

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 950**

51 Int. Cl.:

**C07B 39/00** (2006.01)

**C07F 13/00** (2006.01)

**B01J 29/00** (2006.01)

**C07C 17/156** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009 E 09832136 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 2374778**

54 Título: **Procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados**

30 Prioridad:

**11.12.2008 KR 20080126117**

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

**07.09.2015**

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:

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

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 544 950 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 preparar compuestos aromáticos yodados

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

**[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados, en el que la yodación y la conversión en yodo tienen lugar simultáneamente para evitar reacciones secundarias. Además, a través del procedimiento según la presente invención, la duración del catalizador de yodación se extiende al facilitar el control de la temperatura de reacción de forma estable durante el procedimiento, lo que conduce a la formación controlada de impurezas.

## DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

15 **[0002]** En varios campos comerciales, buena parte del interés se ha depositado en la tecnología de preparación de compuestos aromáticos halogenados haciendo reaccionar compuestos aromáticos tales como benceno o naftaleno con halógeno tales como bromo, cloro, yodo, etc.

20 **[0003]** Normalmente, el p-diclorobenceno, que se prepara a través de la reacción de benceno con cloro, se usa como materia prima para la preparación de plástico de ingeniería, polisulfuro de fenileno (PPS). La tecnología de preparación de PPS por polimerización de p-diclorobenceno con sulfuro de sodio en un disolvente de N-metilpirrolidona se conoce como procedimiento de Macallum, y en la actualidad la mayor parte del PPS comercial se produce a través de este procedimiento de Macallum. Sin embargo, como es difícil obtener un polímero de alto peso molecular sólo a través del procedimiento de Macallum, se lleva a cabo un procedimiento de curado como un  
25 procedimiento posterior para obtener el polímero de alto peso molecular, y el PPS obtenido a través del procedimiento de curado presenta el inconveniente de que se vuelve frágil debido a una reacción de reticulación o similar. Además en el procedimiento de polimerización se producen necesariamente sales metálicas tales como cloruro de sodio (NaCl) como subproductos de reacción, y provocan problemas serios en términos de eficacia de los procedimientos comerciales y de las propiedades físicas del polímero.

30 **[0004]** Como procedimientos que pueden eliminar fundamentalmente la producción de sales metálicas y permitir la obtención de polímeros lineales, las patentes de EE.UU. nº 4.746.758 y 4.786.713 y las patentes relacionadas sugieren procedimientos de polimerización por fusión directa de p-diyodobenceno (p-DIB) con azufre.

35 **[0005]** Tal como se muestra en la Fig. 1, las patentes de EE.UU. nº 4.778.938 y 4.746.758 desvelan también procedimientos de preparación de p-DIB mediante la reacción de benceno con yodo en presencia de oxígeno sobre un catalizador de tipo zeolita. Estos procedimientos son ventajosos por la alta tasa de conversión, la alta selectividad al compuesto p-diyodado comercialmente útil y la mínima oxidación de la materia prima, benceno o naftaleno.

40 **[0006]** Sin embargo, dichos procedimientos de yodación son problemáticos a la hora de controlar la temperatura de reacción, que está relacionada con una reacción exotérmica masiva que se produce localmente. Es decir, la oxidación de ácido yodhídrico (HI) se acompaña necesariamente de la yodación de compuestos aromáticos en presencia de un catalizador de tipo zeolita en una atmósfera de oxígeno. Esta oxidación de HI es una reacción exotérmica masiva, que eleva la temperatura de reacción del centro de un reactor. Con esta condición de  
45 temperatura elevada, la oxidación de HI se acelera más, y así la reacción de combustión de los reactivos se vuelve también intensa, lo que conduce a una reacción descontrolada masiva. Además, si se amplía la escala de la planta a una escala comercial para una alta productividad, el control de la temperatura del reactor se convierte en una cuestión crítica y se considera de forma preferente debido a que el diámetro del reactor debe diseñarse de manera que sea suficientemente grande.

50 **[0007]** Además, en esta condición de temperatura elevada, la reacción de combustión de los reactivos, de acuerdo con la formación de impurezas tales como depósitos de carbón, convierte al catalizador en inactivo y acorta así el periodo de sustitución del catalizador. Además, debido a la dificultad en el control de la temperatura de reacción, el flujo de suministro de los reactivos no puede incrementarse, lo que conduce a una caída en la  
55 productividad del producto deseado, el compuesto diyodado.

**[0008]** El documento US-4.792.641 desvela la preparación de naftaleno yodado por yodación de una mezcla de naftaleno, yodonaftaleno y diyodo-naftaleno en presencia de un catalizador de tipo zeolita y yodo.

**[0009]** Por tanto, los autores de la presente invención han estudiado un procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados, que evite de manera eficaz reacciones secundarias y extienda la duración del catalizador de yodación al permitir un control estable de la temperatura de reacción durante el procedimiento, lo que conduce a un aumento en la producción de compuesto diyodado, con lo que se completa la presente invención.

5

## RESUMEN DE LA INVENCION

**[0010]** Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar compuestos aromáticos, que evite reacciones secundarias para controlar la formación de impurezas, incrementando de ese modo la productividad del compuesto diyodado deseado.

10

**[0011]** Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados, que extiende la duración del catalizador al permitir un control estable de la temperatura de reacción durante el procedimiento.

