

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 988**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 37/06</b>	(2006.01)
<b>C07C 39/15</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/656</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/63</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/08</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/18</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2015 PCT/EP2015/073158**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16071066**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2015 E 15777687 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3215269**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de orto-fenilfenol (OPP)**

30 Prioridad:

**06.11.2014 EP 14192010**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**22.01.2021**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Kennedyplatz 1  
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**LARCHER, CHRISTOPH;  
ZIRNGIEBL, EBERHARD y  
KURR, PATRICK**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 802 988 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de orto-fenilfenol (OPP)

5 La invención se refiere a la preparación de orto-fenilfenol con el uso de un catalizador de soporte especial.

Los catalizadores para la preparación de orto-fenilfenol (OPP, 2-fenilfenol, 2-hidroxibifenilo) así como su uso en procedimientos para la preparación de orto-fenilfenol se conocen por ejemplo por el documento DE 4132944 A1 y el documento DE 3523205 A1. Si bien muestran estos catalizadores actividad catalítica, sin embargo, sus soportes  
10 contienen cromo, dado que se usó cromato de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , para su preparación. El cromo(VI) es tóxico, cancerígeno y mutágeno, de manera que con respecto a la realización del procedimiento existen altos requerimientos en las instalaciones de producción y el personal. Además, se han especificado los compuestos de cromo(VI) de acuerdo con la ordenanza REACH como sustancias especialmente inquietantes en la lista de SVHC (Substances Of Very High Concern). Por tanto, existe una gran necesidad de un catalizador que presenta preferentemente menos de  
15 100 ppm de cromo para el procedimiento para la preparación de OPP.

En el documento DE 2211721 A1 se divulga también un procedimiento para la preparación de OPP. El catalizador usado en este procedimiento se prepara depositándose paladio, platino, iridio o rodio o una mezcla de dos o varios de estos elementos sobre un soporte tal como tierra de sílice, óxido de aluminio, tierra de sílice-óxido de aluminio o carbón  
20 activo y añadiéndose entonces una cantidad adecuada de una sal de metal alcalino. Mediante la adición se pretende que se reduzcan los sitios ácidos en la superficie del soporte de catalizador, que se consideran de acuerdo con el documento DE 2211721 A1 como aceleradores para reacciones de descomposición. Sin embargo, los catalizadores de metal noble que se usan en el procedimiento según el documento DE 2211721 A1 para la preparación de OPP, muestran una actividad insuficiente y una baja selectividad, en particular con el uso de un catalizador que contiene rodio (véase 15, tabla 1, ejemplo 3, selectividad del 47 % en mol de OPP).  
25

Por consiguiente, era el objetivo de la presente invención facilitar un catalizador para la preparación de OPP, que presentara preferentemente una alta actividad, así como una alta selectividad en el procedimiento para la preparación de OPP. Además, debe presentar el catalizador preferentemente menos de 100 ppm de cromo. Además, debe ser  
30 adecuado el catalizador para la preparación a escala técnica de OPP. Preferentemente, con el uso del catalizador debe producirse el producto secundario difenilo, habitual en la preparación de OPP, sin embargo, que puede separarse con dificultad, solo en baja cantidad, preferentemente en menos del 1,5 % en peso.

Se usó ahora un procedimiento para la preparación de OPP mediante deshidrogenación de al menos un compuesto del componente A, que está constituido por OPP hidrogenado completa o parcialmente, que está caracterizado por  
35 que se usa un catalizador de soporte como catalizador, que contiene rodio, manganeso, cerio y un soporte y contiene menos de 100 ppm de cromo, con respecto al peso total del catalizador de soporte.

Preferentemente, el catalizador de soporte contiene

- 40 - del 0,1 - 5,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 - 2,5 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,5 - 1,5 % en peso de rodio,
- 45 - del 0,025 - 5,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 - 3,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1,0 - 2,5 % en peso de manganeso y
- del 0,025 - 5,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 - 3,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1,5 - 2,5 % en peso de cerio,

50 con respecto al peso total del catalizador de soporte.

La relación en peso de los metales rodio, manganeso y cerio puede variar a través de un amplio intervalo. Preferentemente, la relación en peso de manganeso: cerio asciende a = 5 : 1 a 1 : 5, más preferentemente de 9 : 10 a 2 : 1.  
55

Los metales rodio, manganeso y cerio pueden encontrarse sobre el soporte en cualquier forma, por ejemplo en forma del respectivo metal en el estado de oxidación = 0, en forma de compuestos tal como óxidos, sulfatos, cloruros, acetatos, nitratos o mezclas de los mismos. En el contexto de esta invención incluyen los términos "rodio", "manganeso" y "cerio" no forzosamente que el respectivo metal se encuentre de manera elemental, es decir en el estado de oxidación = 0, siempre que no se haya descrito de otro modo.  
60

En una forma de realización preferente, el catalizador de soporte contiene rodio en forma de tricloruro de rodio.

