

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



SINTESIS DE
PARA TER BUTIL FENOL

M O N O G R A F I A
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N

ALEJANDRO DIAZ RODRIGUEZ
Y
ALICIA PEREA RUIZ

1 9 7 3



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis
CLAS. _____
AÑO 1973
FECHA _____
PROC. Act. *[Signature]*



QUÍMICA

A MI MADRE.
Que te has sacrificado
tanto por mi.

A TI ALIS.
Porque juntos sigamos
logrando nuestras metas.

A MIS AMIGOS.
En los que confiò.

ALEJANDRO.

A MIS PADRES.
Roberto Perea E.
Angela R. de Perea.
Que han guiado sabiamente
mis pasos.

A LA MEMORIA DE MI DULCE AMIGA.
Graciela Lara E.

A MIS QUERIDAS AMIGAS.
Aurora y Margarita.

A MIS HERMANO
Isaac Perea R.

A MI ESPOSO.

A TI PEQUEÑA LUZ
porque seas una bella Realidad.

ALICIA.

A NUESTROS QUERIDOS MAESTROS.
Por sus enseñanzas.

A NUESTRA FACULTAD DE QUIMICA.

AL H. JURADO.
Q. Julio Teran Z.
IQ. Antonio Reyes Ch.
IQ. Fernando Iturbé H.
IQ. Jorge Orozco Mendoza.
IQ. David N. Figueroa Tagle.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	PROF.	JULIO TERAN ZAVALETA
VOCAL	"	ANTONIO REYES CHUMACERO
SECRETARIO	"	FERNANDO ITURBE HERMANN
1er. SUPLENTE	"	JORGE OROZCO MENDOZA
2do. SUPLENTE	"	DAVID N. FIGUEROA TAGLE

TEMA DESARROLLADO EN LA UNAM

SUSTENTANTES:	ALICIA PEREA RUIZ
	ALEJANDRO DIAZ RODRIGUEZ
ASESOR	Q. JULIO TERAN ZAVALETA

I N D I C E

INTRODUCCION

CAPITULO I.- Fenol e isobutileno

CAPITULO II.- Fenol e isobutanol

CAPITULO III.-Fenol + butenos

CAPITULO IV.- Fenol + diisobutileno.

CAPITULO V.- Dealquilación

CAPITULO VI.- Fenol + alcohol -
terbutilico.

CAPITULO VII.-Butilación de com-
puestos aromáticos
en presencia de --
fierro y sus halu-
ros.

CAPITULO VIII.-Fenol + bromuro -
de alquilo.

CAPITULO IX.- Fenol + 2-butanol

CAPITULO X.- Fenol + acetato de
terbutilo.

CAPITULO XI.- Fenol + olefinas

CAPITULO XII.-Cresol + 2-metil
2-buteno.

CAPITULO XIII.-P-Terbutil ben-
cen. Sulfonato--
de sodio y sosa.

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N

El paraterbutilfenol es un claro ejemplo de como puede obtenerse un compuesto químico por medio de diferentes caminos.

El presente trabajo consta de trece capítulos siendo precisamente cada capítulo una forma distinta de obtener el para eterbutil fenol, esto es, cada capítulo trata de la obtención de este compuesto partiendo de diferentes reactivos. Además como es conocido, cada reacción es susceptible de modificarse variando las condiciones de la misma como son: presión, temperatura tiempo y cantidad o tipo de catalizador.

DATOS:

Es de color blanco, fundido o en escamas tiene un olor típico. Solidifica a 97°C, densidad a 100°C = 0.916; Temperatura de ebullición 237°C. Peso molecular 150.21 Composición C=79.95 %; -- H=9.40 %; O=10.65 %.

Volatil con vapor. Prácticamente insoluble en agua fría.

Soluble en alcohol y eter. Forma una sal de sodio soluble en agua ($C_{10}H_{13}NaO$). Solidifica en hojuelas.

USOS:

Intermediario en la manufactura de resinas, lacas y barnices como un antioxidante; ingrediente de emulsificadores para uso en aceites; en aditivos para aceites de motores.

Se usa en el hule natural y en los hules sintéticos como -

antioxidante, como agente para evitar el agrietamiento con la - -
flexión. Le imparte resistencia a la decoloración por la acción -
de la luz solar y la atmósfera.

El paraterbutilfenol polimeriza con acetileno y es efecti-
vo como aglutinante de los compuestos de hule.

C A P I T U L O I

FENOL E ISOBUTILENO

ALQUILACION Y DEALQUILACIONCATALIZADAS

Gaetane F. D'Aleilo en Pittsburgh (1). Hizo estudios que se refieren a la alquilación y dealquilación de compuestos hidroxiaromáticos, más particularmente alquilaciones y dealquilaciones de compuestos hidroxiaromáticos usando catalizadores que están -- dentro del grupo del ácido sulfónico. Específicamente alquilaciones y dealquilaciones usando como catalizador una resina de intercambio catiónico que tenga grupos de ácido sulfónico y un polímero fundente de peso molecular bajo soluble en alcali acuoso y teniendo grupos de ácido sulfónico dentro del mismo.

Por medio de ésta investigación es posible introducir varios compuesto hidroxiaromáticos destritos más adelante como grupos alquilo secundarios y terciarios. Además el catalizador se usa para remover tales grupos alquilo de los grupos alquil-hidroxiaromáticos.

Generalmente las alquilaciones pueden completarse por -- simple adición de una mezcla de pequeñas cantidades de catalizador con el grupo hidroxiaromáticos, adicionando a la mezcla un -- agente alquilante y manteniendo la mezcla de reacción a una temperatura apropiada por un tiempo determinado. El catalizador se remueve más tarde y el compuesto hidroxiaromático se recupera de la mezcla de reacción, por ejemplo por destilación fraccional. Las dealquilaciones pueden llevarse a cabo por mezcla de una pe--

queña cantidad de catalizador con un compuesto alquil-hidroxi-aromático, manteniendo la mezcla a una temperatura apropiada por un tiempo conveniente. El catalizador de ahí se separa para recuperar el compuesto hidroxiaromático por un método sencillo tal como por ejemplo destilación fraccional.

El catalizador se puede remover fácilmente de las mezclas de reacción, ya que las resinas de intercambio catiónico son insolubles y pueden removerse fácilmente por filtración, decantación, etc. - Si se usara un ácido fuerte de Friedel y Crafts, ó del tipo iónico, la separación de este incluye una dilución con agua ó otro solvente para el catalizador y después neutralizar y lavar para sacar los residuos del mismo fuera del producto, ya que tratándolo muy seguido resulta una emulsión llevándose los productos en el agua ó capa solvente. En suma esos catalizadores son generalmente difíciles de recuperar y algunas veces incluyen una notable expansión cuando se necesitan extraer cantidades considerables de ése catalizador. Estas dificultades se eliminan por el uso de una resina de intercambio catiónico. Las resinas de intercambio catiónico que pueden usarse ventajosamente en éste proceso son resinas que tienen grupos de ácido sulfónico. Esto es resinas divinilaril-sulfonatadas, ejemplo resina de divinil-Bencen-sulfonatada, resina estireno divinil-bencen-sulfonatada, resina fenol-formal-dehido-sulfonatada etc.

Por otro lado las resinas de polímero de peso molecular bajo solubles en alcali acuoso pueden removerse como un precipitado

de la mezcla de reacción por filtración ó decantación ó por adición de un óxido de algún metal divalente ya que las sales del catalizador son metales divalentes tales como calcio, bario etc, -- que son insolubles. El fundente polímero de peso molecular bajo -- soluble en álcali acuoso que se usa como catalizador en éste proceso son poliestirenos sulfonatados de pesos moleculares apóximadamente en el rango de 1 000 a 60 000 y ácido fenol-formaldehído-sulfónico, productos de condensación de una razón mol de 3/2 ó -- más. Más tarde en el catalizador podrá notarse que la razón molar de grupos fenólicos ó grupos metilenos derivados de formaldehídoes al menos de 3/2

Los compuestos hidroxí-aromáticos que son aceptables para alquilación en presencia del catalizador de éste proceso son compuestos tales como fenol, cresoles, naftoles, xiloles, resorcinol, bisfenol y otros, los compuestos alquil-hidroxí-aromáticos que -- pueden ser dealquilados en presencia del catalizador pueden ser -- los derivados de los compuestos hidroxí-aromáticos mencionados que contienen grupos secundarios ó terciarios. Se ha observado que -- los catalizadores son efectivos en dealquilaciones en las cuales el grupo ó grupos alquilo contengan al menos 4 átomos de carbono -- por ejemplo el grupo ter-butilo.

Una variedad de agentes alquilantes podrá usarse en éstas alquilaciones olefinas, alcoholes, éteres y alquihaluros. Las olefinas pueden ser propileno, isobutileno, anilinas, noneno, docoseno y tricoseno; los alcoholes pueden ser: secundarios y terciarios;

y los alquilhaluros conteniendo al menos tres átomos de carbono, - como el cloruro de isopropilo, el cloruro de terbutilo y otros. Puede considerarse que los alcoholes secundarios y haluros de alquilo son más lentos que los agentes alquilantes de tipo terciario y que se obtienen mejores resultados con los tipos secundarios usando más catalizador y mayor temperatura de reacción. Con las mismas condiciones de alquilación para los alcoholes terciarios - los alcoholes secundarios y alquil haluros tienen rendimientos -- mas bajos. Cuando el número de átomos de carbono aumenta en el -- agente alquilante la reacción tiende a ser lenta y requiere mayor tiempo y mayor temperatura.- Los eteres que son relativamente fáciles de unir y que al separarse producen una olefina al menos de tres átomos de carbono, por ejemplo el diterbutil-eter.

En relación con el alcohol terbutílico se ha notado que en la alquilación de fenol usando como catalizador un polímero fundente de peso molecular bajo soluble en alcali acuoso teniendo grupos - de ácido sulfónico, es posible obtener gran rendimiento de 2-terbutil-fenol. El mismo catalizador con otro agente alquilante como por ejemplo: isobutileno ó cloruro de ter-butilo, rinde comparativamente mayor 4-ter-butil-fenol.

La práctica de éste proceso está mejor descrita por los siguientes ejemplos: que sirven para ilustrar varios métodos prácticos. En esos ejemplos y a través de ellos las especificaciones y partes están dados en por ciento en peso.

Ej. 1.-

A 740 partes de fenol a una temperatura de 100°C se agregan 10 partes de 100 mallas de un copolímero bencensulfonato te_niendo una ácidaez de 6 a 7 meq. por gramo. Esta resina puede prepararse por los procedimientos descritos en la patente 2-366007, después se añaden 140 partes de isobutileno en un período de - - aproximadamente 8 hrs. Después de la reacción el catalizador se - filtra de la mezcla de reacción y se fracciona, se obtiene 192 -- partes de 4-ter-butyl-fenol, esto es un rendimiento de 51.0% basado en el isobutileno.

Cuando se usa una cantidad similar de 10 a 20 mallas de lecho del catalizador en la reacción anterior en lugar de las 100 - mallas de catalizador en polvo se obtiene un 20.4% de 4-ter-butyl-fenol.

Ej. 2.-

A 740 partes de fenol se agregan 10 partes de 100 mallas - de carbón sulfonato material de intercambio catiónico (Zeo-Lark-manufacturada por Permut Co.) teniendo una ácidaez de aproximada-mente 1 meq/gramo, se añaden con un agitador en un período de - - aproximadamente 8.0 hrs. 140 partes de isobutileno; después de -- reaccionar, el catalizador se filtra y la mezcla de reacción se - fracciona obteniendo 91 partes de 4-ter-butyl-fenol. Esto es en - un rendimiento de 24% basado en el isobutileno.

Ej. 3.-

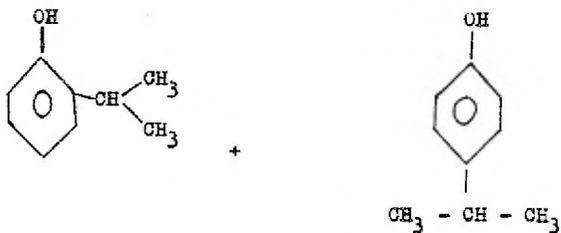
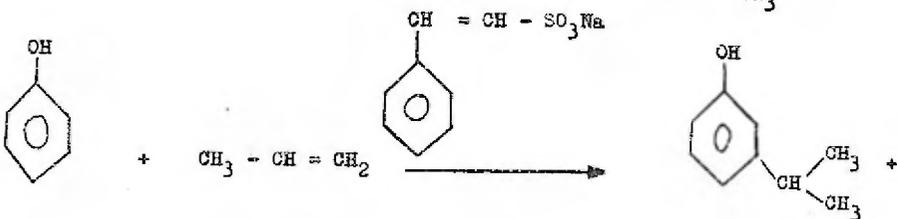
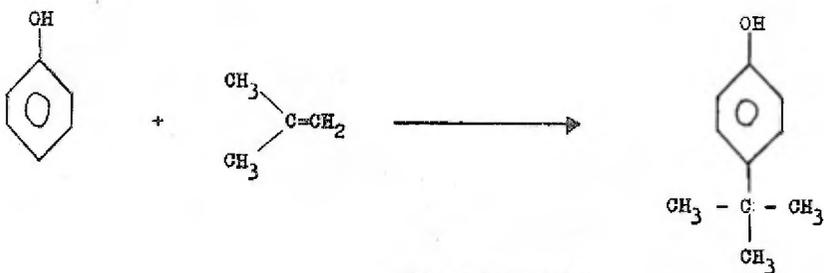
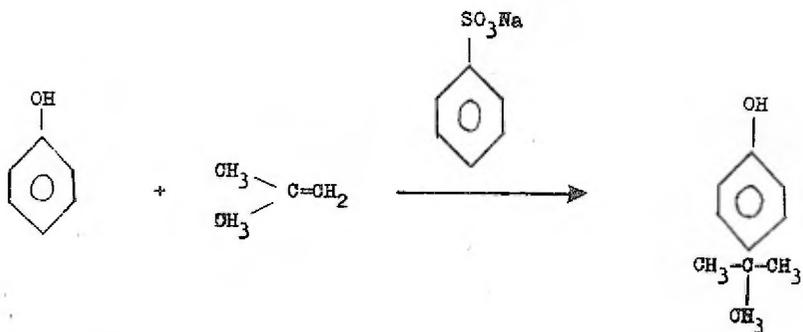
965 partes de fenol se mezclan con 204 partes de propileno

se pasan sobre un lecho de un catalizador de 10 a 20 mallas de 10 partes, de estireno divinil benceno sulfonado. El catalizador del ejemplo 1 a 100°C y 500 psi. El tiempo de recorrido es de 4 hrs. obteniendo 92 partes de O-iso-propil-fenol y 40 partes de meta y para-isopropil-fenol. Esto es un rendimiento de 19.2% de orto-meta y para-iso propil-fenoles basados en el iso-butileno.

Pudo observarse que la dealquilación y las alquilaciones antes descritas pueden efectuarse en presencia de catalizadores ya aceptados para éste proceso, con una extensa variedad de compuestos; alquil-hidroxi-aromáticos. En general los catalizadores se usan para la dealquilación ó cambio de alquilación de los compuestos de alquil-hidroxi aromáticos descritos en el ejemplo No.1 en particular a aquellos compuestos que en el grupo alquilo tienen por lo menos 4 átomos de carbono.

En todos los ejemplos anteriores se usa el catalizador aceptado sin el solvente. Esas reacciones pueden efectuarse en presencia de un solvente inerte como por ejemplo, eter de petróleo y otros como benceno, tolueno etc. Además en las alquilaciones pueden usarse como solvente un exceso del material que va hacer alquilado como ilustramos por el uso del exceso de fenol en el ejemplo 3. En las dealquilaciones el acceptor puede servir como solvente.

Como se indicó en el ejemplo 1 el tamaño de la partícula y el carácter superficial del catalizador puede afectar la reacción posible debido al hecho de que mayor superficie catalizadora cau-



sa mayor eficiencia del catalizador.

El procedimiento para poner en contacto los reactivos con el catalizador puede ser mezcla simple o pasando el reactivo de una manera continua a través de lechos de catalizador sulfonado. Además la resina arilo infusible puede ser de varias formas estas: camas de polvo, pelotitas ó carbón impregnado sobre un material tal como tierra diatomácea, etc.

PRODUCCION DE ALQUIL FENOLES (2)

Este proceso relaciona la producción de fenoles alquilados por la introducción de substitutos alquilos, en el núcleo de mono hidroxibenceno y está particularmente conectado con un método de producción de orto-alquil-fenoles.

Algunos procesos han sido propuestos para producir orto-alquil-fenoles pero ninguno da un rendimiento tal que pueda ser comercialmente posible y todos son complicados por la formación de productos extraños, particularmente éteres isoméricos, que interfieren con la purificación del producto. Además del bajo rendimiento y la formación del éter pueden sufrir éstos procesos otras desventajas que requieran grandes cantidades de catalizador selectivo y algunas cantidades de solventes orgánicos, además ambas son expansivas y dificultan remover los productos de reacción.

Las objeciones anteriores se anulan en éste proceso el cual emplea solventes orgánicos y solo pequeñas cantidades de un catalizador altamente selectivo para producir eter-alquilfenoles-

en un gran rendimiento y libre de contaminación de éteres.

Según el proceso los orto-ter-alquilfenoles se producen -- por contacto con fenol a una temperatura y por un tiempo suficiente para permitir la reacción con una olefina terciaria base ú olefina hidroháluro en presencia de un oxiháluro fosforoso cómo catalizador. La reacción se lleva a cabo en forma intermitente llevando el compuesto fenólico y el catalizador a un recipiente de reacción, se agitan con energía los contenidos de reacción y se llevan a la temperatura deseada y se agrega el agente alquilante por ejemplo una olefina terciaria base en una proporción en la cual la reacción obtenida es substancialmente completa. El proceso depende de descubrir que tan pequeñas son las cantidades de oxiháluro fosforoso tal como oxiháluro ó bromuro de fósforo que puedan catalizar la reacción de alquilación de fenoles para producir -- grandes cantidades de eteralquilfenoles. Una muy pequeña cantidad de catalizador particularmente oxicloruro fosforoso excepcionalmente efectivo para catalizar la reacción deseada. La concentración efectiva de catalizador basada en el peso de fenol empleado puede ser de menos de 0.1%, En la reacción de isobutileno con fenol se obtiene un rendimiento de más de 60% en peso de orto-ter-butylfenol basado en el fenol consumido, empleando solamente 0.6% de -- POCl_3 : el rango preferido de concentración es de 0.2 a 5.0%. Aunque concentraciones arriba del 10% se pueden emplear. Una mayor concentración de catalizador causa rearrreglos de orto a para isómeros y cataliza la polimeración de olefinas a expensas de la reac

ción de alquilación.

Los fenoles que pueden usarse en éste proceso contienen solo un substituto nuclear en orto con respecto al grupo hidroxilo, más específicamente que son monohidroxilo bencenos los que pueden ser substituídos en una ó más posiciones del anillo bencénico, pero pueden ser insustituíbles al menos en una posición orto: tales fenoles son por ejemplo: Fenol mismo los tres Cresoles los Xilenos, Clorofenoles, Fenilfenoles, Ciclohexilfenol y otros. La orientación a la posición orto, de el catalizador oxihaluro es particularmente notable con esos fenoles en los cuales la posición para es insustituíble.

Los agentes alquilantes de el presente proceso contienen de 4 a 7 átomos de carbono en la molécula y son olefinas base terciaria tales como isobutileno é isoamileno y teralquilhaluros tales como cloruro de terbutilo y cloruro de Teramilo. El término olefina base terciaria tan usada en esta referencia se refiere a hidrocarburos alifáticos conteniendo al menos una doble unión en la molécula la cual puede ser hidrohlogenada para dar una molécula conteniendo un átomo de carbono terciario es preferible generalmente usar olefinas a base terciaria ellas mismas, más tarde serán teralquilhaluros.

La relación de reactivos orgánicos en el proceso de alquilación de Fenol es mayor que una proporción molécula de agente alquilante ej. es el isobutileno. Proporciones apróximadas de 3 moles de fenol a una mol de agente alquilante son mejores para ma

yores conversiones y rendimientos de fenoles monoalquilados conteniendo una mayor proporción de el isómero orto. Cuando la preponderancia moléculas de el fenol se aumenta, por ejemplo de 3:1 hasta de 10:1 la proporción de el orto isómero se incrementa rápidamente.

Presiones cercanas a la atmosférica y temperaturas abajo de 200°C son suficientes para obtener los resultados deseados de la reacción. Ambas presiones subatmosférica y superatmosférica pueden emplearse en éste proceso. Las temperaturas de alquilación deseadas (en un rango de 30 a 200°C) con temperaturas entre 50 y 160°C, son generalmente las empleadas.

Como veremos en los siguientes ejemplos cambiando la temperatura de reacción dentro del intervalo aparentemente tiene poco efecto en la conversión y rendimiento del orto ter-butilfenol, -- cuando reacciona una mol de isobutileno con 3 moles de fenol en presencia de 0.6% de POCl_3 basado en el peso del fenol. El proceso de la reacción puede ser continuo, pero debe llevarse a cabo -- generalmente en intermitencia por carga del compuesto fenólico y catalizador en un recipiente de reacción, rápidamente se agitan los contenidos calentando a la temperatura deseada y adicionando el agente alquilante por ejemplo una olefina terciaria en tal peso moléculas bajo y más comunmente usando como agente alquilante -- es particularmente el de las olefinas base terciarias que son gases a temperatura y presión generalmente empleadas en la reacción de alquilación, es una práctica común pasar vapor del gas alquilante sobre el compuesto fenólico, el gas podrá ser rápidamente --

adsorbido, un agente alquilante no reactivo puede colectarse de una manera tal y reintroducirse en el recipiente de reacción si se desea. No se puede seguir calentando después de que todo el agente alquilante haya sido consumido si se calienta más allá de éste paso generalmente se causa rearrreglo en los productos de reacción. Los productos se separan generalmente por destilación fraccional, antes de la fragmentación es preferible tratar los productos de reacción con suficiente hidróxido de sodio para neutralizar los constituyentes ácidos, tales como oxiclورو fosforoso. Algunas veces el catalizador puede removerse de los productos por una destilación continua a presión reducida mejor que por neutralización.

Los siguiente ejemplos sirven para ilustrar el proceso de la presente reacción y la eficiencia del catalizador oxihaluro fosforoso, en promover la condensación de varios fenoles con olefinas base terciarias de teralquilhaluros para formar grandes proporciones de orto-ter-alquilfenoles.

Ej. 1).- La fuente ó dirección del catalizador oxihaluro fosforoso de la patente es comparado al catalizador haluro de aluminio en las dos siguientes partes en las cuales fenol e isobutile no reaccionan en condiciones similares excepto que las partes fueron catalizadas por:

A).- Oxiclورو de Fósforo

B).- Cloruro de Aluminio

respectivamente.

A).- Terbutilfenoles conteniendo una gran proporción de -

orto-ter-butyl-fenol fueron producidos según el proceso por adición de una proporción molecular de isobutileno a tres proporciones moleculares de fenol a 55 ó 60°C en presencia de 0.6% de POCl_3 basado en el peso de fenol. En un recipiente cerrado de 10 galones equipado con un rociador, bomba, medio de calentamiento y medidor de temperatura, se cargaron 42.75 lb (0.454 lb/mol) de fenol. El recipiente se purga primero con Nitrógeno y después se agregan 0.2531 lb de POCl_3 (0.6% del peso del fenol). Lentamente se calienta llevándose a 55°C ahí sobre 8.623 lb (0.1510 lb/mol) de 98.7% de isobutileno se pasa al reactor durante 52 minutos - mientras la mezcla de reacción se mantiene de 55 a 60°C. Se asegura esencialmente completar la reacción de isobutileno y fenol.

La temperatura de la mezcla de reacción se lleva de 55 a 58°C. por una hora después se agrega todo el isobutileno. Al final de éste tiempo el producto de reacción se decolora pesando 51.5 lb, se vacía en la vasiija y se neutraliza con 0.405 lb de hidróxido de sodio al 50%. Una porción del producto de reacción neutralizado se destiló fraccionadamente no se observan éteres. Los rendimientos de ter-butyl-fenoles aparecen en la tabla uno y se basan en el fenol no recuperado el cual es consumido y después liberado.

B).- Otra parte no acorde con la reacción se adiciona una proporción molecular de isobutileno a 2.7 porciones moleculares de fenol a una temperatura de 57 a 64°C en presencia de 1.25% de AlCl_3 anhidro basado en peso del fenol, la reacción se lleva de-

manera similar a la (a).

El producto de reacción se lava primero con ácido clorhídrico y después con agua para remover mejor el catalizador. El ácido clorhídrico residual se lava después neutralizándolo y el producto de reacción se destila fraccionadamente. Los rendimientos de orto y para-ter-butyl-fenol que aparecen en la tabla se basan en el fenol no recuperado ~~es~~ como antes se mencionó:

TABLA No. 1

Catalizador		Porcentaje del rendimiento basado en el fenol no recuperado.	
		Orto	Para
Inciso A	POCl_3	51.8	21.5
Inciso B	AlCl_3	1.8	94.9

Ej. 2).- En la preparación de terbutilfenol conteniendo una gran proporción de orto-ter-butyl-fenol el efecto de razón mol de reactivo se muestra en la tabla 2.

Para comparar tres métodos en los cuales diferentes proporciones de isobutileno se adicionan al fenol a 55 ó 60°C. usando 0.6% de POCl_3 como catalizador basado en el peso del fenol según el procedimiento descrito en el 1-A. En cualquier forma esencialmente todo el isobutileno se consume. Además después de cada método el catalizador se neutraliza, se destila y no se identificaron ésteres en los productos de reacción de cualquiera de los métodos. Los rendimientos de terbutilfenoles están basados en el fenol no recuperado el cual es consumido y después liberado.

Ej. 3).- El efecto de la temperatura se ilustró por tres casos realizados a diferente temperatura.