15

## BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

**[0012]**

20 La Fig. 1 es un diagrama esquemático que muestra el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados según el Ejemplo comparativo 1;

la Fig. 2 es un diagrama esquemático que muestra el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados según los Ejemplos 1 a 3 de la presente invención;

25

la Fig. 3 es un diagrama esquemático que muestra el procedimiento de preparación completo de compuestos aromáticos yodados y el procedimiento de reciclado de una mezcla eutéctica de compuestos diyodados según otra realización de la presente invención; y

30 la Fig. 4 es un gráfico que muestra la distribución de temperaturas según la longitud del reactor durante el procedimiento de reacción según los Ejemplos 1 a 3 y el Ejemplo comparativo 1 de la presente invención.

2: Reactor de yodación

35 4: Regulación de contrapresión

6: Sistema de manejo de muestras

8: Analizador de gases

40

10: Columna de destilación 1

12: Columna de destilación 2

45 14: Columna de destilación 3

16: Separador sólido/líquido y de cristalización

## DESCRIPCION DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

50

**[0013]** La presente invención proporciona un procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados, que comprende la etapa de realización de la yodación de un compuesto aromático no halogenado, un compuesto aromático monoyodado, un compuesto aromático diyodado y yodo en presencia de un catalizador de tipo zeolita en una atmósfera de oxígeno tal como se define en la reivindicación 1.

55

**[0014]** A continuación se describirá en detalle el procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la realización específica de la presente invención.

**[0015]** El término 'yodación', tal como se usa en la presente memoria descriptiva, se define como la

reacción de un compuesto aromático no halogenado tal como benceno, naftaleno y bifenilo, un compuesto monoyodado del mismo y un compuesto diyodado del mismo con moléculas de yodo, lo que lleva a la sustitución de un átomo de hidrógeno del compuesto aromático por un átomo de yodo. Además, el término 'conversión en yodo', tal como se usa en la presente memoria descriptiva, se define como la reacción de un compuesto multiyodado 5 sustituido (compuesto di-, tri- yodado sustituido) por compuestos aromáticos no halogenados, lo que conduce a la sustitución del átomo de yodo del compuesto multiyodado sustituido (compuesto di-, tri- yodado sustituido) por un átomo de hidrógeno.

**[0016]** Además, el término 'compuesto aromático no halogenado', tal como se usa en la presente memoria descriptiva, se define como aquel en el que ningún átomo de hidrógeno del compuesto aromático tal como benceno, naftaleno y bifenilo se sustituye por halógeno. El término 'compuesto aromático monoyodado' o 'compuesto monoyodado' se define como aquel en el que un átomo cualquiera de hidrógeno del compuesto aromático no halogenado se sustituye por un átomo de yodo, y se ejemplifica por 'monoyodobenceno' o similar. El término 'compuesto aromático diyodado' o 'compuesto diyodado' se define como aquel en el que dos átomos 10 cualesquiera de hidrógeno del compuesto aromático no halogenado son sustituidos por átomos de yodo, y se ejemplifica por 'diyodobenceno' o similar. Existen tres isómeros del compuesto diyodado, designados por para (p-), orto (o-) y meta (m-). Además, el término 'compuesto aromático yodado', que se preparará en la presente invención, se define como el resultante de la yodación de uno o más átomos de hidrógeno en el compuesto aromático no halogenado, y comprende compuesto monoyodado, compuesto diyodado y compuesto triyodado. 15 20

**[0017]** De acuerdo con el procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la invención, se añade un compuesto aromático diyodado a un reactivo, y así tiene lugar la yodación y conversión en yodo simultáneamente, con lo que se suprimen las reacciones secundarias. Además, la adición de un compuesto diyodado permite un control estable de la temperatura de reacción durante el procedimiento, y así extiende la 25 duración del catalizador y suprime las reacciones secundarias, con lo que aumenta la productividad del compuesto diyodado.

**[0018]** Es decir, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, la yodación de un compuesto aromático no halogenado y la conversión en yodo tienen lugar simultáneamente en presencia de un catalizador de tipo zeolita en una atmósfera de oxígeno. Los reactivos son adsorbidos en el catalizador, y después se producen en forma de compuesto yodado después de la yodación. Simultáneamente, cuando aumenta la concentración de compuesto diyodado introducido en un reactor, tiene lugar la conversión en yodo de compuesto diyodado y de compuesto triyodado en compuesto monoyodado. Cuando la concentración de compuesto diyodado alcanza un valor superior a un cierto nivel, se encuentra que los subproductos resultantes de las reacciones secundarias se 35 mantienen en un nivel constante, lo que indica que la yodación y la conversión en yodo tienen lugar al mismo tiempo en presencia de un catalizador de tipo zeolita.

**[0019]** Entre tanto, la presencia de oxígeno es esencial durante la reacción. El yoduro de hidrógeno producido durante la yodación debe oxidarse a yodo ( $I_2$ ) para participar de nuevo en la yodación. Por tanto, en ausencia de oxígeno, o cuando sólo está presente una cantidad menor de oxígeno en comparación con la de yoduro de hidrógeno, el yoduro de hidrógeno forma un azeótropo con agua que se produce a partir de la reacción de oxidación, que tiene un efecto pernicioso en el procedimiento de refinado y provoca además una corrosión intensa del equipo debido a su fuerte reacción de oxidación. En consecuencia, se necesita oxígeno en una cantidad igual o superior al número de moles de yodo usados en la reacción. 40 45

**[0020]** En la Fig. 2 se ilustra brevemente el procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según una realización específica. En la Fig. 2, una regulación de contrapresión 4 controla la presión de reacción de la yodación y hace posible la presurización, un sistema de manejo de muestras 6 elimina el vapor incluido en los gases para proteger un analizador de gases en un procedimiento posterior, y un analizador de gases 8 funciona de manera que analiza el contenido de dióxido de carbono en los gases. A este respecto, un reactor de yodación 2 50 puede diseñarse preferentemente de manera que esté rodeado por un recubrimiento de aceite. Para mantener la temperatura de reacción dentro de un intervalo predeterminado, el recubrimiento de aceite se rellena de aceite, y absorbe el calor elevado debido a la yodación y lo recicla en la parte superior del recubrimiento de aceite en el que está recubierto. A través de este procedimiento es posible controlar la temperatura de reacción del reactor de 55 yodación 2.

