

F.C. 22 - ~~XII~~ - 75



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 472-Spa

copy

97A

## *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



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.

5

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.

10

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.

15

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 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

25

30



que la 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 procedimiento de deshidrogenación conocido. En efecto es posible, mediante almacenamiento intermedio y mezclado de productos de deshidrogenación de distinta composición, preparar uno de composición constante para el procedimiento de limpieza, pero esto sin embargo implica  
15 ulteriores incrementos de trabajo y de costes.

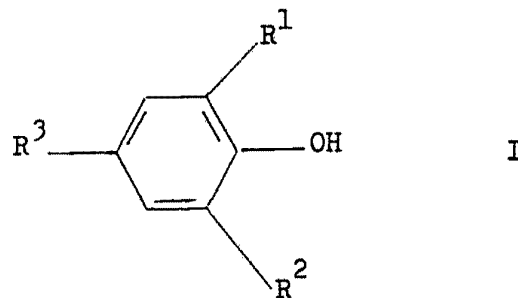
20 Para evitar las desventajas de los procedimientos de deshidrogenación según el actual estado de la técnica ya descrito, se da la necesidad apremiante hacia el logro de un procedimiento de deshidrogenación que suministre con una eficacia lo más igualada posible, así como selectividad, y además larga 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 deshidrogenación catalítica en fase gaseosa de compuestos o mezclas de compuestos que se componen de hidroxifenilo total y/o



parcialmente hidrogenado, en presencia de catalizadores de deshidrogenación conteniendo níquel, cromo, aluminio, cobre y sulfato alcalino y/o carbonato alcalino se puede prolongar considerablemente la duración de vida de estos catalizadores si como producto de partida se emplean aque-  
5 llos compuestos o mezclas de compuestos a los cuales antes de su primer contacto con el aire y/o otros gases oxigenados, como estabilizadores se le agregan compuestos de fórmula general I

10



15

en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son iguales o diferentes y significan restos alquilo de cadena recta o ramificada con  
20 hasta 6 átomos de carbono, y  $R^3$  también puede significar hidrógeno.

20

Como restos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  sean mencionados, como ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc.  
25 butilo, isobutilo, los restos pentilo y hexilo isómeros.

25

Como tales estabilizadores que se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención, sean mencionados por ejemplo: 2,6-dimetil-p-cresol, 2,6-dimetil-  
fenol, 2,6-dietil-p-cresol, 2,6-diisopropil-p-cresol,  
30 2,6-di-terc.butil-p-cresol, 2,6-di-terc.butil-4-etilfenol,

30



de los cuales tiene especial preferencia el 2,6-di-terc. butil-p-cresol.

5 Por lo general, los estabilizadores mencionados según la presente invención se agregan a los compuestos o mezclas de compuestos empleados para la deshidrogenación, que se componen de hidroxidifenilo total o parcialmente hidrogenado, en una cantidad inferior a un 0,1 % en peso. Preferentemente, se agregan en una cantidad de aproximadamente un 0,01 % en peso hasta un 0,09 % en peso, especialmente de un 0,02 a un 0,05 % en peso.

10 Por lo general, estas reducidas cantidades de estabilizador, además de su influencia según la presente invención sobre la estabilidad del producto de partida y la duración de vida del catalizador de deshidrogenación empleado, no tienen ningún efecto negativo sobre la cantidad del producto de deshidrogenación, razón por la que no es necesaria su ulterior eliminación. Si a pesar de eso fuera deseable, por ejemplo para obtener un hidroxidifenilo especialmente puro, entonces esto se puede realizar según procedimientos de purificación en si conocidos, por ejemplo, según el procedimiento de la publicación alemana 2.102.476. Según este procedimiento se enriquece el estabilizador, durante la destilación, en el eluado previo y, en la cristalización, en la lejía madre y se puede retirar con estos.

20 Compuestos de partida para el procedimiento de la presente invención que se pueden estabilizar mediante la adición según la presente invención de los estabilizadores de fórmula general I durante el tiempo de su almacenamiento hasta su empleo y durante la utilización son:



2-ciclohexilidenciclohexanona, 2-ciclohexenilciclohexanona, 2-ciclohexilciclohexanona, 2-ciclohexilciclohexanol, 2-ciclohexilfenol, 3-ciclohexilfenol, 4-ciclohexilfenol, 2-fenilciclohexanona, 2-fenilciclohexanol.

5            Los mencionados compuestos se obtienen con facilidad. Así se obtienen, por ejemplo, la 2-ciclohexilidenciclohexanona y la 2-ciclohexenilciclohexanona 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 como mezcla para la obtención de 2-hidroxidifenilo.