En otra forma de realización preferente, el catalizador de soporte contiene rodio catalíticamente activo.  
65

En una forma de realización especialmente preferente del catalizador de soporte se encuentran al menos el 50 % en

peso, de manera especialmente preferente al menos el 70 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 90 % en peso del rodio en el catalizador de soporte en el estado de oxidación = 0.

5 La unión entre los metales rodio, manganeso y cerio y el soporte es de manera discrecional, por ejemplo, covalente, iónica, adsortiva o mezclas de las mismas.

La distribución de los metales rodio, manganeso y cerio sobre el soporte es de manera discrecional. Preferentemente, los metales están distribuidos por toda la superficie del soporte.

10 El catalizador de soporte usado contiene preferentemente menos de 50 ppm, de manera muy especialmente preferente menos de 20 ppm de cromo, con respecto al peso total del catalizador de soporte.

#### Soporte

15 Como soporte del catalizador de soporte usado se tienen en cuenta los materiales de soporte de catalizador habituales. Preferentemente, el soporte se selecciona del grupo que está constituido por óxidos de  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\eta$ - y  $\delta$ -aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxidos mixtos de magnesio/aluminio, gel de sílice, tierra de diatomeas, montmorillonitas, piedra pómez y carbón activo, preferentemente del grupo que está constituido por óxido de  $\gamma$ -aluminio y óxidos mixtos de magnesio/aluminio.

20 La superficie BET del soporte asciende preferentemente a de 100 - 450  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manera especialmente preferente a de 160 - 350  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manera muy especialmente preferente a de 230 - 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

25 Por superficie BET se entiende la superficie específica del soporte que se determinó en la presente invención de acuerdo con la norma DIN ISO 9277.

30 El catalizador de soporte usado contiene preferentemente un soporte en forma de esfera, de manera especialmente preferente con un diámetro de 1 - 5 mm, de manera muy especialmente preferente de 2 - 5 mm, de manera muy especialmente preferente de 2-4 mm.

El contenido en sodio del soporte puede variar por un amplio intervalo. Preferentemente, el contenido en sodio del soporte asciende a hasta 3000 ppm, de manera especialmente preferente a hasta 2600 ppm, con respecto al peso total del soporte.

35 En una forma de realización preferente, el contenido en sodio del soporte asciende a 1850 - 3000 ppm, de manera especialmente preferente a de 2000 - 2600 ppm, con respecto al peso total del soporte.

En otra forma de realización preferente, el contenido en sodio del soporte asciende a menos de 800 ppm, de manera especialmente preferente a menos de 650 ppm, con respecto al peso total del soporte.

40 En una forma de realización preferente de la presente invención, el catalizador de soporte contiene óxido de  $\gamma$ -aluminio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) como soporte.

45 La superficie BET del  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  asciende preferentemente a de 150 - 450  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manera especialmente preferente a de 200 - 350  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manera muy especialmente preferente a de 230 - 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

50 El catalizador de soporte usado contiene preferentemente  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en forma de esfera, de manera especialmente preferente con un diámetro de 1 - 5 mm, de manera muy especialmente preferente de 2 - 5 mm, de manera muy especialmente preferente de 2-4 mm.

De manera especialmente preferente, el catalizador de soporte usado contiene  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  esférico como soporte con una superficie BET de 230 - 300  $\text{m}^2/\text{g}$  y un diámetro de 2-4 mm.

El contenido en sodio del soporte de óxido de  $\gamma$ -aluminio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) puede variar por un amplio intervalo.

55 En una forma de realización preferente, el contenido en sodio del soporte asciende a óxido de  $\gamma$ -aluminio 1850 - 3000 ppm, de manera especialmente preferente a de 2000 - 2600 ppm, con respecto al peso total del soporte. Se aplican de manera correspondiente las descripciones anteriores e intervalos de preferencia para óxido de  $\gamma$ -aluminio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

60 En otra forma de realización preferente, el contenido en sodio del soporte de óxido de  $\gamma$ -aluminio asciende a menos de 800 ppm, de manera especialmente preferente a menos de 650 ppm, con respecto al peso total del soporte. Se aplican de manera correspondiente las descripciones anteriores e intervalos de preferencia para óxido de  $\gamma$ -aluminio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

65 En otra forma de realización preferente de la presente invención, el catalizador de soporte contiene óxidos mixtos de

magnesio/aluminio como soporte, de manera especialmente preferente que contiene del 5-10 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 6-8 % en peso de óxido de magnesio (MgO), con respecto al peso total del soporte.

5 La superficie BET del óxido mixto de magnesio/aluminio asciende preferentemente a de 100 - 300 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente a de 160 - 220 m<sup>2</sup>/g.

10 El catalizador de soporte usado contiene preferentemente óxido mixto de magnesio/aluminio en forma de esfera, de manera especialmente preferente con un diámetro de 1 - 3,5 mm, de manera muy especialmente preferente de 2-3 mm.