Una proporción molecular de isobutileno se adicionó a tres proporciones moléculares de fenol en presencia de 0.6% de POCl_3 - basado en el peso del fenol según el proceso descrito en 1-A. Siguiendo el período de calentamiento, la mezcla de reacción se neutraliza y destila fraccionadamente. De los datos siguientes se observa que el rendimiento de orto-ter-butilfenol se afecta solo un poco por los cambios de temperatura entre 44 a 157°C, cuando la cantidad de catalizador es 0.6% del peso del fenol.

TABLA No. 2

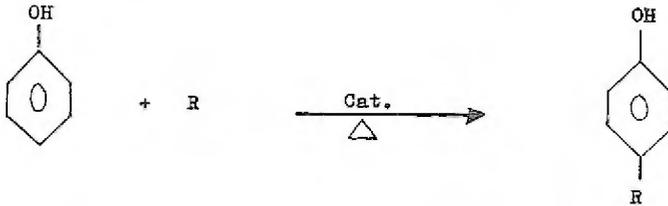
Temperatura °C	Rendimiento % basado en el fenol no recuperado.		
	<u>ORTO</u>	<u>PARA</u>	<u>DI</u>
44-52	50.2	26.3	18.5
100 a 110	47.5	31.3	17.4
150 a 157	45.8	39.6	10.5

Ej. 4).- Oxibromuro fosforoso es también un catalizador - efectivo para producir compuestos conteniendo una gran proporción del isómero orto. En la preparación de terbutilfenoles una proporción molecular de isobutileno se adiciona a 3.3 proporciones moléculares de fenol 55 a 60°C usando 0.2% de POBr_3 basado en peso del fenol pero otras veces se neutraliza y destila fraccionadamente. El % del rendimiento del terbutilfenol se basa en el peso del fenol no recuperado.

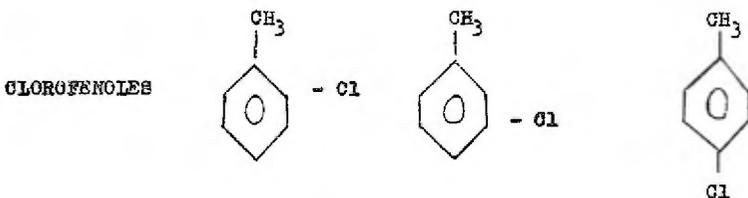
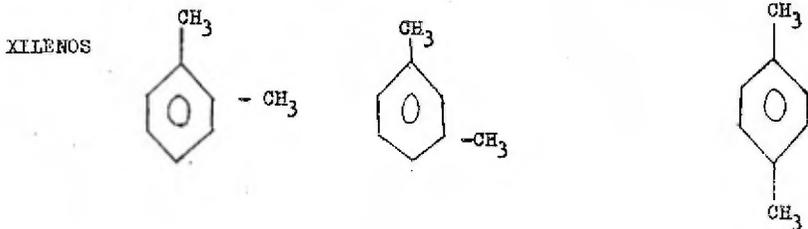
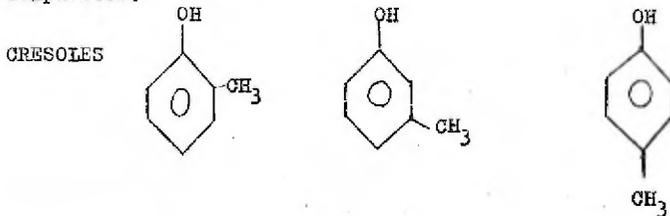
ORTO	PARA	DI
42.7	32.7	7.0

Ej. 5) Los ter-alquil-haluros pueden reaccionar con compuestos fenólicos según la patente. Una proporción molecular de ter-butyl-cloruro se adiciona a 3 proporciones moleculares de fenol de 55 a 60°C. Usando 0.6% del catalizador $POCl_3$ basado en peso del fenol, según el proceso del ejemplo 1-A. Después se neutraliza la mezcla de reacción y se destila fraccionadamente. Los % de rendimiento de los ter-butyl-fenol estan basados en el fenol no recuperado son:

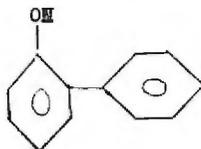
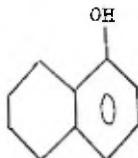
Orto	Para	Di
36.8	53.8	3.9

REACCION GENERAL.-

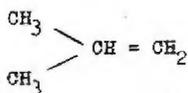
Pudiendo el fenol ser substituído por cualquiera de los siguientes compuestos.



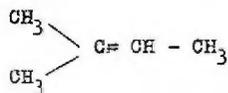
2 - FENIL - Fenol

y CICLOHEXILFENOL

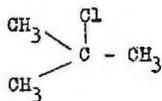
Siendo R la olefina terciaria base que puede ser cualquiera de las siguientes.



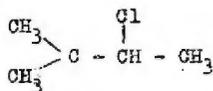
ISOBUTILENO



ISOAMILENO.



Cloruro de Isobutilo



Cloruro de Isoamilo

Siendo el catalizador:



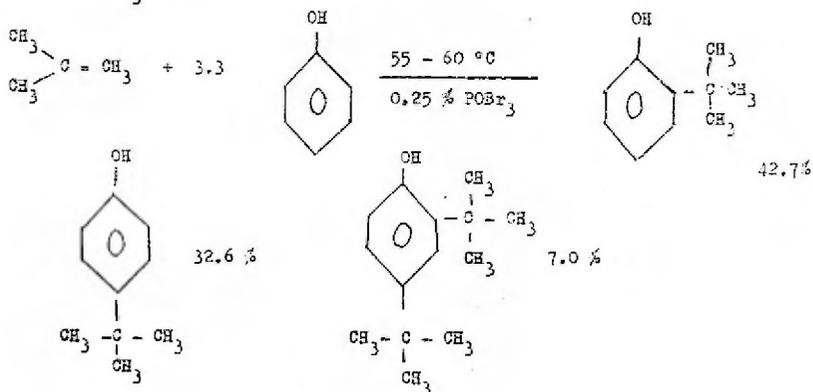
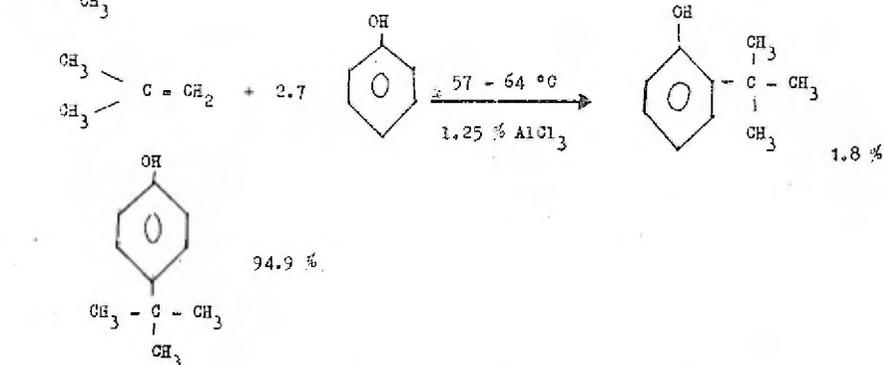
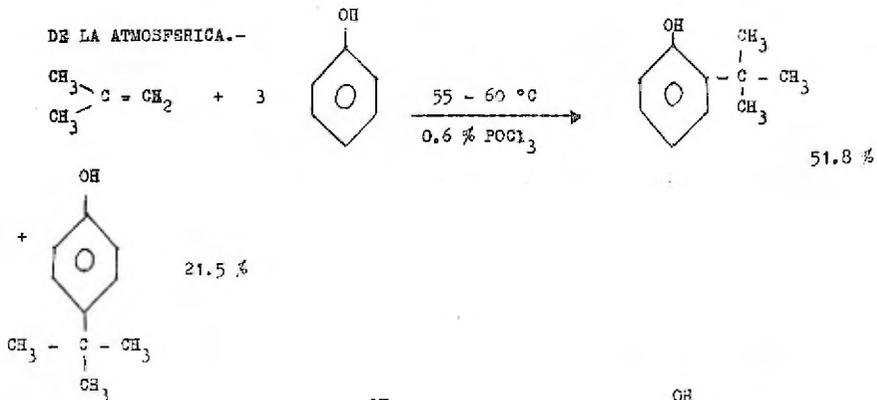
Cloruro fosforoso

Bromuro de fosforo

Cloruro de Aluminio

Siendo la temperatura deseada entre 30 y 200°C. y la presión alrededor

DE LA ATMOSFERICA.-



ALQUILACION DEL FENOL CON ISOBUTILENO EN PRESENCIA
DE ACIDO FLUORHIDRICO. (3)

Se mezcla el fenol en una razón de 1:3 con CCl_4 y se agrega ácido fluorhídrico líquido. Una cantidad conveniente de isobutileno se introduce en la reacción.

Después de cierto período el ácido fluorhídrico y el triscloruro de Carbono se destilan a menos de 178° y los productos son separados y analizados por rectificación y cromatografía de gases. [El para terbutil fenol es dealquilado parcialmente y realquilado por ácido fluorhídrico. Después de más de 30 min. de acción del ácido sobre el para terbutil fenol, se forma una mezcla conteniendo el 10% de fenol, 61% de para terbutil-fenol 24-26% di terbutil fenol y 2-4% de productos resinosos posteriormente, El diterbutil fenol es dealquilado por ácido fluorhídrico con la formación de una mezcla conteniendo 35% de diterbutil fenol, 48% de para terbutil-fenol y 17% de productos sin identificar.]

La relación molar óptima de HF/fenol para la alquilación es de 2.5 La alquilación no se efectúa en una relación molar menor de 0.5 La relación molar óptima isobutileno/fenol= (x) fue determinada en el intervalo de 0.1 a 1.4 El mayor rendimiento de para-terbutil fenol baja sensiblemente en disminuciones de X. En incrementos arriba de 1.0 para x el rendimiento de para-terbutil fenol baja sensiblemente y el diterbutilfenol y los productos resinosos aumenta. La composición del equilibrio de la mezcla de alquilación a $x=1$ es similar a la de la mezcla obtenida en la --

dealquilación de diterbutil fenol por HF. Presencia de varias cantidades de diterbutil fenol en la alquilación de fenol por isobutileno: no cambia la composición de equilibrio de la mezcla de alquilación, esto es que el exacto equilibrio se logra, el cual se puede variar por cambios de concentración de componentes de la reacción de alquilación y los cuales representan la desproporción de grupos alquilo en compuestos aromáticos, bajo la influencia de un ácido fuerte como catalizador.

PREPARACION DE p-TER-BUTIL-FENOL (4)

Principal tecnología Química para la preparación de p-ter-butyl-fenol usando ácido fluorhídrico.

El proceso químico sugerido para la preparación de p-ter-butyl-fenol por la alquilación de fenol con isobutileno, es en presencia de ácido fluorhídrico como catalizador. El gas alquilante debe contener de 26 a 29% de n-butileno comparado con el volumen de isobutileno; se introdujo una columna de rectificación al sistema para destilar primero el sec-butyl-fenol entre 218 y 228°. El ácido fluorhídrico se puede remover por destilación simultánea con tetracloruro de Carbono el lavado de los productos de la alquilación se debe evitar porque bajan el rendimiento de p-terbutyl-fenol y aumentan la cantidad de residuos ácidos.

Fenol líquido se mezcla con CCl_4 en una relación en peso de 1:3 y la mezcla se baja directamente a una columna en contra corriente donde se satura con gases de ácido fluorhídrico. Enton-

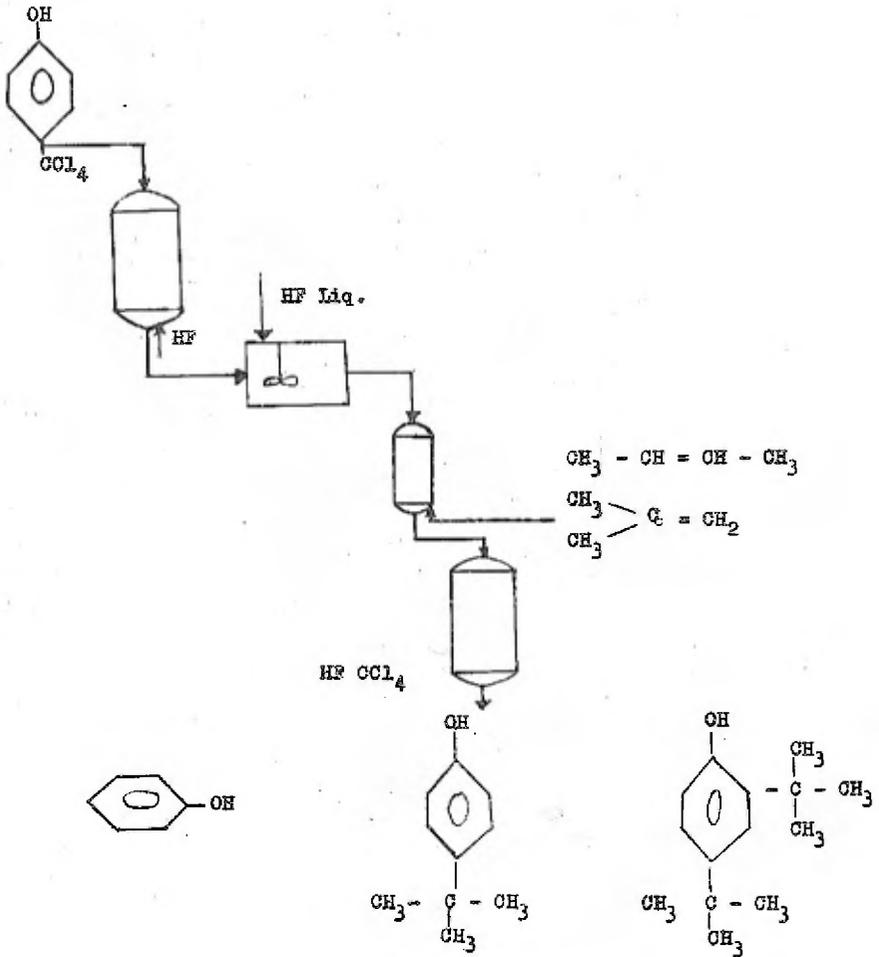
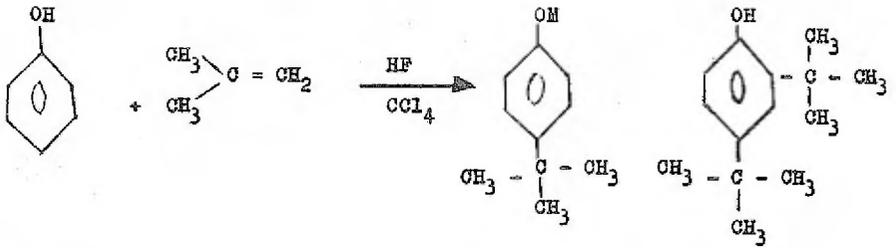
ces la mezcla se pasa a un mezclador y se le adiciona ácido - - fluorhídrico líquido en la relación molar HF/fenol=2 y se pasa a un reactor enfriador en donde se procede la alquilación. La mezcla se lleva a columnas de rectificación en donde HF, CCl_4 , fenol, p-terbutil-fenol y diterbutil-fenol se obtienen consecutivamente. El fenol y el diterbutil fenol se recirculan al reactor de alquilación. El sistema es aplicable para la producción de otros - - alquil-fenoles.

PROCESO DE ALQUILACION DEL FENOL (5)

Una mezcla reaccionante de fenol e isobutileno con catalizador de Óxido de Aluminio y un compuesto halogenado (cloruro de terbutilo) y ácido clorhídrico, se sujeta a una temperatura de -- 120 a 160°F y a una presión de 100 a 900 lb/in^2 manométricas, efectuando una conversión más ó menos eficiente a orto ter-butyl-fenol, para-ter-butyl-fenol, 2-4-diter-butyl-fenol y 2,6 diterbutil-fenol al mismo tiempo suponiendo la producción del producto no deseado el 2,4,6,-tri-ter-butyl-fenol.

Usando óxido de Aluminio como catalizador en una concentración de 0.01 atomo gramo de Aluminio por mol de Fenol, suficiente cloruro de ter-butyl-fenol para proveer a 3 atomo gramo de Cloro por mol de catalizador de Aluminio.

4 moles de isobutileno por mol de Fenol a una temperatura de reacción de 150°F y a una presión alrededor de 400 a 1300 - - lb/in^2 manométricas, la siguiente distribución de productos y Fe-



nol sin reaccionar en por ciento en mol se obtienen después de 90 min. y 120 min. respectivamente:

	<u>90 MIN.</u>	<u>120 MIN.</u>
Orto-ter-butil-fenol	40	50
2,4DI-ter-butil-fenol	10	14
2,6,Di-ter-butil-fenol	13	19
2,4,6, Tri-ter-butil-fe	4	4
nol para ter-bu	20	6
til-fenol		

El proceso se opera preferentemente en un tiempo al cual - el orto-ter-butil-fenol, 2,4-Deter-butil-fenol y 2,6 Di-ter-butil-fenol estan presentes en la mezcla de reacción a una concentración de menos del 10% en mol (base de compuestos fenólicos) en el - - tiempo al cual la razón mol de (orto-ter-butil-fenol + 2,4-Diter-butil-fenol + 2,6, Diter-butil-fenol) a 2,4,6, tri-ter-butil-fe-- nol no exceda de 2,5 en el ejemplo citado ésta relación fué de 18 después de 90 minutos y de 10 después de 120 minutos.

ALQUILACION DE 4 ALQUILFENOLES CON ISOBUTILENO (6)

(CON RESINA DE INTERCAMBIO IONICO)

J. K. Amis (Vyzkum y Ustav.) realizaron un estudio el cual se sintetiza brevemente a continuación.

Alquilación de 4 metilfenol y 4 etilfenol con isobutileno sobre Katex Allassion C/S/ (resina de poliestireno sulfonada) se acompaña con desplazamiento de el grupo alquilo en la posición - para por terbutil, a alta temperatura dependiendo de la conver-- sión de 4 metilfenol a para terbutilfenol en diferentes concentra-- ciones y condiciones se presenta lo siguiente:

% Resina poliestireno sulfonada	Temperatura °C	% Rendimiento p terbutilfenol
1	135	2.14 - 2.26
2	145	2.78
4	145	9.3
5	150	12.3
3	150	17.0

A 150°C ocurre la dealquilación de 2,4 terbutil metil fenol a 4 metil fenol y $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Así como la desproporción de 2,4,6 triterbutil fenol toma lugar en presencia de 10% de resina poliestireno sulfonada y ausencia de $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ a 150°C obteniendo lo siguiente:

Tiempo de calentamiento en horas	% 4 metil fenol	% p terbutil fenol	% 2,4 diterbutil fenol
7	9	0.6	no determinado
14	15.3	0.23	69
19	29.6	2.3	50.5
4	24.8	2.1	no determinado

Los datos del último renglón corresponden a la reacción llevada a cabo con 3% de resina, exceso de $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ y a una temperatura de 150°C.

Pasando 56 g de $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ sobre 100 mm de mercurio durante 3 h 108 g de 4 metil fenol fundido y 2 g de resina sulfonada a 96°C se obtienen 94 g de 2 terbutil 4 metil fenol.

A 156°C tratando 108 g de 4 metilfenol en presencia de 30 g de resina con 56 g de $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ por un tiempo de 25 horas se obtiene una mezcla que al fraccionarla da 12.4 g de paraterbutil fenol de $\text{pf} = 100^\circ\text{C}$; 2 terbutil fenol y 2,4 diterbutil fenol.

Igualmente tratando 11 g de 4 etilfenol y 5 g de resina tratados a 150°C 51 g de $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ durante 5 horas dan 7.6 g de -

para terbutil fenol; 2 terbutil 4 etil fenol; 2,4 diterbutil fenol y 4 etil 2,6 diterbutil fenol.

ALQUILACION DE FENOL CON ISOBUTILENO (7)

Alquilación de fenol con isobutileno en flujo continuo o en capa estacionaria de 125 mm de altura, usando como catalizador 35 Kg de KU-2 en su forma Hidrógeno, se estudió en un intervalo de temperatura de 50 - 140°C. Variando la relación de 0.33 a 1.35 g de fenol/g KU-2 por hr. Variando la relación de fenol a isobutileno en una razón mol de 0.67 a 1.25, ambas sustancias en el punto alto del reactor o sea en la alimentación del mismo y el producto alquilado se recogera en el punto de rocío.

Las condiciones óptimas de la reacción fueron a temperatura de 70°C, el isobutileno y fenol en una razón de alimentación de -

1:1 El rendimiento de para terbutil fenol se pudo incrementar a 94.5% usando una razón mol de fenol a isobutileno de 1.25: 1 pero el contenido de fenol libre en el alquilado despues del rocío fué de 26%.

PRODUCCION DE PARA TERBUTIL FENOL POR ALQUILACION CON ISOBUTILENO EN PRESENCIA DE (ACIDO FLUORHIDRICO) (8)

A. P. Lysenko G. I Yakienina, V.G. Plusnis y M.I. Zelentzo va son autores de una publicación hecha por A. Aladjem:

En la alquilación del fenol (en una solución de ácido fluorhídrico al 25% en tetracloruro de Carbono) con gases de isobutileno.

El mayor rendimiento de P-terbutil-fenol (94-96 % en peso de fenol) se obtiene con una molecularidad HF-PhOH y PhOH en relaciones de más de 2:1 respectivamente.

El producto tenía diterbutil fenol sustancias resinosas e isobutileno polimerizado en pequeñas cantidades. Estos fueron separados por rectificación y el diterbutil fenol se regresa a la alimentación.

PARA ALQUIL FENOLES O PARA CICLOALQUILFENOLES (9)

Algunos compuestos se obtienen con buen rendimiento usando un Fenol poco substituído en la posición para. En reacción de Friedel y Krafts con Cloruro de Zinc, se calientan 16000 partes de fenol con 240 partes de ácido clorhídrico a 90°C y 2 atmósferas de presión, se añaden 9 000 partes de isobutileno durante 3 hrs. La mezcla de ahí se destila para dar 23 000 partes de p-ter-butil-fenol que a 20 mm de presión destila a 126° y su punto de fusión es de 97°.

6 partes de ácido clorhídrico con 752 partes de Fenol y 8 partes de cloruro de Zinc calentado a 90° y 1026 partes de 1-nono no se introducen durante cuatro horas. La mezcla después se destila y dá 1545 partes de p-nonil fenol cuyo punto de ebullición es 120°. 2-metil-4metil-fenol y p-ciclohexil-fenol se obtienen en condiciones similares.

ALQUILACION DE FENOLES CON OLEFINAS EN PRESENCIA DE H_2OBF_3 (10)

La alquilación de Fenoles con olefinas en presencia de H_2OBF_3 da los correspondientes éteres..

El para-ter-butyl-fenol se obtuvo solamente en un 52.5% de rendimiento entre 135 y 150°.

En experimentos de alquilación con tri-iso-butileno y el mismo catalizador el rendimiento se incrementa con incrementos de temperatura arriba de 100 grados incrementándose la duración de la reacción.

Incrementos mayores de temperatura (más de 100°) produce resultados negativos.

El orden de eficiencia (orden decreciente de los catalizadores es de Et_2O-BF_3 ; $H_3PO_4-BF_3$; H_2O-BF_3

ALQUIL FENOLES TERCIARIOS (11)

Los alquil fenol terciarios se prepararon por adición de un alqueno conteniendo un grupo alquilo-terciario.

De este modo $(CH_3)_2C=CH_2$ se pasa durante 70 min. a 100°C (360 lb/in² a través de 300 gr. de fenol conteniendo 0.01 gr. de $FeBr_3$ y 0.5 gr. de Bromuro de terbutilo para dar 54% de la conversión de fenol o una mezcla de 8% de 4 terbutil fenol y 7% de 2-terbutil-fenol.

EFFECTIVIDAD DE VARIOS CATALIZADORES EN ALQUILACION DE FENOL CON
ISOBUTILENO (12)

Se hicieron pruebas con BF_3 ; $\text{H}_3\text{PO}_4\text{BF}_3$; AlCl_3 ; H_2SO_4 y - - $\text{AlCl}_2\text{HSO}_4$ para la alquilación de fenol con isobutileno.

Estos estudios probaron que el fluoruro de boro de 0.8% a 1.0% dá los mejores resultados para formar hasta 82.3% de para - terbutil fenol.

La mejor temperatura fué de 100°C sosteniendo la reacción y despues mezclando 0.5 horas de 100 a 120°C .

Con el residuo líquido que contiene polímeros de isobutile no y mezcla isomérica de butil fenoles, se obtiene un rendimiento de 88% con fenol e isobutanol en una relación de 2:1.

FENOLES SUBSTITUIDOS (13)

Un método para la preparación de principalmente fenoles - substituidos en la posición orto, por el uso de esterés bóricos- como catalizadores para la substitución descrita.

Los productos obtenidos pueden ser usados como antioxidan tes para hules, plásticos, etc.

Una mezcla de 100 ml de fenol, 58 g de isobutileno y 6.6 g de borato de trifenilo fueron agitados cinco horas a una tempe ratura de 193 a 203°C en un autoclave, para dar un producto con- teniendo orto ter butil fenol y para ter butil feno, en una rela ción de 3.5:1.

FENOLES SUBSTITUIDOS (14)

Los para alquil fenoles pueden hacerse tratando fenol con isobutileno ó diisobutileno a presión atmosférica o a presiones altas a temperaturas abajo de 50°C en un diluyente inerte en presencia de FHSO_3

188 g de fenol en 400 g de benceno reaccionan en un equipo con radiador, agitador, condensador, etc., enfriado a 25°C se agregan 26.2 g de FHSO_3 , se enfría la mezcla a 20°C; 132 g de isobutileno se pasan durante 4 horas a través del rociador a una velocidad tal que la temperatura suba a 25°C, agitando continuamente durante algunas horas.

