

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 734**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2008 E 08860984 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2222621**

54 Título: **Procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados**

30 Prioridad:

17.12.2007 KR 20070132303

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

31.10.2013

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS, CO., LTD. (100.0%)
600 JEONGJA 1-DONG JANGAN-KU
SUWON-SI, KYUNGKI-DO 440-301, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, HAN-SEOK;
LIM, JAE-BONG y
CHA, IL-HOON**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 427 734 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 de preparación de compuestos aromáticos yodados.

5 Antecedentes de la invención(a) Sector de la invención

10 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados, y más específicamente a un procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados, que comprende: someter una mezcla que incluye un compuesto aromático, un compuesto diyodoaromático o agua, y yodo (I_2), a yodación en presencia de un catalizador de zeolita y oxígeno.

(b) Descripción de la técnica relacionada

15 En todo el sector industrial ha sido objeto de atención el procedimiento de preparación de compuestos halogenados aromáticos utilizando reactivos que incluyen un compuesto aromático, tal como benceno o naftaleno, y un halógeno (bromo, cloro, yodo, etc.). Específicamente, entre los compuestos aromáticos halogenados anteriores, el *p*-diyodobenceno (*p*-DIB) se utiliza ampliamente como reactivo para la preparación de sulfuro de polifenileno (PPS), y es valioso desde el punto de vista comercial, por lo que se han llevado a cabo activamente estudios sobre la mejora de la productividad de dicho *p*-DIB.

20 Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 1, las patentes US nº 4.778.938 y US nº 4.746.758 dan a conocer un procedimiento de preparación de *p*-DIB utilizando benceno y yodo (I_2) como reactivos en presencia de un catalizador de zeolita y oxígeno. Los métodos de preparación según estas técnicas anteriores tienen ventajas en cuanto al porcentaje de conversión en la productividad del *p*-DIB. Además, según la descripción de dichas técnicas anteriores, estos métodos también pueden reducir al mínimo la reacción de oxidación del benceno o el naftaleno.

30 Sin embargo, el método anterior tiene una desventaja en la dificultad de control de la temperatura del reactor de yodación, que está relacionada con una reacción exotérmica masiva que ocurre localmente. Como regla general, la oxidación del yoduro de hidrógeno (ácido yodhídrico, HI) va necesariamente acompañada por la yodación de los compuestos aromáticos en presencia de un catalizador de zeolita y oxígeno. Esta oxidación del HI es una reacción exotérmica masiva, y por consiguiente eleva la temperatura del centro del reactor de yodación. A esta temperatura elevada, no sólo la yodación, sino también la reacción de combustión de los reactivos es enérgica y provoca una reacción violenta masiva. Además, cuando se aplican estos métodos de preparación a escala de planta y se diseña dicha planta, el control de la temperatura resulta aún más importante y se considera crucial, ya que el diámetro del reactor debe diseñarse lo suficientemente grande.

40 Además, a esta temperatura elevada, la reacción de combustión de los reactivos, que provoca la formación de impurezas, tales como depósitos de carbono, hace que el catalizador se inactive y, por lo tanto, se reduzca el período de sustitución del mismo. Además, debido a la dificultad de control de la temperatura del reactor de yodación, no se puede aumentar el flujo de alimentación de los reactivos, con la consiguiente caída de la productividad.

45 Características de la invención

50 Para resolver los problemas de los métodos convencionales anteriores, la presente invención da a conocer un procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados que puede controlar la temperatura del reactor de yodación de forma fiable y constante, con lo que puede mejorar la productividad por unidad de peso de catalizador e inhibir las reacciones secundarias, con lo que se evita la formación de impurezas.

Una forma de realización según la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados, que comprende:

55 someter una mezcla que incluye un compuesto aromático, un compuesto diyodoaromático o agua, y yodo (I_2), a yodación en presencia de un catalizador de zeolita y oxígeno.

Los compuestos aromáticos se pueden seleccionar entre el grupo que comprende benceno, naftaleno y bifenilo.

60 Además, el compuesto diyodoaromático se puede seleccionar entre el grupo formado por diyodobenceno, diyodonaftaleno y diyodobifenilo.

65 A fin de controlar la temperatura del reactor de yodación de forma fiable y constante, el compuesto diyodoaromático y el agua se pueden utilizar en una relación molar comprendida entre el 2% y el 10% en moles, y entre el 5% y el 30% en moles, respectivamente, con respecto al compuesto aromático.

Además, el catalizador de zeolita se puede seleccionar entre el grupo formado por zeolita Na-13X, zeolita de tipo Y, zeolita ZSM5 y zeolita K-13X.

Más preferentemente, el catalizador de zeolita puede ser Na-13X.

- 5 Además, la reacción de yodación se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre 230°C y 350°C y a una presión comprendida entre la presión normal y 5×10^5 Pa (5 atm).

Además, el procedimiento según la presente invención puede comprender:

- 10 el reciclado del compuesto diyodoaromático de un compuesto *p*-diyodoaromático, un compuesto *o*-diyodoaromático y un compuesto *m*-diyodoaromático,

en el que el compuesto diyodoaromático se obtiene por

- 15 destilación del producto de yodación a partir de la mezcla que incluye el compuesto aromático, el compuesto diyodoaromático o agua, y el yodo (I_2), y cristalización y separación sólido-líquido del destilado.

El procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados, según la presente invención, puede comprender además:

- 20 transportar los productos de yodación de la mezcla que incluye el compuesto aromático, el compuesto diyodoaromático o agua, y el yodo, a una primera columna de destilación (C10) desde un reactor de yodación (R01), y a continuación separar y recuperar el compuesto aromático y el agua del producto de yodación en la parte superior de la primera columna de destilación (C10);

- 25 transportar un destilado de la parte inferior de la primera columna de destilación (C10) a una segunda columna de destilación (C20), y a continuación separar y recuperar el compuesto monoyodoaromático y el yodo del destilado en la parte superior de la segunda columna de destilación (C20);

- 30 transportar un destilado de la parte inferior de la segunda columna de destilación (C20) a una tercera columna de destilación (C30), y a continuación separar y recuperar el compuesto *p*-diyodoaromático, el compuesto *o*-diyodoaromático y el compuesto *m*-diyodoaromático del destilado en la parte superior de la tercera columna de destilación (C30), y transportarlos a un separador de cristalización y separación sólido-líquido (D10);

- 35 separar y recuperar el compuesto *p*-diyodoaromático en fase sólida y unas aguas madres que comprenden el compuesto *p*-diyodoaromático en fase líquida, el compuesto *o*-diyodoaromático y el compuesto *m*-diyodoaromático procedentes del separador de cristalización y separación sólido-líquido (D10); y

- 40 reciclar el compuesto diyodoaromático mediante la introducción de una parte de las aguas madres al reactor de yodación (R01).

Breve descripción de los dibujos

- 45 Para una mayor comprensión de la presente invención y de sus ventajas, se hace referencia a continuación a las siguientes descripciones junto con los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 es un dibujo esquemático que muestra el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados según los ejemplos comparativos 1 y 2;

- 50 la figura 2 es un dibujo esquemático que muestra el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados según los ejemplos 1 y 2;

- 55 la figura 3 es un dibujo esquemático que muestra el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados y el reciclado de los compuestos diyodoaromáticos, que forman una mezcla eutéctica, según una forma de realización según la presente invención; y

la figura 4 es un dibujo detallado del reactor de yodación (R01).

[Descripción detallada de las referencias de las figuras]

60

R01: reactor de yodación

C10: primera columna de destilación

C20: segunda columna de destilación

C30: tercera columna de destilación

D10: separador de cristalización y separación sólido-líquido

Descripción detallada de las formas de realización

Estos y otros objetos de la presente invención se comprenderán mejor a partir de la siguiente descripción de la invención, los dibujos adjuntos y las reivindicaciones adjuntas.

5 Sin embargo, la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos, sino que las diversas formas de realización y ejemplos se proporcionan con el fin de describir la presente invención, resultando ésta definida exclusivamente en las reivindicaciones.

A continuación se proporciona una descripción detallada de la presente invención.

10 El procedimiento según la presente invención presenta como ventaja el hecho de que, al someter una mezcla que incluye un compuesto aromático, un compuesto diyodoaromático o agua, y yodo (I_2), a yodación en presencia de un catalizador de zeolita y oxígeno, la temperatura del reactor de yodación se puede controlar de forma fiable y constante, y, por consiguiente, se puede mejorar la productividad de un compuesto aromático yodado por unidad de peso de catalizador e inhibir las reacciones secundarias a fin de impedir la formación de impurezas.

15 Además, mediante la inclusión de múltiples etapas de destilación, separación de sólido-líquido y cristalización en la forma de realización según la presente invención, los compuestos diyodoaromáticos obtenidos a partir del procedimiento según la presente invención se pueden reciclar.

20 Un "compuesto aromático" según la presente invención se define como un compuesto aromático no halogenado, tal como benceno, naftaleno o bifenilo, y un "compuesto monoyodoaromático" o "compuesto monoyodado" se define como un compuesto en el que un átomo de hidrógeno del compuesto aromático está sustituido por un átomo de yodo, tal como el monoyodobenceno.

25 Además, un "compuesto diyodoaromático" o "compuesto diyodado" se define como un compuesto en el que dos átomos de hidrógeno cualesquiera del compuesto aromático están sustituidos por átomos de yodo, tal como el diyodobenceno. Además, un compuesto diyodoaromático tiene tres tipos de isómero, concretamente un compuesto *p*-diyodoaromático, un compuesto *o*-diyodoaromático y un compuesto *m*-diyodoaromático. Además, un "compuesto aromático yodado", que es el que se pretende preparar en la presente invención, se define como un compuesto en el que más de un átomo de hidrógeno del compuesto aromático está sustituido por un átomo de yodo, y comprende un compuesto monoyodoaromático, un compuesto diyodoaromático o un compuesto triyodoaromático.

30 Además, la "yodación" según la presente invención se define como una reacción entre un compuesto aromático, tal como el benceno o el naftaleno, y el yodo (I_2), de tal modo que se sustituye un átomo de hidrógeno del compuesto aromático por un átomo de yodo. Mediante dicha yodación se pueden obtener el compuesto monoyodoaromático y un compuesto multiyodoaromático, tal como un compuesto diyodoaromático y un compuesto triyodoaromático.

35 Haciendo referencia a la figura 2, el procedimiento de preparación según la presente invención presenta como ventaja el hecho de que, al someter una mezcla que incluye un compuesto aromático, un compuesto diyodoaromático o agua, (I_2), a yodación en presencia de un catalizador de zeolita y oxígeno, la temperatura del reactor de yodación se puede controlar de forma fiable y constante, y por lo tanto se puede mejorar la productividad del compuesto aromático yodado.

40 Una forma de realización según la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados, que comprende:

45 someter una mezcla que incluye un compuesto aromático, un compuesto diyodoaromático o agua, y yodo (I_2), a yodación en presencia de un catalizador de zeolita y oxígeno.

