

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 677**

51 Int. Cl.:

**C07C 25/02** (2006.01)

**C07C 17/12** (2006.01)

**C07C 17/093** (2006.01)

**C07C 17/156** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2007 PCT/KR2007/005227**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2009 WO09054555**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2007 E 07833536 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2152650**

54 Título: **Proceso de fabricación para compuestos aromáticos yodados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.04.2017**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS, CO., LTD. (100.0%)  
600 JEONGJA 1-DONG JANGAN-GU  
SUWON-SI, GYEONGGI-DO 440-300, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, HAN SEOK;  
LEE, JONG IN;  
CHA, IL HOON y  
LEE, YOON SEO**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 608 677 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

Proceso de fabricación para compuestos aromáticos yodados

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para la preparación de un compuesto aromático yodado y, más particularmente, a un método para preparar un compuesto yodado mediante yodación de un compuesto aromático en presencia de oxígeno usando un catalizador de zeolita, en el que el compuesto aromático y su compuesto de monoyodo, como materiales de partida, se dejan reaccionar con yodo.

### **Técnica anterior**

La tecnología para preparar compuestos aromáticos halogenados mediante compuestos aromáticos como benceno o naftaleno para reaccionar con un halógeno (bromo, cloro, yodo, etc.) ha sido usada en diversos campos comerciales.

Normalmente, el p-diclorobenceno, que se prepara a través de la reacción de benceno con cloro, se usa como una materia prima para preparar plástico de ingeniería PPS (poli(sulfuro de fenileno)). La tecnología para preparar PPS permitiendo que el p-diclorobenceno reaccione con sulfuro de sodio en un disolvente de N-metil-pirrolidona se conoce como el proceso de Macallum y el PPS es comercialmente producido en la actualidad a través del proceso de Macallum. Sin embargo, como es difícil obtener un polímero de peso molecular elevado solamente a través del proceso de Macallum, se lleva a cabo un proceso de curado, como un proceso posterior, para obtener el polímero de peso molecular elevado y el PPS obtenido a través del proceso de curado tiene una desventaja en cuanto que se hace quebradizo debido a una reacción de reticulación o similar. También, son necesariamente producidas sales metálicas, como el cloruro de sodio (NaCl), como subproductos de reacción en el proceso de polimerización y provocan graves problemas en términos de eficacia de la economía de los procesos comerciales y en las propiedades físicas del polímero.

Como métodos que pueden eliminar fundamentalmente la producción de sales metálicas y hacer posible que se obtengan polímeros lineales, las patentes de EE.UU n° 4.746.758 y n° 4.786.713 y patentes relacionadas sugieren métodos de polimerización en estado fundido de p-diyodobenceno con azufre.

También, las patentes de EE.UU n° 4.778.938 y n° 4.746.758 describen métodos para preparar p-diyodobenceno permitiendo que el benceno reaccione con yodo en presencia de oxígeno sobre un catalizador de zeolita. Estas patentes describen que la conversión elevada, la selectividad para un compuesto de p-diyodo, que es comercialmente útil, es elevada y la oxidación de benceno o naftaleno como materia prima puede ser minimizada.

Sin embargo, con el fin de hacer esta tecnología de yodación más útil desde un punto de vista comercial, es preferible aumentar adicionalmente la productividad de compuestos de diyodo y la selectividad para un compuesto de p-diyodo. También, dichas patentes describen que se producen depósitos de carbono debido a la combustión de la materia prima y que la actividad del catalizador se reduce debido a los depósitos de carbono. Además, los depósitos de carbono así producidos o las impurezas de peso molecular elevado muy yodadas no solamente desactivan el catalizador, sino que permanecen también en el producto yodado, provocando así graves problemas en un proceso posterior de purificación.

### **Divulgación**

#### Problema técnico

Los presentes inventores han realizado estudios para resolver los problemas anteriormente descritos que se producen en la técnica anterior y, como consecuencia, han encontrado que cuando un compuesto aromático como benceno, y su compuesto de monoyodo, como materias primas, se dejan reaccionar con yodo, la productividad de compuestos de diyodo y la selectividad para un compuesto de p-diyodo puede ser aumentadas, y el tiempo de vida de un catalizador puede ser significativamente aumentado, completando así la presente invención.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un método para preparar un compuesto aromático yodado, que minimice la desactivación de un catalizador, aumente la productividad de compuestos de diyodo a partir de un compuesto aromático y la selectividad para un compuesto de diyodo y, al mismo tiempo, suprima reacciones secundarias.