10

15

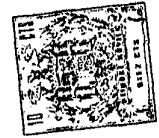
El ciclohexilfenol se obtiene según métodos conocidos por alquilación catalítica de fenol; el 2-ciclohexilfenol se presenta, además, también junto con 2-fenilciclohexanona y 2-fenilciclohexanol, 2-ciclohexilciclohexanol y 2-ciclohexilciclohexanona como productos secundarios en la síntesis de 2-hidroxidifenilo.

20

Los compuestos de fórmula general I, que se pueden emplear como estabilizadores en el procedimiento de la presente invención, son asimismo conocidos.

25            La adición según la presente invención de estos compuestos al producto de partida, que convenientemente se preparó bajo exclusión de aire y/o de otros gases oxigenados o que se destiló para su purificación bajo exclusión de los gases mencionados, se efectúa en forma conocida.

30



5 Los estabilizadores se pueden agregar discontinua  
o continuamente en la cantidad deseada al producto de par  
tida, por ejemplo, después de la preparación o destila-  
ción, por ejemplo, por introducción, colada, agitación  
10 u otras medidas conocidas y a continuación mezclarse o  
disolverse, por ejemplo, por agitación, sacudida, ultra-  
sonido o en cualquier otra forma conocida, pero también  
se puede, en forma discontinua, agregar a una cantidad  
de estabilizador presentada, la cantidad de producto de  
15 partida necesaria para la concentración deseada, por ejem  
plo, por destilación y a continuación mezclarse o disol-  
verse como antes se ha descrito o agregar por ejemplo una  
corriente líquida o gaseosa del producto de partida a una  
corriente parcial correspondientemente seleccionada del  
estabilizador y mediante medidas adecuadas, por ejemplo,  
arremolinamiento en la corriente principal, introducción  
tangencial de la corriente lateral, interconexión de una  
cámara mezcladora, de una mezcla completa de ambas co-  
rrientes.

20 Por lo general, el procedimiento de la presente in-  
vención se realiza introduciendo el producto de partida,  
estabilizado según la presente invención, en forma en sí  
conocida, en forma de vapor, a temperaturas de unos 300  
a unos 400°C, especialmente de unos 320 a unos 350°C,  
25 bajo presión normal o presión más reducida, a través de  
catalizadores de deshidrogenación en sí conocidos y ob-  
tenidos, por ejemplo, según el procedimiento de las pu-  
blicaciones alemanas DOS 2.049.809 y DOS 2.146.052.

30 El producto de deshidrogenación en bruto obtenido  
se puede emplear directamente o después de la purifica-



ción. La purificación se puede efectuar en forma en sí conocida, por ejemplo, por destilación y/o cristalización. El o-hidroxidifenilo en bruto se purifica convenientemente según el procedimiento de DOS 2.102.476.

5 El o-hidroxidifenilo es un agente de conservación conocido para frutos cítricos y se emplea asimismo como carrier para el teñido con colorantes de dispersión.

10 Es sorprendente que mediante el empleo, según la presente invención, de un producto de partida, estabilizado con estos compuestos de fórmula I, se mantenga durante un tiempo considerablemente más largo la eficacia del catalizador de deshidrogenación empleado que al emplear un producto de partida sin estabilizar; si bien es en sí conocido el efecto estabilizador de los compuestos  
15 de fórmula I contra los efectos de los gases que contengan oxígeno su influencia a través del producto de partida estabilizado según la presente invención y duración de los catalizadores de deshidrogenación no era ni conocido ni resultaba evidente, máxime cuando por compuestos  
20 similares, tales como los contenidos en parte en el producto de partida generalmente empleado, por ejemplo, o-ciclohexilfenol, no se podía lograr.

25 Este efecto esencial de estabilización para el procedimiento reivindicado va ligado para el mencionado procedimiento de deshidrogenación con una serie de ventajas que representan una mejora considerable en comparación con el actual estado de la técnica.

30 Entre estas ventajas con respecto al actual estado de la técnica se cuenta, por ejemplo, que el catalizador, debido a su mayor duración de vida, solo se haya



de renovar más tarde, que por otra parte se suprimen las regeneraciones del catalizador, que interrumpirían el procedimiento de deshidrogenación efectuado en forma continua y que tienen como consecuencia paradas en la producción.

5

Otra ventaja consiste, por ejemplo, también en que el producto de reacción muestra durante un tiempo de servicio considerablemente más largo una composición más igualada, lo que simplifica y abarata considerablemente la purificación del producto.