50 Es decir, de acuerdo con la forma de realización anterior de la presente invención, mediante la adición de un compuesto diyodoaromático a un compuesto aromático que se somete a yodación con yodo (I_2), se puede eliminar una reacción secundaria provocada por el compuesto aromático yodado, tal como un compuesto monoyodoaromático y un compuesto diyodoaromático, con lo que se puede controlar la temperatura del reactor de yodación de forma fiable y constante. Además, debido a la supresión de una reacción secundaria del compuesto aromático yodado, tal como el compuesto monoyodoaromático y el compuesto diyodoaromático, se pueden aumentar significativamente la productividad del compuesto aromático yodado (especialmente el compuesto diyodoaromático) y la selectividad del compuesto *p*-diyodoaromático, valioso desde el punto de vista comercial.

55 Según un ejemplo de la forma de realización anterior de la presente invención, mediante la adición de agua a un compuesto aromático que se somete a yodación con yodo (I_2), la reacción de oxidación del yoduro de hidrógeno (reacción exotérmica intensa) se puede controlar con fiabilidad y, por consiguiente, la temperatura del reactor de yodación se puede controlar de forma fiable y constante.

60 Por consiguiente, mediante la adición del compuesto diyodoaromático o agua al compuesto aromático que se somete a yodación con yodo (I_2) según cualquiera de las formas de realización de la presente invención, se pueden

mantener elevadas la productividad del compuesto diyodoaromático y la selectividad de un compuesto *p*-diyodoaromático. Además, la temperatura del reactor de yodación se puede controlar de forma fiable y constante, y, por consiguiente, se puede aumentar el flujo de alimentación de reactivos y, de este modo, incrementar la productividad del compuesto *p*-diyodoaromático, valioso desde el punto de vista comercial.

5 Como regla general, la yodación de un compuesto aromático en presencia de un catalizador de zeolita va acompañada de la adsorción y desorción de reactivos y productos. En concreto, los reactivos se adsorben sobre un catalizador de zeolita y a continuación se desorben en forma de compuesto aromático yodado tras la yodación. En general, el proceso de adsorción/desorción es vigoroso en la parte superior del reactor de yodación. Por consiguiente, el calor de reacción se genera de forma local, de modo que la temperatura del reactor es localmente alta. Sin embargo, en la presente invención, el proceso de adsorción/desorción se lleva a cabo de forma homogénea en todo el reactor, por lo que se puede controlar la temperatura del reactor de yodación de forma fiable y constante, y suprimir una reacción secundaria provocada por la elevada temperatura.

15 Además, según la presente invención, la producción de dióxido de carbono y depósitos de carbono se puede reducir al mínimo y, de este modo, se puede prolongar el período de sustitución del catalizador de zeolita. Además, según la presente invención, se puede aumentar la productividad del compuesto aromático yodado, valioso desde el punto de vista comercial.

20 En la yodación de la forma de realización anterior según la presente invención, la presencia de oxígeno resulta esencial. El yoduro de hidrógeno obtenido en la yodación debe oxidarse a yodo (I_2) para participar de nuevo en la yodación. Por consiguiente, en ausencia de oxígeno, o cuando éste está presente en una cantidad menor en comparación con la cantidad de yoduro de hidrógeno, el yoduro de hidrógeno con el agua de la reacción de oxidación forman una relación común y tienen un efecto perjudicial en el proceso de refinado, y pueden corroer el equipo a través de una intensa reacción de oxidación.

25 El regulador de contrapresión que se muestra en la figura 2 controla la presión de reacción de yodación y hace posible la reacción de presurización. El sistema de manipulación de muestra que se muestra en la figura 2 elimina el vapor presente en el gas para proteger el analizador de gases. Además, el analizador de gases se puede utilizar para determinar la concentración de dióxido de carbono en el gas.

30 El catalizador de zeolita según la presente invención se puede seleccionar entre el grupo que comprende zeolita de tipo Y, zeolita ZSM5 y zeolita K-13X, pero no se limita a los mismos y puede ser, preferentemente, zeolita Na-13X.

35 Además, el compuesto aromático según la presente invención se puede seleccionar preferentemente entre el grupo que comprende benceno, naftaleno y bifenilo, y el compuesto diyodoaromático según la presente invención se puede seleccionar preferentemente entre el grupo que comprende diyodobenceno, diyodonaftaleno y diyodobifenilo.

40 La relación molar del compuesto aromático con respecto al yodo (I_2) se puede variar según las condiciones de reacción. Si se utiliza una gran cantidad de yodo (I_2), la productividad del compuesto aromático multiyodado aumenta, mientras que el porcentaje de conversión del yodo (I_2) es menor. Sin embargo, si se utiliza una gran cantidad de compuesto aromático con respecto al yodo (I_2) con el fin de aumentar el porcentaje de conversión del yodo (I_2), se puede aumentar el porcentaje de conversión del yodo (I_2) a la vez que decrece la productividad del compuesto diyodoaromático. Por consiguiente, teniendo en cuenta el objeto de la yodación, la relación molar de compuesto aromático con respecto al yodo (I_2) se puede controlar apropiadamente y, preferentemente, se puede utilizar en una relación molar comprendida entre 0,3 y 3,0 (compuesto aromático/yodo).

45 Además, el compuesto diyodoaromático se puede utilizar en una relación molar comprendida entre el 2% y el 10% en moles con respecto al compuesto aromático, y el agua se puede utilizar en una relación molar comprendida entre el 5% y el 30% en moles con respecto al compuesto aromático.