Según la presente invención, un método para preparar p-diyodobenceno comprende la etapa de hacer reaccionar (i) benceno y monoyodobenceno o (ii) monoyodobenceno como materia prima aromática de partida con yodo en presencia de oxígeno y zeolita Na-13X como catalizador de zeolita de 200 a 400 °C para formar p-diyodobenceno, mediante lo cual puede ser aumentada la productividad de diyodobenceno y la selectividad para un p-diyodobenceno y, al mismo tiempo, se pueden suprimir reacciones secundarias, alargando así el tiempo de vida de un

catalizador.

### Descripción de los dibujos

5 La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra un sistema y proceso para preparar un compuesto yodado según el ejemplo comparativo 1.

La figura 2 es un diagrama esquemático que muestra un sistema y proceso para preparar un compuesto yodado según los ejemplos 1 a 3.

10 La figura 3 es un diagrama esquemático que muestra un sistema y proceso para preparar un compuesto yodado según el ejemplo 4.

15 La figura 4 es un diagrama esquemático que muestra un sistema y proceso para preparar un compuesto yodado según el ejemplo 6, en el que se lleva a cabo la separación y reciclado del compuesto de monoyodo y yodo.

### Descripción de referencias numéricas importantes usadas en las figuras

20 R01: un reactor de yodación (relleno con 230 ml de un catalizador de zeolita Na-13X y equipado con un calentador eléctrico);

C10: columna de destilación 1 para separar agua y benceno de un producto de reacción;

25 C20: columna de destilación 2 para separar y reciclar monoyodobenceno y yodo a partir de un producto de reacción;

C30: columna de destilación 3 para separar diyodobenceno a través de la parte superior de la columna y separar sustancias de punto de ebullición elevado, incluidos compuestos de triyodo, a través de la parte inferior de la columna;

30 regulador de la presión posterior: sirve para regular la presión de la reacción y hacer posible que se lleve a cabo una reacción presurizada;

sistema de manejo de muestras: para separar vapor de gas con el fin de proteger un analizador en un proceso posterior; y

35 GC (cromatografía de gases): para medir el contenido de dióxido de carbono en un gas.

### Mejor modo

40 En lo que sigue, se describirá la presente invención en detalle.

Como se describió anteriormente, la presente invención se refiere a un método para yodar benceno en presencia de oxígeno sobre un catalizador de zeolita Na-13X, en el que se usa benceno y monoyodobenceno como materias primas, con lo que se puede minimizar la desactivación del catalizador, se puede aumentar la productividad de diyodobenceno y la selectividad para un p-diyodobenceno y, al mismo, se pueden suprimir reacciones secundarias, alargando así el tiempo de vida del catalizador.

50 También, en la presente invención, es posible reciclar el monoyodobenceno y yodo separando y purificando el producto de reacción, obtenido según el método anterior, a través de destilación.

En la presente invención, como el catalizador para la reacción de yodación, se usó un catalizador de zeolita Na-13X, que es ampliamente usado en el comercio. Se ensayaron diversos catalizadores, que incluyen el tipo Y, ZSM5 y K-13X para llevar a cabo la yodación del compuesto aromático, pero se encontró que el catalizador Na-13X era el más útil. Se pudo observar que el catalizador de zeolita K-13X tenía una utilidad baja, ya que la conversión del compuesto aromático y yodo no era mayor que 50% y la utilidad de los catalizadores restantes fue también inferior a la del catalizador Na-13X.

60 Es conocido que la yodación de compuestos aromáticos sobre un catalizador de zeolita se produce sobre un amplio intervalo de temperaturas de 200-400 °C. La yodación de compuestos aromáticos se examinó a diversas temperaturas de reacción y, como consecuencia, se pudo observar que, a medida que se aumentaba la temperatura de la reacción, aumentó la conversión de materias primas (aromáticas y de yodo), pero la selectividad para el compuesto de p-diyodo, que se considera que es comercialmente el más valioso, y la productividad de los compuestos de diyodo, disminuyeron. Al mismo tiempo, la reacción de yodación se puede llevar a cabo a un amplio intervalo de presión de reacción, y se pudo observar que un aumento en la presión de la reacción condujo a un aumento de la eficacia de la reacción de yodación.

Al mismo tiempo, el ácido yodhídrico, que se produce durante la reacción de yodación, debe ser oxidado a yodo, que puede participar en la reacción. Por esta razón, se considera esencial la presencia de oxígeno en la reacción. Si el oxígeno no está presente o su cantidad es más pequeña que la cantidad de ácido yodhídrico, el ácido yodhídrico formará azeótropos con agua, generada durante reacción y, por tanto, afectará adversamente a un proceso de purificación después de la reacción y, además, corroerá gravemente la instalación debido a su fuerte acción de oxidación. Consecuentemente, se puede observar que es necesario oxígeno en una cantidad igual o mayor al número de moles de yodo que se usa en la reacción.