10

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

15

### Ejemplos

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

20

8580 g de una masa básica de catalizador, conteniendo 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 precipitación de una mezcla de hidróxido y carbonato conteniendo uno de los elementos níquel, aluminio y cobre a partir de una solución acuosa que se componía en cada caso de un 50 % de los correspondientes nitratos y sulfatos, mediante solución de carbonato sódico y ulterior reacción del precipitado previamente lavado con solución de bicromato amónico, se amasan con una solución de 225

30





pos ácido sulfónico (véase Chem.Abstr. 75.5344 J 1971)  
y el producto de reacción se extrajo por debajo.

Ejemplo 1

5

Se emplea una dianona que inmediatamente después  
de su obtención, antes de la entrada de aire, se mezcló  
con un 0,1 % de 2,6-di-terc.butil-p-cresol y después se  
agitó durante 8 horas a 50° bajo entrada de aire. El ín-  
dice de acidez del producto asciende a 0,4 a 0,5.

10

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

82 % de 2-hidroxidifenilo

15

7 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona

1 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona

5,5 % de óxido difenilénico

3,5 % de difenilo

Después de un período de servicio de 1300 horas, el pro-  
ducto de reacción contiene:

20

70 % de 2-hidroxidifenilo

19 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona

3 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona

25

4 % de óxido difenilénico

2 % de difenilo

y después de otras 1300 horas:

65 % de 2-hidroxidifenilo

30

22 % de 2-ciclohexilfenol y fenilciclohexanona



7 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona  
3,5 % de óxido difenilénico  
1,5 % de difenilo

5

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

10

Se emplea una dianona que después de su obtención se almacenó en recipiente cerrado, pero en cuyo almacenamiento y manipulación sin embargo no se excluyó totalmente el aire. El índice de acidez del producto asciende a 0,3.

15

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

20

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

25

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

30

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



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

5

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

Se emplea una dianona que durante 8 horas estuvo a temperatura ambiente bajo agitación en contacto con aire. El índice de acidez del producto asciende a 0,5.

10

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

77 % de 2-hidroxidifenilo  
7 % de 2-ciclohexilfenol y 2-fenilciclohexanona  
6 % de 2-ciclohexilciclohexanona y dianona  
6 % de óxido difenilénico  
2 % de difenilo

15

después de un período de servicio de unas 500 horas, contiene por el contrario:

20

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

25

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

30



Se emplea una dianona que durante 8 horas a 50°C estuvo bajo agitación en contacto con aire. El índice de acidez del producto asciende a 5,7. Se obtiene un producto de reacción cuyo contenido en 2-hidroxidifenilo baja en el transcurso de 200 horas de servicio de un 69 a un 49 %.

5

N O T A

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 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 14 950.0 ; 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:

10

15

20

25

30

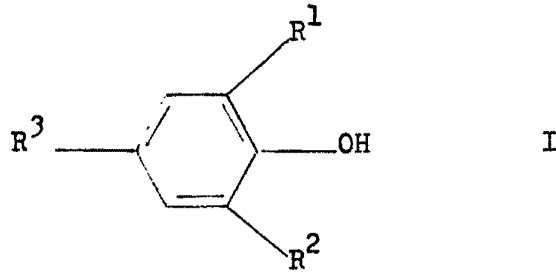
1.- Procedimiento para la obtención de hidroxidifenilo, por deshidrogenación catalítica, en fase gaseosa, de compuestos o mezclas de compuestos que se componen de hidroxidifenilo total y/o parcialmente hidrogenado, en presencia de catalizadores de deshidrogenación de níquel, cromo, aluminio, cobre y sulfato alcalino y/o

Re



carbonato alcalino, caracterizado porque como de partida se emplean aquellos compuestos a los cuales antes de su primer contacto con aire y/o otros gases oxigenados, se les agregan como estabilizadores compuestos de fórmula general

5



10

en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son iguales o diferentes y significan restos alquilo de cadena recta o en caso dado ramificada con hasta 6 átomos de carbono y  $R^3$  también puede significar hidrógeno.

15

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos de fórmula general I, se emplea 2,6-di-terc.butil-p-cresol.

25

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque los compuestos de fórmula general I se agregan a los compuestos, empleados como producto de partida para la deshidrogenación, en una cantidad inferior a un 0,1 % en peso.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a

*Rg*  
30

25



3, caracterizado porque los compuestos de fórmula general I se agregan a los compuestos o mezclas de compuestos empleados como productos de partida para la deshidrogenación, en una cantidad de un 0,01 a un 0,09 % en peso.

5

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los compuestos de fórmula general I, se agregan a los compuestos, empleados como productos de partida para la deshidrogenación, en una cantidad de un 0,02 a un 0,05 % en peso.

10

6.- Procedimiento para la obtención de hidroxifenilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAR 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ GILLO Y SOCIOS  
p. p. Firmado por el Sr. Fundador