50 Además, el agua puede ser agua corriente o agua destilada, aunque no se limita a las mismas.

55 Según el perfil de temperatura para la yodación de un ejemplo de la presente invención, cuando la temperatura de reacción se ajustó a un valor más elevado, los porcentajes de conversión de los reactivos (compuesto aromático y yodo) fueron más altos, mientras que la selectividad del compuesto *p*-diyodoaromático, valioso desde el punto de vista comercial, fue menor. Además, la presión de reacción se puede ajustar dentro de varios intervalos de presión. Si la presión de reacción se ajusta a un valor más elevado, se puede aumentar la eficacia de la reacción de yodación. Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, la yodación se puede llevar a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 230°C y 350°C, y a una presión comprendida entre la presión normal y 5×10^5 Pa (5 atm).

60 Además, el compuesto diyodoaromático se puede obtener según un procedimiento de preparación general o mediante la adquisición de uno preparado comercialmente, aunque no se limita a los mismos. Y se puede obtener preferentemente según otra forma de realización según la presente invención, que comprende además múltiples etapas, tales como destilación, recristalización y separación de sólido-líquido a partir de un producto de reacción de

yodación cuyos reactivos son el compuesto aromático, el compuesto diyodoaromático o agua, y el yodo (I_2). Además, dicho compuesto diyodoaromático incluye tres tipos de isómero, un compuesto *p*-diyodoaromático, un compuesto *o*-diyodoaromático y un compuesto *m*-diyodoaromático.

5 Haciendo referencia a la figura 3, la forma de realización preferida del procedimiento de preparación comprende, además, un procedimiento de reciclado del compuesto diyodoaromático, pudiendo comprender dicho procedimiento de reciclado:

10 transportar el producto de yodación de la mezcla que incluye el compuesto aromático, el compuesto diyodoaromático o agua, y el yodo (I_2), a una primera columna de destilación (C10) desde un reactor de yodación (R01), y a continuación separar y recuperar el compuesto aromático y el agua del producto de yodación en la parte superior de la primera columna de destilación (C10);

15 transportar un destilado de la parte inferior de la primera columna de destilación (C10) a una segunda columna de destilación (C20), y a continuación separar y recuperar el compuesto monoyodoaromático y el yodo (I_2) del destilado en la parte superior de la segunda columna de destilación (C20);

20 transportar un destilado de la parte inferior de la segunda columna de destilación (C20) a una tercera columna de destilación (C30), y a continuación separar y recuperar el compuesto *p*-diyodoaromático, el compuesto *o*-diyodoaromático y el compuesto *m*-diyodoaromático del destilado en la parte superior de la tercera columna de destilación (C30), y transportarlos a un separador de cristalización y de sólido-líquido (D10);

25 separar y recuperar el compuesto *p*-diyodoaromático en fase sólida y unas aguas madres que comprenden el compuesto *p*-diyodoaromático en fase líquida, el compuesto *o*-diyodoaromático y el compuesto *m*-diyodoaromático procedentes del separador de cristalización y de sólido-líquido (D10); y

reciclar el compuesto diyodoaromático mediante la introducción de una parte de las aguas madres al reactor de yodación (R01).

30 Los puntos de fusión del *p*-diyodobenceno, el *m*-diyodobenceno y el *o*-diyodobenceno son 131°C, 36°C y 27°C, respectivamente. Por consiguiente, el diyodobenceno obtenido en la parte superior de la tercera columna de destilación (C30) estaba presente en forma de mezcla de líquido y sólido (mezcla eutéctica) a temperatura normal (25°C), según un ejemplo de la presente invención. En concreto, tras la recristalización y la separación, se pudieron separar unas aguas madres, que comprendían un 15,4% de *p*-diyodobenceno, un 71,5% de *m*-diyodobenceno y un 15,4% de *o*-diyodobenceno, del *p*-diyodobenceno puro sólido. Estos tres tipos de isómero (*p*-, *m*-, *o*-) forman una mezcla eutéctica a una temperatura menor que los puntos de fusión de los tres tipos de isómero, y por ello pueden estar presentes en forma de líquido a temperatura normal. Al reciclar el diyodobenceno anterior de las aguas madres hacia el reactor de yodación (R01), se puede resolver uno de los objetos de la presente invención.

40 Por otra parte, la figura 4 es un dibujo detallado del reactor de yodación (R01), que también se muestra en la figura 2 y la figura 3. En concreto, la figura 4 muestra el lecho de catalizador en la parte interior del reactor de yodación (R01), y un termopar móvil. El catalizador de zeolita está empaquetado en la parte interior del reactor de yodación (R01), rodeado por un soporte de lecho de catalizador y una camisa de aceite. Además, se encuentra instalado un termopar móvil en la parte interior del lecho de catalizador, tal como se muestra en la figura 4. Para mantener la temperatura de reacción constante, se puede suministrar aceite por la parte inferior de la camisa de aceite, el cual absorbe el calor elevado de la reacción de yodación y lo recicla a la parte superior de la camisa de aceite, donde se recupera. Tal como se ha descrito anteriormente, mediante el reciclado y la recuperación del aceite a través de la camisa de aceite, la temperatura de reacción del reactor de yodación se puede controlar de forma fiable y constante.

50 La presente invención se describe a continuación con mayor detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, no debe interpretarse que estos ejemplos limitan el alcance de la presente invención en ningún sentido.

55 A continuación se explican los términos utilizados en los siguientes ejemplos comparativos y ejemplos a fin de demostrar la utilidad de la presente invención.

En primer lugar, la proporción de "aromático/I" describe la relación molar utilizada de compuesto aromático con respecto a yodo. En concreto, para preparar diyodobenceno, el benceno debe reaccionar con 1 mol de yodo (2 átomos de yodo, I_2). Por consiguiente, la relación aromático/I se define como en la siguiente ecuación 1.