#### Aditivos adicionales

Además, el catalizador de soporte usado puede contener o puede no contener otros aditivos.

15 Preferentemente, el catalizador de soporte usado contiene al menos otro aditivo.

Como otros aditivos se tienen en cuenta por ejemplo metales alcalinos, metales alcalinotérreos, azufre, así como haluros.

20 Preferentemente, el catalizador de soporte usado contiene como al menos otro aditivo metal alcalino, de manera especialmente preferente seleccionado de sodio, potasio y mezclas de los mismos.

25 De manera especialmente preferente, el catalizador de soporte contiene como al menos otro aditivo al menos metal alcalino y azufre.

Las cantidades preferentes del metal alcalino en el catalizador de soporte son del 0,05 - 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 - 10 % en peso, con respecto al peso total del catalizador de soporte.

30 Las cantidades preferentes del azufre en el n catalizador de soporte son del 0,05 - 3,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 - 2,5 % en peso, con respecto al peso total del catalizador de soporte.

#### **Procedimiento para la preparación del catalizador de soporte**

35 Un procedimiento para la preparación del catalizador de soporte está caracterizado por ejemplo por las etapas

a) aplicar cerio y manganeso sobre un soporte,

b) calentar el soporte obtenido en la etapa a) cargado con cerio y manganeso hasta 200 - 500 °C,

40 c) aplicar rodio sobre el soporte obtenido según la etapa b) cargado con cerio y manganeso, y opcionalmente

d) aplicar al menos un metal alcalino sobre el soporte obtenido según la etapa c) cargado con cerio, manganeso y rodio.

45 Preferentemente, el procedimiento para la preparación del catalizador de soporte contiene las etapas a), b), c) y d).

50 Tal como se ha mencionado ya anteriormente con respecto al catalizador de soporte, también en relación al procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación del catalizador de soporte incluyen los términos "rodio", "manganeso" y "cerio" en el contexto de esta invención no forzosamente que el respectivo metal se encuentra de manera elemental, es decir en el estado de oxidación = 0, siempre que no se describa de otro modo. Dependiendo de en qué compuesto se aplicó el respectivo metal en la respectiva etapa de procedimiento sobre el respectivo soporte o bien qué otra reacción se realizó en la respectiva etapa de procedimiento, puede deducirse en qué forma se encuentra el respectivo metal tras la respectiva etapa de procedimiento sobre el soporte.

#### Etapa a)

La aplicación del cerio y del manganeso sobre un soporte en la etapa a) puede realizarse mediante procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo

60 - mediante precipitación conjunta de una mezcla de hidróxido de cerio-manganeso a partir de una solución de sal de cerio y manganeso con solución de hidróxido alcalino o amoníaco y posterior separación por lavado de las proporciones solubles con agua,

65 - mediante mezclado de una solución acuosa de sal de cerio y manganeso con el soporte, o

- mediante empapamiento o pulverización con soluciones de sal adecuadas de cerio y de manganeso.

Preferentemente se realiza la aplicación en la etapa a) mediante mezclado de una solución acuosa de sal de cerio y manganeso con el soporte. Como sales de cerio y manganeso se tienen en consideración preferentemente sulfatos, cloruros, acetatos y/o nitratos de los elementos mencionados. De manera especialmente preferente se realiza la aplicación en la etapa a) mediante mezclado de una solución acuosa de nitrato de cerio y manganeso con el soporte.

Para el soporte usado en la etapa a) se aplican todas las descripciones e intervalos de preferencia anteriores.

Preferentemente se seca el soporte cargado con cerio y manganeso obtenido según la etapa a). De manera especialmente preferente se realiza el secado a 100 - 150 °C, de manera muy especialmente preferente a 110 - 130 °C. El experto puede determinar la duración adecuada del secado. La duración del secado asciende preferentemente a de 1 - 25 horas, de manera especialmente preferente a de 10 - 20 horas.

#### Etapa b)

El calentamiento del soporte obtenido en la etapa a) cargado con cerio y manganeso en la etapa b) se realiza hasta 200 - 500 °C, preferentemente hasta 350 - 450 °C, de manera especialmente preferente hasta 380 - 420 °C. La duración del calentamiento asciende preferentemente a de 1 - 5 horas, de manera especialmente preferente a de 2 - 4 horas.

Siempre que en la etapa a) se usara una solución acuosa de nitrato de cerio y manganeso, se realiza durante el calentamiento una separación de óxidos de nitrógeno.

#### Etapa c)

La aplicación del rodio sobre el soporte obtenido según la etapa b) cargado con cerio y manganeso se realiza según procedimientos conocidos por el experto, preferentemente mediante pulverización de una solución acuosa de sal de rodio sobre el soporte obtenido según la etapa b) cargado con cerio y manganeso o mediante mezclado de una solución acuosa de sal de rodio con el soporte obtenido según la etapa b) cargado con cerio y manganeso.

