gaseosa, de compuestos o mezclas de compuestos que se componen de hidrodifenilo total y/o parcialmente hidrogenado, en presencia de catalizadores de deshidrogenación que contienen níquel, cromo, aluminio, cobre y sulfato alcalino y/o carbonato alcalino, caracterizado porque se emplea un producto de partida que está libre de productos de auto-oxidación que sean de más difícil volatilidad que el hidroxifenilo total o parcialmente hidrogenado contenido en el producto de partida, y libres también de compuestos de naturaleza peroxídica, y que contenga productos de naturaleza ácida solo en la medida en la cual el índice de acidez del producto de partida sea inferior a 0,2.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un producto de partida cuyo índice de acidez es inferior a 0,1.



3.- Procedimiento para la obtención de ~~intermedi-~~
fenilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la
presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

5

Madrid, 25 MAR. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MORALES

P. p. Firmado: L. Gomez Acebo y Morales