60 [Ecuación 1]

$$\text{Aromático/I} = [(\text{número de moles de benceno} \times 2) + (\text{número de moles de monoyodobenceno})] / \text{yodo} (I_2) \times 2$$

65 Además, los términos utilizados para demostrar la utilidad de los productos de reacción y el procedimiento son los siguientes. En primer lugar, la productividad de *p*-DIB se define como la velocidad de producción de *p*-DIB por

unidad de tiempo y unidad de volumen del catalizador, y su unidad se expresa como g/l·h. El porcentaje de conversión del yodo (I_2) y el benceno se definen como la cantidad de yodo (I_2) o benceno convertidos con respecto a la cantidad de yodo (I_2) o benceno, y se expresa como porcentaje (%).

- 5 El benceno yodado producido por la yodación comprende monoyodobenceno (MIB), diyodobenceno (DIB) y triyodobenceno (TIB), y el DIB y el TIB pueden tener tres tipos de isómero cada uno. En concreto, el DIB tiene tres tipos de isómero, el *p*-diyodobenceno (*p*-DIB), el *o*-diyodobenceno (*o*-DIB) y el *m*-diyodobenceno (*m*-DIB). Además, la expresión "DIB total" se puede definir como el porcentaje en peso total de *p*-DIB, *o*-DIB y *m*-DIB producidos con respecto al producto, y se expresa como se indica en la siguiente ecuación 2.

10

[Ecuación 2]

$$\text{DIB total} = (\textit{p}\text{-DIB} + \textit{m}\text{-DIB} + \textit{o}\text{-DIB})/(\text{producto}) \times 100$$

- 15 Además, la selectividad se puede definir como el porcentaje en peso de *p*-DIB con respecto a los tres tipos de DIB producidos, y se expresa tal como se indica en la siguiente ecuación 3.

[Ecuación 3]

20 $\text{Selectividad} = (\textit{p}\text{-DIB})/(\textit{p}\text{-DIB} + \textit{m}\text{-DIB} + \textit{o}\text{-DIB}) \times 100$

Según la presente invención, el compuesto *p*-diyodoaromático, valioso desde el punto de vista comercial, se puede producir eficazmente, lo que se desprende del elevado "DIB total" y la "selectividad de *p*-DIB".

25 **Ejemplo comparativo 1**

Se utilizó el reactor de yodación que se muestra en la figura 1, y, sin la adición de DIB, sólo se hicieron reaccionar el benceno (176,4 g/h), el yodo (I_2) (275,0 g/h) y el aire. El yodo (I_2) y el aire atravesaron el precalentador y se calentaron a 200°C, y a continuación se suministraron al reactor de yodación (R01). Además, el benceno también se calentó a 200°C y se suministró en forma de vapor utilizando el otro conducto de alimentación. La temperatura de reacción del reactor de yodación se controló controlando la temperatura del aceite suministrado a la camisa de aceite. Y la temperatura del reactor de yodación, que se midió en el centro del interior del reactor, se ajustó a 280°C constantes. Sin embargo, la temperatura de reacción no se mantuvo constante. La temperatura de la parte superior del reactor de yodación fue mayor de lo preferible, y la temperatura del reactor de yodación disminuía a lo largo de la dirección del flujo de reactivo. Para examinar el perfil de temperatura del reactor de yodación, se instaló en el centro del reactor de yodación un instrumento de medición de la temperatura, tal como un termopozo y un termopar. La temperatura de las partes superior, central e inferior del reactor de yodación se determinaron periódicamente utilizando el termopar móvil, que se puede desplazar hacia arriba y hacia abajo dentro del reactor de yodación a fin de determinar la zona con la temperatura más alta. La reacción se llevó a cabo a temperatura normal durante 24 horas tras alcanzarse las condiciones de reacción. A continuación, se llevaron a cabo un muestreo y un análisis tras la yodación, y las condiciones de reacción y los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

50 **Ejemplo comparativo 2**

45 Excepto porque el benceno y el yodo (I_2) se suministraron a 265,2 g/h y 412,5 g/h, respectivamente, todas las condiciones de reacción se ajustaron del mismo modo que en el ejemplo comparativo 1. Es decir, la temperatura de la parte superior del reactor de yodación se elevó a más de 380°C, por lo que la reacción se detuvo. Cuando la temperatura de reacción es más alta que la mencionada anteriormente, puede producirse una reacción violenta masiva del benceno que da lugar a grandes depósitos de compuestos de carbono.

55 **Ejemplo 1**

Se utilizó el reactor de yodación que se muestra en la figura 2, y excepto porque el benceno (565,2 g/h), el diyodobenceno (83,4 g/h) y el yodo (I_2) (900,1 g/h) se suministraron al reactor de yodación (R01), todas las condiciones de reacción se ajustaron del mismo modo que en el ejemplo comparativo 1. Las condiciones de reacción y los resultados de la reacción se muestran en la siguiente tabla 1. El DIB que se utilizó se obtuvo de unas aguas madres con tres tipos de isómero (*p*-, *o*- y *m*-), de las que se separó el *p*-DIB cristalizado sólido puro.

60 **Ejemplo 2**

Excepto porque el benceno, el agua y el yodo (I_2) se suministraron a 550,0 g/h, 35 g/h y 744,1 g/h, respectivamente, todas las condiciones de reacción se ajustaron del mismo modo que en el ejemplo comparativo 1. Las condiciones de reacción y los resultados de la reacción se muestran en la siguiente tabla 1.