**[0021]** El compuesto diyodado puede prepararse o comprarse para utilizarlo como un solo material. Sin embargo, es más eficaz reutilizar tres isómeros del compuesto diyodado, es decir, para (p-), orto (o-) y meta (m-) que se separan y se purifican a través de varias etapas de destilación, cristalización y separación sólido-líquido de los

productos de reacción del compuesto aromático no halogenado, el compuesto diyodado del mismo, el compuesto monoyodado del mismo y yodo.

**[0022]** Entre tanto, el compuesto aromático no halogenado usado en el procedimiento según la realización anterior se determina dependiendo del compuesto aromático yodado deseado, y puede seleccionarse preferentemente a partir del grupo que consiste en benceno, naftaleno y bifenilo sin limitación. Por tanto, el reactivo, compuesto aromático monoyodado puede seleccionarse preferentemente entre el grupo que consiste en monoyodobenceno, monoyodonaftaleno y monoyodobifenilo. Además, el compuesto aromático diyodado puede seleccionarse también preferentemente entre el grupo que consiste en diyodobenceno, diyodonaftaleno y diyodobifenilo.

**[0023]** A este respecto, la razón molar de compuesto aromático/yodo (compuesto aromático/l) representa la razón molar del compuesto aromático y yodo que se usan en las condiciones de reacción. Tras la preparación del compuesto diyodado, el compuesto aromático no halogenado debe hacerse reaccionar con 1 mol de molécula de yodo (dos átomos de yodo). A este respecto, la razón molar de compuesto aromático/yodo se define de acuerdo con la siguiente Ecuación 1.

[Ecuación 1]

20 
$$\text{Compuesto aromático/yodo} = \frac{[(\text{número de moles de compuesto aromático no halogenado} \times 2) + (\text{número de moles de compuesto monoyodado})]}{(\text{número de moles de molécula de yodo} \times 2)}$$

**[0024]** En el procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la realización anterior de la presente invención, la composición de materiales suministrados no está limitada especialmente, siempre y cuando la relación entre compuesto aromático/yodo satisfaga 1 o más. Si se usa una cantidad mayor de yodo, la productividad del compuesto aromático multiyodado se incrementa mientras la tasa de conversión de yodo es menor. Sin embargo, si se usa una cantidad elevada del compuesto aromático no halogenado con respecto al yodo con el fin de incrementar la tasa de conversión de yodo, la tasa de conversión de yodo puede incrementarse, mientras que la productividad del compuesto diyodado disminuye. Por tanto, es preferible que la razón molar se controle de forma apropiada para realizar la reacción, considerando el objeto. Por tanto, el compuesto aromático y el yodo se suministran en una razón molar de 0,8 a 3,0, y más preferentemente, de 1,5 a 2,4.

**[0025]** Entre tanto, cuando se incrementa la concentración suministrada de compuesto diyodado, la composición de subproductos se mantiene constantemente, la temperatura de reacción se controla también de forma estable y la tasa de conversión de yodo también se incrementa. Preferentemente, el compuesto diyodado puede introducirse en una cantidad del 7% en peso al 45% en peso, y más preferentemente del 11% en peso al 40% en peso, con respecto al peso total de los materiales introducidos. Si el compuesto diyodado se introduce en una cantidad de menos del 7% en peso, es difícil asegurar los efectos de adición del compuesto diyodado, que incluye control de la temperatura de reacción, supresión de las reacciones secundarias y alta tasa de conversión de yodo. Por el contrario, aun cuando el compuesto diyodado se introduce en una cantidad de más del 45% en peso, los efectos de adición del compuesto diyodado no mejoran de forma importante, sino que se mantienen constantemente, y la temperatura del reactor disminuye de forma problemática, lo que conduce a una reducción en la eficacia energética.

45 **[0026]** El compuesto aromático yodado que se preparará según la realización anterior puede ser preferentemente, aunque no se limita a, diyodobenceno. Más preferentemente, puede ser para-diyodobenceno valioso en términos comerciales.

50 **[0027]** Entre tanto, el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados según la realización anterior se efectúa en presencia de un catalizador de tipo zeolita. El catalizador de tipo zeolita es silicatos de aluminio hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos, y su estructura cristalina y su composición no están limitadas en particular. El catalizador de tipo zeolita puede seleccionarse preferentemente entre el grupo que consiste en Na-13X, tipo Y, ZSM5 y K-13X, y más preferentemente Na-13X, que aumenta la productividad del compuesto diyodado.

55 **[0028]** Según el perfil de temperatura de acuerdo con el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados según la realización anterior de la presente invención, cuando aumenta la temperatura de reacción, las tasas de conversión de los reactivos (compuesto aromático y yodo) se incrementa, mientras que la selectividad del compuesto p-diyodado de valor comercial disminuye. La reacción puede realizarse también en un

amplio intervalo de presión de reacción. Cuando aumenta la presión de reacción, se incrementa la eficacia de la yodación. Considerando las características anteriores, la yodación puede llevarse a cabo a la temperatura de 230 a 350°C y a una presión comprendida entre presión atmosférica y 5 atm. La yodación puede realizarse preferentemente a la temperatura de 260 a 310°C, y más preferentemente de 280 a 300°C y bajo una presión 5 comprendida entre la presión atmosférica y 5 atm. Cuando la temperatura de reacción se mantiene constantemente dentro del intervalo anterior, puede mejorarse de manera eficaz la productividad del compuesto diyodado mientras las tasas de conversión de los reactivos (compuesto aromático y yodo) se mantienen a un nivel elevado.