La reacción en moles entre el compuesto aromático y yodo, que se usan como materias primas, puede variar. Se puede observar que, a medida que se aumentó la cantidad de yodo, se aumentó la productividad de compuestos aromáticos multiyodados, pero se disminuyó la conversión de yodo. Sin embargo, si se aumenta la relación de compuesto aromático respecto al compuesto de yodo con el fin de aumentar la conversión de yodo, se puede aumentar la conversión de yodo, pero se reducirá la productividad de los compuestos de diyodo. Por esta razón, la relación debe ser adecuadamente ajustada según el uso previsto para el producto de reacción.

Los compuestos aromáticos, como el benceno o naftaleno, son convertidos en óxidos, como dióxido de carbono, a través de una reacción de oxidación, cuando están en un estado de temperaturas elevadas en presencia de oxígeno. Esto indica la pérdida de materias primas. En la presente invención, el dióxido de carbono se produce a través de una oxidación completa y puede formar también depósitos de carbono a través de una oxidación incompleta o carbonización. Los depósitos de carbono así formados reducen la actividad del catalizador, acortando así el tiempo de vida del catalizador.

Según la presente invención, la productividad de diyodobenceno y la selectividad para un p-diyodobenceno pueden ser aumentadas a través del uso de un compuesto aromático y su compuesto de monoyodo como materias primas. También, según el método sugerido en la presente invención, la producción de dióxido de carbono y depósitos de carbono puede ser minimizada y, por tanto, puede ser significativamente alargado el tiempo de vida del catalizador y pueden ser obtenidos compuestos yodados de alta calidad.

También, aunque el monoyodobenceno puede ser preparado o adquirido para ser usado en la presente invención, es más eficaz separar y purificar un monoyodobenceno a partir del producto de reacción yodado mediante destilación y reciclado del compuesto separado, como se muestra en la figura 4. Específicamente, como se muestra en la figura 4, el método de la presente invención se puede realizar eficazmente separando benceno y agua en la columna de destilación 1 (C10), separando monoyodobenceno y yodo a través de la parte superior de la columna de destilación 2 (C20) e introduciendo los materiales separados en un Reactor (R01).

Con el fin de poner de manifiesto el efecto de la presente invención, se describirán a continuación el concepto y los términos usados en los ejemplos comparativos y ejemplos que se describen con posterioridad. "Relación de compuesto aromático/yodo" en las condiciones de la reacción indica la relación molar entre el compuesto aromático y el yodo que se usan. Cuando se va a preparar un compuesto de diyodo, el benceno debe reaccionar con un mol de yodo (dos átomos de yodo). Por tanto, la relación de compuesto aromático/yodo se define mediante la siguiente figura matemática 1:

[Figura matemática 1]

Compuesto aromático/yodo = (moles de benceno x 2) + (moles de monoyodobenceno) / moles de yodo x 2

Se describirá seguidamente el concepto de los términos para examinar un producto de reacción y la eficacia de un proceso de reacción. La productividad de p-diyodobenceno (p-DIB) se define como el ritmo de producción de p-diyodobenceno por volumen unitario de un catalizador por unidad de tiempo y se expresa en una unidad de g/l·h. La conversión de yodo y benceno se obtiene dividiendo la cantidad de yodo y benceno, convertidos en el producto de la reacción, por la cantidad de yodo y benceno que se introduce y expresando la relación como un porcentaje (%).

Los bencenos yodados producidos a través de la reacción de yodación se pueden clasificar en los siguientes compuestos: mono-yodobenceno, obtenido mediante reacción con un átomo de yodo; diyodobenceno, obtenido mediante reacción con dos átomos de yodo; y triyodobenceno, obtenido mediante reacción con tres átomos de yodo. De entre ellos, el diyodobenceno (DIB) y el triyodobenceno (TIB) pueden tener cada uno tres isómeros. Es decir, para el diyodobenceno, mediante la reacción de yodación se producen tres isómeros, que incluyen p-, o- y m-diyodobencenos. En la presente invención, el diyodobenceno (DIB) total se refiere al total de los porcentajes en peso de p-, o- y m-diyodobencenos contenidos en el producto de reacción, y se define mediante la siguiente figura matemática 2:

[Figura matemática 2]

DIB total = (p + m + o-DIB)/(producto) x 100

Entretanto, la selectividad se expresa como un porcentaje en peso de la concentración del isómero p entre tres

diyodobencenos contenidos en el producto de la reacción, y se define mediante la siguiente figura matemática 3:

[Figura matemática 3]

$$5 \quad \text{Selectividad} = (\text{p-DIB}/(\text{p} + \text{m} + \text{o-DIB}) \times 100$$

Según la presente invención, el compuesto de p-diyodo, que es muy valioso comercialmente, puede ser preparado con una eficacia elevada y esta preparación de eficacia elevada se hace posible cuando el DIB total y la selectividad del compuesto de p-diyodo son elevados.