De manera especialmente preferente se realiza la aplicación del rodio en la etapa b) mediante mezclado de una solución acuosa de sal de rodio con el soporte obtenido según la etapa b) cargado con cerio y manganeso.

Como solución acuosa de sal de rodio se tienen en cuenta por ejemplo soluciones acuosas de tricloruro de rodio, soluciones acuosas de nitrato de rodio o soluciones acuosas de acetato de rodio. Preferentemente se usa una solución acuosa de tricloruro de rodio en la etapa c).

Preferentemente se realiza el mezclado de la solución acuosa de sal de rodio con el soporte obtenido según la etapa b) cargado con cerio y manganeso en forma de un empapamiento.

Por empapamiento de un soporte se entiende en el contexto de la presente invención el embebimiento del soporte que va a empaparse con una correspondiente solución acuosa.

Preferentemente se seca el soporte cargado con cerio, manganeso y rodio obtenido según la etapa c). De manera especialmente preferente se realiza el secado a 100 - 150 °C, de manera muy especialmente preferente a 110 - 130 °C. El experto puede determinar la duración adecuada del secado. La duración del secado asciende preferentemente a de 5-25 horas, de manera especialmente preferente a de 10 - 20 horas.

#### Etapa d)

El procedimiento divulgado puede contener o no contener la etapa d). Preferentemente contiene el procedimiento la etapa d).

La aplicación al menos de un metal alcalino sobre el soporte obtenido según la etapa c) cargado con cerio, manganeso y rodio se realiza en la etapa d) preferentemente mediante mezclado del soporte obtenido según la etapa c) cargado con cerio, manganeso y rodio con una solución acuosa de al menos un compuesto de metal alcalino.

Como al menos un compuesto de metal alcalino puede usarse un compuesto de metal alcalino libre de azufre, un compuesto de metal alcalino que contiene azufre o una mezcla de los mismos en la etapa d).

Por compuesto de metal alcalino libre de azufre se entiende en el contexto de esta invención que el contraión del metal alcalino en el compuesto de metal alcalino no es o no contiene ningún ion azufre.

Por compuesto de metal alcalino que contiene azufre se entiende en el contexto de esta invención que el contraión del metal alcalino en el compuesto de metal alcalino es o contiene un ion azufre.

Ejemplos de compuestos de metal alcalino libres de azufre son óxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino y alcoholatos alcalinos, así como sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular así como mezclas de los mencionados anteriormente.

5 Los compuestos de metal alcalino libres de azufre preferentes son hidróxido de litio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, metilato de sodio, etilato de sodio, acetato de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, metilato de potasio, hidróxido de rubidio y mezclas de los mencionados anteriormente, de manera especialmente preferente hidróxido de sodio.

10 Ejemplos de compuestos de metal alcalino que contienen azufre son sulfatos, sulfitos, tiosulfatos y tiocianatos de metal alcalino, preferentemente sulfato de potasio, sulfato de sodio, disulfito de disodio, sulfito de sodio, tiocianato de potasio, tiocianato de sodio y mezclas de los mencionados anteriormente, de manera especialmente preferente sulfato de potasio.

15 Preferentemente se mezcla en la etapa d) una solución acuosa de al menos un compuesto de metal alcalino, que es una mezcla de un compuesto de metal alcalino que contiene azufre y un compuesto de metal alcalino libre de azufre, con el soporte obtenido según la etapa c) cargado con cerio, manganeso y rodio. De manera especialmente preferente se mezcla en la etapa d) una solución acuosa de hidróxido de sodio y sulfato de potasio con el soporte obtenido según la etapa c) cargado con cerio, manganeso y rodio.

20 Preferentemente se realiza el mezclado del soporte obtenido según la etapa c) cargado con cerio, manganeso y rodio con una solución acuosa de al menos un compuesto de metal alcalino, que es una mezcla de un compuesto de metal alcalino que contiene azufre y un compuesto de metal alcalino libre de azufre, en forma de un empapamiento.

25 La concentración del al menos un compuesto de metal alcalino en la solución acuosa usada en la etapa d) de al menos un compuesto de metal alcalino asciende preferentemente a de 0,02 - 5 molar, de manera especialmente preferente a de 0,1 - 4 molar, de manera muy especialmente preferente a de 0,5 - 3 molar.

30 La concentración del compuesto de metal alcalino libre de azufre del al menos un compuesto de metal alcalino en la solución acuosa usada en la etapa d) de al menos un compuesto de metal alcalino asciende preferentemente a de 0,02 - 5 molar, de manera especialmente preferente a de 0,1 - 4 molar, de manera muy especialmente preferente a de 0,5 - 3 molar.

35 La concentración del compuesto de metal alcalino que contiene azufre del al menos un compuesto de metal alcalino en la solución acuosa usada en la etapa d) de al menos un compuesto de metal alcalino asciende preferentemente a de 0,02 - 5 molar, de manera especialmente preferente a de 0,1 - 4 molar, de manera muy especialmente preferente a de 0,1 - 2 molar.