La agitación cesa cuando se hayan formado dos capas, una superior de 98% y otra inferior de 2%. La superficie libre de ácido se seca y se destila obteniéndose 2% de benceno, 10% de fenol, 2.5% de orto terbutil fenol, 84% de para terbutil fenol y 1.5% de residuos (poliisobutilenos y algunas moles de fenol.

factor
con pag: 34, 35, 36

C A P I T U L O I I

FENOL E ISOBUTANOL

umenta la posibilidad de guiar la reacción y controlar la orientación del producto. Las soluciones de catalizador acuoso contienen por mol de haluro de metal de 0.3 a 5 moles y especialmente de 0.7 a 2.5 moles de agua o ácido carboxílico. El proceso se puede llevar a presiones bajas ya que al mismo tiempo el catalizador usado en el proceso descrito en las cantidades mencionadas es activo para el uso de presiones sub o superatmosféricas. En tal caso es mejor operar a reflujo de tal manera que se pueda recuperar el agua que se destila de la mezcla de reacción siendo posible un cambio considerable en la solución catalizadora.

Es muy posible por la selección de las condiciones de reacción influir la entrada de el sustituto alquilo al anillo predominando en la posición para o en la orto. Para favorecer la alquilación en para se necesitan temperaturas altas y aumentos del catalizador fuera del rango antes mencionado o catalizadores de mayor actividad seleccionados del grupo de mezclas catalizadoras de acuerdo a la patente, pequeñas cantidades de catalizador, temperatura baja y mezclas catalizadoras de baja actividad favorecen la formación orto. Aparte de la formación orto se tiene al mismo tiempo la formación de disustituídos.

Es posible re-arreglar los subproductos orto y para por ejemplo: Cuando tratamos los orto alquil fenoles con la mezcla catalizadora en las condiciones descritas para la sustitución para, los orto fenoles se convierten en los correspondientes parafenoles. Es mejor de acuerdo con la patente usar haluros de

zinc cuya actividad es relativamente mayor que la de haluro de calcio por ejemplo. El agua contenida en los catalizadores altamente diluidos es de mucha importancia por ejemplo 5 moles o más de agua por mol de haluro de metal forma catalizadores de baja actividad.

En forma particular en el proceso es factible usar un alquilfenol que contenga más de un grupo alquilo como agente alquilante agregándolo en lugar de las olefinas o alcoholes. Si esos fenoles conteniendo algunos grupos alquilos se tratan junto con fenoles y el catalizador acuoso, los productos tienen gran número de grupos alquilos en el anillo aromático formados por transalquilación de el o de los fenoles que contienen el gran número de grupos alquilo.

Si el proceso se lleva a cabo con alcoholes como agente alquilante, el agua formada en la reacción puede removerse intermitente o continuamente de la mezcla de la reacción para mantener el contenido de agua de la solución catalizadora en el rango deseado.

Los fenoles empleados puede ser que tengan un átomo de hidrógeno en la posición orto o para con respecto al grupo hidroxilo y este átomo de hidrógeno se puede reemplazar por un radical alquilo. Ejemplo de tales fenoles puede ser el mismo fenol, orto cresol, timol, fenoles con butilos terciarios, fenoles con halogeno, naftoles orto o para substituidos, aril fenoles, resorcinol y pirogalol. Todos los alifáticos, alcoholes aromáticos y cl

clicos y todas las olefinas que puedan usarse en un proceso de alquilación, de acuerdo naturalmente a la patente. Ejemplo de alcoholes son alcoholes alifáticos de uno a cuatro átomos de Carbono y ciclohexanol. Las proporciones relativas de fenol y alcohol u olefinas pueden ser muy variadas. En general es preferible usar un exceso de fenol.

El proceso puede hacerse intermitente o continuo. Por ejemplo el líquido de la mezcla de la reacción puede ser pasado por un carbón el cual se calienta a la temperatura de reacción y cuyas dimensiones son tales que la conversión ocurre en cuanto el carbón esta en contacto en la mezcla de reacción.

Se sabe que los di y tri isobutilenos pueden usarse para introducir grupos de butilos terciarios dentro de los fenoles y pueden simultaneamente durante la alquilación formar el radical butilo monoterciario. Se ha encontrado que las soluciones de catalizador acuoso de acuerdo a la patente son de menor actividad que el anhídrido catalizador de Friedel y Crafts, susceptible de admitir radicales alquilos terciarios en fenoles con uso de olefinas poliméricas terciarias tales como di y triisobutileno. El uso de esos isoalquenos poliméricos tiene sus desventajas por ser menos económicos en contraste con el uso de monómero isobuteno ya que por ser líquido facilita su uso en la reacción.

Por medio de una fácil adaptación a las condiciones de reacción es posible favorecer la formación de productos de reacción no depolimerizantes por ejemplo: isoctilfenol o la formación

de productos de reacción no depolímerizados tales como un terbutil fenol.

Puede ser una ventaja operar en presencia de ácidos libres como activadores. Es preferible el uso de hidrácidos halogenados, pero si es posible deberá usarse ácidos carboxílicos libres. Esos hidrácidos halogenados y ácidos carboxílicos cuando se emplean deberán aparecer en cantidades mayores de 50% en mol. Preferiblemente basándose en el haluro de metal usado en una proporción del 1 a 20% en mol.

Las condiciones más específicas se refieren a la selección de cantidades de catalizador, contenido de ácido de la solución - catalizadora y la temperatura de reacción. El efecto más pronun--ciado es la depolimerización durante la alquilación, es mayor la proporción de por ejemplo ter-butil fenol comparado con fenoles - poliisocalquilos.

Una gran ventaja de esta patente: El catalizador perdido, es notablemente menor cuando se opera con pequeñas cantidades y - puede ser aún más reducida ésta pérdida por precipitación de el - mismo de la mezcla de reacción y recuperarlo. Eso puede ser acti--vado por diferentes métodos.

Esto es, la mayor parte del catalizador se puede recuperar por una simple destilación ya que el haluro de metal usado es insoluble en la mezcla de reacción en condiciones anhidras, después el agua se podrá destilar de la solución catalizadora empleada, - aún cuando el haluro de metal sea por ejemplo cerca 80% precipita

rá como sólido en el fondo del recipiente, tal sólido podrá ser fácilmente separado de la fase líquida orgánica y reusado para preparar soluciones frescas de catalizador. De otra forma el catalizador disuelto en la mezcla de reacción se precipita por adición de amonio. De acuerdo con la patente se puede usar amonio ó solución de amonio acuoso. Las soluciones de amonio que se usan son de preferencia concentradas tanto como sea posible. En éste caso los haluros de metal se precipitan en forma de sales insolubles de amonio. Puede después si se desea separar y regenerar el haluro de metal original de alguna manera convencional por ejemplo por calentamiento. Además la precipitación del catalizador elimina la necesidad de lavar el producto crudo de la alquilación eliminando la pérdida de rendimiento. Es mejor usar cantidades equivalentes de amonio. Sin embargo un exceso de amonio no es perjudicial si se puede separar sin ninguna dificultad en la destilación del alquil fenol, se ha visto una ventajas en mantener una temperatura alta de reacción por un tiempo durante y después de la adición de amonio ya que favorece la formación de grandes cristales y consecuentemente facilita la separación, temperaturas alrededor de 100°C son las más apropiadas para este propósito y puede ser ventajoso con respecto a la precipitación del haluro de metal disuelto usando como agentes precipitantes óxidos o carbonatos de esos mismos metales los cuales estan presentes en la mezcla de reacción como un catalizador activo. El cloruro de Zinc por ejemplo puede removerse fácilmente por precipitación con óxido de zinc o Carbo-

nato de Zinc.

En este caso el ácido libre presente, se neutraliza y la última parte de haluro de Zinc se convierte en oxiclорuro de Zinc - las sales de metal formadas substancialmente no tienen actividad-catalítica. El producto bruto de la reacción puede procesarse mezclando con el correspondiente óxido de metal o carbonato del mismo, separando así cualquier sólido precipitado y subsecuentemente destilando el residuo líquido de la mezcla.

Los constituyentes inorgánicos quedan en el residuo de la destilación y pueden ser procesados de una manera tal que se recupere el haluro de metal.

El proceso permite la producción de productos di-alquilados tales como 2,4, di-terbutil fenol, : 2,6, diisobutil cresol y compuestos similares. Es posible para las mezclas de orto y para-cresol que pueden ser alquiladas con isobutileno o poliisobutileno y el producto resultante de la alquilación puede separarse por destilación de una manera sencilla.

Ejemplo: Dos Moles de fenol y 1% en peso de un catalizador consistente de una mol de cloruro de Zinc y 0.25 mol de ácido acético se colocan en un matraz de 1 litro. La mezcla se trata con isobutanol gaseoso a 150°C. Análisis por Cromatografía gaseosa -- muestra que los productos de reacción consisten de 45% de p-terbutil-fenol, 30% de o-terbutil fenol: y 25% de diterbutil fenol.

Cuando la mezcla se calentó con fenol sin reaccionar a -- una temperatura de 175°C sin haber separado el catalizador, se -

encuentra que después de una hora una gran parte de orto y d_{it}erbutil fenol ha sufrido un re-arreglo para formar p-ter-butil fenol. La mezcla alquilada ahora contiene 85% de p-ter butil fenol, 5% de orto y el sobrante de d_{it}erbutil fenol.

ALQUILACION DE FENOL CON ISOBUTANOL EN PRESENCIA DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IONICO (NUEVO METODO PARA LA PREPARACION DE TERBUTIL FENOL (21)

Este método se refiere a la síntesis de p-terbutilfenol por alquilación de fenol con isobutanol catalizado por resina KU-2.

Se procede de la siguiente manera:

Calentar durante 4 horas 94 grs. de fenol y 74 grs. de isobutanol con 30 gr. de una resina anhidra a 130°C en un autoclave. El rendimiento es de 95% de p-terbutil fenol, basado naturalmente en la reacción de fenol, una reacción similar con la resina KU-2 húmeda da 77.5% de p-terbutil fenol (conteniendo 40% agua) los resultados indican que el isobutanol reacciona directamente con fenol sin la formación del isobutileno.

ALQUILACION DE FENOLES CON COMPUESTOS MOLECULARES DE ALCOHOLES Y BF₃ (22)

Alquilación de fenol con ROH-BF₃ de 1 a 3 horas entre 120 ó 170°C los productos principales son p-alkuilfenoles dando un rendimiento de 76 a 80%. El uso de complejos de isobutanol o isoamil resulta un p-terbutil o para amil fenoles.

El uso de Propanol o Iso propanol da para-iso-propil fenol

Calentando R-O-Ph en tetracloruro de Carbono a 140 ó 150°C y 12 ó 15 atm resulta una completa isomerización en p-R-Ph, también se forma en este solvente las cantidades indicadas directamente de fenol y 2-R-OH-BF₃.

El uso de nitrofenol como solvente en lugar de tetracloruro de Carbono de bajo rendimiento de alquilación e indica alquilación del nitrofenol. Los o-isómeros que se forman en las reacciones anteriores solamente son del orden del 2-3%.

REACCION DE FENOL E ISOBUTANOL (23)

Calentar 940 gr. de fenol, 740 gr. de isobutanol y 2450 gr. de cloruro de Zinc, se agitan a una temperatura de 175°C, se agrega cloruro de Zinc y se mantiene 4 horas con 700 c.c. de agua y 100 c.c. de ácido clorhídrico; se seca y se destila fraccionalmente; obteniéndose 43% de -terbutil fenol de punto de ebullición entre 220-230°C y punto de fusión entre 96-97°C.

C A P I T U L O III

FENOL + BUTENOS

FENOLES CON BUTILOS TERCIARIOS (25)

Se trata una mezcla de isómeros del buteno conteniendo - isobuteno, 1-Buteno y Cis y Trans 2-buteno algo de isobuteno activo y fenol en presencia de $Al(OPh)_3$ a una temperatura en el - intervalo de 70 a 250°C para producir una mezcla de 2-terbutil - fenol y 2,6, diterbutil fenol. La mezcla se separa del $Al(OPh)_3$ por medios conocidos y se trata con cierta cantidad de fenol en - presencia de un catalizador de alquilación que sea orientante ha - cia la posición para.

La alquilación se lleva a cabo entre 70-130°C.

Se remueve el catalizador y el 4-terbutil fenol se separa - por destilación.

Ej. 188 gr. de fenol se tratan en un recipiente seco el -- cual se calienta. Este recipiente se lleva con una mezcla de buta - nos, la cual contiene 45% de isobuteno, se agregan 2 gr. de alumi - nio (alumbre) y se lleva a una temperatura de 140°C, esta tempera - tura se mantiene con la solución homogénea que resulta, con un -- Enfriador se ajusta a 110°C, y los butenos gaseosos pasan a través de la solución con un flujo de 70 l/hr hasta que después de dos - horas se hayan absorbido 95 gr. Los butenos se remueven con nitró - geno gaseosos en una hora. El producto butilado se destila a uno - o dos mm., y la temperatura del calentador se mantiene a menos de 140°C.

El destilado es de 250 gr. y el catalizador de aluminio -- contiene un residuo de 32 gr.

103 gr. de fracciones previas combinadas antes de la destilación de 4-terbutil fenol, 43 gr. de fenol, 6 gr. de tierra ácida activada, se mezclan y la mezcla se lleva durante 6 hr. a 85°. Se agregan 4 c.c. de solución de sosa cáustica para poder parar la reacción.

El catalizador sólido se remueve por filtración. El producto del filtrado se fracciona por destilación a través de una columna empacada de 75 x 2.5 cm. con anillos de gasa a una presión de 100 mm. obteniendo las fracciones siguientes:

	P.eb	gr. obtenidos
Primera fracción	115°	12
Fenol		
Fracción intermedia	130-69	62.5
4-terbutil fenol	169-70	248
Fracción pesada con		
4-t-butilfenol y		
2-4-diterbutil fenol	170-90	40.5

Las interfacciones pueden ser regresadas a la isomerización sucesiva y la fracción del fenol puede regresarse si se recupera en seco.

C A P I T U L O I V

FENOL + DIISOBUTILENO

ALQUILACION DE FENOL CON DIISOBUTILENO (26)

La síntesis de para terbutil fenol se puede lograr tratando fenol con diisobutileno en presencia de cloruro de aluminio, tetracloruro de titanio o p-clorobencensulfónico.

Con el cloruro de aluminio.- Se pone en un recipiente, se adicionan proporciones de cloruro de aluminio, se calienta la mezcla a 80-140°C, se gotea el diisobutileno (en una proporción de 1:1) durante 2.5 a 3 horas, se continua calentando durante tres horas a 135-140°C, el producto se enfría, a 35-40°, se descompone con ácido clorhídrico para formar dos capas: La superior contiene una mezcla de alquilfenol con exceso de diisobutileno, se lava con agua hasta neutralizarlo y se destila primero a presión atmosférica para remover el agua y el diisobutileno, después se destila al vacío.

% En peso del Cat./fenol	Temperatura reacción	Rendimiento de para ter-butyl-fenol.
1.5	80	0
50	80	0
65	80	15.1
85	80	74.5
100	80	30.2
150	140	0
100	140	0
50	140	54.2
25	140	54.2

Es difícil separar los productos y poco económico recuperar el cloruro de aluminio.

Con el tetracloruro de titanio se obtiene el p-terbutil fenol a 115-120°C empleando una relación de más de 150 de tetra-

cloruro de titanio sobre el peso de fenol. El rendimiento de 30% con una relación de 200.

Con el p-cloro bencen sulfónico.

Con p-clorobencensulfónico las condiciones óptimas son: 25% - de p-clorobencensulfónico a 130°C, una mezcla de 1:1 de fenol y - - diisobutileno, con un tiempo de reacción de 6 horas se obtiene 28% de para terbutil fenol, a menos de 130° solamente se obtiene una - - mezcla de alquil-fenol.

C A P I T U L O V

DEALQUILACION

CONVERSION DE 2,4 DI-TERBUTILFENOLES EN PRESENCIA
DE ACIDO SULFURICO. (27)

En este trabajo se proporcionan datos sobre la transformación de los diterbutilfenoles individuales y sus mezclas binarias con fenol en presencia del ácido sulfúrico en intervalos de temperatura desde 70° hasta 220°C.

Los resultados obtenidos en la investigación de las transformaciones de 2,4, y 2,6 di-terbutilfenoles en presencia de los catalizadores ácidos fueron aplicados antes en la elaboración de las mezclas técnicas de los terbutilfenoles 2 y 4.

En la literatura hay pocos datos sobre el catalizador ácido de los diterbutilfenoles; básicamente estos son los materiales de las patentes que no explican las leyes que rigen las transformaciones de estas mezclas.

La de-alquilación de di-terbutilfenol con extracción de isobutileno en presencia de 0.5 a 2.0% de ácido sulfúrico se lleva a cabo a temperaturas de 80 a 100°C.

Esta reacción pasa por las siguientes etapas: Primero se forman los ter-alquilfenoles y a 200°C a o mas se forma el fenol. El desplazamiento intermolecular de los grupos ter-butilfenoles se presenta a los 70°C o más, en presencia de fenol.

LA PARTE EXPERIMENTAL.

Se estudiaron las transformaciones de 2,4 di-terbutilfenol (a una temperatura de fusión de 55.6°C la cantidad de la substan--

cia básica fué 100%) y de 2,6 di-terbutilfenol (temperatura de fusión 35.7° contenido de la substancia básica 100%) en un intervalo de temperaturas de 70 o 200° y de un intervalo de tiempo de 7 hasta 75 minutos en presencia de ácido sulfúrico concentrado (0.1 -- 2.0%...), de algunos fenoles sulfoderivados. E hidrocarburos aromá-
ticos. Algunos experimentos se realizaron a presión residual de -- 50-400 mm. dela columna de mercurio.

2,4 Di-ter-butilfenol.

La influencia de la temperatura.-

A 204°C, en el transcurso de 60 minutos sin catalizador en un reactor de molibdeno vidriado el 2,4 Di-ter-butilfenol prácticamente no cambia, de 70 a 130°C, en presencia del 0.5% de ácido sulfúrico y durante un tiempo de 60 minutos la reacción básica fue el desplazamiento de los radicales ter-butilos entre dos moléculas de 2,4 Di-ter-butilfenol formando p-ter-butil fenol y 2,4,6 tri-ter--butilfenol (Tabla 1). La transformación del 2,4 Di-terbutilfenol - en este caso se eleva de 3.0 hasta 22.6%.

Para el 2,4 di-terbutilfenol su reacción más característica es la dealquilación a p-ter-butilfenol de 70-130°C, la reacción - es muy lenta pero al subir la temperatura hasta 204° se acelera -- considerablemente, los productos básicos de la reacción a 160-204°C son p-ter-butilfenol e isobutileno (éste último en bajo grado se - dimeriza a diisobutileno). De 83.5 a 36.6 moles de p-terbutilfenol y de 83.6 a 112.3 moles de isobutileno por cada 100 moles de 2,4 -

di-ter-butilfenol.

La producción del 2,6 di-ter-butilfenol y de 2,4,6 tri-ter-butilfenol es baja en relación con los demás productos formados, - además disminuye al subir la temperatura.

TABLA I

Influencia de temperatura y tiempo del proceso en la transformación de los 2,4 y 2,6 di-ter-butilfenoles en presencia de - - 0.5% de ácido sulfúrico como catalizador.

T A B L A 1

PRODUCTOS DE LA REACCION EN %

Temperatura °C	Tiempo min	Isobu- tileno	Fenol	Orto- terbutil fenol	Para diterbu- til-fe- nol	2,6 Diterbu- til-fenol	2,4 Diter- butil fenol	2,4,6 Triter- butil- fenol	Pro- duc- tos- no i- den- tifi- cados.
			<u>2,4 DI/TER/BUTIL/FENOL</u>						
70	60	0.05	---	---	1.15	---	97.4	1.8	---
100	60	0.20	---	0.1	6.9	---	81.4	11.4	---
130	60	0.70	0.1	0.3	9.0	---	77.4	12.5	---
160	60	6.10	0.6	0.5	16.1	0.9	73.2	2.60	---
190	60	16.7	1.7	1.0	37.6	1.7	40.4	0.90	---
204	60	21.9	3.7	1.6	43.9	0.9	28.0	---	---
220	35	35.7	20.5	5.9	22.5	0.6	13.6	1.2	---
204	7	4.5	0.4	1.0	12.7	---	75.5	4.0	1.9
204	30	12.0	0.9	1.0	30.4	---	53.3	1.1	1.3
204	50	19.5	2.4	0.9	42.4	---	34.3	0.5	---
204	60	21.9	3.7	1.6	43.9	0.9	28.0	---	---
204	75	25.5	5.7	3.5	46.4	1.0	17.9	---	---

2,6 DI/TER/BUTIL/FENOL.

70	60	0.1	---	3.0	---	86.7	5.2	5.0	---
100	60	0.3	0.1	14.0	---	46.1	18.1	21.4	---
130	60	8.4	0.8	24.5	2.3	13.1	39.8	10.5	0.6
160	60	13.4	1.0	2.0	35.7	---	46.0	1.0	0.5
190	60	24.1	1.4	5.1	56.0	0.9	12.2	---	0.3
130	15	3.0	---	9.8	---	81.5	2.7	3.0	---
130	10	4.6	---	14.7	---	73.0	3.6	4.1	---
130	15	6.8	0.2	20.4	0.3	59.5	6.5	6.3	---
130	20	8.7	0.3	27.0	0.7	39.0	14.9	9.4	---
130	30	8.8	0.6	27.7	1.4	21.3	30.0	10.2	---
130	45	9.0	0.9	23.1	5.2	9.5	41.2	10.0	1.1
130	60	9.3	1.1	18.0	9.5	6.6	47.4	7.2	0.9
130	80	9.1	1.3	14.6	11.6	3.0	52.4	6.6	1.1
130	100	9.0	1.5	11.7	13.4	1.7	56.6	5.6	0.5
130	120	9.1	1.7	8.8	15.4	1.1	58.6	4.6	0.7

Se mezclan los reactivos con un agitador a 50 revoluciones por minuto a 220°C. Transformándose el 2,4 di-ter-butilfenol a p-ter-butilfenol (96.2 mol por 100 mol de 2,4 di-ter-butilfenol), continuando la de-alquilación de p-ter-butilfenol hasta fenol (51.9 mol de fenol por c/100 mol de los orto ó para terbutilfenoles obtenidos). Esto está condicionado por la evaporación y separación de la zona de reacción del fenol que se forma durante el proceso (se evapora 53.8% de destilado) frenándose la de-alquilación de p-ter-butilfenol.

A temperaturas más bajas todos los productos líquidos prácticamente se quedan en la zona de reacción (a 204°C se evapora 2.7% de destilado).

INFLUENCIA QUE EJERCE LA DURACION DEL PROCESO.

A 204°C en presencia del 0.5% en peso de ácido sulfúrico (tabla 1), al prolongarse el tiempo del experimento aumenta en forma lineal el grado de transformación de 2,4 diterbutil-fenol y en los productos de reacción aumenta el contenido de isobutileno, de p-ter-butilfenol y de fenol (éste de 0.4 hasta 5.7%); al mismo tiempo aumenta el contenido de 2,4,6 tri-ter-butilfenol y además se forma una pequeña cantidad de orto-ter-butilfenol y 2,6 di-ter-butilfenol.

En la etapa inicial del proceso, igual como en los experimentos a temperaturas bajas (70°C 130°C); se lleva a cabo el proceso de desplazamiento de los ter-butil-radicales originando princi-

palmente para-ter-butilfenol y 2,4,6 tri-ter-butilfenol. Como se desprende de los resultados obtenidos, esta reacción sería la básica en el experimento de alquilación con formación principalmente de para-ter-butilfenol que se obtiene dealquilándose parte de él al mismo tiempo hasta fenol, esta reacción aumenta al prolongarse la duración del proceso. La misma selectividad de dealquilación -- del 2,4 di-ter-butilfenol al p-ter-butilfenol (91,0-83,6 mol por c/100 mol de 2,4 di-ter-butilfenol transformando); tiene lugar cuando el experimento se prolonga de 30-50 minutos.

En los datos de la tabla I se observa que la composición de los productos de transformación de 2,4 di-ter-butilfenol en condiciones de amplio intervalo conservando la cantidad constante del catalizador se determina solamente por el grado de transformación del fenol inicial y consecuentemente en este caso las leyes de transformación de 2,4 di-ter-butilfenol permanecen sin cambio. Como fué determinado en relación a la transformación de p-ter-butilfenol en condiciones análogas.

La influencia del vacío.— De los datos que aparecen en la tabla 2 se desprende que al bajar la presión residual de 760 a 50 mm. de Hg se acentúa el grado de dealquilación del 2,4 di-ter-butilfenol en para-ter-butilfenol. Al bajar la presión en 4 veces -- (de 760 hasta 200 y de 200 hasta 50 mm. Hg) la velocidad de esta reacción aumenta aproximadamente al doble. Al mismo tiempo aumenta la selección del proceso en relación con la formación de para-ter-butilfenol. En la reacción bajo la presión residual de 50 mm. de --

T A B L A 2 .

La influencia de la presión residual sobre la de-alquilación de 2.4 Di-ter-Butil-
Fenol.

Temperatura de 150°, tiempo de duración 60 minutos, 0.5% H₂SO₄.

PRESION RESIDUAL EN MM DE LA COLUM_ NA DE Hg.	PRODUCTOS DE LA REACCION % EN PESO.						
	Isobutileno	Fenol	O-ter butil fenol	P-ter butil fenol	2,6 di terbutil fenol	2,4 di terbutil fenol	2,4,6 tri terbutil fenol
50	18.1(0.07)	0.4	1.0	49.0	0.1	31.1	0.3
100	11.9(0.20)	0.4	0.9	32.2	0.1	53.6	0.9
150	9.7(0.30)	0.3	0.8	26.1	0.1	61.5	1.5
200	8.6(0.40)	0.3	0.8	22.4	0.1	66.0	1.8
400	6.9(0.60)	0.4	0.6	18.0	0.1	72.1	1.9
760	3.9(0.80)	0.4	0.3	10.6	0.8	82.0	2.0

NOTA: Entre parentesis se da el contenido de isobutileno (% en peso); disuelto en el de alquilato líquido.

Hg, por c/100 mol de 2,4 di-ter-butilfenol transformado se obtiene 18.1 mol de isobutileno y 49 de para-ter-butilfenol.