**[0029]** Entre tanto, el compuesto aromático diyodado descrito anteriormente usado como material de reacción puede ser una mezcla eutéctica de compuestos diyodados obtenida por separación y purificación de productos de reacción que son producidos según las realizaciones de la presente invención. Es decir, el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados según otra realización de la presente invención puede comprender además las etapas de reciclado y yodación del compuesto diyodado que se obtiene por destilación, cristalización y separación sólido-líquido de los productos de reacción de la etapa de yodación anterior. 10 Dado que el procedimiento comprende además la etapa de reciclado anterior, el compuesto diyodado entre los productos de reacción puede reutilizarse, con lo que mejora la productividad del procedimiento. 15

**[0030]** A este respecto, el procedimiento de reutilización del compuesto diyodado puede comprender las etapas de: 20

separación y eliminación de un compuesto aromático de los productos de reacción de un compuesto aromático, un compuesto aromático monoyodado, un compuesto aromático diyodado y yodo, después de que los productos de reacción son transportados a una primera columna de destilación 10 desde un reactor de yodación 2;

25 transporte del destilado de residuo desde la primera columna de destilación 10 a una segunda columna de destilación 12, y separación del compuesto monoyodado y el yodo desde el destilado;

transporte del destilado de residuo desde la segunda columna de destilación 12 a una tercera columna de destilación 14, separación de una mezcla sustituida con diyodo de compuesto para-diyodado, compuesto orto-diyodado y compuesto meta-diyodado a partir del destilado, y transporte de la mezcla sustituida con diyodo en un 30 separador sólido-líquido y de cristalización 16;

separación de un compuesto para-diyodado sólido a partir de la mezcla sustituida con diyodo para recuperar un líquido madre que incluye un compuesto para-diyodado, un compuesto orto-diyodado y un compuesto meta- 35 diyodado líquidos a través del separador sólido-líquido y de cristalización 16; y

reciclado de una parte del líquido madre en el reactor de yodación 2 para reutilizar el compuesto diyodado.

**[0031]** En la Fig. 3 se ilustra el procedimiento completo que usa benceno, yodo, monoyodobenceno y diyodobenceno como materiales de reacción y el procedimiento de reciclado de una mezcla eutéctica de compuestos diyodados. Cuando el compuesto diyodado se recicla según la realización, la cantidad de compuesto diyodado total obtenido como producto también se incrementa, con lo que mejora enormemente la eficacia económica y la productividad.

45 **[0032]** En el procedimiento anterior para preparar compuestos aromáticos yodados, la yodación y la conversión en yodo tienen lugar simultáneamente, y así se suprimen las reacciones secundarias, la temperatura de reacción se mantiene también constantemente dentro del intervalo anterior durante el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados, con lo que se evita la formación de impurezas tales como depósitos de carbón debidos a la reacción de combustión de los materiales de reacción, y se abrevia el periodo de sustitución del catalizador, lo que conduce a la formación controlada de impurezas a través de la supresión de reacciones 50 secundarias. En particular, en el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados según la presente invención, la tasa de conversión de I<sub>2</sub> puede ser preferentemente del 80% o más, más preferentemente del 83% o más, y más preferentemente todavía del 85% o más. En el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados, la tasa de conversión de DIB, es decir, la producción total de DIB puede ser preferentemente 55 del 40% en peso o más, más preferentemente del 41% en peso o más, y más preferentemente todavía del 43% en peso o más.

**[0033]** Entre tanto, en el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos yodados según la presente invención, la yodación y la conversión en yodo tienen lugar simultáneamente para evitar las reacciones

secundarias, y la duración del catalizador de yodación se extiende al permitir un control estable de la temperatura de reacción, lo que conduce a la formación controlada de impurezas a través de la supresión de las reacciones secundarias. Por tanto, el procedimiento de preparación puede usarse ampliamente en la producción de compuesto diyodado.

5

### [Ejemplos]

**[0034]** A continuación se explican más en detalle las funciones y los efectos de la invención, según ejemplos específicos de la presente invención. Sin embargo, los siguientes ejemplos pretenden tan sólo explicar la presente invención y el intervalo de la presente invención no se limita a los mismos.

10

**[0035]** En primer lugar se describirá el concepto de los términos usados en el siguiente Ejemplo comparativo 1 y en los Ejemplos 1 a 3 para proporcionar una evidencia de la utilidad y los efectos de la presente invención. En particular, se describirá a continuación el concepto de los términos para examinar un producto de reacción y la eficacia de un procedimiento de reacción.

15

#### Tasa de conversión (%) de yodo (I<sub>2</sub>)

**[0036]** La tasa de conversión de yodo (I<sub>2</sub>) se obtiene dividiendo la cantidad de yodo convertido en el producto de reacción por la cantidad de yodo introducido, y después expresado en forma de porcentaje (%).

20

#### Tasa de conversión (%) de benceno

**[0037]** La tasa de conversión de benceno se obtiene también dividiendo la cantidad de benceno convertido en el producto de reacción por la cantidad de benceno introducido, y después expresado en forma de porcentaje (%).

25

#### Productividad de diyodobenceno (DIB total,% en peso)

**[0038]** Los bencenos yodados producidos a través de la reacción de yodación pueden clasificarse en los siguientes compuestos: monoyodobenceno (MIB) obtenido por reacción con un átomo de yodo; diyodobenceno (DIB) obtenido por reacción con dos átomos de yodo y triyodobenceno (TIB) obtenido por reacción con tres átomos de yodo. Entre ellos, el diyodobenceno (DIB) y el triyodobenceno (TIB) pueden tener tres isómeros. Es decir, para los diyodobencenos, se producen tres isómeros de para(p-), orto(o-) y meta(m-) diyodobencenos mediante la reacción de yodación.