40 Preferentemente se seca el soporte cargado con cerio, manganeso, rodio y al menos un metal alcalino obtenido según la etapa d). De manera especialmente preferente se realiza el secado a 100 - 150 °C, de manera muy especialmente preferente a 110 - 130 °C. El experto puede determinar la duración adecuada del secado. La duración del secado asciende preferentemente hasta que se haya alcanzado una temperatura de aire de salida de 100 - 120 °C.

45 Preferentemente se realizan las etapas a), b) c) y d) una detrás de otra en la secuencia enumerada.

Los catalizadores de soporte obtenidos según la etapa c) y como alternativa según la etapa d) presentaban una estabilidad excelente en cuanto al transporte.

#### 50 Etapa e)

En el procedimiento para la preparación del catalizador de soporte puede seguir o no seguir a la etapa c) o, siempre que esté contenida la etapa d) en el procedimiento, a la etapa d) la etapa e).

55 La etapa e) está caracterizada por:  
e) reacción del soporte obtenido según la etapa c) cargado con cerio, manganeso y rodio, preferentemente del soporte obtenido según la etapa d) cargado con cerio, manganeso, rodio y al menos un metal alcalino, con hidrógeno.

60 La reacción con hidrógeno se realiza preferentemente a 120 - 450 °C, de manera especialmente preferente a 350 - 420 °C. Preferentemente se realiza el tratamiento del catalizador de soporte con hidrógeno durante 15 - 80 horas.

Mediante la reacción en la etapa e) se produce en el catalizador de soporte rodio catalíticamente activo.

65 Preferentemente, en el catalizador de soporte obtenido según la etapa e) se encuentra al menos el 50 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 70 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 90 % en peso del rodio en el estado de oxidación = 0.

El catalizador de soporte obtenido según la etapa e) es adecuado por tanto preferentemente para la preparación de OPP.

5 Preparación de orto-fenilfenol (OPP) En el contexto de la presente invención se refieren los términos "completamente hidrogenado" y "parcialmente hidrogenado" en relación al compuesto del componente A, que está constituido por OPP hidrogenado completa o parcialmente, al estado de los dobles enlaces del anillo de seis miembros aromáticos de OPP. Por un OPP parcialmente hidrogenado se entiende en el contexto de la presente invención un derivado de OPP, en el que al menos uno, sin embargo, no todos los dobles enlaces de los anillos de seis miembros aromáticos de OPP está hidrogenado. Por un OPP completamente hidrogenado se entiende en el contexto de la presente invención un derivado de OPP, en el que todos los dobles enlaces de los anillos de seis miembros aromáticos de OPP están hidrogenados.

15 El al menos un compuesto del componente A, que está constituido por OPP hidrogenado completa o parcialmente, se selecciona preferentemente del grupo que está constituido por 2-ciclohexilidenciclohexanona, 2-ciclohexenilciclohexanona, 2-ciclohexilciclohexanona, 2-ciclohexilciclohexanol, 2-ciclohexilfenol, 3-ciclohexilfenol, 4-ciclohexilfenol, 2-fenilciclohexanona, 2-fenilciclohexanol y mezclas de los mismos.

20 De manera especialmente preferente, el al menos un compuesto del componente A es una mezcla de 2-ciclohexilidenciclohexanona y 2-ciclohexenilciclohexanona.

Los compuestos preferentes del componente A son accesibles de manera conocida para el experto. Así se obtienen por ejemplo 2-ciclohexilidenciclohexanona y 2-ciclohexenilciclohexanona mediante condensación de ciclohexanona en presencia de catalizadores ácidos o básicos según métodos conocidos. Estos dos compuestos se producen además junto a 2-ciclohexilciclohexanona y 2-ciclohexilciclohexanol entre otros como productos secundarios durante la deshidrogenación catalítica de ciclohexanol. Éstos pueden separarse de manera destilativa fácilmente de la mezcla de deshidrogenación y pueden usarse como mezcla para la preparación de OPP.

El catalizador de soporte anterior puede usarse directamente para la deshidrogenación catalítica.

30 Preferentemente se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de OPP un catalizador de soporte, que contiene rodio catalíticamente activo.

35 De manera especialmente preferente se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de OPP un catalizador de soporte, en el que al menos el 50 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 70 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 90 % en peso del rodio se encuentra en el estado de oxidación = 0.

40 De manera muy especialmente preferente se obtiene el catalizador de soporte usado en el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de OPP, que contiene preferentemente rodio catalíticamente activo, encontrándose de manera especialmente preferente al menos el 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 70 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 90 % en peso del rodio en el estado de oxidación = 0, mediante reacción de un soporte cargado con cerio, manganeso y rodio, preferentemente soporte cargado con cerio, manganeso, rodio y al menos un metal alcalino, con hidrógeno.