Lo anterior puede explicarse partiendo de las siguientes su posiciones. En la dealquilación de ter-butilfenol (igual que en --- los desplazamientos de sus ter-butil-radicales) en los productos - líquidos de la reacción se frena la reacción de dealquilación.

En el vacío aumenta la velocidad de evaporación del isobutil leno disuelto, en comparación con el proceso a presión atmosférica el contenido en el dealquilado líquido, se disminuye (de 0.8% a --- 760 mm. Hg hasta 0.07% en peso a 500 mm. Hg) y por lo tanto aument a la velocidad de dealquilación de el 2,4 di-terbutilfenol.

INFLUENCIA DEL CATALIZADOR. -

La influencia de la cantidad y composición del catalizador - a 204°C y duración de 60 minutos. Al variar el H_2SO_4 de 0.1 hasta - 2,4% aumenta el grado de transformación del 2,4 di-terbutilfenol - de 59.8 hasta 89.8% y la formación de isobutileno correspondiente - de 14.0 hasta 30.6%, pero la selectividad del proceso en relación - a la obtención de para-ter-butilfenol disminuía. La selectividad má - ximo del proceso es de 98.3% teórica y fué alcanzada con un conte - nido de H_2SO_4 de 0.1%.

Cuando la dealquilación de 2,4 di-ter-butilfenol se efectua - a 160-240°C en presencia de los sulfoácidos orgánicos. Se toma un - catalizador en una cantidad tal que la concentración de protones - en la mezcla de reacción corresponda a la concentración de proto---

nes cuando la composición de H_2SO_4 es de 0.5% en peso.

Esta determinado que el aminoclorofenolsulfoácido no cataliza la transformación de 2,4 di-ter-butilfenol. Se puede suponer que la ausencia de las propiedades ácidas de esta composición, es un resultado de la integración de los sulfo y aminogrupos que forman parte de las moléculas de este compuesto.

En presencia de para-fenolsulfo-ácido, 2,4 di-fenol-sulfoácido, Reta-Naftalen-sulfo-ácido, para toluensulfoácido y bencensulfoácido la reacción básica es la dealquilación del 2,4 di-ter-butilfenol hasta para-terbutilfenol (lo mismo pasa en las reacciones de desplazamiento al formarse: fenol, orto-ter-butilfenol y -2,6 di-terbutilfenol) y la composición de los productos se determina principalmente por el grado de transformación de 2,4 di-ter-butilfenol.

Por la actividad de la dealquilación en las reacciones de la transformación del 2,4 di-ter-butilfenol se clasifica a los catalizadores en la siguiente manera:

Para-Fenolsulfoácido > Fenol 2,4 disulfoácido > H_2SO_4 >
 Reta-Naftalensulfoácido > para-toluen sulfoácido > y bencensulfoácido.

En presencia del bence-sulfoácido a diferencia de los otros catalizadores, el desplazamiento de los radicales del 2,4, di-ter-butilfenol, pasa en grado considerable más elevado formando 2,4,6 tri-ter-butilfenol.

Por la selectividad en la formación de para-ter-butilfenol los catalizadores se clasifican en orden decreciente en la siguiente forma: para toluen-sulfoácido, bencen-sulfoácido, Beta-naftalen-sulfo-ácido, ácido sulfúrico fenol 2,4 di-sulfoácido y para-fenol-sulfoácido.

A 204°C la transformación del 2,4 di-ter-butilfenol en presencia de para-toluen-sulfoácido (1.8% en peso) de 74.2% y la formación de para-ter-butilfenol 90.5 moles por c/100 moles de la materia prima transformada. En presencia de bencen-sulfoácido (.17% en peso) 65.6% y 92.6 moles por c/100 moles de la materia prima respectivamente.

La reacción básica fué el desplazamiento del radical ter-butilfenol formando principalmente para y orto-ter-butilfenoles. En pequeño grado se encontraron 2,4,6 tri-ter-butil fenol (70-130°) e isobutileno (160-204°). La reacción de dealquilación se desprende de los datos de la Tabla No. 1 y se frena por el fenol, la formación de isobutileno fué de 6.10 moles a 160°, 16.7 moles a 190° y 21.9 moles a 240° por c/100 de 2,4 di-ter-butilfenol.

El grado de transformación aumenta en forma lineal en el intervalo de 70 a 190°, teniendo a 70° 97.4 moles y a 190°-40.4 moles de 2,4 di-ter-butilfenol sin transformación.

La selectividad de la formación de para-ter-butilfenol relacionado con el número de moles obtenidos de para-ter-butilfenol y el número de moles transformados en la mezcla, que consiste de 100 moles de fenol y 100 moles de 2,4 di-ter-butilfenol aumenta -

al subir la temperatura (70-190°) lo que se determina por la disminución del contenido de orto-ter-butilfenol en el catalizador. La temperatura óptima es de 190° a 204°C. La selectividad del proceso como resultado del desarrollo es visible en la reacción de dealquilación de 2,4 di-ter-butilfenol.

El rendimiento máximo de para-ter-butilfenol (132,2 mol -- por c/100 moles de 2,4 di-ter-butilfenol con una selectividad máxima del proceso de 89.3%), se alcanza por un desplazamiento distintivo de radicales de ter-butilfenol, entre 2 y 4 terbutilfenol y fenol, además tiene lugar una pequeña formación de isobutileno (1.3% sobre el peso calculado en la mezcla de fenol).

En la presencia de para-fenolsulfoácido (1.8% en peso), se obtuvieron mejores resultados que con el ácido sulfúrico. En 190° (duración del experimento 60 minutos), la formación de para-ter-butilfenol es de 139 moles por c/100 moles de fenol y 100 moles de 2,4 di-ter-butilfenol con una selectividad en el proceso de -- 94%.

En los productos de la reacción del 2,4 di-ter-butilfenol (tabla 1); obtenidos en un intervalo de 70-130°, casi no se encuentra orto-ter-butilfenol y tampoco fenol.

Al aumentar el contenido de fenol en los productos de la reacción se aumenta la formación de orto-ter-butilfenol como se desprende de los datos de la Tabla 3. En los productos hay una pequeña cantidad de orto-ter-butilfenol en comparación con el producto básico de la reacción.

Lo expuesto, confirma que al transformarse para-ter-butilfenol y el 2,4 di-ter-butilfenol se obtiene orto-ter-butilfenol básicamente como resultado de la reacción de desplazamiento de ter-butil-radicales entre 2,4 diter-butilfenol y fenol.

2,6 Di-ter-Butilfenol.

Influencia de la temperatura en el intervalo de temperatura de 70 a 100°C se efectúan las reacciones de desplazamiento de ter-butil-radicales del 2,6 di-ter-butilfenol, formando orto-ter-butilfenol y 2,4,6 tri-ter-butilfenol. El grado de la transformación de 2,6 di-ter-butilfenol, aumenta de 13.2 hasta 53.6. De 70-100°C se efectúan las reacciones de dealquilación de desplazamiento de 2,6 di-ter-butilfenol y de los fenoles obtenidos en esta reacción.

T A B L A 3

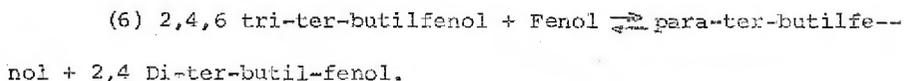
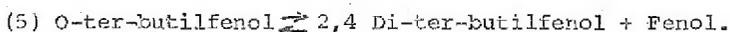
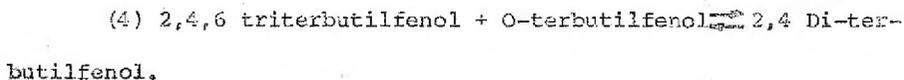
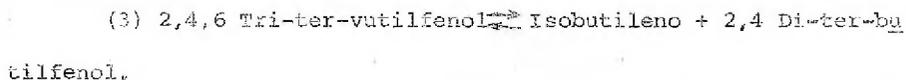
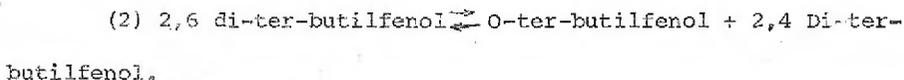
El contenido de orto-terbutilfenol en los productos de dealquilación del 2,4 di-ter-butilfenol y su reacción con fenol (mol/mol).

DURACION 60 MINUTOS Y 0.5% EN PESO DE H_2SO_4

ORTO TERBUTILFENOL POR CADA 100 MOLES DE PARA-TER-BUTIL OBTENIDO		
EN EL DEALQUILATO EN LOS REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO		
70	0.0	33.5
100	0.0	33.5
130	0.0	16.9
160	3.1	8.5
190	2.7	5.3
204	3.6	4.8

La formación de los productos básicos de las reacciones posiblemente se lleva a cabo de la siguiente manera:

La obtención de isobutileno al dealquilar el 2,6 di-ter-butilfenol (1) o bien, pasando por la etapa de 2,4,6 tri-ter-butilfenol (2) y su dealquilación posterior (3); la de 2,4 di-ter-butilfenol para las reacciones (4) (5) (6) y la de orto-ter-butilfenol por las reacciones (1) y (2). El contenido de las reacciones-para-ter-butilfenol y fenol en los catalizadores no es grande.



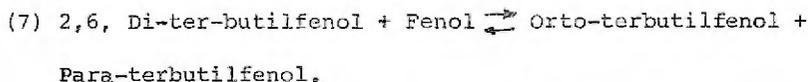
Nota.- Por medio de la reacción No. 3 el 2,6 di-ter-butilfenol no se forma.

A 160-190°C se logró la transformación casi completa del 2,6 Di-ter-butilfenol (95.5-92.3) y los productos básicos de la reacción son: el Isobutileno, P-terbutilfenol y 2,4 Di-ter-butilfenol.

La influencia del tiempo que dure el proceso de la transformación del 2,6 diterbutilfenol a 130° (tabla 1) fué análoga a la influencia que se observa al subir la temperatura cuando se prolonga el tiempo de la reacción hasta 30 minutos el grado de transformación aumenta en forma lineal hasta 78.7, respectivamente aumenta la formación, de isobutileno de o-ter-butilfenol de 2,4 ter-butilfenol y 2,4,6 tri-ter-butilfenol, la cantidad de fenol llega hasta 0.6 y de para-ter-butilfenol llega hasta 1.4 sobre el peso, durante un tiempo mayor el proceso de alquilación se termina.

Como resultado del desplazamiento de los ter-butil-radicales al aumentar el tiempo disminuye el contenido de o-ter-butilfenol y de 2,6 di-ter-butilfenol, al mismo tiempo aumenta la cantidad de para-ter-butilfenol y de 2,4 di-ter-butilfenol que son más estables termodinámicamente.

Las transformaciones de fenol podían efectuarse por medio de las reacciones 2,4 y 7.



El análisis de los datos obtenidos demostró que el contenido de los productos de transformación de 2,6 di-ter-butilfenol (es distinto a la composición de los productos obtenidos en la transformación de 2,4 di-ter-butilfenol) se determina no solamente por su grado de transformación de 2,6 di-ter-butilfenol sino

también por la temperatura del experimento.

Transformaciones en la mezcla con fenol.- Estas transformaciones a 80 ó 100° fueron examinados cinéticamente lo mismo que en el caso de 2,4 di-ter-butilfenol el fenol no permite la dealquilación del 2,6 di-ter-butilfenol a los 80° la reacción básica en la mezcla fué la desproporción de los radicales ter-butilfenólicos de 2,6 di-ter-butilfenol con fenol de acuerdo con la reacción (7) formando o-ter-butil-fenol y pequeñas cantidades de para-ter-butilfenol la proporción entre ellos es de 1.15 a 1.10 y se disminuye con el tiempo y también la desproporción de los radicales de o-ter-butilfenol por medio de la reacción (5), los cuales se transformaban en: 2,4 di-ter-butilfenol y fenol; en un grado menor se efectúan las reacciones de desplazamiento de 2,6 di-ter-butilfenol de la formación de isobutileno el cual se disolvía en el catalizador líquido.

A los 100°C la velocidad de las reacciones básicas (7) y (5) se aumenta en comparación con el experimento efectuado a los 80°C, aproximadamente en 6 ó 7 veces (a los 10 minutos en los productos de la reacción se acumulaba 9% de o-ter-butilfenol, cuando la mezcla inicial era de 69.5% de 2,6 di-ter-butil-fenol).

Un desarrollo importante experimentó la reacción de la formación de para-ter-butilfenol: El contenido de 2,4,6 tri-ter-butilfenol en los productos de reacción fué considerable en comparación con el experimento efectuado a 80°C en éstos productos se disolvía aproximadamente doble cantidad de isobutileno.

ESQUEMA DE LA TRANSFORMACION.- En presencia de los catalizadores ácidos el 2,4 diterbutilfenol se destruya formando isobutileno (y di-isobutileno), fenol, o-terbutilfenol, 2,6-di-ter-butilfenol, 2,4,6 tri-ter-butilfenol (tabla 1) y una pequeña cantidad de alquillfenoles no identificados.

El grado y el carácter de la transformación de las reacciones se lleva a cabo y se modifican en dependencia de la temperatura y del tiempo que dura el experimento. Cuando el 2,4 di-ter-butilfenol se transforma hasta cerca de 22% la reacción principal es de desplazamiento de los terbutil-radicales entre dos moléculas del alquillfenol inicial obteniendo así para-ter-butilfenol y 2,4,6 triterbutilfenol.

Si a los 70 ó 120°C, se prolonga el tiempo del experimento esta reacción se frena por los compuestos obtenidos y en caso de temperatura constante la composición de los productos se equilibra. Las temperaturas de 130 ó 200°C aumenta el grado de transformación de 2,4 di-ter-butilfenol, se llevan a cabo las reacciones de alquilación obteniendo así el isobutileno.

En el grado de transformación de 22% a 65% se obtiene básicamente para-ter-butilfenol, el cual frena la formación de 2,4,6-tri-ter-butilfenol y por eso, su contenido en los productos de la reacción se disminuye. En una pequeña, cantidad se obtiene fenol, como se determina en (1); por medio de una reacción de los radicales ter-butilfenol se convierten en fenol y 2,4 di-ter-butilfenol cuando el grado de transformación de esta última es más del 65%,-

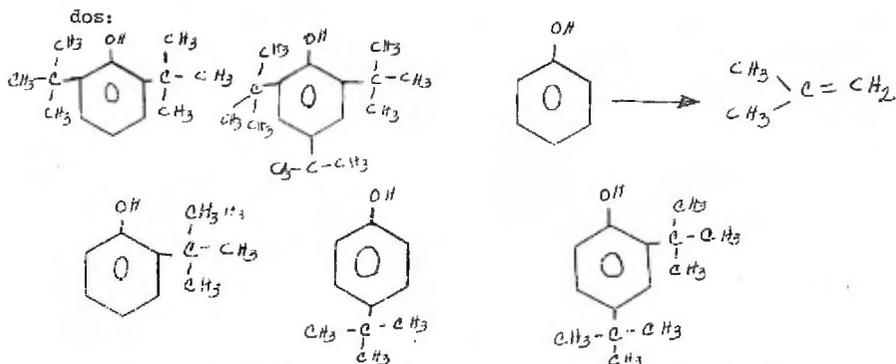
se aumenta la importancia de esta reacción.

El contenido del orto-ter-butilfenol en los catalizadores depende directamente de la cantidad del fenol obtenido, se considera que su formación se efectúa principalmente por medio del desplazamiento del 2,4 di-ter-butilfenol (su contenido en los productos de la reacción es muy pequeño); se efectúa por medio de la transformación de 2,4,6 tri-ter-butilfenol.

Para el 2,6 di-ter-butilfenol los productos básicos de la reacción a 70-130°C hasta el grado de transformación de 60% fueron isobutileno, orto-ter-butilfenol, 2,4,6 tri-ter-butilfenol (tabla I) en los cuales prácticamente no se encontraban el fenol y el para-ter-butilfenol, consecuentemente las reacciones (5) y (7) en los cuales se forman y se transforman los dos últimos compuestos, podrían efectuarse solo en un grado no muy alto, las reacciones de dealquilación se desarrollan notablemente a los 130°C, si se supone que se forma isobutileno al dealquilarse el 2,4,6 tri-ter-butilfenol, resulta que su contenido en el catalizador es 3 veces mayor de lo calculado por la reacción (3) por eso, puede suponerse que el isobutileno y el orto-ter-butilfenol se obtienen principalmente por medio de la desproporción de los ter-butil-radicales entre dos moléculas del 2,6 di-ter-butilfenol (la reacción 2) y después como resultado de la integración entre el 2,4,6 tri-ter-butilfenol y orto-ter-butilfenol de acuerdo con la reacción (4), se forma el 2,4-di-ter-butilfenol.

Las principales reacciones paralelas (1) y (2) y la reac--

ción consiguiente (4) del 2,6 di-ter-butilfenol están representa-



Los cálculos demuestran que la composición de los productos de reacción (tabla 1) corresponden completamente al esquema de transformación de 2,6 di-ter-butilfenol (hasta el grado de transformación de 60%), cuando la temperatura es 160° a 190°C se alcanza la transformación completa del 2,6 di-ter-butilfenol y las reacciones con para-ter-butilfenol y 2,4, di-ter-butilfenol que se forman al mismo tiempo se efectúan según esquemas que se estudiaron en esta exposición y en la anterior (1).

El 2,6 di-ter-butilfenol a los 70 ó 130°C tiene en las reacciones sumarias una velocidad más o menos 3-4 veces más rápida que el 2,4 diterbutilfenol.

Estas condiciones del desplazamiento de los radicales en una mezcla equimolar de 2,6 di-ter-butilfenol y fenol a 80°-100° se llevaron a cabo en 4 ó 6 veces respectivamente más rápido que en las mezclas análogas del 2,4 di-ter-butilfenol con fenol.

Con estas condiciones de temperatura la velocidad de desplazamiento de radical ter-butilfenol del 2,4 di-ter-butilfenol, se acelera en varias veces en dependencia de su grado de transformación en presencia de una cantidad equimolar de fenol.

P a t e n t e

Inventor: ARTHUR STANLEY BRIGGS (28)

Fecha de especificación completa: Febrero 15 de 1966.

Publicada: Mayo 10 de 1967.

PROCESO PARA LA ALQUILACION DE
UN FENOL

Imperial Chemical Industries Ltd, una compañía Inglesa de Imperial Chemical House Milbank London SW1, dá la patente y el mé todo es descrito a continuación:

La presente patente relaciona la alquilación de un fenol y en particular la producción de terbutilfenoles de fenoles y mez--cla isomérica de butenos conteniendo isobuteno. Esto es, para producir 4-terbutil-fenol; se necesita una reacción de fenol con isobuteno en presencia de un catalizador alquilante como ácido sulfúrico.

Tal proceso sin embargo requiere el uso de isobuteno substancialmente puro. Si otros butenos por ejemplo: buteno 1 y buteno 2, están presentes, ellos reaccionan con el fenol y el 4-terbu til fenol es contaminado con otros butilenoles, particularmente -2-secbutilfenol, que son difíciles de remover.

Puede ser desventajoso producir 4-terbutil-fenol substan--cialmente libre de secbutilfenoles por un proceso en el que se empleará isobuteno puro como agente butilante y de ese modo evitar--la necesidad de separar y purificar.

La presente patente prueba un proceso para la producción de fenoles butilados a partir de una mezcla de butenos isoméricos, en los cuales esa mezcla reacciona con fenol en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura elevada para obtener 4-terbutilfenol. Por esta razón se obtiene 2,4,6, ter-butil-fenol o un fenol butilado mezclado con 2,4, di-terbutilfenol y 2,4,6, triterbutilfenol substancialmente libre de sec-butil fenoles.

Un punto importante de esta patente es la producción de terbutil-fenol substancialmente libre de sec-butilfenoles, a partir de 4-ter-butil-fenol con una mezcla de butenos isoméricos en presencia de un catalizador de alquilación a temperatura elevada y subsecuentemente una reacción de la mezcla resultante butilada abarcando 2-4-diterbutilfenol y 2,4,6, triterbutil-fenol agregando fenol y en presencia de un catalizador de alquilación a una temperatura elevada y separando después al 4-terbutil-fenol.

El 4-terbutil fenol que usó como material inicial en el proceso puede hacerse por butilación de fenol con isobuteno substancialmente puro o por otro medio, pero es mucho mejor que pueda ser libre de sec-butilfenoles.

La mezcla de butenos isoméricos consiste de isobuteno, buteno 1 y el Cis y Trans de la forma de buteno 2. Cualquier composición de la mezcla puede usarse teniendo algo de isobuteno el ingrediente activo está presente pero es obviamente preferible tener tan alta concentración de isobuteno como sea posible. Mezclas de buteno conteniendo aproximadamente 50% por peso de isobuteno son

particularmente aceptables para usar en la alquilación. Un medio-particularmente efectivo de llevar a cabo la butilación es pasar la mezcla de butenos a través de 4-terbutil-fenol conteniendo el catalizador de alquilación hasta que el incremento requerido en peso haya dado lugar, tal incremento en peso se calculó de las proporciones relativas de 2,4-diterbutilfenol y 2,4,6, triterbutilfenol, pero cuando el 4-terbutilfenol se ha producido el incremento esta determinado por la necesidad de obtener tanto 2,4,6, triterbutil-fenol como sea posible sin butilación por un tiempo excesivo.

La misma alquilación catalizada puede usarse en la butilación del 4-terbutil-fenol y 2,4,6,-triterbutilfenol, tales catalizadores alquilantes pueden ser, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, BF_3 y ácidos sulfónicos tales como para toluen sulfónico oleum, - ácido perclórico y una resina de intercambio iónico, un catalizador particularmente efectivo es una tierra ácida activada. Si para la butilación de el 4 terbutil fenol el catalizador alquilante puede ser usado a concentraciones en el rango de 0.1% a 5% por peso, para la reacción de el 2,4,-diterbutil-fenol y 2,4,6, triterbutilfenol con fenol es preferible agregar un catalizador adicional. Este puede ser el mismo catalizador como el usado en la butilación de 4-ter-butil-fenol o puede ser diferente. El catalizador adicional puede ser superior a 10% en peso del requerido para obtener el 4-ter-butil-fenol y cuando la concentración de el catalizador para la butilación del 4-terbutilfenol es de 1% a 5% por pe

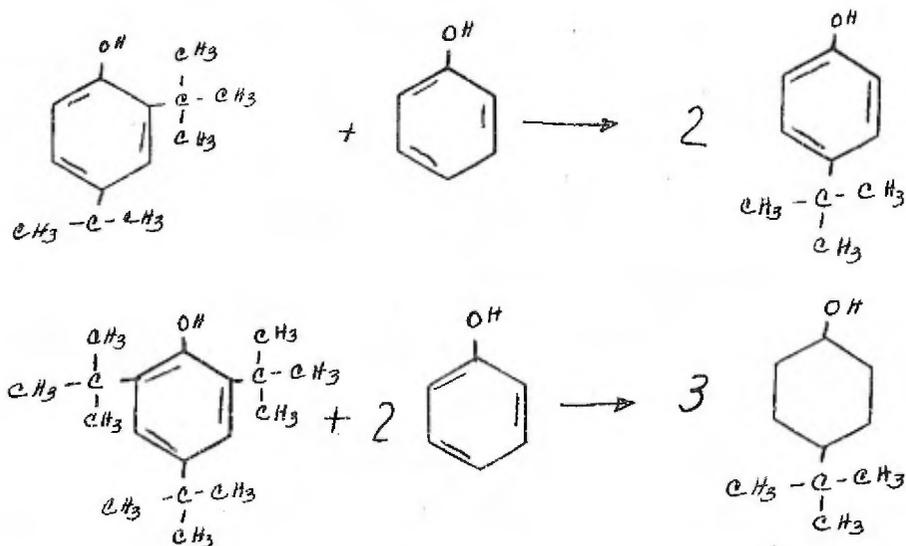
so el catalizador adicional es preferible de un cuarto a dos veces la concentración del catalizador inicial.

Por otro lado es conveniente que cuando el producto deseado sea 4-terbutil-fenol no separar la mezcla que contenga el 2,4-diterbutilfenol y 2,4,6 triterbutilfenol del catalizador de alquilación, sino que la mezcla debe separarse después de la reacción con fenol. Esta puede efectuarse por destilación a presión reducida, separando después el catalizador. Cuando el producto deseado es el dialquil o triaquil fenol o mezcla de estos productos la mezcla de los productos simplemente se separa del catalizador de alquilación antes de reaccionar con fenol.

La butilación de 4-ter-butil-fenol con una mezcla de butenos puede llevarse a cabo a temperaturas entre 70° y 120°C pero son mejores de 80 a 100°C.

La butilación puede llevarse a cabo a presión atmosférica o a presiones suficientemente mayores que la presión atmosférica que prevenga la entrada de aire por ejemplo a 4 o 5 lb/in² de presión positiva o si se desea a mayores presiones que éstas.

La mezcla que comprende 2,4 diterbutilfenol y 2,4,6, triterbutil fenol puede estar en contacto con al menos una cantidad de fenol requerida para convertir esos componentes de la mezcla a 4-terbutil-fenol de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



La cantidad de fenol requerida puede calcularse de un análisis de la mezcla de 2,4-diter-butil-fenol y 2,4,6 triterbutil-fenol y puede ser una cantidad estequiometrica o de preferencia - en exceso de la cantidad estequiométrica. Una razón mol de buteno efectiva (Calculada de los grupos terbutilos presentes) a fenoles es de aproximadamente 0.825:1.

La temperatura a la cual el fenol esta en contacto con la mezcla de 2,4,-diterbutilfenol y 2,4,6, tri-terbutil-fenol esta en el intervalo de 70-120°C. Preferiblemente de 80 a 100°C. La reacción es llevada a cabo a presiones cerca de la atmosférica.

El 4-terbutil fenol puede separarse finalmente por medios- como destilación a presión reducida y después remover el catalizador. Catalizadores ácidos tales como ácido sulfúrico, o ácido fosfórico pueden removerse por neutralización con un álcali, un cata

lizador sólido puede removerse por filtración.

