

437860

P.- 60524

2690 ES

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:

C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCION en España
por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ORTO-FENIL
FENOL".

13-6-75

- 1 -

Esta invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de orto-fenilfenol a partir de una mezcla que contiene orto-ciclohexilfenol y compuestos tales como orto-ciclohexilciclohexanona, bifenilo y óxido de difenileno.

5

El orto-fenilfenol se separa de una tal mezcla, la cual puede obtenerse por deshidrogenación de 2-ciclohexenilciclohexanona, por ejemplo como se ha descrito en la Memoria Descriptiva de la Patente Británica 1.327.581, debe tener un contenido de orto-ciclohexilfenol que no exceda de 5% en peso cuando aquél ha de utilizarse por ejemplo como vehículo para colorantes en la industria textil. Usualmente, para la recuperación del orto-fenilfenol, la mezcla de reacción bruta obtenida en la deshidrogenación se trata con un exceso de solución de hidróxido (basada en la cantidad total de fenoles presentes), el óxido de difenileno - que precipita entonces se separa por filtración, se somete el filtrado a destilación con vapor de agua, se acidifica y se extrae con éter el residuo remanente, y se destila el producto resultante. El destilado resultante, que contiene todavía la cantidad original de orto-ciclohexilfenol además del orto-fenilfenol, se puede deshidrogenar luego catalíticamente, con lo que el orto-ciclohexilfenol se convierte en orto-fenilfenol. Sin embargo, se forman entonces otras impurezas.

10

15

20

25

Se ha encontrado ahora que este método de -
tratamiento costoso se puede simplificar considerablemente,
y que puede obtenerse un producto que no contiene impureza
alguna aparte de una pequeña cantidad de orto-ciclohexilfenol.
5

La invención proporciona un procedimiento para
la recuperación de orto-fenilfenol con un contenido de orto-
ciclohexilfenol que no excede de 5% en peso a partir de una
mezcla de orto-fenilfenol que contiene más de 0,05 gramos -
10 de orto-ciclohexilfenol por gramo de orto-fenilfenol, que
comprende tratar dicha mezcla con una solución acuosa de -
hidróxido o una solución de una sal que presente reacción
alcalina en una cantidad tal que esté presente menos de 1 e
15 quivalente molar de solución de hidróxido por mol de orto-
fenilfenol, extraer la mezcla alcalina resultante con un -
disolvente orgánico, y recuperar el orto-fenilfenol de la
fase acuosa obtenida en la extracción.

En la determinación de la cantidad de orto-fe-
nilfenol presente, se incluye la cantidad presente como fe-
20 nolato, y para la determinación de la cantidad de solución
de hidróxido presente se incluye la cantidad de solución -
de hidróxido requerida para la formación del fenolato. En
el procedimiento de acuerdo con la invención, se puede ob-
tener orto-fenilfenol que contiene solamente una pequeña -
25 cantidad de ortociclohexilfenol a partir de la fase acuosa

p. ej., por acidificación de la fase acuosa seguida por extracción, y por tanto no se requiere post-tratamiento alguno catalítico separado, por ejemplo como se ha descrito anteriormente en esta memoria. Además, no se requiere filtración. La destilación fraccionada de la fase orgánica obtenida en la extracción de la mezcla alcalina con el disolvente orgánico produce, además del disolvente orgánico, una fracción que contiene el bifenilo, una fracción que contiene el óxido de difenileno, y una fracción que contiene el orto-ciclohexilfenol, la ciclohexilciclohexanona y el orto-fenilfenol que no se ha disuelto en la fase acuosa. La última fracción puede utilizarse recirculándola al reactor en el que la mezcla de reacción bruta a purificar se prepara por deshidrogenación, p.ej., de 2-ciclohexenilciclohexanona. Antes de la destilación fraccionada de la fase orgánica, la misma puede tratarse, si se desea, con una solución acuosa de hidróxido que contenga más de 1 equivalente molar de solución de hidróxido por mol de orto-fenilfenol. Así puede obtenerse una fase orgánica que no contiene cantidad alguna de orto-fenilfenol, mientras que la fase acuosa residual se puede someter a la extracción junto con la mezcla alcalina.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, las soluciones acuosas de hidróxido utilizadas pueden ser soluciones acuosas de diversos hidróxidos y sales que pre-