45 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de OPP, la deshidrogenación catalítica está caracterizada por que el al menos un compuesto del componente A, que está constituido por OPP hidrogenado completa o parcialmente, y el catalizador de soporte se hacen reaccionar a una temperatura de 300 - 450 °C, preferentemente 330 - 400 °C, en presencia de hidrógeno y nitrógeno.

50 Preferentemente, la deshidrogenación catalítica del presente procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de OPP es una deshidrogenación en fase gaseosa.

55 Preferentemente, la relación en volumen de hidrógeno con respecto a nitrógeno en la deshidrogenación catalítica asciende a 10:1 -1:15, de manera especialmente preferente a 5:1 -1:5.

60 En una forma de realización especialmente preferente, la deshidrogenación catalítica está caracterizada por que en primer lugar se calienta el catalizador de soporte hasta una temperatura de 300 - 450 °C, preferentemente de 330 - 400 °C, y a continuación se añade el al menos un compuesto del componente A, que está constituido por OPP hidrogenado completa o parcialmente, junto con hidrógeno y nitrógeno al catalizador de soporte.

Preferentemente se conducen hidrógeno y nitrógeno en forma de un flujo sobre el catalizador de soporte.

65 El OPP preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse como agente conservante, por ejemplo, para cítricos o en agentes de desinfección.

Por medio de los siguientes ejemplos se explica en más detalle la invención, sin que con ello deba efectuarse una

limitación de la invención.

## Ejemplos

### 5 Ejemplo 1

#### Ejemplo 1a - Preparación del catalizador de soporte

10 Se agitaron 2120 g de un  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  esférico habitual en el comercio con 2 - 4 mm de diámetro, con una superficie BET de 230 - 300  $\text{m}^2/\text{g}$  y un contenido en sodio de aprox. 520 ppm con 1,17 litros de una solución acuosa de 131,44 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  y 193,77 g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$  hasta que se absorbió completamente la solución, a continuación se secaron durante 18 horas a 120 °C en el secador de aire caliente y finalmente se calentaron durante 3 horas a 400 °C.

15 Se empaparon 1868 g del soporte obtenido tras el calentamiento, cargado con cerio y manganeso con una solución de 93,3 g de  $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  en 0,850 litros de agua destilada de manera uniforme. El soporte cargado con cerio, manganeso y rodio se secó en el secador de aire caliente a 120 °C.

20 Se disolvieron 59,8 g de NaOH y 59,8 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en 500 ml de agua destilada y se rellenaron hasta 780 ml de volumen total con agua destilada. Con esta solución se empaparon 1950 g del soporte cargado con cerio, manganeso y rodio de manera uniforme y finalmente se secaron en el secador de aire caliente a 120 °C hasta que se había conseguido una temperatura de aire de salida de 110 °C.

25 El catalizador de soporte obtenido contenía el 0,75 % en peso de rodio, el 1,63 % en peso de manganeso y el 2,04 % en peso de cerio, con respecto al peso total del catalizador de soporte.

30 El contenido en cromo del catalizador de soporte ascendía a menos de 20 ppm, con respecto al peso total del catalizador de soporte (determinado por medio de análisis de fluorescencia de rayos X, Spektrometer-Software Spectra-Plus, S8, Bruker AXS, Karlsruhe, Alemania).

#### Ejemplo 1b - Reacción del catalizador de soporte con hidrógeno

35 Se introdujeron 50 ml (42,2 g) del catalizador de soporte del ejemplo 1a en un tubo de acero vertical, calentado eléctricamente de 120 cm de longitud y 14,1 mm de diámetro interno. Se realizó una reducción del catalizador de soporte del ejemplo 1a a 385 °C en un flujo de hidrógeno de hasta 10 l/h durante 22 horas.

#### Ejemplo 1c - Procedimiento para la preparación de OPP usando el catalizador de soporte

40 El reactor del ejemplo 1b que contiene el catalizador de soporte obtenido según el ejemplo 1b se calentó hasta 330 - 400 °C y con el uso de un dispositivo de dosificación calibrado se condujeron 0,25 ml/min de una mezcla de 2-ciclohexilciclohexanona y 2-ciclohexilidenciclohexanona junto con 3 l de  $\text{H}_2$  y 5 l de  $\text{N}_2$  por hora en el tubo de reacción. En la parte superior del tubo, en la que se encontraban solo cuerpos llenadores, se realizó la evaporación de la mezcla de partida líquida.

45 Tras 267 horas presentaba el producto de reacción a 400 °C de temperatura de catalizador la siguiente composición:

orto-fenilfenol (OPP):	85 %
óxido de difenilo:	5,1 %
difenilo:	0,8 %
fenol:	0,2 %

#### Ejemplo 1d (ejemplo de comparación)

50 La realización se realizó de manera análoga al ejemplo 1b y 1c, con la modificación de que en el ejemplo 1b se usaron 50 ml (49,8 g) del catalizador de soporte que contiene cromo, manganeso y rodio obtenido según el ejemplo 1a de la solicitud DE 3523205 A1 en lugar del catalizador de soporte.