[Tabla 1]

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Benceno	g/h	176,4	265,2	565,2	550,0
Yodo	g/h	275,0	412,5	900,1	744,1
Aromático/l	Relación molar	2,08	2,09	2,04	2,40
DIB	g/h	0	0	83,4	0
Agua (H ₂ O)	g/h	0	0	0	35
Benceno	% en peso	14,96		12,56	16,71
MIB	% en peso	50,40		40,99	45,31
<i>p</i> -DIB	% en peso	22,33		30,69	22,06
<i>m</i> -DIB	% en peso	5,76		4,88	5,59
<i>o</i> -DIB	% en peso	1,12		1,45	1,86
TIB	% en peso	1,72		2,13	3,22
Productividad de <i>p</i> -DIB	g/l·h	13,80		64,24	40,74
Porcentaje de conversión de I ₂	%	97,64		94,84	97,81
Porcentaje de conversión de benceno	%	63,33		67,44	60,64
DIB total	% en peso	30,33		39,93	31,14
Selectividad de <i>p</i> -DIB	%	76,45		82,90	74,75
Depósitos de carbón	g/kg	0,78		0,64	0,59
CO ₂	%	2,33		1,07	0,98

- 5 Tal como se muestra en la tabla 1, existen pequeñas diferencias entre los ejemplos comparativos y los ejemplos con respecto al DIB total, la selectividad de *p*-DIB y el porcentaje de conversión del reactivo. Tal como se ha descrito anteriormente, como reactivos, además del yodo (I₂), en el ejemplo comparativo 1 sólo se utilizó benceno, en el ejemplo 1 se utilizaron benceno y DIB, y en el ejemplo 2 se utilizaron benceno y agua, respectivamente. Mientras que el DIB total, la selectividad y el porcentaje de conversión de los ejemplos comparativos y los ejemplos son prácticamente iguales, la productividad de *p*-DIB en los ejemplos es mucho mayor que en los ejemplos comparativos. En concreto, la productividad de *p*-DIB de los ejemplos 1 o 2 es 3 veces mayor que la del ejemplo comparativo 1. Esto puede ser debido al control de la temperatura del reactor de yodación. Para elevar la productividad de *p*-DIB, se debe aumentar la velocidad de entrada del reactivo. Sin embargo, tal como se muestra en los resultados de la reacción del ejemplo comparativo 2, si el reactivo es únicamente benceno y yodo, cuando se aumenta el flujo de alimentación del reactivo, la temperatura de la parte superior del reactor de yodación se eleva hasta quedar fuera de control. De acuerdo con el perfil de temperatura del ejemplo comparativo 1, la temperatura de la parte superior fue 40°C más alta que la del centro del reactor de yodación. Además, teniendo en cuenta la cantidad de CO₂ y de depósitos de carbono, los ejemplos 1 y 2 son superiores a los ejemplos comparativos 1 y 2. Esto es debido al control de la temperatura del reactor de yodación.
- 10
- 15
- 20 Por consiguiente, el procedimiento de preparación según la presente invención es ventajoso por su control de la temperatura del reactor de yodación, gracias al cual se mejora la productividad de un compuesto aromático yodado por unidad de peso de catalizador y se mejora la producción de DIB, especialmente *p*-DIB, yodando un reactivo que incluye un compuesto aromático, un compuesto diyodoaromático o agua, y yodo (I₂), con el catalizador de zeolita y oxígeno. Por consiguiente, el procedimiento de preparación según la presente invención se puede utilizar de forma amplia y eficaz en la preparación del compuesto aromático yodado.
- 25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados, que comprende someter una mezcla que incluye un compuesto aromático, un compuesto diyodoaromático o agua, y yodo (I_2), a yodación en presencia de un catalizador de zeolita y oxígeno.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto aromático se selecciona de entre el grupo que consiste en benceno, naftaleno y bifenilo.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto diyodoaromático se selecciona de entre el grupo que consiste en diyodobenceno, diyodonaftaleno y diyodobifenilo.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto diyodoaromático se utiliza en una relación molar de 2 a 10% en moles con respecto al compuesto aromático.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agua se utiliza en una relación molar de 5 a 30% en moles con respecto al compuesto aromático.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de zeolita se selecciona de entre el grupo que consiste en zeolita Na-13X, zeolita de tipo Y, zeolita ZSM5 y zeolita K-13X.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el catalizador de zeolita es la zeolita Na-13X.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la yodación se lleva a cabo a de 230 a 350°C y a una presión normal a 5×10^5 Pa (5 atm).
9. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además
- 30 reciclar el compuesto diyodoaromático de un compuesto *p*-diyodoaromático, un compuesto *o*-diyodoaromático y un compuesto *m*-diyodoaromático,
- en el que el compuesto diyodoaromático se obtiene por destilación del producto de yodación a partir de la mezcla que incluye el compuesto aromático, el compuesto diyodoaromático o agua, y el yodo (I_2), y someter el destilado a separación de sólido-líquido y cristalización.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, que comprende además:
- 40 transportar el producto de yodación de la mezcla que incluye el compuesto aromático, el compuesto diyodoaromático o agua, y el yodo (I_2), a una primera columna de destilación (C10) desde un reactor de yodación (R01), y a continuación separar y recuperar el compuesto aromático y el agua del producto de yodación en la parte superior de la primera columna de destilación (C10);
- 45 transportar un destilado de la parte inferior de la primera columna de destilación (C10) a una segunda columna de destilación (C20), y a continuación separar y recuperar el compuesto monoyodoaromático y el yodo del destilado en la parte superior de la segunda columna de destilación (C20);
- 50 transportar un destilado de la parte inferior de la segunda columna de destilación (C20) a una tercera columna de destilación (C30), y a continuación separar y recuperar el compuesto diyodoaromático que incluye el compuesto *p*-diyodoaromático, el compuesto *o*-diyodoaromático, y el compuesto *m*-diyodoaromático del destilado en la parte superior de la tercera columna de destilación (C30), y a continuación transportarlos a un separador de cristalización y sólido-líquido (D10);
- 55 separar y recuperar el compuesto *p*-diyodoaromático en fase sólida y unas aguas madres que comprenden el compuesto *p*-diyodoaromático en fase líquida, el compuesto *o*-diyodoaromático y el compuesto *m*-diyodoaromático procedentes del separador de cristalización y sólido-líquido (D10); y
- reciclar el compuesto diyodoaromático mediante la introducción de una parte de las aguas madres al reactor de yodación (R01).