senten una reacción alcalina. Ejemplos de hidróxidos adecuados son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio. Ejemplos de sales que presentan una reacción alcalina son carbonato de sodio y carbonato de potasio. La concentración de tales soluciones de hidróxidos y/o sales puede estar comprendida, por ejemplo, entre 5 y 150 gramos, preferiblemente entre 10 y 50 gramos de hidróxido y/o sal por litro de solución. Se puede obtener un resultado muy satisfactorio utilizando de 0,3 a 0,8 equivalentes molares de solución de hidróxido por mol de orto-fenilfenol. Si bien el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente, la temperatura más adecuada está determinada en parte por el punto de ebullición del agente de extracción. Así, puede utilizarse una temperatura comprendida entre 10° y 90°C.

Para la extracción de la mezcla alcalina, y si se desea para la recuperación del orto-fenilfenol por extracción a partir de una fase acuosa acidificada, se pueden utilizar diversos disolventes orgánicos, p.ej., tolueno, benceno, xilenos y ciclohexano. El agente de extracción requerido para la extracción de la mezcla alcalina se puede añadir totalmente o en parte antes del tratamiento con la solución acuosa de hidróxido. Si no está presente agente alguno de extracción en el tratamiento con solución de hidróxido, es-

te tratamiento se efectúa a temperatura elevada, p.ej., a 80°C, a fin de evitar la cristalización.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo disolviendo la mezcla de reacción, la cual puede haberse obtenido por ejemplo a partir de la deshidrogenación de 2-ciclohexenilciclohexanona en la fase líquida o gaseosa, en un disolvente orgánico, poniendo en contacto la solución resultante con una o varias etapas co-
10 nectadas en serie y con agitación simultánea, separando la mezcla resultante en dos capas, y recuperando el orto-fenilfenol a partir de la capa acuosa después de haberse acidifi-
cado ésta.

Otro procedimiento adecuado consiste en poner una solución de la mezcla de reacción en contacto con la
15 solución de hidróxido, circulando ambas soluciones en contra-corriente. Esto puede efectuarse, por ejemplo, en un reactor de contacto de los denominados contactores de disco rotatorio o en una columna de pulsación, en cuyo caso, si se desea, se pueden introducir como alimentación en la
20 columna porciones de la solución de hidróxido a diversas alturas. Si el procedimiento se efectúa en varias etapas, mientras que una parte de la cantidad requerida de solución de hidróxido se añade en cada etapa, debe tenerse cuidado a fin de que la cantidad de solución de hidróxido utiliza-
25 da esté presente en la cantidad deficitaria requerida basa

da en la cantidad de ortofenilfenol, al menos en la etapa de la cual se descarga la fase acuosa a tratar.

Se proporcionan los Ejemplos siguientes de la invención:

5

Ejemplo I

60 gramos de una mezcla de 83,3% en peso de orto-fenilfenol (que de aquí en adelante se designa por la abreviatura OPP) y 16,7% en peso de orto-ciclohexilfenol (que de aquí en adelante se designa por la abreviatura CHP) se disolvieron en 40 ml de tolueno. Se agitó esta solución en un embudo separador a la temperatura ambiente con 352,8 gramos de solución acuosa de hidróxido de sodio (al 2,5% en peso), correspondientes a 0,75 equivalentes molares de solución de hidróxido por mol de OPP. Después que se hubieron formado dos capas, la capa acuosa se separó por drenado y se acidificó a un pH de 4,5 con 11,2 gramos de ácido sulfúrico (al 96% en peso). El producto resultante se extrajo con tolueno varias veces. Después de la evaporación del tolueno, se obtuvieron 35,7 gramos de OPP, que contenía sólo 3,5% en peso de CHP.