30

**[0039]** En la presente memoria descriptiva, diyodobenceno total (DIB total) se refiere a la suma de los porcentajes en peso de p-, o- y m-diyodobencenos contenidos en el producto de reacción, y se define mediante la Ecuación 2 siguiente:

40

[Ecuación 2]

$$\text{DIB total (\% en peso)} = [(p\text{-DIB} + m\text{-DIB} + o\text{-DIB}) / \text{productos totales}] \times 100$$

### 45 Ejemplo comparativo 1

**[0040]** En un reactor de yodación 2 tal como se muestra en la Fig. 1, se usaron benceno (111,2 g/h), yodo (73,15 g/h), monoyodobenceno (527,4 g/h) y oxígeno como materiales de reacción para realizar la yodación en presencia de catalizador de tipo zeolita Na-13X sin adición de diyodobenceno. En ese momento, la razón molar de compuesto aromático no halogenado/yodo introducidos era de 1,93.

50

**[0041]** Primero, se precalentaron el yodo y el oxígeno a aproximadamente 200°C a través de un precalentador, y después se introdujeron en el reactor. Además, el benceno y el monoyodobenceno se convirtieron en forma de vapor a través de un vaporizador usando otra vía de suministro, y después se precalentaron a aproximadamente 200°C y se introdujeron en el reactor. La temperatura de reacción se controló controlando la temperatura de aceite suministrado al recubrimiento de aceite del reactor, y el centro del reactor se mantuvo a una temperatura de 280°C. Sin embargo, no todas las zonas del reactor se mantuvieron a temperatura constante. La temperatura de la parte superior del reactor aumentó a aproximadamente 320°C, lo que suponía un aumento de temperatura excesivo y no deseable. La temperatura de reacción disminuyó a aproximadamente 240°C junto con la

55

dirección de flujo del reactivo.

5 **[0042]** Específicamente, para examinar el perfil de temperatura del reactor, se instaló un instrumento de medida de la temperatura tal como una vaina o un termopar en el centro del reactor, y se examinó periódicamente la temperatura de las partes superior, media e inferior del reactor usando el termopar móvil, que puede desplazarse hacia arriba y hacia abajo del reactor con el fin de determinar la región de temperatura más elevada. En la Fig. 4 se muestra un gráfico de distribución de temperaturas según la longitud del reactor, medido en el centro del reactor.

10 **[0043]** La reacción de yodación se realizó a presión atmosférica mediante un proceso continuo, y el muestreo y el análisis se realizaron 24 h después de alcanzar las condiciones de reacción. En la Tabla 1 siguiente se muestran las condiciones de reacción y los resultados.

### **Ejemplo 1**

15 **[0044]** En el equipo tal como se muestra en la Fig. 2, se introdujeron benceno (102,4 g/h), yodo (66,9 g/h) y monoyodobenceno (483,8 g/h) para realizar la yodación en presencia de catalizador de tipo zeolita Na-13X en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1. Además, también se introdujo diyodobenceno (65,9 g/h), de manera que la composición de diyodobenceno fue del 9% (% en peso), basándose en los materiales totales suministrados. En ese momento, la razón molar de compuesto aromático no halogenado/yodo introducidos era de  
20 1,93. El diyodobenceno usado en la presente memoria descriptiva no era un material individual, sino una mezcla de diyodobenceno líquido (para, orto, meta) obtenida por cristalización y separación sólido/líquido de tres isómeros de diyodobenceno (para, orto, meta).

25 **[0045]** Además, en la Fig. 4 se muestra un gráfico de distribución de temperaturas según la longitud del reactor, medida en el centro del reactor de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1. En la Tabla 1 siguiente se muestran las condiciones de reacción y los datos de los productos de reacción.

30 **[0046]** En particular, todas las zonas del reactor se mantuvieron a una temperatura casi constante. La temperatura de la parte superior del reactor se mantuvo a aproximadamente 310°C o menos, que está cerca de la temperatura deseada. La temperatura de reacción se mantuvo también a aproximadamente 260°C o más junto con la dirección de flujo del reactivo.

### **Ejemplo 2**

35 **[0047]** En el equipo tal como se muestra en la Fig. 2, se introdujeron benceno (98,1 g/h), yodo (47,8 g/h) y monoyodobenceno (458,7 g/h) para realizar la yodación en presencia de catalizador de tipo zeolita Na-13X en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1. Además, se introdujo también diyodobenceno (115,1 g/h), y la composición de diyodobenceno fue del 16% (% en peso), basándose en los materiales totales suministrados. En ese momento, la razón molar de compuesto aromático no halogenado/yodo introducidos era de 1,93.  
40

**[0048]** Además, en la Fig. 4 se muestra un gráfico de distribución de temperaturas según la longitud del reactor, medido en el centro del reactor de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1. En la Tabla 1 siguiente se muestran las condiciones de reacción y los datos de los productos de reacción.

45 **[0049]** En particular, todas las zonas del reactor se mantuvieron a una temperatura casi constante. La temperatura de la parte superior del reactor se mantuvo a aproximadamente 300°C o menos, que está cerca de la temperatura deseada. La temperatura de reacción se mantuvo también a aproximadamente 275°C o más junto con la dirección de flujo del reactivo.