Fig. 1

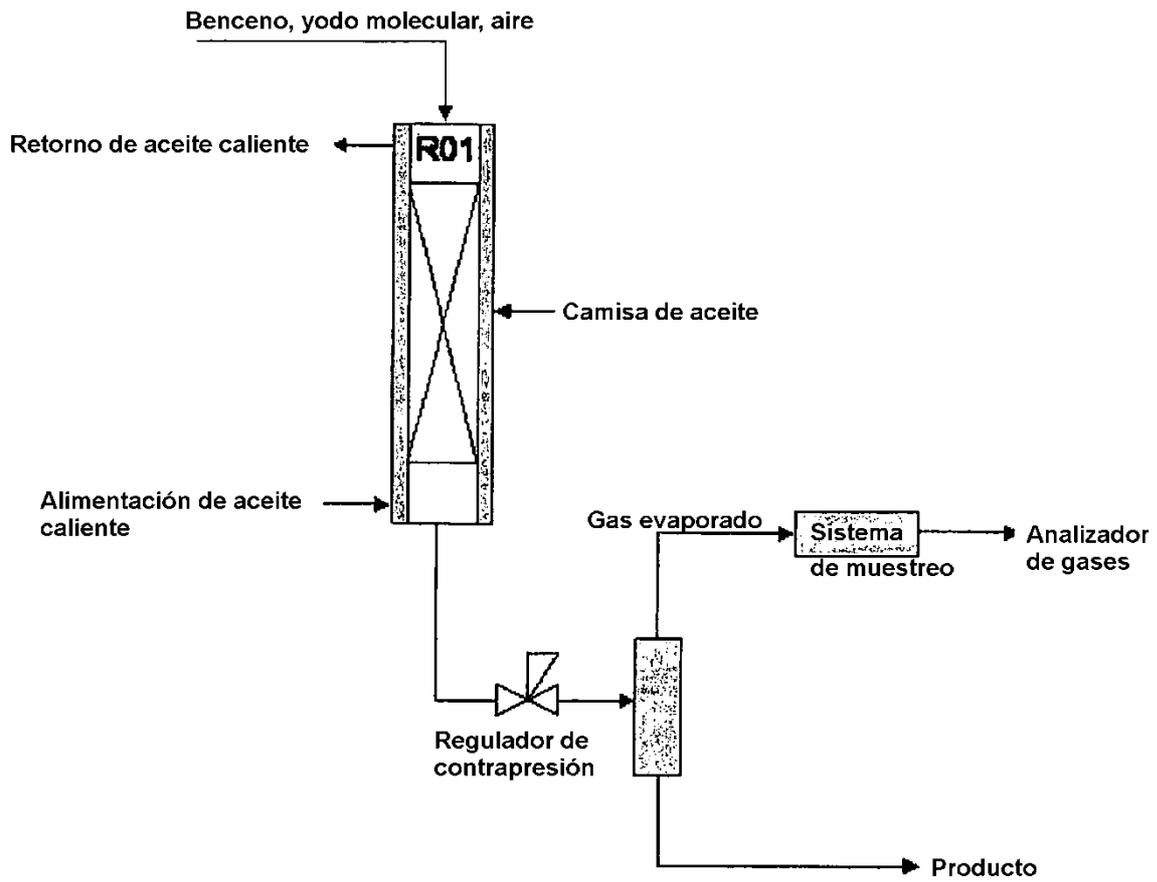


Fig. 2

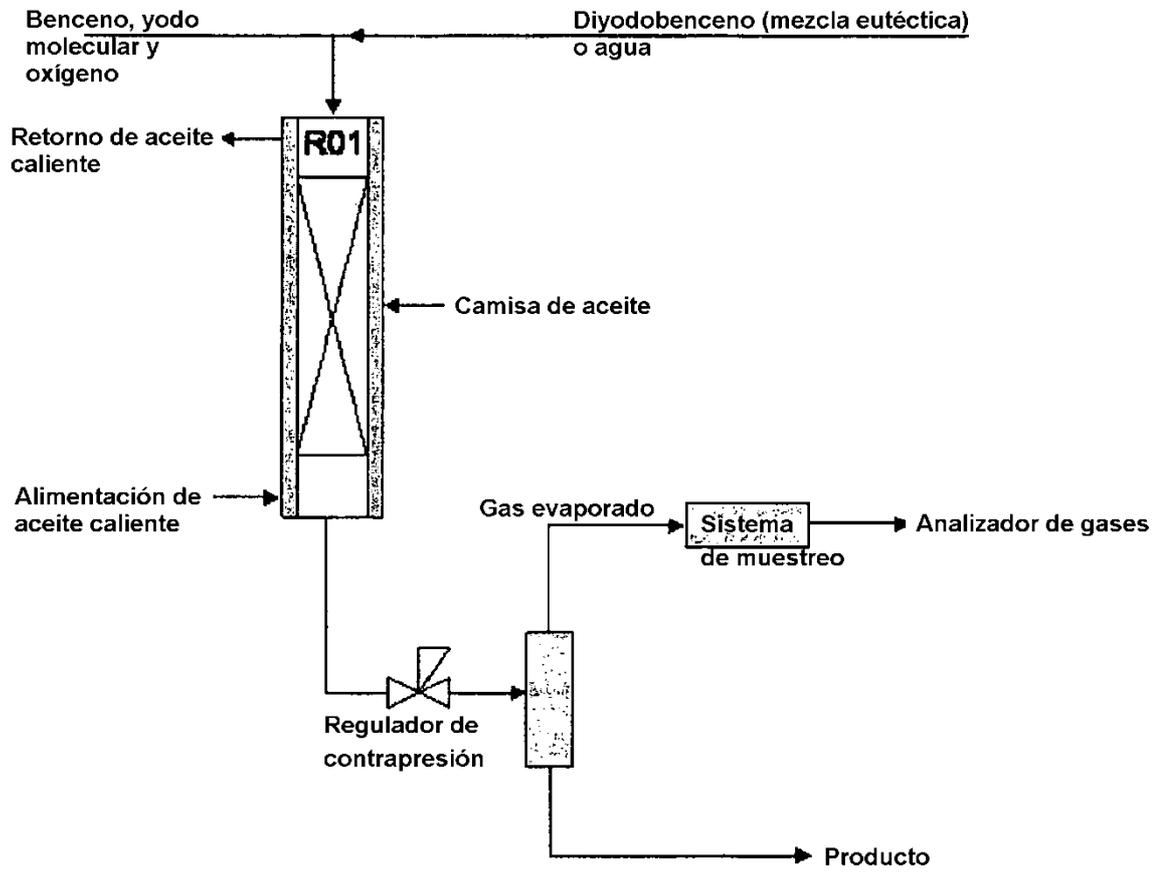