55 Tras 267 horas presentaba el producto de reacción a 400 °C de temperatura de catalizador la siguiente composición:

orto-fenilfenol (OPP):	75 %
óxido de difenilo:	3,6 %
difenilo:	1,7 %
fenol:	0,7 %

El rendimiento de OPP es en el ejemplo 1d con el 75 % claramente más bajo que en el ejemplo 1c usando el catalizador de soporte. Además, es la proporción obtenida del producto secundario indeseado difenilo claramente más alta que



en el ejemplo 1c usando el catalizador de soporte.

El rendimiento de OPP es en las condiciones de reacción en el ejemplo 1d (ejemplo de comparación) de la presente solicitud más baja que en las condiciones de reacción en el ejemplo 1b de la solicitud DE 3523205 A1, dado que debido al tubo más largo y más estrecho usado en la presente solicitud impera una carga por unidad de superficie más alta en este tubo en comparación con la carga por unidad de superficie del tubo usado en el ejemplo 1b del documento DE 3523205 A1. Esta carga por unidad de superficie elevada conduce, en el caso de reacciones endotérmicas tal como la presente deshidrogenación, a un rendimiento más bajo de OPP. Las condiciones de reacción de la presente invención simulan la preparación a gran escala sin embargo claramente mejor, dado que se usan reactores de haces de tubo a gran escala con una longitud de varios metros y un diámetro bajo de los tubos individuales.

## Ejemplo 2

### Ejemplo 2a - Preparación del catalizador de soporte

Se agitaron 1000 g de un  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  esférico habitual en el comercio con 2 - 5 mm de diámetro, con una superficie BET de 320 - 335  $\text{m}^2/\text{g}$  y un contenido en sodio de aprox. 2370 ppm con 410 ml de una solución acuosa de 62,0 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  y 91,4 g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$  hasta que se absorbió completamente la solución, a continuación se secaron durante 18 horas a 120 °C en el secador de aire caliente y finalmente se calentaron durante 3 horas a 400 °C.

Se empaparon 186 g del soporte obtenido tras el calentamiento, cargado con cerio y manganeso con una solución de 7,5 g de  $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  en 51 ml de agua destilada de manera uniforme. El soporte cargado con cerio, manganeso y rodio se secó en el secador de aire caliente a 120 °C.

Se disolvieron 4,5 g de NaOH y 4,5 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en 55 ml de agua destilada. Con esta solución se empaparon 170 g del soporte cargado con cerio, manganeso y rodio de manera uniforme y finalmente se secaron en el secador de aire caliente a 120 °C hasta que se había conseguido una temperatura de aire de salida de 110 °C.

El catalizador de soporte obtenido contenía el 0,91 % en peso de rodio, el 2,16 % en peso de manganeso y el 2,27 % en peso de cerio, con respecto al peso total del catalizador de soporte.

El contenido en cromo del catalizador de soporte ascendía a menos de 20 ppm, con respecto al peso total del catalizador de soporte (determinado por medio de análisis de fluorescencia de rayos X, Spektrometersoftware Spectra-Plus, S8, Bruker AXS, Karlsruhe, Alemania).

### Ejemplo 2b - Reacción del catalizador de soporte con hidrógeno

La realización se realizó de manera análoga al ejemplo 1b, con la modificación de que se usaron 50 ml (42,2 g) del catalizador de soporte del ejemplo 2a.

### Ejemplo 2c - Procedimiento para la preparación de OPP usando el catalizador de soporte

La realización se realizó de manera análoga al ejemplo 1c, con la modificación de que se usó el catalizador de soporte obtenido según el ejemplo 2b.

Tras 267 horas presentaba el producto de reacción a 400 °C de temperatura de catalizador la siguiente composición:

orto-fenilfenol (OPP):	79 %
óxido de difenilo:	5,9 %
difenilo:	0,7 %
fenol:	0,4 %

## Ejemplo 3

### Ejemplo 3a - Preparación del catalizador de soporte

Se agitaron 185,7 g de un óxido mixto de magnesio/aluminio en forma de esfera con 2,5 mm de diámetro, con un contenido en óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) del 7 % y con una superficie BET de 160 - 200  $\text{m}^2/\text{g}$  con 104,7 ml de una solución acuosa que contiene 11,52 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  y 16,98 g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$  hasta que se había absorbido completamente la solución, a continuación se secaron durante 18 horas a 120 °C en el secador de aire caliente y finalmente se calentaron durante 3 horas a 400 °C.

Se empaparon 250 ml (161 g) del soporte de catalizador obtenido tras el calentamiento, cargado con cerio y manganeso con una solución que contiene 4,41 g de  $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  en 82,6 ml de agua destilada de manera uniforme. El soporte cargado con cerio, manganeso y rodio se secó en el secador de aire caliente a 120 °C.