Eejmplo:

200 gr. de 4-terbutilfenol fueron llevados en un frasco seco apropiado con el tubo cuya boca se encuentra sumergida en un gas el cual se comunica a la salida con un calentador, se agregan 11gr. de una tierra ácida activa como si fuese catalizador adicional y se ajusta a la temperatura a 100°C una mezcla de butenos se pasan a una velocidad de aproximadamente 110 lt/hr. Como el punto de cristalización de la mezcla gotea debido a la reacción de isobuteno con el 4-ter-butil-fenol, la temperatura se baja hasta que la cristalización toma lugar a 90°C. Más tarde la reacción se sigue a 90°C hasta que aproximadamente 123 gr. de buteno han sido absorbidos, lo que se nota por el aumento de peso del frasco. El buteno disuelto se remueve después por una corriente de nitrógeno por cerca de 1 hora. En este paso se pierde aproximadamente 8gr., 210 gr. de las fracciones internas de el 4-ter-butil fenol se destilan (como antes se mencionó) 270 gr. de fenol y 16.2 gr. de una tierra ácida activada como catalizador se adicionan al producto de la butilación anterior, la temperatura se ajusta a 80°C y se agita continuamente por 6 horas, al final de este tiempo 12 ml. de sosa cáustica al 24% se adicionan para parar la reacción separando el catalizador por filtración.

El producto crudo resultante filtrado se destila fraccionalmente a través de una columna empacada de 30" por 1" con anillos

gauze a presiones de 100 mm. absolutos. Las siguientes fracciones fueron tomadas con puntos de ebullición aproximados en las cantidades mostradas:

a)	(Esencialmente agua)	bpt/100 mm.
b)	Fenol	sobre 115°C 20 gr.
c)	(2-terbutilfenol y - 4-terbutil-fenol)	120-130°C 105 gr.
d)	4-ter-butilfenol	130-170°C 126 gr.
e)	(4-terbutil fenol + 2,4 diterbutil-fenol y 2,4,6, triterbutil fenol)	170-172°C 398 gr.

Las fracciones claras y fuertes pueden ser grandes y retornar a la reacción sucediendo reacción con fenol.

El fenol recuperado fracción (b) puede recircularse si se recupera seco. Parte de el 4-terbutil fenol puede recircularse.

C A P I T U L O VI

FENOL + ALCOHOL TERBUTILICO



QUIMICA

ALQUILACION DE FENOL POR EL ALCOHOL TERBUTILICO
EN PRESENCIA DE RESINA CATIONICA K - U - 2. (31)

Las Resinas intercambiadores de iones son catalizadores -- efectivos para la reacción de alquilación del Fenol. Al alquilar-fenol por el alcohol isobutílico a 150 ó 155°C se produce 96% de n-ter-butyl-fenol con relación al fenol.

Los experimentos se realizan en un matraz de fondo redondo y de 4 bocas que tenía además un agitador mecánico, un refrigerante a contracorriente, una vasija para acumular agua, termómetro, embudo y gotero. La temperatura se mantiene con un mechero, al matraz se le pone fenol, cationita y el alcohol se gotea poco a poco cuando se alcanza la temperatura necesaria de la mezcla de reacción; la cationita se usa seca y en la forma hidrogenada.

Con 11.75 gr. de cationita se hacen todos los experimentos, también se mantiene constante la cantidad de fenol (23.5 gr.) variando la temperatura y el tiempo.

El agua que se forma en la reacción se evapora, se condensa en el refrigerante a contracorriente y se acumula en el recipiente.

En el experimento No. 8 (Tabla No. 1) el agua de la masa de reacción se lleva al recipiente al ser arrastrada por el bence no que se encuentra a su temperatura de ebullición y que se usa en ésta reacción como disolvente para bajar la temperatura de reacción.

El isobutileno que resulta de la deshidratación del alcohol

se acumula en un gasómetro.

Los resultados de los experimentos están resumidos en la Tabla No. 1.

Se separa la cationita de el alquilado por decantación y al enfriarse este se cristaliza se filtran los cristales de n-ter-butyl-fenol con un filtro Gooch. Las aguas madres se pasan al vacío a una presión de 10 mm. de Hg., en éste caso se obtienen rápidamente los cristales de la fracción entre 108 y 125°C de n-ter-butyl-fenol. La obtención de n-ter-butyl-fenol se determina por los cristales obtenidos y por la fracción entre 108 y 125°C obtenida del agua madre.

Una parte del alquilado se tomó para determinar el fenol libre por el método Bromuro-Bromato.

Los resultados del análisis del alquilado están en la Tabla No. 2.

La dependencia de la salida de alquilfenoles y la cantidad de fenol libre en el alquilato del tiempo de reacción se puede ver en la gráfica No. 1, y en la gráfica No. 2 podemos ver la dependencia de los productos de reacción de relación mol de fenol alcohol.

La fracción que se volatiliza arriba de 125°C se considera como dialquil-fenoles. Como vemos en las tablas la reacción ocurre a 120°C con un rendimiento de 85% con relación al fenol que entró en la reacción; lo que quiere decir que ocurre en condiciones más suaves que con el alcohol isobutilico, que resulta; esto-

ocurre por la mayor actividad del alcohol terbutílico.

La reacción ocurre bien también a 84°C; cuando pasa en la solución de benceno lo que permite bajar la temperatura de la reacción y extraer de la mezcla el agua de la reacción hasta subir la temperatura hasta 140°C sus resultados practicamente no cambian.

Las condiciones óptimas de la reacción: temperatura de -- 120°C tiempo de 2 hrs. relación mol fenol/alcohol de 1:1.2; al su bir el tiempo de reacción resultan más dialquil fenoles y menos n-ter-butil-fenoles con relación al fenol que entró en reacción.-- Cuando pasa una hora de reacción en el fenol libre sube en 18%.

Al aumentar la relación mol alcohol-fenol crece notablemente la salida de dialquil-fenol; salida mínima de este se obtiene al alquilar con una relación mol fenol-alcohol de 1:1.2.

Al alquilar tiene lugar una deshidratación del alcohol, es ta ocurre también a 84°C.

El isobutileno obtenido también se puede aprovechar para la alquilación del fenol, esto quiere decir que se puede usar el alcohol en forma cuantitativa.

El mecanismo de reacción se puede explicar por la teoría de protones.

El isobutileno forma con el proton del hidrógeno un ion -- carbonio, el cual reacciona con el fenol formando un nuevo ion -- carbonio. El último ion carbonio desprende el proton y forma la molécula de alquil fenol.

El n-ter-butil-fenol recristalizado con heptano tiene una temperatura de fusión de 98-99°C.

El peso molecular del n-ter-butyl-fenol y la fracción de dialquilo fenol se puede ver en la tabla No. 3.

Porcentaje de los grupos hidróxidos para el n-ter-butylfenol:

% OH encontrado	11.23
% OH calculado	11.33

Para identificar el n-ter-butyl-fenol se obtiene el ácido-terbutyl-fenoxiacético; este ácido tiene una temperatura de fusión de 85 a 86°C.

Microanálisis de n-ter-butyl-fenol:

4.115 mgr. de la substancia dan 12.083 de CO₂, 3.490 mgr. de H₂O.

	encontrado	% C	80.11	H	9.62
C ₁₀ H ₁₄ O	calculado	% C	80.0	H	9.34

C O N C L U S I O N E S . -

1.- Como resultado de la investigación de la reacción de alquilación del fenol por el alcohol terbutílico en presencia de cationita K U₂ se encuentra que las condiciones óptimas de reacción son: temperatura 120°C, tiempo 2 horas, relación mol fenol-alcohol 1:1.2 obteniéndose 78.5% de m-ter-butyl-fenol con relación al fenol que entró a la reacción.

2.- La reacción se lleva a cabo en condiciones mas suaves-

que con el alcohol isobutilico.

3.- Al alquilar ocurre una deshidratación del alcohol como reacción colateral, la cual no perjudica a los reactivos ya que - el isobutileno obtenido se puede usar también para alquilación.

A L Q U I L A C I O N D E F E N O L P O R E L A L C O H O L T E R B U T I L I C O

Experi- mento #	Temperatu- ra °C	Tiempo min.	Alcohol gr.	Relacion mol fenol/alcohol	Agua resul- tante gr.	gas l.	Alquilado gr.
1	120	60	18.5	1:1	4.1	1.39	34.68
2	120	120	18.5	1:1	4.3	1.35	34.8
3	120	180	18.5	1:1	4.4	1.4	34.51
4	120	170	18.5	1:1	3.9	1.41	34.59
5	120	120	22.2	1:1.20	4.9	2.6	36.1
6	120	120	25.5	1:1.38	4.9	2.6	36.85
7	120	120	27.4	1:1.48	6.1	4.0	58.27
8	84	120	18.5	1:1	3.8	1.6	34.61
9	140	120	18.5	1:1	4.05	2.1	34.42

85
T A B L A 2

COMPOSICION DEL ALQUILATO Y N-TER-BUTIL-FENOL RESULTANTE

No. Expe- rimento.	Fenol Libre en el alquilato %	alquilato gr	o b t e n i d o g r			composición de aguamadre			N-ter-butyl-fenol %	
			cris- tales	agua madre	perdi- don.	frac- ción 79-108°	fracción 108-125	fracción 125	alquilado	incl. en entro a la reacción
1	18.6	24.28	5.16	18.4	0.72	5.12	11.24	1.59	67.5	86.4
2	12.19	23.61	4.78	17.88	0.95	3.69	11.71	1.88	70	78.5
3	9.3	24.7	8.12	15.75	0.87	3.63	9.0	2.75	69.5	74.0
4	7.9	25.73	6.25	19.09	0.39	3.13	10.87	3.85	67	69.5
5	9.4	21.18	5.67	15.14	0.37	2.65	9.48	2.54	71.8	78.5
6	5.4	29.56	10.1	19.15	0.31	3.35	10.3	4.56	69.0	74.1
7	4.2	32.85	8.25	24.01	0.49	3.64	13.5	6.52	66	72.4
8	11.6	25.53	9.23	16.49	0.81	4.05	10.2	1.67	73.3	81
9	12.2	25.6	6.27	18.71	0.62	4.12	11.3	1.98	58.6	76.4

T A B L A # 3

RESULTADOS DE LA DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR DE LAS
FRACCIONES

Productos	gr.	Peso de benzal	K benzal	Ar	Peso molecular encontrado	calentado
N - t e r - b u t i l - f e n o l	0.2129	17.0685	5.14	0.425	150.9	150
D i a l - q u i l - F e n o l.	0.2480	17.1777	5.14	0.363	204.6	206

ALQUILACION DE FENOL CON ALCOHOL TER-
BUTILICO EN FASE LIQUIDA (32)

Mencionan en su método alquilación en fase líquida de fenol con alcohol terbutílico sobre catalizador de alúmina sílice- que ésta alquilación se ve impedida por envenenamiento del catalizador con agua.

Experimentos en movimiento continuo de agua durante la alquilación demostraron que la alquilación en fase líquida de fenol con el alcohol puede ser realizable con buen rendimiento conducida a 150-170°, cuando el agua es removida de la zona de reacción con la misma velocidad a la que el alcohol es agregado.

En estas condiciones sobre un catalizador de alúmina sílice (tratado térmicamente 2 horas a 550°) el rendimiento de la alquilación es 60-70% de p-ter-butyl fenol. Aunque también suceda una hidratación parcial del terbutanol.

ALQUILACION DE FENOL POR HIDROCARBUROS INDEFINIDOS Y
POR LOS ALCOHOLES EN PRESENCIA DE HCl Y ZnCl₂. (33)

Los métodos más comunes de obtención de los alquil fenoles son la alquilación de fenol por los alcoholes olefinicos en presencia de catalizadores como H₂SO₄, sales de haluros de metales y ftalato de boro.

Para la alquilación los catalizadores se usan deshidratados. Pero en la literatura hay información sobre el uso de catalizadores que contienen agua, así en algunos casos de alquilación hay descripción del uso de los dihidratos de ftalato de boro.

En 1945 en una de las patentes se da como catalizador para alquilar el fenol el ZnCl₂ activado por una pequeña cantidad de HCl concentrado. También se habla del uso de los hidratos de ZnCl₂ y ZnCl₄.

El estudio de alquilación de fenol por los alcoholes e hidrocarburos indefinidos en presencia de las soluciones de ZnCl₂ en solución de HCl. Los resultados obtenidos al usar la solución de cloruro de zinc en concentración del 80% de agua que contiene 4% de HCl, resulta que los reactivos y catalizador tienen la misma molaridad se efectua la reacción a temperaturas comparativamente bajas cercanas a la temperatura de ebullición del agente alquilante y entre 2 y 9 hrs.

En esas condiciones el fenol se alquila parcialmente por los di y ter-butyl-alcoholes, por los alcoholes primarios y también por los hidrocarburos indefinidos.

Al usar los alcoholes isobutileno, terbutilo, isoamílico e isoamileno se obtienen buenos rendimientos de los n-ter-alkuil-fenoles correspondientes a cada alquilación de fenol por esos alcoholes. La alquilación de fenol por ciclohexanol conduce a la obtención de una mezcla de p y o-ciclo hexil-fenol, en caso del alcohol isopropílico se forma solamente orto-isopropilfenol. Al alquilar fenol por isohexanol además de los alquil-fenoles fueron extraídos productos secundarios los cuales representan una mezcla de alquil-fenil-éteres, fenol no substituídos y alquil-fenoles.

El cloruro de zinc puede ser regenerado y usado en los siguientes experimentos de alquilación.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

A la solución de 80% de $ZnCl_2$ que contiene 4% de HCl (esta solución se puede preparar al disolver 1 gr. mol de $ZnCl_2$ en 34 ml de HCl ($d=1.09$), quedando saturada la solución de HCl por el $ZnCl_2$), se agrega un gramo mol de fenol y un gr. mol de alcohol o de un hidrocarburo indefinido. La masa de la reacción se agita entre 0- y 120°C en un tiempo de 2 a 9 horas, luego la capa orgánica se separa del catalizador y se disuelve en 200 ml. de éter ó benceno, se lava con el agua hasta reacción neutra y los fenoles se extraen con el doble volumen de sosa (NaOH). Después de acidificar la solución básica los fenoles desprendidos se extraen con éter, la solución se seca con sulfato de sodio, recalentando se extrae después con éter y el resto se elimina al vacío o a presión normal.

La identificación de los alquil-fenoles se hace al pasar-- los a los alquilfenoxiacéticos correspondientes. Las constantes - de los productos obtenidos coresponden a los datos existentes en- la literatura química.

Las condiciones de los experimentos a la salida y las propiedades de los alquilfenoles y de sus derivados se pueden ver en la tabla.

En el experimento No. 2 el producto de la reacción se di-- suelve en benceno, al echar la solución de 20% de NaOH se produce sal de n-ciclohexil-fenato de sodio que no se disuelve en base y- en la solución se queda la mezcla de fenol que no reaccionó y de- o-ciclohexil-fenol.

En los experimentos 4 y 6 los alquil-fenoles se cristaliza- ron de la masa de reacción en una forma bastante limpia, se fil-- traron y se recrystalizaron de agua y éter de petróleo.

C O N C L U S I O N E S .-

Al investigar la reacción del fenol con alcoholes e hidro- carburos indefinidos en presencia de la solución de $ZnCl_2$ en HCl- mostró que en éste caso se obtienen fácilmente alquil-fenoles.

	R	g	Feb	mm	Fenol no reaccionante
iso Propanol	33	212	14	760	26.6
iso butanol	9	120
Ciclohexanol	6	120
p-terbutanol	114.6
p-ciclohexil	70.9	134	5	5
iso AmOH	9	120
o-ciclohexil	30	125-7	...	5	4.7
p-Teramil	82.5	251	3	760	43.75
Ter-butanol	6	26
p-terbutanol	118.5	235	40	760	7.2
isoanilina	2	6

Los alquilfenoles se cristalizaron y filtraron, la reacción mixta se cristaliza en agua o éter de petróleo en la alquilación con isobutanol e isoanilina, se aislaron éteres: RC_6H_4OR y $PhOR$ en la alquilación con isopropanol y ciclohexanol.

La alquilación de fenol con terbutil alcohol en presencia de cationita CU-2.

El fenol se alquila con terbutanol en 2 horas a 120° en una relación de 1:1.2 de fenol-terbutanol en presencia de hidrógeno a partir de cationita CU-2 para después destilar y dar 78.5% de p-terbutil fenol basado en el fenol.

El ión carbonio formado por la protonación de $\text{Me}_2\text{C}:\text{CH}_2$ alrededor de la deshidratación del terbutanol se consideró que al - adicionarlo al fenol para dar un nuevo ión carbonio que por la pér dida de un proton dá p-terbutil fenol.

ALQUILACION DE FENOL POR ALCOHOLES.

Expe- rimen- to. No.	Agente que alquila.	Condiciones		Productos de reacción	Salida de alquilfe- noles gr.	Salida de alquil-feno- les % de fenol		Fenol sin reaccio- nar	Tiempo de ebulli- ción de alquilfe- noles en mm. de la columna de Hg.	tiempo de fu- sión de los alquilfenoles °C	Derivados de los alquilfeno- les y sus tiempos de fusión °C
		tiempo hrs	tiempo °C			por reaccionar	reacción				
1	alcohol - isopropi- lico .	6	95	o-isopropil- fenol	33	24.2	34.5	26.6	212 - 214	10	ácido o-isopropil fenoxiacético
2	ciclohex - anol	6	120	o-ciclohexil- fenol	36	20.4	21.5	4.7	125 - 127/5	56	ácido o-ciclofenoxiacético
				n-ciclohexil- fenol	70.9	40.3	42.4	134 - 135/5	130	n-ciclofenoxiacético	
3	alcohol - terbutili- co	6	20	n-terbutil - fenol	118.5	79.0	86.3	7.2	235 - 240	97-98	n-ter-butyl-fenoxiacético
4	alcohol- isobuti- lico	9	120	n-terbutil-- fenol	114.6	94.4	94.2	-	235 - 240	97-98	n-ter-butyl-fenoxiacético
5	alcohol - isodmili- co	9	120	n-ter-amil fenol	82.5	50.3	95.6	43.75	251 - 253	95	n-ter-amil-fenoxiacético
6	isocamile- no.										

C A P I T U L O VII

BUTILACION DE COMPUESTOS AROMATICOS EN PRESEN-
CIA DE FIERRO Y SUS HALUROS

BUTILACION DE COMPUESTOS AROMATICOS EN PRESEN-
CIA DE FIERRO Y SUS HALUROS (34)

Las alquilaciones de metil fenol, fenol, naftaleno y m-xile no con bromuro de iso butanol, con bromuro de butilo o cloruro de isobutilo en presencia de talco, Fierro, cloruro férrico, bromuro férrico o ferroso se sometieron a estudio. En todos los experimentos la relación molar al agente aromático fué de 1:3.

Con fierro en polvo, después de empezar a hervir las alquilaciones se llevan a cabo en un tiempo de 5 a 10 horas. La cantidad de fierro recomendada es de 0.01 de mol por mol de agente de alquilación empleado, además todo el catalizador es susceptible de ser recuperado, mostrando alta calidad en cuanto a actividad en la segunda y siguientes corridas evidenciando con ésto la presencia de las especies Fe^{++} y Fe^{+++} en su superficie.

Cloruro férrico, bromuro férrico y bromuro ferroso son los más activos y las cantidades reducidas a más o menos 0.001 mol por mol de el respectivo agente de alquilación.

Con el bromuro de insobutilo y el cloruro de isobutilo se obtienen compuestos terbutilos substituidos.

El fenol tratado con grandes cantidades de bromuro de isobutilo de grandes cantidades de p-terbutil fenol debido a la hidrólisis causada por el ácido bromhídrico desprendido.

C A P I T U L O V I I I

F E N O L + B R O M U R O D E A L Q U I L O

ALQUILACION DE FENOL CON BROMURO DE ALQUILO (35)

Se usan raspaduras recientes de aluminio metálico sin preac-
tivación, las cuales sirven como catalizador para condensar fenol-
con un bromuro de alquilo. La mezcla se calienta hasta la expul- -
sión total de el ácido bromhídrico. Se enfría y el producto se lle-
va a repetidas destilaciones fraccionadas. Así se preparan los si-
guientes alquilfenoles:

Ver tabla uno.

T A B L A U N O

gr de Yodo	gr de Bromuro	gr Al	gr de producto obtenido	P. eb. 680 mm	P. fusión
57	12.1 gr $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$	0.01	5.6 p- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	228	32
28.2	12.3 $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	0.05	4.3 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_5$	214	20°-60°
28.2	13.7 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Br}$	0.01	5.0 $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	230	96-98
26.0	9.5 $\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	0.01	9.9 $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	226-30	97-8°
28.2	15.1 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$	0.01	3.3 $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{H}}{\text{C}}(\text{H})-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$	240-6	90-2°
28.2	17.1 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{Br}$	0.01	13.5 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	158	63

C A P I T U L O IX

FENOL + BUTANOL

ALQUILACION DE FENOL POR 2-BUTANOL EN PRESENCIA DE
LA RESINA KU-2 DE INTERCAMBIO CATIONICO. (36)

Se obtiene un rendimiento de 96% de p-terbutil fenol calentando una mezcla de 23 gr. de fenol y 22.5 ml de 2-butanol a 150 - 160°C en reflujo en presencia de 11.75 gr. de la resina de intercambio catiónico KU-2 en la forma hidrógenada. El tiempo de reacción-recomendado es 1.5 hrs. reduciéndose el rendimiento de p-terbutil-fenol cuando se aumenta o disminuye este tiempo de reacción.

El fenol no reaccionante puede separarse de la mezcla de reacción por evaporación a 190°C a presión atmosférica. La solución residual se fracciona; posteriormente la fracción de p-terbutil fenol tiene un punto de ebullición entre 108 y 125°C. También-aumenta el ácido para terbutil fenil-acético el cual se obtiene -- por cristalización, en la destilación fraccionada se obtiene un producto que contiene di y trialkuilfenol.

Las fracciones se obtienen al prolongar el tiempo de reacción a 6 horas. El rendimiento de p-terbutil fenol es en este caso de 80%.

C A P I T U L O X

PENOL + ACETATO DE TERBUTILO

COMPUESTOS COMPLETOS DE HALURO DE METAL
Y ALCOHOLES (37)

Sobre los compuestos complejos de los halogenuros de metales, al estar investigando las reacciones de alquilación de los compuestos aromáticos por las alcoholes en presencia de $ZnCl_2$ y otros cloruros de metales, se estudio la integración de los halogenuros de metales, ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $AlCl_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$) con diferentes alcoholes, (ciclohexanol, metanol, propanol, 2, 2' metil butanol y trimetil carbinol), hay muy pocos trabajos que describen la obtención y las características de las combinaciones de algunos de los halogenuros de metal con diferentes alcoholes. Estas combinaciones se toman como análogas a los cristalohidratos de las sales y correspondiente a eso, recibieron el nombre de Cristalaicoholatos.

Las primeras substancias que pertenecen a esta clase de compuestos se estudiaron en 1827, a ellos pertenecen las combinaciones de $CaCl_2$ con alcoholes metílico y etílico, más tarde fueron estudiados los compuestos de otros alcoholes, también otros metales así -- por ejemplo, son descritos los compuestos: $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgBr_2$, -- $LiCl$, $SnBr_2$ y NaI .

Menshutkin estudio detalladamente los compuestos $MgBr_2$, MgI_2 y $CaCl_2$ con diferentes alcoholes y eteres simples. Determinó que -- la composición de estos compuestos depende de las condiciones de la reacción, por ejemplo: Con el $CaCl_2$ de 1 a $55^\circ C$ se obtienen compuestos del tipo $CaCl_2 \cdot 4ROH$ y arriba de $55^\circ C$ de $CaCl_2 \cdot 3ROH$. También --- estudió los compuestos de fenol y fenetol ($C_6H_5OC_2H_5$) con $SbCl_3$ en este caso fueron obtenidos los compuestos $SbCl_3 \cdot C_6H_5OH$ y $SbCl_3 \cdot C_6H_5OC_2H_5$. Son conocidos también compuestos de alcohol con boro ftórico y cloruro de aluminio.

El boro ftórico se une con 1 y con 2 moléculas de alcohol. - El cloruro de aluminio interactúa con los alcoholes dependiendo de las condiciones: en frío se forman productos cristaloides de adición de tipo $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{ROH}$, y cuando se calienta en exceso de AlCl_3 , resultan los productos de sustitución del tipo $\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{OR})_2$.

Tsukervanik estudió detalles en la integración del alcohol isobutílico con AlCl_3 . Obtuvo el alcoholato $\text{AlCl}_2\text{OC}_4\text{H}_9$. A este mismo tema pertenecen los trabajos dedicados al estudio de las combinaciones de FeCl_3 con los alcoholes. Encontrándose en la literatura las composiciones moleculares de los alcoholes con otros cloruros de metales.

Por este método se obtiene un compuesto complejo de ciclohexanol y ZnBr_2 el cual está compuesto de 2 moléculas de ciclohexanol y 1 molécula de ZnBr_2 y se presenta en forma de cristales que son muy solubles en los solventes orgánicos. Las soluciones de benzol y de acetona de esta substancia tienen características ácidas y calentada con fenol se obtiene el para ciclohexanol, y con el ácido acético de el éter acetociclohexílico.

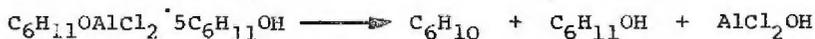
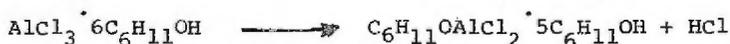
El complejo de AlCl_3 y de ciclohexanol, se obtiene en integración de las substancias básicas, en frío y en solución de éter de petróleo (temperatura de ebullición $48-50^\circ\text{C}$), en este caso se forma una substancia blanca cristalina cuya estructura es $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$; es muy higroscópica, se disuelve en los solventes orgánicos, la solución de esta substancia en benzol, alcohol y acetona provoca el color ácido de los indicadores (naranja de metilo, benzol azo alfa naftilamina y amarillo de dimetilo).