Fig. 3

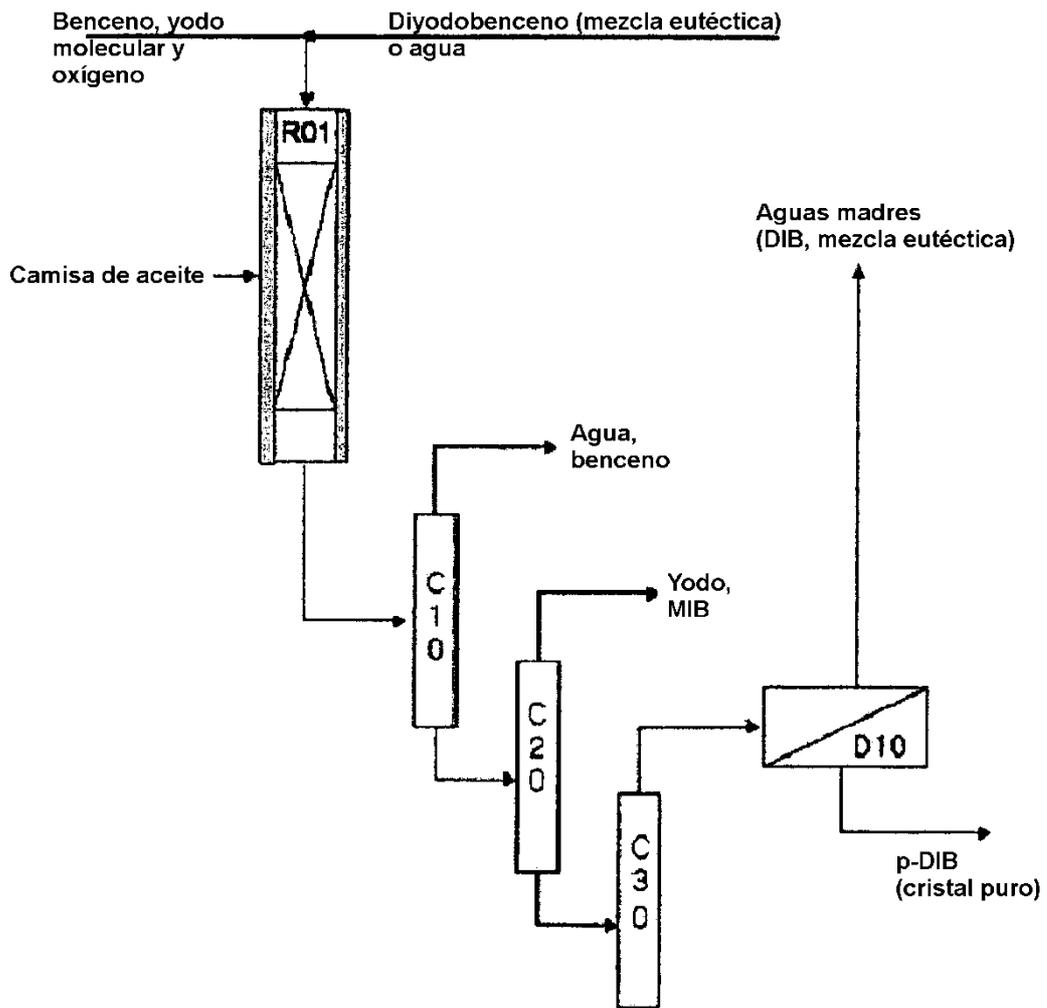


Fig. 4