### 50 **Ejemplo 3**

**[0050]** En el equipo tal como se muestra en la Fig. 2, se introdujeron benceno (91,3 g/h), yodo (47,87 g/h) y monoyodobenceno (422,7 g/h) para realizar la yodación en presencia de catalizador de tipo zeolita Na-13X en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 1. Además, se introdujo también diyodobenceno (162,2 g/h), y la  
55 composición de diyodobenceno fue del 22% (% en peso), basándose en los materiales totales suministrados. En ese momento, la razón molar de compuesto aromático no halogenado/yodo introducidos era de 1,93.

**[0051]** Además, en la Fig. 4 se muestra un gráfico de distribución de temperaturas según la longitud del reactor, medida en el centro del reactor de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1. En la Tabla 1

siguiente se muestran las condiciones de reacción y los datos de los productos de reacción.

**[0052]** En particular, todas las zonas del reactor se mantuvieron a una temperatura casi constante. La temperatura de la parte superior del reactor se mantuvo a aproximadamente 300°C o menos, que está cerca de la temperatura deseada. La temperatura de reacción se mantuvo también a aproximadamente 275°C o más junto con la dirección de flujo del reactivo.

[Tabla 1]

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Condiciones de suministro					
Benceno	g/h	111,24	102,44	98,13	91,28
Yodo	g/h	73,15	66,87	47,81	47,87
Monoyodobenceno	g/h	527,43	483,78	458,78	422,72
Compuesto aromático/yodo	Razón molar	1,93	1,93	1,93	1,93
Diyodobenceno	g/h	0	65,9	115,1	162,2
Composición del producto					
Benceno	% en peso	3,73	4,09	3,56	3,95
Monoyodobenceno	% en peso	43,61	41,46	39,35	38,5
p-DIB	% en peso	29,08	27,47	27,35	27,31
m-DIB	% en peso	7,18	10,96	13,66	13,71
o-DIB	% en peso	1,34	2,58	2,64	2,69
TIB	% en peso	4,17	5,39	7,52	7,61
Otros	% en peso	10,89	8,05	5,92	6,23
Características					
Tasa de conversión de I <sub>2</sub>	%	75,39	83,3	87,8	87,22
Tasa de conversión de benceno	%	66,4	59,56	64,1	63,71
DIB total	% en peso	37,60	41,01	43,65	43,75

10

**[0053]** Tal como se muestra en la Tabla 1, aun cuando se incrementó la cantidad suministrada de diyodobenceno, existen escasas diferencias entre el Ejemplo comparativo 1 y los Ejemplos 1 a 3 en relación con las composiciones de los productos de reacción, para-, orto- y meta- diyodobenceno y triyodobenceno, y las composiciones convergieron en una composición específica, lo que indica que la yodación y la conversión en yodo de diyodobenceno y triyodobenceno en monoyodobenceno tienen lugar simultáneamente en presencia de catalizador de yodación. Es decir, puede observarse que las reacciones secundarias son suprimidas por el procedimiento simultáneo de yodación y conversión en yodo.

**[0054]** Aun cuando la diferencia en la producción de para-diyodobenceno entre los Ejemplos 1 a 3 y el Ejemplo comparativo 1 (sin adición de diyodobenceno) fue de aproximadamente el 2% en peso, existía una dificultad considerable en el control de la temperatura de reacción al realizar la preparación mediante el Ejemplo comparativo 1. Tal como se muestra en la Fig. 4, el Ejemplo comparativo 1 reveló una gran diferencia en la distribución de temperaturas según una longitud del reactor, que se midió en el centro del reactor, lo que indicaba que la reacción activa estaba localizada en la región específica del reactor y así toda la capa de catalizador no se usaba con eficacia. Por el contrario, los Ejemplos 1 a 3 mostraron una diferencia escasa en la distribución de temperaturas según la longitud del reactor, lo que indica que toda la capa de catalizador introducida en el reactor se usaba con eficacia.

**[0055]** En el Ejemplo comparativo 1, la reacción activa estaba localizada en la región específica del reactor y así se usó sólo una parte del catalizador para acelerar la inactivación del catalizador en la región, lo que acorta la longitud de capa de catalizador del reactivo en toda la capa de catalizador. Además, si la temperatura de la región específica del reactor aumenta, una parte de los componentes de reacción se carboniza para reducir rápidamente la actividad del catalizador, acortando así la duración del catalizador.

**[0056]** Entre tanto, desde el Ejemplo 1 al Ejemplo 3, la temperatura de reacción se controló de forma más estable, y los subproductos resultantes de las reacciones secundarias se mantuvieron a un nivel constante. Puede observarse que la tasa de conversión de I<sub>2</sub> se incrementó, ya que la cantidad suministrada de diyodobenceno se hizo superior, en comparación con la del Ejemplo comparativo 1, lo que contribuye a un funcionamiento estable de

columna de destilación en el procedimiento de refinado después de la reacción.