La solución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ en ciclohexanol en una conc. de 0.02 g mol es electroconductora. Esta solución al calentarse se descompone formando ciclohexanol, ciclohexeno, clorociclohexano, --

HCl y otros. Un calentamiento largo de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ (en baño ma-ria) en la solución de eter de petroleo, hasta que termina de desprender HCl, lleva a la formación de una substancia cristalina de fórmula $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OAlCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$.

Su solución en benzol tiene características ácidas, a 150-200 °C se descompone en ciclohexanol, ciclohexano, clorociclohexeno y AlCl_2OH .

Basandonos en lo anteriormente dicho y en los datos literarios la integración de AlCl_3 con el ciclohexanol, se puede representar con las siguientes ecuaciones:



El mentol ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$) y el ZnCl_2 forman un compuesto cristalino de fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH} \cdot \text{ZnCl}_2$, este compuesto se disuelve bien en los solventes orgánicos y cuando se calienta se descompone en menteno ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$), ZnCl_2 y agua.

para comparar los compuestos complejos de los halogenuros de Zn y de Al con otros compuestos analogos, se estudio también -- los complejos de cloruro de cadmio, cloruro de calcio y cloruro de magnesio con diferentes alcoholes.

CaCl_2 y ciclohexanol a 130°C, forman una substancia cristalina blanca, que corresponde a la fórmula $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$, que al calentarse se descompone en CaCl_2 y ciclohexanol. No se nota en --

este caso formación de ciclohexeno. Al tratar de condensarlo con fenol a diferencia con la reacción con $(C_6H_{11}OH)_2ZnBr_2$, no hay formación de p ciclohexilfenol. En los solventes orgánicos este complejo se disuelve con mucha dificultad, la solución Benzolica de este da un débil color ácido de benzol azo alfa naftilamina.

Mg con ciclohexenol y dimetilcarbinol da los compuestos cristalinos de fórmula $MgCl_2 \cdot 3C_6H_{11}OH$ y $MgCl_2 \cdot 3C_6H_{11}OH(TER)$. Este compuesto cuando se calienta en baño maria con ácido acético glacial, reacciona y forma teracetoisoamilico (TER). Las 2 substancias al subir la temperatura se descomponen en $MgCl_2$ y los alcoholes correspondientes.

El cloruro de cadmio facilmente reacciona con ciclohexanol y con el alcohol isopropilico. En este caso, se obtienen las substancias cristaloides $CdCl_2 \cdot C_6H_{11}OH$ y $CdCl_2 \cdot C_3H_7OH$, casi insolubles en disolventes orgánicos y no tienen propiedades ácidas, al calentarse se descomponen formando los alcoholes correspondientes y $CdCl_2$.

Se estudio la reacción de los dimetil etil y trimetil carbinol con $ZnCl_2$ y $ZnBr_2$. En este caso fueron obtenidas las substancias cristalinas que se componen de 2 moléculas de alcohol y 1 de $ZnBr_2$ o de $ZnCl_2$. Todas ellas son muy higroscópicas, se disuelven bien en los solventes orgánicos, sus soluciones en benzol y acetona tienen características ácidas. Al calentarse se descomponen facilmente formando olefinas, los correspondientes halogenuros de metal y agua.

$ZnBr_2$ con $C_5H_{11}OH$ (TER) al calentarse con fenol y ácido acético forman el correspondiente p ter amilfenol y eter acetoamilico.

Los compuestos formados con trimetil carbinol al calentarse con fenol dan el p ter butil fenol.

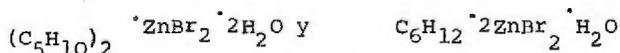
De acuerdo con lo estudiado se deduce que los compuestos de los halogenuros de metales con alcoholes se distinguen por su comportamiento en la siguiente forma:

- 1) Los compuestos CaCl_2 y CdCl_2 con los alcoholes a diferencia de los compuestos analogos con ZnCl_2 , ZnBr_2 y AlCl_3 al calentarlos se descomponen en los correspondientes alcoholes y halogenuros de metales. Se disuelven mal en los solventes orgánicos y sus soluciones tienen propiedades ácidas muy debiles (las combinaciones de CaCl_2) o casi no las tienen (las combinaciones CdCl_2 , MgCl_2), se consideran estas combinaciones como típicos cristallalcoholatos.
- 2) Otro caracter tienen las combinaciones de ZnCl_2 , ZnBr_2 y AlCl_3 con los alcoholes. Tienen propiedades ácidas mas fuertes que las anteriores combinaciones, las temperaturas de fusión son mas altas y se descomponen formando productos nuevos.

Esto demuestra que los enlaces entre ZnCl_2 , ZnBr_2 , AlCl_3 y los alcoholes es más estable que en los compuestos de los halogenuros de metal de primer grupo citado (Cd, Ca, Mg). Con esta diferencia de las propiedades de compuestos de Zn y Al por un lado y Ca, Mg, Cd por el otro, se puede explicar el comportamiento químico de alquilación de los halogenuros de metal, por los alcoholes.

Se deduce que la fórmula obtenida de los complejos, depende de las condiciones de la reacción y de la naturaleza química de los halogenuros de metal. Así por ejemplo, para los halogenuros de Zn son características las composiciones con 2 moléculas, para el Al con 6, para Cd con 1 y para Ca y Mg 3 moléculas de alcohol.

para aclarar las posibilidades de formación del complejo entre los halógenuros de Zn y olefinas se estudio la integración de - trimetil etileno y de los hexenos (2,3 dimetil buteno 2) con $ZnBr_2$. En este caso la reacción es en humedo y se obtienen unos cristales con la composición:



Estos compuestos son muy absorbentes tienen propiedades ácidas al tratar con el agua se descomponen en los correspondientes al coholes y $ZnBr_2$; con el fenol forman alquifenoles, entran en reacción de eterificación de eterificación con el ácido acético.

PARTE EXPERIMENTAL

Las materias primas deben ser halógenuros deshidratados y -- los alcoholes absolutos.

Las reacciones se pueden llevar a cabo en un matraz redondo-conectado con un refrigerante a contracorriente y a un tubo empacado de $CaCl_2$. Se toman 30 g de ciclohexanol (0.3 g mol) y 22.4 g de --- $ZnBr_2$ se calientan en un baño de aceite (120-125°C) durante 6 horas, al terminar la reacción a la masa se le trata con una mezcla de los etenes de petroleo y de etilo, entonces precipitan cristales blan--cos (agujas), las cuales se funden a 74-76°C, son muy higroscópicas se disuelven muy bien en el benzol, eter, acetona, alcohol y difi--cilmente en el eter de petroleo. La solución de benzol de esta subs--tancia muestra reacción ácida con diferentes indicadores (benzol--azo alfa naftilamina, anaranjado de metilo y amarillo de metilo), - al subir la temperatura a mas de 140°C el complejo se descompone en ciclohexano, $ZnBr_2$ y H_2O .

ALQUILACION DE FENOL CON $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_{11}OH$.

para la reacción se toman 14 g de fenol (0.15 g mol) y 10.5-g de $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_{11}OH$ (0.25 g mol). Se calientan durante 4 horas. Al terminar la reacción, el contenido del matraz fué disgregado con -- agua fría acidulada. Despues de la separación de la parte orgánica, de la capa inferior del agua, se extrae aquella 2 veces por una pequeña cantidad de benzol.

Los extractos de benzol fueron agregados a la parte orgánica lavados, secados con $CaCl_2$ y fraccionados obteniendose 2 fracciones:

Fracción 1 To de ebullición 180-240°C; 9.3 g

Fracción 2 To de ebullición 240-300°C; 7.2 g

De la fracción 2, despues de un rato se precipitan cristales de p ciclohexilfenol. La parte líquida de la fracción 2 despues de la separación de los cristales, fué agregada a la fracción 1 y tratada con solución de NaOH al 15%. La solución alcalina fué neutralizada con HCl dil. Los productos extraídos en este caso, fueron -- separados, lavados y secados con $CaCl_2$ y fraccionados. En total fué extraído 5.1 g de p ciclohexilfenol (60% de lo teórico). Los productos derivados no fueron estudiados (eteres de fenol).

ETER ACETO CICLO HEXILICO.

Para el experimento se toman 4 g de CH_3COOH (0.06 g mol) y - 8.5 g de $ZnBr_2 \cdot 2C_6H_{11}OH$ (0.2 g mol) y se calientan 10 horas a 100-120°C despues del tratamiento adecuado y de la fraccionación del -- producto obtienen 2.5 g de eter aceto ciclohexílico (44 % de lo teórico) Este es un líquido con To de ebullición de 172-174°C.

CICLOHEXANOL Y AlCl_3

Para la reacción se toman 20 g de ciclohexanol (0.2 g mol), - 2.5 g de AlCl_3 (0.16 g mol) y 15 ml de eter de petroleo. Despues de 10 horas ocurre la reacción en frio al mezclar todo energicamente.- En el proceso de la reacción no se noto la separación de HCl. Al terminar la reacción se deja la masa por una noche, despues de lo cual precipitan unos cristales blancos, los que se filtran, se lavan con eter de petroleo (To de ebullición 45-50°C); comprimidos y secados- en un secador en atmosfera de nitrógeno sobre P_2O_5 . Obteniendo un - total de productos de 12 g (84 % de lo teórico). El complejo forma- do se funde disgregandose a 60-65°C, se disuelve en alcohol, benzol acetona, eter, con dificultad en eter de petroleo; su solución da - reacción ácida en diferentes indicadores (anaranjado de metilo, ben- zol azo naftilamina), El analisis de carbono, hidrógeno, aluminio y cloro mostró la formación de la composición $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$.

Al calentarse este complejo a 150-200°C se forman ciclohexa- no, ciclohexanol, clorociclohexano y HCl. Al calentarlo baño maria- en la solución de eter de petroleo hasta que deje de salir HCl, se- forma una substancia cristalina que funde descomponiendose a 50-55°C Basandose en el analisis de cloro y aluminio, se puede suponer que- la substancia obtenida tiene la fórmula $\text{AlCl}_2\text{OC}_6\text{H}_{11}\text{OH}$

% Encontrado de Al 3.97; de Cl 10.44.

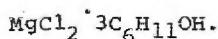
% Cálculado de Al 3.87; de Cl 10.17.

CICLOHEXANOL Y MgCl_2

Para el experimento se toman 25 g de ciclohexanol (0.25 g -- mol) y 4.7 g de MgCl_2 (0.05 g mol). Se calientan 10 horas a 125-1-- 130°C, despues de la reacción la masa se filtra, selava con eter -

de petróleo y se seca en el secador sobre P_2O_5 .

La sustancia obtenida presenta unos cristales blancos muy--higroscópicos, que al calentarse sin fundirse se desintegran en sus componentes iniciales. La sustancia se disuelve bien en alcohol,--se disuelve mal en los solventes orgánicos (benzol, acetona); las -soluciones de benzol y acetona de esta sustancia casi no muestran-reacción ácida con el benzol azo-naftilamina. Al calentarla (baño -maria) con ácido acético glacial se forma ciclohexilacetato. Según-el análisis, la sustancia obtenida tiene la composición:



% Encontrado de Cl 17.40; de Mg 6.50

% Calculado de Cl 17.72; de Mg 6.15

DIMETIL ETIL CARBINOL Y $MgCl_2$.

Para el experimento se toman 9 g de dimetil etil carbinol --(0.10 g mol) y 1.2 g de $MgCl_2$ (0.05 g mol). Se calientan durante 6--horas a 100-110°C, se obtiene una sustancia cristalina (agujas ---blancas) que se filtra, lava en éter de petróleo y seca en el seca--do con P_2O_5 . Dicha sustancia se disuelve mal en benzol, éter, acetona, bien en el alcohol inicial. Calentadonla sin fundirse se desin--tegra en $MgCl_2$ y el alcohol inicial. No tiene propiedades ácidas. -Al calentarla con fenol a 140°C no da trimetilfenol.

% Encontrado de Cl 20.17 ($MgCl_2 \cdot 3C_6H_{11}OH$)

% calculado de Cl 19.77

CICLOHEXANOL Y $CaCl_2$

para la reacción se toman 30 g de ciclohexanol y 5.5 g de -- $CaCl_2$ (0.3 g mol y 0.05 g mol respectivamente). Se calientan duran-

te 6 horas a 120-130°C. Los cristales blancos obtenidos despues del tratamiento correspondiente se disuelven en alcohol y acetona, dificilmente en benzol, da una reacción muy dabel con benzol azo-naf-tilamina, al calentarlo se desintegra en CaCl_2 y ciclohexanol. El compuesto obtenido tiene la fórmula: $\text{CaCl}_2\text{3C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$.

% Encontrado C 52.00; H 35; Cl 16.88; Ca 9.80 ($\text{CaCl}_2\text{3C}_6\text{H}_{12}\text{O}$)

% Calculado C 52.55; H 35; Cl 17.00; Ca 9.75

CICLOHEXANOL Y CdCl_2

Se toman 20 g de ciclohexanol (0.3 g mol) y 5.6 g de CdCl_2 -- (0.05 g mol). La mezcla se calienta 8 horas a 125-130°C. Se obtiene una substancia blanca cristalina muy absorbente dificil de disolver en acetona, benzol y eter de petroleo. Los cristales se disuelven - bien en alcohol. Tiene propiedades ácidas muy debiles. Al calentarse desintegra en CdCl_2 y ciclohexanol.

% Encontrado C 25.47 H 4.05; Cl 25.28; ($\text{CdCl}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$)

% Cálculado C 25.40; H 4.24 Cl 25.03

ALCOHOL ISOPROPILICO Y CdCl_2

Se mezclan 12 g de alcohol isopropílico (0.2 g mol) y 9 g -- de CdCl_2 (0.1 g mol). Se calientan 5 horas a 110-120°C. Seforma una substancia cristálica dificil de disolver en los solventes orgánicos (benzol, toluol, acetona, eter) y bien en alcoholes. Al calentarse sin fundirse se desintegra en CdCl_2 y alcohol isopropilico.

% Encontrado Cl 28.80; ($\text{CdCl}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)

% Cálculado Cl 29.00

MENTOL Y ZnCl_2

Se toman 7.1 g de mentol (0.05 g mol) y 3 g de ZnCl_2 (0.022g mol). Se calientan durante 8 horas a 100-110°C. Se obtienen unos - cristales blancos (agujas), que se disuelven en los solventes orgá- nicos (benzol, alcohol, acetona, eter); dificil de disolver en el- eter de petroleo. La solución de benzol tiene propiedades ácidas.- Se funde descomponiendose a 103-105°C.

% Encontrado Cl 28.80; ($\text{CdCl}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)

% Calculado Cl 29.00

TRIMETIL CARBINOL Y $ZnCl_2$

Se toman 15 g de trimetil carbinol (0.2 g mol) y 6.8 g de cloruro de zinc (0.05 g mol). En un tubo soldado de vidrio se deja la mezcla durante 25 días a temperatura ambiente.

En este caso precipitan unos cristales blancos (prismas); que se filtran, se lavan con eter de petroleo, y se secan sobre P_2O_5 . -- Los cristales obtenidos son muy higroscópicos y se evaporan muy fácilmente en el aire. Se disuelven bien en benzol, eter, acetona y alcoholes, difícilmente se disuelve en eter de petroleo. La solución de benzol tiene propiedades ácidas. Tiene una temperatura de fusión de 56-58°C.

% Encontrado Cl 24.92; H 7.87; ($ZnCl_2 \cdot 2C_9H_{10}O$)

% Cálculado Cl 25.00; H 7.44

Al calentar los cristales obtenidos (baño maria) con ácido -- acético glacial se forma terbutil acetato. En la alquilación del fenol por el complejo $ZnCl_2 \cdot 2C_4H_9OH$ 2.84 de este (0.01 g mol) y 8.4 g de fenol (0.1 g mol). Se calienta la mezcla durante 6 horas en baño maria, despues del tratamiento correspondiente del producto de la reacción se obtienen 15 g de p terbutil fenol. De temperatura de fusión de 98°C.

% Encontrado C 79.81; H 9.12; ($C_{10}H_{14}O$)

% Calculado C 80.00; H 9.33

DIMETIL ETIL CARBINOL Y $ZnCl_2$

Se toman 22g de dimetil etil carbinol (0.25 g mol) y 13.6 de cloruro de zinc (0.1 g mol). Se dejan a temperatura ambiente durante

45 días en un tubo sellado.

Se obtienen unos cristales (Prismas), los cuales se filtran, se lavan con éter de petróleo y se secan con P_2O_5 . La temperatura de fusión de la substancia obtenida es de 62-64°C. Esta substancia es muy higroscópica, se disuelve bien en solventes orgánicos; sus soluciones de benzol tienen propiedades ácidas. Reacciona con el ácido acético dando el ter amil acetato.

% Encontrado Cl 22.45; H 9.04; ($ZnCl_2 \cdot 2C_5H_{12}O$)

% Cálculado Cl 22.75; H 9.12

Alquilación de fenol con el complejo $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_{11}OH$ (ter).

Se hacen reaccionar 3 g de $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_{11}OH$ (0.01 g mol) y 9.4 g de C_6H_5OH (0.01 g mol). Se calienta la mezcla durante 6 horas en baño maría. Se obtienen 1.5 g de p ter amil fenol, con una temperatura de fusión de 91-92°C.

DIMETIL ETIL CARBINOL Y $ZnBr_2$

Se hacen reaccionar 22 g de dimetil etil carbinol (0.25 g mol) y 11.25 g de $ZnBr_2$ (0.05 g mol). Se obtiene una substancia cristalina (prismas), que se volatiliza fácilmente en el aire. Los cristales se disuelven fácilmente en los solventes orgánicos, difícilmente en el éter de petróleo; se funden a 60-62°C. Al calentarlos con ácido acético y con fenol forma los correspondientes ter amil acetato y p ter amil fenol.

% Encontrado Br 40.24; ($ZnBr_2 \cdot 2C_5H_{12}O$)

% Cálculado Br 40.00

TRIMETIL CARBINOL Y ZnBr₂

Se hacen reaccionar 15 g de trimetil carbinol (0.20 g mol) y 11.25 g de ZnBr₂ (0.05 g mol). Se obtienen unos cristales (prismas) con temperatura de fusión de 53-55°C. Estos cristales son fáciles de disolver en soluciones de bencol, toluol y alcohol; difíciles de disolver en hidrocarburos grasos. Estos complejos bajo el tratamiento del agua se disgregan soltando el alcohol (C₄H₉OH). Sus soluciones con bencol tienen propiedades ácidas. El complejo obtenido entra en la reacción de esterificación con los ácidos orgánicos. Con el fenol reacciona formando el p ter butil fenol.

% Encontrado Br 42.15; (ZnBr₂2C₄H₁₀O)

% Calculado Br 42.87

2 METIL 2 BUTENO (trimetil etileno) y ZnBr₂

Se deja la mezcla de 7 g de trimetil etileno (0.1 g mol) y 24 g de ZnBr₂ húmedo en un tubo sellado por largo tiempo (10 meses). Al cabo de este tiempo se obtienen unos cristales precipitados (agujas blancas) con una temperatura de fusión de 60-62°C los cuales se filtran, se lavan con pentano y se secan con P₂O₅ en el secador de vacío. La substancia obtenida es muy higroscópica, se disuelve muy bien en los solventes orgánicos y mal en los hidrocarburos (pentano, hexano, eter de petróleo) sus soluciones de bencol dan reacción ácida (con bencol azo naftilamina). Al tratar el complejo con agua la substancia se disgrega en alcohol ter amílico y ZnBr₂, al calentar con ácido acético (baño maría) se forma ter amil acetato. Los resultados de los análisis de esta substancia demuestran la --

formación de la composición $(C_5H_{10})_2ZnBr_2 \cdot 2H_2O$.

% Encontrado C 29.11; H 5.91; Br 40.15; $(C_5H_{10})_2ZnBr_2 \cdot 2H_2O$

% Calculado C 29.92; H 5.95; Br 39.91

HEXENOS Y $ZnBr_2$

Se dejan 7 g de la mezcla húmeda de 2,3 dimetil 1 buteno y de 2,3 dimetil 2 buteno y 24 g de $ZnBr_2$ en un tubo sellado durante 6 meses a temperatura ambiente.

Se obtienen unos cristales (prismas), los cuales se separan del líquido, se lavan y se secan en el secador con P_2O_5 .

Los cristales obtenidos son muy higroscópicos, se disuelven bien en benzol, alcohol y acetona. Tienen propiedades ácidas. Al tratar el complejo con agua se descompone formando alcohol hexílico terciario, según los análisis la substancia obtenida corresponde a la fórmula $C_6H_{12} \cdot 2ZnBr_2 \cdot H_2O$.

% Encontrado C 13.21; H 2.71; Br 58.07 $(C_6H_{12} \cdot 2ZnBr_2 \cdot H_2O)$

% Cálcula C 13.04; H 2.53; Br 57.86

C O N C L U S I O N E S

- 1.- Se deduce que al tratar a los halogenuros de algunos metales del 2° y 3° grupos del Sistema Mendelejev ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $AlCl_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ y $CdCl_2$), con los alcoholes alifáticos (propanol, trimetilcarbinol y dimetil etilcarbinol) y con los cíclicos (ciclohexanol, mentol) se forman cristales complejos de carácter ácido, entonces los halogenuros del Zn se combinan con 2 moléculas de alcohol, los de Al con 6, los del Ca y Mg con 5, y los del Cd con 1 molécula de alcohol.
- 2.- Los complejos con $ZnCl_2$, y $AlCl_3$ se diferencian de los complejos con $MgCl_2$, $CaCl_2$, ya que al calentarse se forman productos nuevos. Los segundos se desintegran en sus componentes iniciales.
- 3.- Con los complejos obtenidos y ácidos orgánicos (CH_3COOH) se forman éteres complejos. Además se puede efectuar fácilmente la alquilación del fenol.

C A P I T U L O X I

FENOL + OLSEFINAS

PROCESO ALQUILACION DE FENOL. (38)

Esta patente relaciona un proceso para la alquilación catalítica de fenoles con olefinas para producir alquilfenoles.

La alquilación de fenoles se lleva a cabo en presencia de un catalizador de el tipo Friedel y Crafts tal como un ácido mineral -- fuerte y el proceso incluye el uso de haluros de alquilo y alcoholes como agentes alquilantes. Incluye numerosas desventajas este tipo de proceso tales como un bajo rendimiento; se necesita de mayor cantidad de agente condensante; así como seleccionar el catalizador deseado. Los altos costos de operación que se siguen en este proceso de alquilación de fenol, son poco atractivos debido al bajo rendimiento, pero desde luego es posible operar en gran escala.

La alquilación de fenoles es particularmente complicada, tomando en cuenta la gran reactividad del núcleo fenólico. Por ejemplo los eteres indeseables de alquil-arilo que se forman en gran cantidad cuando se prueba a introducir grupos alquilos en los núcleos fenólicos. Por otro lado las reacciones resultantes ocurren de la no selectividad del catalizador dando lugar a una variedad de productos, con la formación de grandes cantidades de fenoles polisustituidos. Se nota frecuentemente que el rendimiento de los monoalquilos derivados deseados disminuye notoriamente.

Se efectua la síntesis de alquil-fenoles a través de la interacción de fenoles con olefinas en presencia de un hidrocarburo diluyente de bajo punto de ebullición diluido en un catalizador apropiado por los que prevee una separación efectiva de los productos de -- reacción.

Este es un nuevo proceso para efectuar la alquilación de fenol, es decir el fenol mezclado con un hidrocarburo diluyente de bajo punto de ebullición, esta en contacto con una monoolefina en presencia de un catalizador sólido absorbente incluyendo un precipitado de sílica gel, y proporciones relativamente menores de ciertos óxidos de metal tales como óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de circonio y otros. Cuando esos catalizadores se emplean las condiciones de reacción pueden ser seleccionados de tal manera que en los productos de reacción estén presentes solo los monoalquilfenoles, deseados. La eficiencia de este proceso es evidente por el alto rendimiento de los alquilfenoles obtenidos. Esto es cuando se usan los catalizadores adecuados, solo pequeñas cantidades de arilalquilfenoles se forman y el rendimiento de los fenoles polialquilados será bajo.

Se ha encontrado que la operación de este proceso se facilita gradualmente cuando se emplea un diluyente inerte de bajo punto de ebullición probando una temperatura promedio y previniendo la formación de productos intermedios indeseables. Por ejemplo en la alquilación de fenol con isobutileno se produce terbutilfenol y pueden surgir dificultades en el punto en donde el isobuteno se remueve del fenol intacto y sus productos de alquilación. El movimiento de este diluyente de bajo punto de ebullición debe hacerse a presiones superatmosféricas ya en la operación será llevado a presiones cerca de 65 a 85 lb/in². Bajo condiciones que prevalecen en una parte de la operación de este tipo, se requieren grandes temperaturas dadas por una caldera de acuerdo al movimiento seguro y completo --

del diluyente. A temperaturas altas los fenoles no solamente tienen a descomponerse sino que son corrosivos y marcan una baja en el rendimiento de los productos. Al aumentar el calor, es necesario aumentar equipo adicional del requerido, para disminuir la corrosión- la cual ocurre como una consecuencia de la temperatura alta de operación. Esto hace que los costos de operación sean lo suficientemente altos como para no sean económicamente posible, además el equipo necesario para altas temperaturas de operación representa un serio problema en una planta operacional.