Se disolvieron 4,8 g de NaOH y 4,8 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 40 ml de agua destilada y se rellenaron hasta 67,3 ml de volumen total con agua destilada. Con esta solución se empaparon 133,6 g del soporte cargado con cerio, manganeso y rodio de manera uniforme y finalmente se secaron en el secador de aire caliente a 120 °C hasta que se había conseguido una temperatura de aire de salida de 110 °C.

5 El catalizador de soporte obtenido contenía el 1,12 % en peso de rodio, el 2,0 % en peso de manganeso y el 2,0 % en peso de cerio, con respecto al peso total del catalizador de soporte.

10 El contenido en cromo del catalizador de soporte ascendía a menos de 20 ppm, con respecto al peso total del catalizador de soporte (determinado por medio de análisis de fluorescencia de rayos X, Spektrometersoftware Spectra-Plus, S8, Bruker AXS, Karlsruhe, Alemania).

**Ejemplo 3b - Reacción del catalizador de soporte con hidrógeno**

15 La realización se realizó de manera análoga al ejemplo 1b, con la modificación de que se usaron 50 ml (34,5 g) del catalizador de soporte del ejemplo 3a.

**Ejemplo 3c - Procedimiento para la preparación de OPP usando el catalizador de soporte**

20 La realización se realizó de manera análoga al ejemplo 1c, con la modificación de que se usó el catalizador de soporte obtenido según el ejemplo 3b.

Tras 267 horas presentaba el producto de reacción a 400 °C de temperatura de catalizador la siguiente composición:

orto-fenilfenol (OPP):	79 %
óxido de difenilo:	3,3 %
difenilo:	0,3 %
fenol:	0,3 %

25

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de orto-fenilfenol (OPP) mediante deshidrogenación catalítica de al menos un compuesto del componente A, que está constituido completa o parcialmente por OPP hidrogenado, que **está caracterizado por que** se usa un catalizador de soporte como catalizador, que contiene rodio, manganeso, cerio y un soporte y contiene menos de 100 ppm de cromo, con respecto al peso total del catalizador de soporte.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el catalizador de soporte contiene
- del 0,1 - 5,0 % en peso, preferentemente del 0,3 - 2,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 - 1,5 % en peso de rodio,
  - del 0,025 - 5,0 % en peso, preferentemente del 0,1 - 3,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 - 2,5 % en peso de manganeso y
  - del 0,025 - 5,0 % en peso, preferentemente del 0,1 - 3,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,5 - 2,5 % en peso de cerio,
- con respecto al peso total del catalizador de soporte.
3. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** el catalizador de soporte contiene al menos un aditivo adicional.
4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el catalizador de soporte contiene como al menos otro aditivo metal alcalino, preferentemente seleccionado de sodio, potasio y mezclas de los mismos.
5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el catalizador de soporte contiene del 0,05 - 15 % en peso, preferentemente del 0,1 - 10 % en peso, de metal alcalino, con respecto al peso total del catalizador de soporte.
6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 5, **caracterizado por que** el catalizador de soporte contiene como al menos un aditivo adicional del 0,05 - 3,0 % en peso, preferentemente del 0,1 - 2,5 % en peso, de azufre, con respecto al peso total del catalizador de soporte.
7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el soporte del catalizador de soporte se selecciona del grupo que está constituido por óxidos de  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\eta$ - y  $\delta$ -aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxidos mixtos de magnesio/aluminio, gel de sílice, tierra de diatomeas, montmorillonitas, piedra pómez y carbón activo, preferentemente del grupo que está constituido por óxido de  $\gamma$ -aluminio y óxidos mixtos de magnesio/aluminio.
8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la superficie BET del soporte del catalizador de soporte asciende a de 100 - 450  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente a de 160 - 350  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manera especialmente preferente a de 230 - 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .
9. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el soporte del catalizador de soporte es esférico, preferentemente con un diámetro de 1 - 5 mm, de manera especialmente preferente de 2-5 mm, de manera muy especialmente preferente de 2 - 4 mm.
10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el contenido de sodio del soporte del catalizador de soporte asciende a hasta 3000 ppm, preferentemente a hasta 2600 ppm, con respecto al peso total del soporte.
11. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** el catalizador de soporte contiene menos de 50 ppm, preferentemente menos de 20 ppm de cromo, con respecto al peso total del catalizador de soporte.
12. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el al menos un compuesto del componente A, que está constituido completa o parcialmente por OPP hidrogenado, se selecciona del grupo que está constituido por 2-ciclohexilidenciclohexanona, 2-ciclohexenilciclohexanona, 2-ciclohexilciclohexanona, 2-ciclohexilciclohexanol, 2-ciclohexilfenol, 3-ciclohexilfenol, 4-ciclohexilfenol, 2-fenilciclohexanona, 2-fenilciclohexanol y mezclas de los mismos.