**[0057]** Tal como se muestra en los resultados experimental anteriores, cuando la yodación se realiza para preparar compuestos aromáticos yodados mediante la adición de compuesto diyodado a los reactivos según los Ejemplos 1 a 3 de la presente invención, la yodación y la conversión en yodo tienen lugar simultáneamente para evitar las reacciones secundarias, y la duración del catalizador de yodación se prolonga al facilitar un control estable de la temperatura de reacción. Por tanto, el procedimiento es adecuado para la producción en masa de compuesto diyodado y también el compuesto para-diyodado de valor comercial, y así puede usarse ampliamente para la producción de compuesto diyodado, en particular, compuesto para-diyodado.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados, que comprende la etapa de realización de una yodación de un compuesto aromático no halogenado, un compuesto aromático monoyodado, un compuesto aromático diyodado y yodo en presencia de un catalizador de tipo zeolita en una atmósfera de oxígeno, en el que un compuesto aromático diyodado y un compuesto aromático triyodado en los compuestos aromáticos yodados se convierten en el compuesto aromático monoyodado simultáneamente con la yodación; y
- 10 la razón molar de compuesto aromático no halogenado/yodo, que se introducen, es de 0,8 a 3,0.
2. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que el compuesto aromático no halogenado se selecciona entre el grupo que consiste en benceno, naftaleno y bifenilo.
- 15 3. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que el compuesto aromático monoyodado se selecciona entre el grupo que consiste en monoyodobenceno, monoyodonaftaleno y monoyodobifenilo.
4. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que el compuesto aromático diyodado se selecciona entre el grupo que consiste en diyodobenceno, diyodonaftaleno y diyodobifenilo.
- 20 5. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que el compuesto aromático diyodado se introduce en el intervalo del 7% en peso al 45% en peso, con respecto al peso total de los materiales introducidos.
- 25 6. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que el compuesto aromático yodado producido por la etapa de yodación incluye diyodobenceno.
- 30 7. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 6, en el que el diyodobenceno es para-diyodobenceno.
8. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que el catalizador de tipo zeolita se selecciona entre el grupo que consiste en Na-13X, tipo Y, ZSM5 y K-13X.
- 35 9. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que el catalizador de tipo zeolita es Na-13X.
10. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que la yodación se realiza a la temperatura de 230 a 350°C y bajo una presión comprendida entre la presión atmosférica y 5 atm.
- 40 11. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que la yodación se realiza a la temperatura de 275 a 290°C y bajo una presión comprendida entre la presión atmosférica y 5 atm.
- 45 12. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de reciclado de un compuesto diyodado para realizar la yodación, en el que el compuesto diyodado se obtiene a partir de una destilación, una cristalización y una separación sólido-líquido usando los productos de reacción de la etapa de yodación.
- 50 13. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 12, en el que el procedimiento comprende las etapas de:
- 55 separación y eliminación de un compuesto aromático de los productos de reacción de un compuesto aromático, un compuesto aromático monoyodado, un compuesto aromático diyodado y yodo, después de que los productos de reacción son transportados a una primera columna de destilación 10 desde un reactor de yodación 2;
- transporte del destilado de residuo desde la primera columna de destilación 10 a una segunda columna de

destilación 12, y separación del compuesto monoyodado y el yodo desde el destilado;

transporte del destilado de residuo desde la segunda columna de destilación 12 a una tercera columna de destilación 14, separación de la mezcla sustituida con diyodo de compuesto para-diyodado, compuesto orto-diyodado y compuesto meta-diyodado desde el destilado, y transporte de la mezcla sustituida con diyodo en un separador sólido-líquido y de cristalización 16;

separación de un compuesto para-diyodado sólido de la mezcla sustituida con diyodo para recuperar un líquido madre que incluye un compuesto para-diyodado, un compuesto orto-diyodado y un compuesto meta-diyodado 10 líquidos a través del separador sólido-líquido y de cristalización 16; y

reciclado de una parte del líquido madre en el reactor de yodación 2 para reutilizar el compuesto diyodado.

14. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que la razón molar de compuesto aromático no halogenado/yodo, que se introducen, es de 1,5 a 2,4.

15. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que el compuesto aromático diyodado se introduce en el intervalo del 11% en peso al 40% en peso, con respecto al peso total de los materiales introducidos.

20

16. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que la tasa de conversión de I<sub>2</sub> es del 80% o más.

17. El procedimiento para preparar compuestos aromáticos yodados según la reivindicación 1, en el que la tasa de conversión de diyodobenceno (DIB) es del 40% en peso o más.

25

Fig. 1

Benceno, yodo, oxígeno, monoyodobenceno

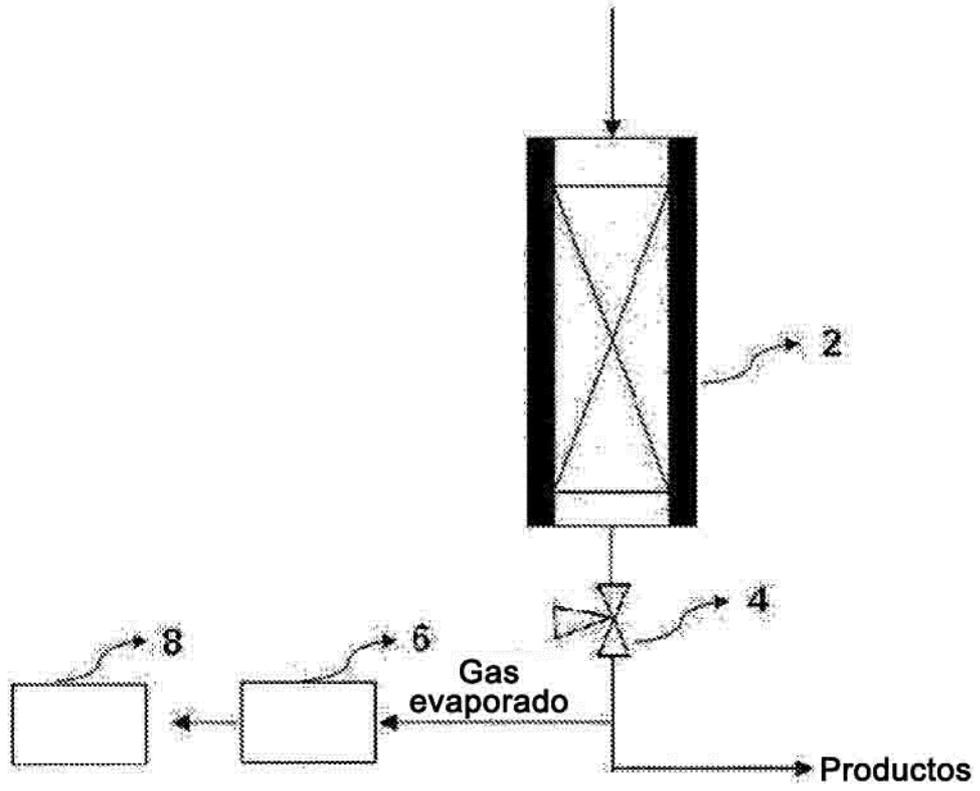


Fig. 2

Benceno, yodo, oxígeno, monoyodobenceno, diyodobenceno (mezcla eutéctica)