10

15

20

Ejemplo II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que la solución se agitó con 117,5 gramos de solución

25

acuosa de hidróxido de sodio (al 5,0% en peso), correspondientes a 0,50 equivalentes molares de solución de hidróxido por mol de OPP. El rendimiento fue de 25,5 gramos de OPP que contenía 3,7% en peso de CHP.

5

Ejemplo III

60 gramos de una mezcla de 83,3% en peso de OPP y 16,7% en peso de CHP se disolvieron en 40 ml de tolueno, y se agitó a la temperatura ambiente con 352,8 gramos de solución acuosa de hidróxido de sodio (al 2,5% en peso), correspondientes a 0,75 equivalentes molares de solución de hidróxido por mol de OPP. Una vez que se hubieron separado las dos capas, se extrajo dos veces la solución de hidróxido con tolueno, y se acidificó con 11 gramos de ácido sulfúrico (96% en peso). Una vez que los penoles liberados se hubieron extraído con tolueno y se hubo evaporado el tolueno, se obtuvieron 30 gramos de OPP, que contenía 0,9% en peso de CHP.

10

15

20

Ejemplo IV

Se disolvieron 45,2 gramos de una mezcla de reacción obtenida por deshidrogenación de 2-ciclohexenil-ciclohexanona y que contenía 60% en peso de OPP, 12% en peso de CHP, 19% en peso de bifenilo, 6,5% en peso de ciclohexilciclohexanona, y 2,5% en peso de óxido de difenileno en 20 ml

25

de tolueno. Esta solución se agitó a la temperatura ambiente con 95,6 gramos de solución acuosa de hidróxido de sodio (al 5% en peso), correspondientes a 0,75 equivalentes molares de solución de hidróxido por mol de OPP. Después que se
5 hubieron separado la capa orgánica y la capa acuosa, la última se extrajo dos veces con tolueno y se acidificó luego a un pH de 4,5 con 6 gramos de ácido sulfúrico concentrado. El producto así obtenido se extrajo con tolueno, y después de la evaporación del tolueno quedaron 20 gramos de OPP que
10 contenía 2,0% en peso de CHP y menos de 0,02% en peso de óxido de difenilo. No estaba presente ninguna otra impureza. La capa orgánica obtenida en contacto con la solución de hidróxido de sodio se sometió a destilación fraccionada, con lo que se separaron bifenilo y óxido de difenileno y -
15 una fracción que contenía OPP, CHP, y 2-ciclohexenilciclohexanona.

Ejemplo V

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que se utilizaron 40 ml de ciclohexano en lugar de -
20 40 ml de tolueno. El contenido de CHP del producto resultante era 4,2% en peso.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 24 de Mayo de 1974, bajo el Número
25 74 06965, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vi

gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las Reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la recuperación de orto-fenilfenol con un contenido de orto-ciclohexilfenol que no excede de 5% en peso a partir de una mezcla de orto-fenilfenol que contiene más de 0,05 gramos de orto-ciclohexilfenol por gramo de orto-fenilfenol, que comprende tratar dicha mezcla con una solución acuosa de hidróxido o una solución de una sal que presenta una reacción alcalina en una cantidad tal que está presente menos de 1 equivalente molar de solución de hidróxido por mol de orto-fenilfenol, extraer la mezcla alcalina resultante con un disolvente orgánico, y recuperar el orto-fenilfenol a partir de la fase acuosa obtenida en la extracción.

15

20

25

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el tratamiento con dicha solución acuosa de hidróxido se efectúa con una cantidad de solución de hidróxido por mol de orto-fenilfenol comprendida entre

0,3 y 0,8 equivalentes molares.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que dicha solu-
ción acuosa de hidróxido tiene una concentración comprendi-
da entre 10 y 50 gramos de hidróxido y/o de sal por litro
de solución.

4ª.- "Un procedimiento para la recuperación
de orto-fenilfenol".

10 Tal y como se ha descrito en la memoria que an-
tecede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de once hojas, escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

20 JUN. 1975

P.A.

MINISTERIO DE ECONOMÍA
Por Poder

13-6-75

- 11 -

MCI