Un hidrocarburo diluyente de punto de ebullición intermedio- conteniendo de 6 a 8 átomos de carbono por molécula tal como isohexano se agregó a la mezcla después de la reacción catalítica pero antes de la destilación ofreciendo así los medios para remover completamente el isobutano mientras que al mismo tiempo se reduce la exposición de los fenoles a temperaturas excesivas en la columna de fraccionación, por ejemplo fraccionar isobutano de una mezcla conteniendo fenol y terbutil fenoles se necesitan temperaturas de ebullición de 550°F o más para una separación completa del isobutano. A este nivel la acción corrosiva de los fenoles llega a ser pronunciada y se nota considerablemente la descomposición. La adición de isohexano sirve para bajar la temperatura requerida a 200°F o más y al mismo tiempo todo el isobutano es sacado de la columna; pequeñas cantidades de isohexano son llevados hacia arriba con el isobutano- y la mezcla recirculada a la corriente alimentadora inicial de isobutanó, puesto que el isohexano ejerce una acción solvente en la mez

cia de alimentación no necesita ser separada del diluyente de bajo punto de ebullición después de la operación de fraccionación del isobutano; el hidrocarburo de punto de ebullición intermedio es removido en un paso adicional de fraccionación y recirculado a la zona de fraccionación. Se usa presión atmosférica en este punto de fraccionación en contraste con la presión superatmosférica en el paso anterior y así se eliminan altas temperaturas en el recipiente. Esta -- operación sirve también para renovar los fenoles no convertidos los cuales son recirculados a la corriente de alimentación inicial, cantidades pequeñas de isohexano permanecen con el fenol y son recirculadas; hexano normal y heptanos pueden usarse en lugar de isohexano.

El proceso al cual se aplica esta patente comprendo el contacto de proporciones controladas de fenoles y olefinas, en presencia de un diluyente hidrocarburo inerte de bajo punto de ebullición con un absorbente y como catalizador un óxido metálico y sílica gel, bajo condiciones de alquilación escogidas de manera que producen una alta conversión de olefinas. la mezcla alimentadora de hidrocarburos puede pasar continuamente a través de un lecho estacionario de catalizador granulado o de otra manera puesto en contacto con el catalizador sólido y el efluente pasado a la zona de fraccionación para -- efectuar una completa fraccionación del diluyente; la zona de fraccionación es provista con medios para introducir un diluyente hidrocarburo inerte de punto de ebullición intermedio el cual asegura la separación completa del diluyente de bajo punto de ebullición a temperatura en el recipiente suficientemente bajas para evitar la descom

posición de los fenoles. El diluyente de bajo punto de ebullición es recirculado a la unidad de alquilación mientras la mezcla comprendiendo principalmente fenoles no modificados son pasados a la zona de fraccionación en donde el hidrocarburo y fenol no modificados son sacados por arriba de la columna siendo el hidrocarburo recirculado a la zona de fraccionación y siendo el fenol regresado a la unidad de alquilación.

La fraccionación del alquilo comprende esencialmente derivados monoalquilados con sus componentes respectivos en un alto grado de pureza. Un exceso de fenol se encuentra presente en la alimentación y se toman medidas para la introducción de cantidades adicionales de olefinas, que como material no convertido es recirculado a la zona de reacción. La olefina se puede introducir a la corriente de fenol o directamente al lecho del catalizador para mantener la relación de fenololefina al nivel deseado. El diluyente de punto de ebullición intermedio hierve arriba del punto de ebullición del diluyente de punto de ebullición bajo, y por abajo del alquilfenol obtenido.

La selección de fenol en mezclas con la proporción molar deseada de la olefina y del inerte diluyente está en contacto a una presión tal que lo mantiene líquido o en fase mixta de operación generalmente en el rango de 400 a 500°F, el catalizador del tipo gel comprendiendo sílica promovida con una cantidad menor de óxido metálico la relación molar de fenol a olefina puede ser desde 1:1 hasta 10:1 generalmente se prefiere una relación de 2:1 a 3:1. La velocidad de flujo

y por lo tanto el contacto con el catalizador es controlada para -- permitir una reacción intensa de la olefina, de tal manera que el - efluente del reactor comprenda grandes cantidades de fenol no con-- vertido, monoalquil fenol y pequeñas cantidades que son de mayor pun to de ebullición y que consisten principalmente de dealquil-productos.

Velocidades de flujo de uno a diez volúmenes del total de la mezcla comprendiendo reactivos y diluyentes por volúmenes de cata-- lizador por hora, son suficientes para la eficiencia de operación del proceso. El efluente de la unidad de la alquilación es pasado a la zona de separación donde el hidrocarburo de punto de ebullición intermedio es adicionado y el diluyente de bajo punto de ebullición es sacado y recirculado a la carga original.

Se agregan grandes cantidades de este hidrocarburo de punto de ebullición intermedio hasta que la presión de vapor de la mezcla sea igual a la presión de la columna de separación, el material res tante de la zona de separación es pasado a una zona fraccionante pa ra la separación y recirculación de el fenol no reaccionado y el di luyente de punto de ebullición intermedio. Subsecuentemente al remo ver estos materiales el alquilado se fracciona obteniendo grandes - rendimientos de alquilfenoles, en lugar de isobutano como el dilu-- yente de bajo punto de ebullición se obtienen otros, realmen --- te inertes y separables como parafina de C_3 a C_5 incluyendo propano butano y pentanos, pueden emplear esos diluyentes y son preferibles en vista de el deseo de mantener líquida la fase mezclada en la reac

ción.

La figura ilustra el proceso de esta patente. vapor de alimentación comprendiendo isobutano fenol isobutileno de las líneas 1,2,3 respectivamente es pasado vía 4 a calentar 5 línea 6 y después de la alquilación cambiar a 7 en donde una alta conversión de el isobutileno se realiza. El efluente del reactor comprende esencialmente alquilfenoles, fenol sin reaccionar e isobutano pasa de la 8 a la 1 isobutano fraccionado en 9 Al tanque almacenador de isohexano (el No. 10) se introduce vapor efluente por medio de la línea 11, la presión en isobutano fraccionado se mantiene alrededor de 75 lb/in^2 . El isobutano que contiene pequeñas cantidades de isohexano, se sobrecalienta a través de la línea 12 y se recircula a la línea 1 que contiene el vapor de isobutano de ahí el fenol sin reaccionar y productos alquilados se pasan a través de la línea 13 y expandiendo la válvula 12 al fraccionador 15 que es operando preferiblemente a presiones atmosféricas. En el fraccionado 15 el isohexano se toma sobrecalentado, vía 16 y reciclando el isohexano almacenado en el tanque 10 de ahí el fenol se remueve consumiéndose vía línea 17 y retorna el fenol a la línea 4 donde se introduce al vapor inicial de alimentación. Los materiales que se encuentran en el fraccionador 15 son gran cantidad de monoalquilfenoles y pequeñas cantidades de productos de alto punto de ebullición consistentes principalmente de di y tri sustituidos, estos son llevados vía 13 al fraccionador donde son separados los productos.

Para bajar la temperatura principalmente en la columna fraccionadora se logra por medio de la adición de un hidrocarburo diluyen

te de punto de ebullición intermedio alrededor de 200°F o más dependiendo de la composición de la mezcla alimentadora. Este factor puede ser ilustrado con un vapor alimentador de la siguiente composición.

COMPONENTES	POR CIENTO EN MOL
PROPILENO	4.2
DIISOBUTILENO.....	4.0
PROPANO.....	2.4
FENOL	26.6
ISOBUTILENO	0.6
TERBUTILFENOL	9.1
ISOBUTANO	52.2
PENTANOS.....	0.9

Cuando no se adiciona un diluyente de punto de ebullición -- intermedio.

para Remover el isobutano se requiere una temperatura de 500 a -- 550°F, por otra parte si un hidrocarburo tal como isohexano se introduce previo a la destilación en una cantidad igual a 21.3 por ciento en mol de la total alimentación es suficiente una temperatura de cerca de 350°F para esta operación.

El catalizador sólido absorbente referido en el paso de alquiliación de el presente proceso es conocido como geles secas y son caracterizadas por su composición química, sus propiedades físicas y por los métodos específicos de preparación dichos métodos son -- responsables en gran parte de su actividad química y sus propiedades

físicas. Al mismo tiempo esos catalizadores se refieren a un óxido--metálico promovido, compuestos de sílica gel, este es; se entiende - que tengan diferentes propiedades catalíticas de los minerales naturales que contienen algunos de los mismos componentes. Por ejemplo - el ácido tratado decolorido, tierras (arcilla, caolines y naturalmente silicatos similares) semejantes en composición a nuestros catalizadores sintéticos preferidos.

Los catalizadores empleados son preparados por formación de - un hidrato de sílica gel usualmente de un silicato de metal alcalino- y un ácido, lavando el material soluble de la gel, tratando o activando dicha gel con una solución acuosa de una sal de metal y subsecuentemente lavando y secando el material tratado en ésta forma, --- parte del metal en la forma de un óxido hidratado o un compuesto hidróxido formado por hidrólisis está selectivamente absorbido en la - sílica hidratada y no se remueve por subsecuentes lavados. El catali más frecuentemente usado de éste tipo es el catalizador de sílica --alúmina, preparado por tratamiento de una gel-sílica hidratada húme da o parcialmente seca de con una sal de haluro de aluminio en solución tal como solución de cloruro de aluminio o sulfato de aluminio- y finalmente lavando y secando al material. Otro catalizador de una similar naturaleza puede prepararse usando una sal de aluminio o una sal hidrolizable de un material selectivo del grupo III-B o IV-A de- el sistema periódico. Más particularmente sales de indio y talio en- adición al aluminio en el grupo II-B y sales de titanio, circonio y- torio en el grupo IV-A. Cualquier catalizador preparado por este méto

do o por alguna parte de sílica y otra parte menor de óxido de metal tal como alumina; no deberá ser mayor de 10% por peso y preferentemente en el rango de 0.1 a 2.0% por peso.

Los reactivos de la presente patente comprenden fenoles y monoolefinas. Intermediarios como fenol y sus alquil-derivados; catecol, hidroquinona y resorcinol.

Olefinas aplicables en el presente proceso son mono-olefinas--conteniendo al menos tres átomos de carbono y preferiblemente aquellas olefinas que tienen posible punto de unión. Cadenas cortadas de olefinas, el isobutileno es preferido como olefina de unión. otras Olefinas que pueden incluirse; propileno, buteno 1 y 2 y los pentenos así como olefinas de cadenas mayores.

Por lo que sintetizando, el tipo de catalizadores descritos -- aquí como la gel sen preferidos y han mostrado que producen resultados superiores, se entiende que el uso de diluyentes tales como los-- aquí descritos pueden extenderse a la alquilación de fenol efectuada en presencia de otros catalizadores.

E JEMPLO: La alquilación de fenol con isobutileno en presen-- cia de sílica-alúmina como catalizador de contacto se efectuo en un reactor de acero a una temperatura de 300 a 400°F y una presión de-- 1300 lb/in² en un período de 15.6 horas. Una alimentación precalenta da comprendiendo fenol, isobutileno e isobutano en una razón mol de 2.5:1:4.5 respectivamente se alimenta, se cambia de carga la bomba-- a presión de nitrógeno a un flujo de 4.8 volúmenes de alimentación - por volumen de catalizador por hora. La razón de flujo de la alimen-

tación se controla por una válvula que se encuentra en un lado del reactor. El efluente del reactor comprende fenol sin reaccionar y fenol alquilado, el cual se pasa a un desisobutanizador junto con isohexano el cual se introduce en la corriente de la entrada de la columna desglosante. Se adiciona Isohexano en una cantidad de 21.3 por ciento en mol, de alimentación total. La columna de isobutanizante se opera a una presión de 75 lb/in² y a una temperatura de 350°F.

El isobuteno se toma sobrecalentado junto con pequeñas cantidades de isohexano y la mezcla se recircula al vapor inicial de alimentación de el precalentador. El material en la columna desglosante comprende isohexano, fenol sin reacción y fenol alquilado, se pasa a través de una válvula de expansión donde la presión se reduce a atmosférica, el isohexano se recircula a el tanque de almacenamiento preparatorio donde se utilizara más tarde, el fenol conteniendo pequeñas cantidades de isohexano se recircula al vapor inicial. El alquilado se fracciona en una forma convencional y se obtienen los siguientes rendimientos basados en peso del fenol:

PRODUCTOS	POR CIENTO EN MOL
TOTAL TERBUTILFENOLES	98.2
P TERBUTILFENOL.....	70.3
O TERBUTIL FENOL	21.5
DITER BUTILFENOL	6.4

El diluyente de bajo punto de ebullición se introduce en la zona de alquilación en cualquier proporción deseada pero en general dentro de 10 a 100 por ciento en mol de diluyente basado en los reac-

tivos empleados. El diluyente de punto de ebullición intermedio se -- utiliza para obtener una separación efectiva generalmente de 10 a - 50 por ciento en mol de total alimentado a la zona de alimentación.

Es obvio que esta patente no está limitada a los detalles se ñalados y que puede ser practicada y llevada en varias formas sin - el límite de los puntos mencionados.

C A P I T U L O X I I

CRESOL + 2 HETIL 2 BUTENO

ALQUILACION DE PARA CRESOL, EFECTO DE ALTAS
CONCENTRACIONES DE BF_3 (Como catalizador) (40)

La alquilación de p-cresol (1 mol) con 2-buteno o cloruro de terbutilo a 25 % mol de BF_3 da un alto rendimiento de 2 ter-butil-4 metil-fenol.

La misma alquilación con una concentración de 50 % mol de -- BF_3 produce las siguientes fracciones:

- I.- 2 terbutil- 4 Metil fenol 15-20%.
- II.- 2 secbutil- 4 metil fenol 10-15%.
- III.- P cresol y p terbutil fenol 30-50%.
- IV.- 2 -2'bismetilen difenol 20-25%.

Además isobutano y otros hidrocarburos volátiles se pueden - obtener.

La reacción de 2 terbutil 4 metil fenol con BF_3 a 25% mol da una mezcla que tiene un rendimiento igual a las cuatro fracciones - citadas anteriormente las cuales pueden separarse por cromatografía.

Este Estudio lo reportaron S. Paul Malchick y Roy B. Hannan en 1959.

C A P I T U L O XIII

P- TERBUTILBENCEN SULFONATO DE SODIO Y

SOSA

PRODUCCION DE ALQUIL FENOLES POR FUSION. (41)

Esta patente relaciona la producción de alquil fenoles por un proceso que incluye la sulfonación de hidrocarburos alcalinos y la fusión de los sulfanatos con sosa.

Métodos para la producción de fenol a partir del benceno en el que el benceno es sulfonado primero y después el sulfonato resultante se funde con sosa, son conocidos, consecuentemente una descripción de ese método resulta innecesaria, se suponía que cualquier hidróxido de sodio podía usarse satisfactoriamente en la fusión del ácido bencen-sulfónico y que podía usarse también con igual satisfacción en procesos de fusión que incluyen un sustituto alquilo en el ácido bencen-sulfónico. No es tal el caso, cuando un sulfonato alquil-arilo se funde con hidróxido de sodio la mezcla reacciona siguiendo el método anterior. Queda una pasta cuya agitación es muy difícil. En este punto tal parece que separa la reacción, pero si se continúa calentando se alcanza un cierto punto en el cual procede la reacción con violencia explosiva. Se han estudiado otros métodos en los cuales se trata de evitar estas dificultades. Se ha propuesto el uso de hidróxido de potasio, dando resultados satisfactorio, así también como lo referente a la mecánica del proceso, el hidróxido de potasio sin embargo también es explosivo y dificulta la obtención por esa razón no se usa en la industria. Otro método que se ha propuesto es el uso de una mezcla de hidróxido de potasio y de sodio como masa de fusión. Este método se sugirió en Síntesis Orgánica (Colección Vol. I. Henry Gilman Editor en

Chief, New York, John Wiley and Sons Inc. 1932 pg. 169) y dice así:

Una fusión con hidróxido de sodio solo no rinde, el hidróxido de sodio aparentemente no tiene acción solvente sobre el p-toluen sulfonato de sodio. Por otro lado el hidróxido de potasio trabaja satisfactoriamente. La mezcla de hidróxido de potasio y de sodio no debe contener menos de 20% de hidróxido de potasio.

Por otro lado este método es un mejoramiento de otros que emplean hidróxido de potasio puro como masa fundente, Se ha visto que las dificultades debidas a la formación de una pasta durante el proceso de fusión podrá eliminarse incluyendo un sulfonato de peso molecular bajo como el bence-sulfonato de sodio en la mezcla de fusión. Ya que tal método elimina la formación de la pasta y sus dificultades, Obteniendose una mezcla de fenoles. En muchos casos es muy difícil separar la mezcla de fenoles individuales.

El principal objetivo de este proceso es que se simplifiquen las desventajas del proceso anterior. Otro objeto es proponer un proceso con el cual se pueda obtener una mezcla fluida de reacción y eliminar la formación de una pasta que se dificulta agitar y que puede reaccionar con violencia explosiva.

No tiene otro objeto esta patente que probar un método práctico y económico para la producción de un alquilfenol, por la fusión de un sulfonato alquil-arilo con sosa, en tales condiciones resulta una reacción sencilla y el rendimiento es bueno. Este es un método para la producción de alquilfenoles en una forma relativamente pura.

mente pura.

La siguiente descripción pone en detalle ciertas formulas - ilustrativas de la patente estando estas indicadas. Pero solo algunas pueden emplearse en el principio del proceso.

El alquil fenol puede prepararse por adición lenta de un ácido alquil-aril sulfónico o el correspondiente sulfonato a una masa fundente de hidróxido de sodio. El ácido alquil-aril sulfónico y el sulfonato son equivalentes en el proceso. Esto es correcto porque si un ácido sulfónico es adicionado a un hidróxido de sodio este se convierte después en un fenolato. Después de que se completa la reacción entre el sulfonato y el hidróxido de sodio se acidifica la mezcla, convirtiendo el alquil fenolato de sodio en el correspondiente alquil fenol.

El rendimiento de alquil fenol es bueno, puede producirse - por un proceso que incluya la fusión de ácido alquil-aril sulfónico, usando hidróxido de sodio fundido, lo cual se efectúa con las siguientes condiciones.

(1) El hidróxido de sodio fundido debe mantenerse a una temperatura entre 340 y 450°C ó algunas veces es preferible que la temperatura de el hidróxido de sodio esté arriba de el punto de fusión del alquilfenolate de sodio, mezcla formada en la reacción.

(2) La concentración de el sulfato sin Reaccionar o el ácido sulfónico presente en la mezcla de reacción no permite exceder el porcentaje de las observaciones dadas a continuación.

Según avance la reacción la cantidad de ácido sulfónico sin reaccionar o sulfonato que puede ser tolerado en la mezcla de reacción continuamente aumenta, desde cerca de 1.5% cuando la reacción se inicia hasta un 10% cerca del final de la reacción. Para mejores resultados es preferible mantener la concentración de ácido sulfónico sin reaccionar o sulfonato en la mezcla de reacción durante la parte inicial de la reacción abajo de 1.0%. Todos los por cientos de las cantidades mencionadas son por ciento en peso basados en el peso total de la mezcla. Si la concentración del ácido sulfónico sin reaccionar o sulfonato presente en la mezcla excede los valores anteriores, la mezcla resultante será una pasta cuya agitación es muy difícil como ya se había mencionado y si se continúa calentando, aunque los resultados de la mezcla aparentemente no reaccionan, finalmente reaccionan con violencia explosiva.

Los sulfonatos apropiados son aquellos preparados de varias fracciones aromáticas del petróleo, o de sulfonatos normales y cadenas enlazadas de hidrocarburos alquil-arilos conteniendo de 4 a 21 átomos de carbono en el lado de la cadena obtenida por la reacción de un exceso de un hidrocarburo aromático con un agente dealquilante en presencia de un catalizador de alquilación.

Los hidrocarburos aromáticas específicos que pueden usarse son: benceno, tolueno, xileno, cumeno y otros hidrocarburos aromáticos similares. Los agentes alquilantes pueden ser cadenas de olefinas normales o enlazadas, alcoholes o haluros teniendo de 3 a 30 átomos de carbono. Las olefinas que pueden usarse son aquellas que

se obtienen por el Cracking de hidrocarburos tales como ceras keroseno u otros hidrocarburos de petróleo, o pueden ser obtenidos por la polimerización de una olefina de peso molecular bajo, como etileno, propileno, y mezclas de ellas o puede obtenerse por la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador. El sulfonato de alquil-arilo que puede usarse en este proceso, es el ácido sulfónico crudo no purificado, obtenido por la sulfonación de un hidrocarburo alquil-arilo que puede ser una sal inorgánica de el ácido sulfónico crudo o purificado y un compuesto básico tal como un alcali, o tierra alcalina, hidróxido de metal, óxidos o carbonatos, es preferible el sulfonato de sodio que es obtenido por la sulfonación y subsecuentemente neutralización con hidróxido de sodio del producto conocido como H-160. Este producto esta disponible comercialmente en la Continental Oil Company y es un producto obtenido de la producción de dodecil benceno por alquilación de benceno con dodeceno. Las características típicas del H-160 son las siguientes.

% Aromáticos.....	55
Peso molecular promedio de el	
Producto total	157
Aromáticos	149
Parafinas	163
API gravity a 60°F	41.2
Punto Anilia (°F)	95
Punto arranque (recipiente cerrado)	129.5

A.S.T.M. (Destilación) Part.18 D-158.....	°F 290
5 %.....	°F 340
10 %	°F 355
20 %	°F 367
30 %	°F 375
40 %	°F 380
50 %	°F 390
60 %	°F 390
70 %	°F 405
80 %	°F 417
90 %	°F 438
95 %	°F 454
Punto final	°F 482
% recuperado	99

Los alquil hidrocarburos aromáticos en H-160 son teralquil - sustituidos del benceno donde el número de átomos de carbono varía de 4 a 9. Otro producto usado en la patente es el ácido sulfónico - obtenido por la sulfonación de un hidrocarburo alquil-arilo conocido por H-340 también disponible comercialmente en la Continental Oil Company. Sus principales características son:

Gravedad específica a 48°C.....	0.866
Peso molecular promedio	300
A.S.T.M. (destilación) part. 18 D-158	
Inicia destilación	°F 617
5	°F 625
10	°F 630
50	°F 656
90	°F 710

95	°F	730
Termina Destilación	°F	738
Refacc. Índice		1.4902
Viscosidad a 100°F sus		110
Número de Bromuro		0.40

La hidrocarburos alquil-aromáticos en H-340 son teralquil -- bencenos donde el número de átomos de carbono del grupo alquilo varía de 12 a 20. Todavía hay otro producto usado en la patente que es el Neolene, ácido sulfónico obtenido por la sulfonación de una mezcla de monoalquilbencenos, algunas veces llamados dodecíl-bencenos, también obtenibles comercialmente de la Continental Oil Company bajo el nombre de Neolene 400.

Sus características son:

Gravedad específica a 16° C		0.8742
Peso molecular promedio		232
AS.T.M. D-158 part. 18 (destilación)		
Inicia destilación	°F	535
5	°F	545
10	°F	550
50	°F	560
90	°F	580
97	°F	592
Termina Destilación	°F	603
Índice de Refacción a 20°C		1.4885
Viscosidad a 20°C	Centipoises	14
Número de Bromuro		0.16

por lo tanto los sulfonatos y el ácido sulfónico usado en el proceso puede seleccionarse de una gran lista, la temperatura de -- reacción varía de 340° a 450°C y de 350 a 425°C respectivamente. Pa -- ra mejores resultados de los sulfonatos y ácidos sulfónicos es pre -- ferible operar sobre un poco más del límite inferior del rango de -- temperatura tal como de 350 a 370°C.

Se entiende que la patente no está limitada a condiciones espe -- cíficas o detalles establecidos; así es en los siguientes ejemplos -- ilustrativos excepto en tales limitaciones en los que lo requiere. -- Las partes asignadas son partes por peso.

EJEMPLO: Un reactor equipado con camisa de calentamiento, -- agitador y termómetro, se carga con 1680 partes de hidróxido de so -- dio, se calienta a 360°C, se adicionan 9430 partes de sulfonato de -- sodio acuoso de H-160; 15.55% de sulfato de sodio y 40% de sulfona -- to de sodio de H-160 durante 85 min. al final de la adición, la mez -- cla de reacción se agita entre 343 y 363°C durante 105 minutos y des -- -- pues se deja enfriar durante la noche.

Se obtienen 6 221 partes de producto crudo que se disuelve -- en 1000 partes de agua caliente (50°C) y se acidifica con ácido clor -- -- hidrico, necesitando 760 partes para dar un pH de 9; a la mezcla -- se le hace una extracción con 2 000 y 1000 partes de benceno. El ben -- -- ceno combinado extraído se lava con 10% de bicarbonato sódico acuo -- so y después se extrae el benceno, el producto se destila a una pre -- -- sión de 5 mm. y se obtienen las siguientes fracciones.

Fracción	P _e a 5 mm °C	Partes	P.a°C	Indice de Refrac.	%hidro xilo	P.M.
1.....	sobre 80	4.4	1.5353	15.64	109
2.....	80-111	201.8	50-1	11.95	142
3.....	111-114	200.2	74-5	10.66	159
4.....	114-119	223.9	70-1	10.37	164
5.....	119-126	199.4	57-8	9.89	172
6.....	126-134	191.7	----	1.5154	9.02	188
7.....	134-136.5	88.3	1.5132	8.80	193
8.....	136.5-141	205.3	1.5161	8.32	204
9.....	141-144	197.0	1.5134	8.11	210
10.....	144-250	164.0	1.5559	5.94	280

Si se quiere, después de la extracción del benceno el paso-- en que se lava con bicarbonato de sodio puede eliminarse.

El oleum se sulfonata con H-160 o con SO₃

La sulfonación con Oleum se llevo a cabo así:

A 354 partes de H-160 en un reactor se adicionan durante --- 15 minutos 268 partes de oleum de 24.2% manteniendo la temperatura-abajo de 70°C. La mezcla se agita vigorosamente y manteniendo la -- temperatura a 70°C durante 1.5 hs. una capa de 145.5 partes de para fina se adiciona y 50.8 partes del hielo picado; quedando una capa-débil de 136.5 partes de ácido: 72.2% de ácido sulfúrico que se se para dejando 390.5 partes de ácido sulfónico H-160 teniendo una áci dez de 5.98 me/g.

Neutralizando con 1.1 partes de hidróxido de sodio al 25.5%-por parte de ácido.

Obteniendose 35.5% de sulfonato de sodio de H-160, 9.6% de-- sulfato de sodio 54.5% de agua.