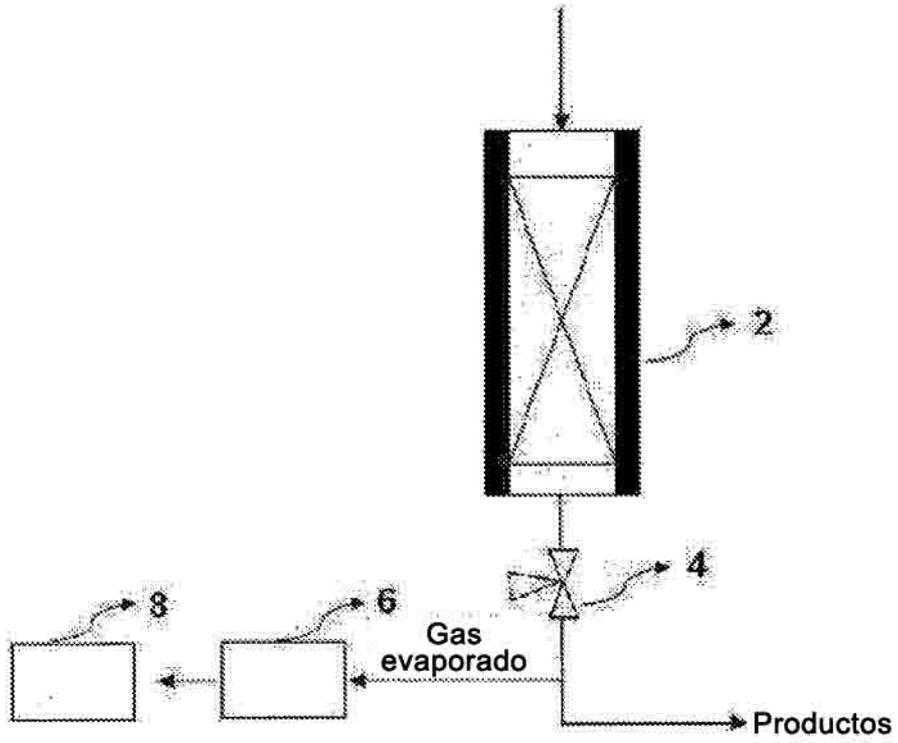


Fig. 3

Benceno, yodo, oxígeno, monoyodobenceno, diyodobenceno (mezcla eutéctica)

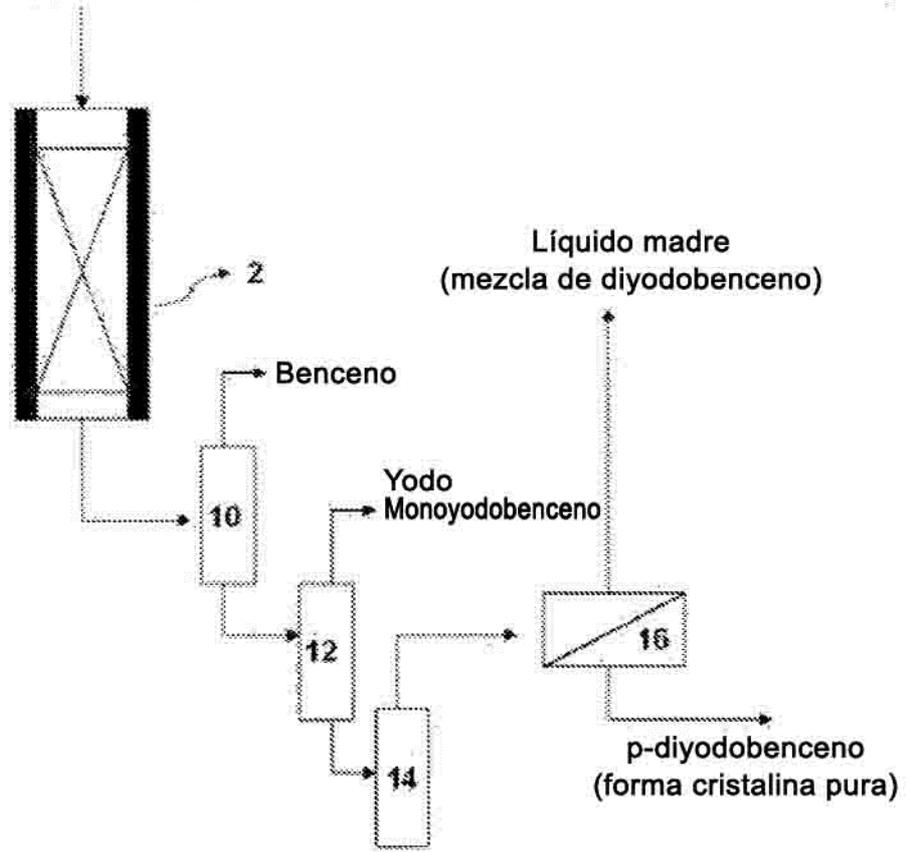


Fig. 4