La sulfonación de H-160 con SO₃ se extrae de acuerdo con el proceso descrito en la patente número 396 822 de Dic. 8(1953) Titu- lada Método de Sulfonación de Hidrocarburos Alquilos Aromáticos, -- por el H.G. Lunzt y D.O. Popovac Ahora U.S. patente 2 763 199. ---- brevemente descrito en la aplicación pendiente se describe un --

proceso para la producción de un sulfonato de alquil-arilo utilizando un botador especialmente diseñado comprimiendo una flecha rotatable con raspadores adentro de una camisa de forma cilíndrica. En el proceso los rascadores remueven esa porción de la mezcla reaccionante presente en el interior de la superficie del cambiador de calor de el botador, esto es forma un camino para una cantidad de la mezcla que está en contacto con la superficie del cambiador de calor para enfriarlo. Las entradas para el agente sulfonante: (SO_3 , más un gas inerte diluyente) son arregladas sobre la flecha del botador, - así el agente sulfonante se adiciona a la mezcla de reacción en una multitud de puntos y ajustes de los rascadores. La adición del agente sulfonante es muy variada, según como se quiera minimizar la presencia de exceso de agente sulfonante en cualquier punto del recipiente de reacción esto es eliminando las partes calientes. Así 50 partes por hora de H-160 de sulfonato en una temperatura de 130-140°C con 15.25 partes por hora de SO_3 , -dan 21.4 partes de parafina por hora y 4 partes de H-160 ácido sulfónico por hora de una acidez de 4.4 meq/g.

Neutralizando con hidróxido de sodio acuoso, se obtienen --- 42.8% de sodio de H-160, 2, 9 de sulfato de sodio y 54.3% de agua.

EJEMPLO: Una caldera Equipada con un agitador ancho se carga con 205 partes de hidróxido de sodio y se calienta a 400°C. Después se adiciona durante 15 hrs. 734 partes de p-terbutil bencen sulfonato de sodio de 36.5% de sulfato de sodio y 62% de sulfonato de sodio y preparado por la sulfonación de terbutil benceno con 21.4% de --- oleum). Durante la adición la temperatura de reacción se mantuvo de 400 a 425°C.

Después de la adición se mantiene esta temperatura durante -- una hora adicional, después se enfría, se disuelve en agua, se neu-

traliza con ácido sulfúrico, se extrae con benceno y se destila, obteniéndose 290 partes de paraterbutil fenol hirviendo de 236 a 238°C.

Cualquier particularidad de el proceso se ha descrito y podrá entenderse no esta limitado, esto es cualquier modificación puede llevarse a efecto.

El proceso puede resumirse de la siguiente manera:

Este proceso para la producción de un alquil fenol consiste esencialmente de adicionar un compuesto orgánico seleccionado de un grupo consistente de un ácido alquil-arilsulfónico a una masa fundida de hidróxido de sodio mantenida a una temperatura entre 340 y 450°C. El ácido sulfónico se produce por sulfonar un hidrocarburo alquil-arilo consistente de ter-alquil benceno, donde el número de carbonos en el grupo alquil varía de 4 a 9 y el hidrocarburo alquil tiene las siguientes propiedades:

% Aromaticos	55
Peso molecular promedio de el	
Producto total	157
Arómáticos	149
parafinas	163
A.P.I. Gravity a 60°F	41.2
punto Anilina°F.....	95
punto arranque (Recipiente cerrado).....	129.5°F
A.S.T.M. Destilación°F	290
5%	344
10 %	355
20 %	367
30 %	375
40 %	380
50 %.....	390

60 %	390
70 %	405
80 %	417
90 %	438
95 %	482
Punto final	482
Por ciento recuperado	99

Y el compuesto orgánico adicionado como se dijo es una masa fundida de sosa en una proporción tal que la concentración del compuesto orgánico no reaccionante se presenta en la mezcla de reacción entre 0.25, 50, 75, 95%. El % al final de la reacción entre el compuesto orgánico mencionado y la masa fundida de hidróxido de sodio, en la formación de alquilfenolato de sodio no debe exceder de 1.5, 2.0, 4.0, 6.0 y 10% en peso respectivamente basado en el peso total de la mezcla de reacción mencionada, acidificando el alquilfenato de sodio hasta formar y recuperar el alquil fenol.

C O N C L U S I O N E S

A continuación se presenta una condensación de las principales características de los diferentes procesos para la elaboración del para terbutil fenol. En la que se puede hacer rapido analisis-comparativo. Reduciendose a un número pequeño de proceso en los cuales se tuviese interes de hacer un estudio mas profundo para que -- fuese posible llevar a la practica en que fuese posible llevar a -- la practica en escala industrial la obtención de este producto.

Haciendo una selección de los procesos que nos ofrecen: mayor información, mayor rendimiento, menor tiempo, mas faciles condiciones de proceso (bajas temperaturas y presiones atmosferica o bajas) y pequeños porcentajes de catalizador y/o posible recuperación de este, tenemos los siguientes procesos:

Fenol + Isobutileno."

- 1.- Catalizador $AlCl_3$ 1.25%, a 60°C y presión atmosferica en un tiempo de 52 min, da 94.9 de rendimiento
- 2.- Catalizador HCl 2.6%, a 90°C en un tiempo de 8 horas, -- da 95% de rendimiento.
- 3.- Catalizador $PHSO_3$ 13.9% a menos de 50°C y presión alta - en un tiempo de 4 horas, da 84% de rendimiento.

Fenol + Iso Butanol."

- 4.- Catalizadores $ZnCl_2$ 1% y acido acetico 0.25% A 150°C en un tiempo de 1 hora da 85% de rendimiento.
- 5.- Catalizador resina KU-2 anhidra 36.2%, a 130°C en un --- tiempo de 4 horas da 95% de rendimiento.

FENOL + MEZCLA DE BUTENOS.-

- 6.- Catalizador $\text{Al}(\text{OPh})_3$ 1.06%, a $70-130^\circ\text{C}$ en un tiempo de 9 horas de 82% de rendimiento.

Fenol + DIISOBUTILENO.-

- 7.- Catalizador AlCl_3 85%, a 80°C en un tiempo de 6 horas, da 74.5% de rendimiento.

Dealquilación de 2.4 diter-butil-fenol.-

- 8.- Catalizador H_2SO_4 0.1%, a 204°C y una presión de 0.06 Kg/cm^2 en un tiempo de 1 hora da 43.9% de rendimiento.

Dealquilación de 2.6 diter-butil-fenol.-

- 9.- Catalizador H_2SO_4 0.1%, a 190°C y una presión de 0.06 Kg/cm^2 en un tiempo de 1 hora da 56% de rendimiento.

Fenol + Alcohol Terbutílico.-

- 10.- Catalizador resina Ku-2 50%, a 120°C en un tiempo de 2 horas da 86 % de rendimiento

Fenol + 2 butanol.-

- 11.- Catalizador resina KU-2 50% a $150-16^\circ\text{C}$ en un tiempo de 1.5 horas da 96 % de rendimiento.

Fenol + complejo de cloruro de Zinc y Alcohol Terbutílico.

- 12.- En baño maría durante 6 horas da un rendimiento de 99%.

Sosa + Para Terbutil Bencen Sulfonato de Sodio.

- 13.- Catalizador sulfato de sodio 36.5%, a $400-425^\circ\text{C}$ en un tiempo de 15 horas da 99% de rendimiento.

para llevar a cabo la obtención del para-Terbutil-Fenol en la escala industrial es necesario efectuar un estudio económico de mercado para establecer la demanda y la capacidad de producción mínima que se requiere para que sea costeable su producción. Además de hacer una evaluación económica de reactivos, equipo, condiciones de operación y subproductos de las opciones más atractivas antes mencionadas. Pudiéndose combinar cualquiera de las reacciones de alquilación en las que se obtienen en como subproductos el 2,4 y el 2,6 Diter Butil Fenol con la reacción de Dealquilación de estos.

REACTIVO	CATALIZADOR	INTERVALO CAT.	CAT. OPTIMO	INTERVALO TEMP.	TEMP. OPTIMA	INTERVALO PRESION	PRESION OPTIMA	OBSERVACIONES	ENERGIA LIBRE ' DE FORMACION Kcal./mol.
FENOL + ISOBUTI-LENO.	COPOLIMERO BENCEN-SULFONATADO de 100 mallas de 6-7 meq/gr de acidez.	-	1.14%	-	100°C	-	-	Tiempo 8 hr. Rend. 51% basado en el isobutierno	- 19.95
FENOL + ISOBUTI-LENO.	IDEM de 10 a 20 mallas	-	1.14%	-	100°C	-	-	Rend. 20.4 %	- 19.95
FENOL + ISOBUTI-LENO.	CARBON SULFONATADO 1 meq/gr de acidez	-	1.14%	-	100°C	-	-	Rend. 24 %	- 19.95
FENOL + ISOBUTI-LENO.	POCl ₃	-	0.6%	30-200°C	55°C	Atmosférica.	-	Tiempo 52 min. Rend. 21.5% basado en Fenol	16.15
	AlCl ₃	-	1.25%	30-200°C	60°C	Atmosférica.	-	Rend. 94.9% basado en Fenol	17.47

REACTIVO	CATALIZADOR	INTERVALO CAT.	CAT. OPTIMO	INTERVALO TEMP.	TEMP. OPTIMA	INTERVALO PRESION	PRESION OPTIMA	OBSERVACIONES.	ENERGIA LIBRE DE FORMACION Kcal./mol.
FENOL + ISOBUTILENO.	POCl ₃	-	0.6%	44-52°C	-	-	-	Rend. 26.3%	- 16.72
	POCl ₃	-	0.6%	100-110°C	-	-	-	Rend. 31.3%	- 20.26
	POCl ₃	-	0.6%	150-157°C	-	-	-	Rend. 39.6%	- 23.37
	POBr ₃	-	0.2%	55-60 °C	-	-	-	Rend. 32.7%	- 16.81
FENOL + ISOBUTILENO.	HF	-	-	-	-	-	-	Tiempo 30 min. Rend. 61%	-
FENOL + ISOBUTILENO.	Al ₂ O ₃	-	1.0%	-	55 °C	28-92 Kg/cm ²	-	Tiempo 90 min. rend. 20 % Tiempo 120 min. Rend. 6 %	- 16.15
4-Metil fenol+ iso-butileno	Resina de poliestireno sulfonada.	1-5 %	3 %	135-150°C	150 °C	-	-	Rend. 17%	-
FENOL + ISOBUTILENO.	RESINA KU-2	0.33-1.35 g de fenol por g de cat.	-	50-140 °C	70 °C	-	-	Rend. 94.5%	- 18.08

REACTIVO	CATALIZADOR	INTERVALO CAT.	CAT. OPTIMO	INTERVALO TEMP.	TEMP. OPTIMA	INTERVALO PRESION	PRESION OPTIMA	OBSERVACIONES	TERCIA LIBRE DE FORMACION Kcal./mol.
FENOL + ISOBUTILENO.	HF EN CCl ₄	HF al 25% en CCl ₄	-	-	-	-	-	94-95% de Rendimiento.	-
FENOL + ISOBUTILENO.	HCl	-	2.6%	-	90 °C	-	-	Tiempo 8 hr. Rend.95%	- 19.33
FENOL + ISOBUTILENO.	H ₂ OBF ₃	-	-	135-150°C	-	-	-	52.5% Rend.	- 24.45
FENOL + ISOBUTILENO	Bromuro de terbutilo Fe Br ₃	-	0.16% 0.003%	-	100°C	-	25.5 Kg/cm ²	Tiempo - 70 min. Rend.8%	- 19.95
FENOL + ISOBUTILENO.	BORATO DE TRIFENILO	-	6.6 %	193-203°C	-	-	-	MAYOR PORCIENTO DE ORTO.	- 26.3 %
FENOL + ISOBUTILENO.	FHSO ₃	13.9%	-	Menos de 50°C	-	PRESION ALTA	-	Tiempo 4 Hr. Rend. 84 %	- 16.34

REACTIVO	CATALIZADOR	INTERVALO CAT.	CAT. OPTIMO	INTERVALO TEMP.	TEMP. OPTIMA	INTERVALO PRESION	PRESION OPTIMA	OBSERVACIONES.	ENERGIA LIBRE DE FORMACION Kcal./mol.
FENOL + ISOBUTANOL.	CLORURO DE ZINC Y ACIDO ACETICO.	-	1.0 % 0.25%	100-200°C	150°C	-	-	Tiempo 60 min. Rend. 85%	+ 52.32
FENOL + ISOBUTANOL	Ku-2 (anhidra)	-	36.2%	-	130°C	-	-	Tiempo 4 hr. Rendimiento 95 %	+ 48.84
FENOL + ISOBUTANOL.	BF ₃	-	100 %	120-170°C	-	-	-	Tiempo 1-3 hr. Rend. 75-80 %	+ 51.44
FENOL + ISOBUTANOL.	CLORURO DE Zn Y HCl	-	260 % 9.4 %	-	175°C	-	-	Tiempo 4 Hr. Rend. 43%	+ 64.16
FENOL + ISOBUTANOL	KU-2	-	50. %	150-155°C	-	-	-	Tiempo 2 Hr.	+ 52.32

III

REACTIVO	CATALIZADOR	INTERVALO CAT.	CAT. OPTIMO	INTERVALO TEMP.	CAT. OPTIMA	INTERVALO PRESION	PRESION OPTIMA	OBSERVACIONES	ENERGIA LIBRE DE FORMACION Kcal./ mol.
FENOL Y MEZCLA DE BUTENOS	Al (Oph) ₃	—	1.06%	70- 130°C	—	—	—	Tiempo 9 Hr. Rend.-82 % &	- 19.95
FENOL Y MEZCLA DE BUTENOS	TIERRA ACTIVADA	—	6.0%	70-120°C	—	—	—	Tiempo 8 Hr. Rend. 17.6%	-19.33

IV

REACTIVO	CATALIZADOR	INTERVALO	CAT. OPTIMO	INTERVALO TEMP.	TEMP. OPTIMA	INTERVALO PRESION	PRESION OPTIMA	OBSERVACIONES	ENERGIA LIBRE DE FORMACION Kcal./mol.
FENOL + DIISOBUTILENO	AlCl_3	1.5- 150%	85 %	80-140°C	80 °C	—	—	Tiempo 6 hrs. Rend.- 74.5% es difícil recuperar el AlCl_3	- 6.52
FENOL + DIISOBUTILENO	TiCl_4	más de 150%	200%	115-120°C	—	—	—	Tiempo 6 hrs. Rend.-30%	- 8.68
FENOL + DIISOBUTILENO	PARA-CLORO BENCEN-SULFONICO	—	25%	—	130°C	—	—	Tiempo 6 hrs. rendimiento 28%	- 9.24

REACTIVO	CATALIZADOR	INTERVALO CAT.	CAT. OPTIMO	INTERVALO TEMP.	TEMP. OPTIMA	INTERVALO PRESION	PRESION OPTIMA	OBSERVACIONES	ENERGIA LIBRE DE FORMACION Kcal./mol.
FENOL Y BROMURO DE ISOBUTILO	FIERRO EN POLVO ó $FeCl_3$ $FeBr_3$ $FeBr_2$	0.1 - 1 %	1%	—	—	—	—	—	—
FENOL Y CLORURO DE TERBUTILO	$POCl_3$	—	0.6%	55-60 °C	60°C	—	Atmosferica	Rend.- 53.8 %	+ 5.33
FENOL Y BROMURO DE ISOBUTILO	Raspaduras de Aluminio y Yodo.	—	0.007% 205%	—	—	—	—	Rend.- 33%	—
FENOL Y BROMURO DE TERBUTILO	Raspaduras de Aluminio Y Yodo	—	0.01 273%	—	—	—	—	Rend. 95.2%	—

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Alquilación y dealquilación catalizadas
por Gaetano F. Daleilo
En Pittsburg Kipper Inc. a Corporation
of Delaware
V.S. pat. 2,655 547, (13 Octubre 1963) CAP. I

- 2.- Producción de Alquil Fenoles
por Fred Bryner
V.S. pat 640 485 (19 julio 1950) CAP. I

- 3.- Alquilación de Fenol con Isobutileno
En presencia de Acido Fluorhídrico
por Z. Kararick
Chemical Abstracts 12810 d 19 mayo 1969. CAP. I

- 4.- Preparación de para-Terbutil-Fenol
Ger Offen 2039062
10 febrero de 1972. CAP. I

- 5.- Proceso de Alquilación del Fenol.
Morita Minoru, Yui Tomoyuki,
Yamayata Univ. Yanisawa Japan.
Kogyo Kagaku Zasshi 1970 73 (8); 1828-31
Chemical Abstracts 74, 125627 y (1971) CAP. I

- 6.- Alquilación de 4 alquil fenol con isobutileno
con Resina de intercambio IOHICO.
J. Kamus (Vyzkumnyustav Org. Syn. padulice
Rykitui) colección Czech. Chem. Commun
29, 923-9 1964 in Ger.
Chemical Abstracts 60, 13170 d (1964) CAP. I

- 7.- Alquilación de Fenol con Isobutileno
J.I. de Jong Rec. Trav. Chem. 83 (5) 469-76 (1964)
Chemical Abstracts 61, 5545 a (1964) CAP. I

- 8.- Producción de para-terbutil-fenol
por Alquilación con isobutileno en
Presencia de HF1.
A.L. Lysenko; G.I. Yakamina; V. V. Plynsiem
And. M.I. Zelentsova.
Khim. Prom. 41 (12) 887-91 1965 CAP. I

- 9.- para-Alquil-Fenoles o para-cicloalquil-fenoles
 Patente: Brit; 906,219 Sept. 19 de 1962.
 Badich Aminlin And soda Fabrick
 Chemical Abstracts 58, 8972 h (1963) CAP. I
- 10.- Alquilación de Fenoles con Olefinas en
 Presencia de H_2OBF_3 .
 Al Sarti Muhamed H. Chernysheva T.N.
 Vinokurov V.A. (USSR) Iony, Ohmen Iohity
 1970 310-16 (URSS).
 Chemical Abstracts 75, 5383 k (1971) CAP. I
- 11.- Alquil Fenoles Terciarios
 Patente 29062 Mayo 10 de 1965.
 Stahis Carbon N.V.
 Chemical Abstracts 63, 9870 c (1965) CAP. I
- 12.- Efectividad de varios catalizadores en
 Alquilación de fenol con Isobutileno.
 A.V. Tapchiev; M.U. Kurashev; Y.M. Panshkim.
 Inst. Petrochem Syntesis moscow
 Ignest. Akad Navk 1961, 307-11
 Chemical Abstracts 1961, 307-11 CAP. I
- 13.- Fenoles Substituidos
 Monsanto Chemical LTD. Fr. 1,390143
 19 de Febrero de 1965.
 Chemical Abstracts 62,16128 d (1965) CAP. I
- 14.- Fenol e Isobutileno
 Clinton A. Braidwood
 Patente Brit. 640,485; 19 de Julio de 1950
 Chemical Abstracts 45,658C (1951) CAP. I
- 15.- Catalizadores Oxihaluros
 Fred Bryner.
 Patente U.S. 2,556,745
 Chemical Abstracts 49,3251 h (1955) CAP. I
- 16.- Catalizadores para Alquilación dealquilación
 de compuestos Aromaticos.
 Gaetano F. Daleilo.
 Patente U.S. 2,802,884 Agosto 13 de 1957
 Chemical Abstract 51,17026 C CAP. I
- 17.- Alquilación de fenol con Olefinas con
 BF_3 como catalizador.
 A.V. Tapchiev; B.M. Tumeronian; Trudy moskow.
 Neft.
 Inst. In I.M. Gudrim 1958,23921
 Chemical Abstracts 53,18896 a (1959) CAP. I

- 18.- Alquilación Nuclear de Fenol con Olefinas
patente Brit. 947,172 Enero 22 de 1964
Chemical Abstracts 60,13185h (1964) CAP. I
- 19.- Alquilación de fenol con Isobutileno en
flujo continuo en presencia de la Resina
de intercambio Cationico KU-2
P.S. Belov and. V.I. Isagvzyants
(Inst. Petrochiem Gas Ind. Moscow)
Zh. privl. Khim. 36 (12),27065-11 (1963)
Chemical Abstracts 60,9179 y (1964). CAP. I
- 20.- Producción de Alquil-Fenoles
Patente Brit. 989,376 Abril 14 de 1965.
Chemical Abstracts 63,2930 b (1965) CAP. II
- 21.- Alquilación de Fenol con Isobutanol en
presencia de una resina de intercambio Ionico
V.I. Isagulyants and E.V. Panadi.
Zhur Preklad Kheim. 34,1849-59 (1961)
Chemical Abstracts 56, 371c (1962) CAP. II
- 22.-a Alquilación de fenol con compuestos
moleculares de Alcohol y BF_3 .
I. Romadane and. y Stipnielks
Polytech Inst. Riga Latvia.
Zhur Obsheiv Kheim 30,2193-6 (1960)
Chemical Abstracts 55,8331 y (1961). CAP. II
- 23.- Reacción de Fenol con Isobutanol
Nelli 2. sigenheim, Alfred Schoffer
And Rogert Kavfhold.
Chemical Abstracts 76p 140 193J (1972) CAP. II
- 24.- Recuperación de Alquilfenoles obtenidos
como subproductos en la producción
de para ter butil fenol.
M.K. Kulin and A.B. Vol Epstein Nefteperiprobodka
Neftekheim, Navchn, Teklu, Sb 1965(1) 21-3 Rvss
Chemical Abstracts 63,523 h (1965) CAP. II
- 25.- Fenoles con Butilos Terciarios
Imperial Industries LTD. 6,602129 Agosto 22 de 1966
Chemical Abstracts 66,2317g (1967) CAP. III
- 26.- Alquilación de Fenoles con Diisobutileno.
L.E. Oustrohinova, Z. M. Mischeryakava
And. I.I. Bondarwskaaya.
Lakokraroohaye material i ijh. Primerine 1960 #2, 16.20
Chemical Abastracts 55,433 e (1961) CAP.I.III

- 27.- Conversión de 2,4 y 2,6 Diterbutil fenol en presencia de Acido sulfurico.
Vol. Epshtein A.B.; Yulim, M.K.
Inst. Gorych Iskop. Moscow USSR
Neftekhimia 1968, 8(2) 247-57 (RUSS)
Chemical Abstracts 69,67035 h (1968) CAP. IV
- 28.- Proceso para la alquilación de fenol.
Patente Brit. 1,068 693.
Arthur Stanley Brigs 15 de febrero de 1966
Chemical Abstracts 68,6867a (1968) CAP. V
- 29.- Fenoles Mono y Polivalentes Uniformemente Alquilados.
G.N. Dorofinko y S.V. Kriovn.
USSR. 152,467 Febrero 12 de 1973
Chemical Abstracts 59,11339 b (1963) CAP. V
- 30.- Incremento del rendimiento de para-terbutil Fenol en la dealquilación de fenol con Alcohol Isobutilico con la adición de alquilación
Vol. Epstein A.B. Dobrushkinia I.N. (USSR)
Chemical Abstracts 70,7749lp (1969). CAP. V
- 31.- Alquilación de fenol con Alcohol Terbutilico En presencia de resina Cationica CU-2
P.S. Belov; V.I. Isagulyants y Z.P. Klynkinia.
Prikl Khein 37(1) 162-5 (1964)
Chemical Abstracts 60, 7942 d (1964) CAP. VI
- 32.- Alquilación en fase liquida de fenol con alcohol Terbutilico en fase liquida.
V.D. Ryalov, y T.S. Yolođnaya.
Z.H. Prikl. hKeim 39(10)2379-81 (1966) (RUS)
Chemical Abstracts 66,37552 (1967) CAP. VI
- 33.- Alquilación de fenoles con Alcoholes e Hidrocarburos No saturados en presencia De $ZnCl_2$ y HCl
V.A. Bogolyskei y G.P. Shumelvak.
Zh. Prikl. Kheim 37(1) 226-7 (1964)
Chemical Abstracts 60, 9180b (1964) CAP. VI
- 34.- Butilación de Compuestos Aromaticos en Presencia de fierro y sus Haluros.
Tsurervanik I.P., Usmano Va A.V. (USSR)
TR. Tashkent. politerkh inst. 1968 No. 42 108-15 (RUSS)
Chemical Abstracts 70,5732 m (1969) CAP. VII

- 35.- Alquilación de Fenol con Bromuro de Alquilo
V.D. Azatyam; Izvest. Akad. Navk Armyam (USSR)
Kheim Nauki 13, No. 2-3, 181-5 (1960 (RUSSIAN))
Chemical Abstracts 55,7323 b (1961) CAP. VIII
- 36.- Alquilación de Fenol con 2 Butanol en
Presencia de Resina de Intercambio
Ionico KU-2.
P.S. Belov, V.I. Isagulvants
Kheim Prom. 1962 480-3
Chemical Abstracts 58,2392h (1963) CAP. IX
- 37.- Compuestos complejos de Haluro de
Metal y alcoholes.
A.B. Kuchkarov And. N.Y. Shnikin.
Int. Org. Chem. Acad. Sci. USSR (MOSCOGW)
Izvest Akad Nauk SSSR, ot dej Kheim.
Nauv. 1954 470-7.
Chemical Abstracts 13514 e 1955 CAP. X
- 38.- Para-Terbutil-Fenoles (proceso Alquilación de fenol)
Walter A. Shulee and Charles E. Strops.
Patente Brit. 947,172 Enero 22 de 1959 CAP. XI
- 39.- Para Ter Butl Fenol.
Robert. W.G. Preston.
Patente Brit. 883,022 Air il 21 de 1960
Chemical Abstracts 54,20989 B (1960) CAP. XI
- 40.- Alquilación de para-cresol. Efecto de altas
Concentraciones de BF_3
S. Paul Malchick y Ray B. Hannan
Standard Oil Co of Indiana Whiting
J.A.M. Chem. Soc. 81,2119-22 (1959)
Chemical Abstracts 53,21767 a (1959) CAP. XII
- 41.- Producción de Alquil Fenoles por Fusión
Geo C. Fungener
Continental Oil Co.
Patente U.S. 2,822,406 febrero 4 de 1958
Chemical Abstracts 52,14680 g (1958) CAP. XIII