10

### Modo para la invención

En lo que sigue, la presente invención se describirá más en detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

#### 15 Ejemplo comparativo 1

En el sistema mostrado en la figura 1, se introdujeron benceno (26,4 g/h) y yodo (42,9 g/h) a un reactor sin añadir monoyodobenceno y se sometieron a un proceso de yodación continuo bajo condiciones de una temperatura de reacción de 280 °C y presión atmosférica. Después de 24 horas de que se alcanzaran las condiciones de la reacción, se realizaron la toma de muestras y análisis. Las condiciones experimentales y los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

20

#### Ejemplo 1

25 En el sistema mostrado en la figura 2, se introdujeron benceno (6,6 g/h), monoyodobenceno (48,4 g/h) y yodo (25,8 g/h) en un reactor y se sometieron a una reacción de yodación bajo las mismas condiciones del ejemplo comparativo 1. Las condiciones experimentales y los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

30

#### Ejemplo 2

En el sistema mostrado en la figura 2, se introdujeron benceno (16,5 g/h), monoyodobenceno (38,5 g/h) y yodo (38,8 g/h) en un reactor y se sometieron a una reacción de yodación bajo las mismas condiciones del ejemplo comparativo 1. Las condiciones experimentales y los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

35

#### Ejemplo 3

En el sistema mostrado en la figura 2, se introdujeron benceno (27,5 g/h), monoyodobenceno (27,5 g/h) y yodo (53,2 g/h) en un reactor y se sometieron a una reacción de yodación bajo las mismas condiciones del ejemplo comparativo 1. Las condiciones experimentales y los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

40

#### Ejemplo 4

45 En el sistema mostrado en la figura 2, se introdujeron monoyodobenceno (55 g/h) y yodo (17,1 g/h) en un reactor sin añadir benceno y se sometieron a una reacción de yodación bajo las mismas condiciones del ejemplo comparativo 1. Las condiciones experimentales y los resultados se muestran en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Condiciones de alimentación						
Benceno	g/h	26,4	6,6	16,5	27,5	0
Yodobenceno	g/h	0,0	48,4	38,5	27,5	55
Yodo	g/h	42,9	25,8	38,8	53,2	17,1
Compuesto aromático/yodo	Relación molar	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
O <sub>2</sub>	ml/min	220,0	100,0	120,0	200,0	80
Composición del producto						
Benceno	p%	9,84	3,63	7,71	9,78	0
Yodobenceno	p%	44,31	38,53	44,01	44,25	45
p-DIB	p%	22,99	40,47	33,96	30,78	38,97

m-DIB	p%	9,21	6,76	6,21	6,88	7,84
o-DIB	p%	2,92	1,88	1,98	2,54	2,12
TIB	p%	3,11	5,19	3,49	3,24	5,65
Características						
Productividad de p-DIB	g/l·h	69,97	123,17	103,36	93,68	118,60
Ritmo de conversión de I <sub>2</sub>	%	91,38	88,41	90,20	90,50	92,44
Ritmo de conversión de benceno	%	73,96	61,50	67,29	75,11	-
DIB total	p%	35,12	49,11	42,15	40,20	48,93
Selectividad	%	66,00	83,00	80,57	77,00	80,00
CO <sub>2</sub>	%	2,54	0,78	0,88	1,16	0,05

Como se puede observar en la tabla 1 anterior, los Experimentos 1 a 3, en los que se introdujeron benceno y monoyodobenceno y se sometieron a yodación, mostraron excelentes resultados en términos de DIB total y selectividad para diyodobenceno, en comparación con el ejemplo comparativo 1, en el que se solamente usó benceno como materia prima. Se puede observar también resultados similares a estos en el ejemplo 4, en el que se usó monoyodobenceno como materia prima sin añadir benceno. La productividad de p-DIB fue también elevada, cuando se usó solamente monoyodobenceno como materia prima o cuando se usó benceno junto con monoyodobenceno. Por tanto, se puede observar que se consiguió de forma eficaz la producción de los isómeros p por volumen unitario de catalizador.

#### Ejemplo comparativo 2

Se llevó a cabo una reacción de yodación de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 y el producto se analizó 200 horas y 400 horas después del inicio de la reacción.

#### Ejemplo 5

Se llevó a cabo una reacción de yodación de la misma manera que en el ejemplo 3 y el producto se analizó 200 horas y 400 horas después del inicio de la reacción.

Tabla 2

	Ritmo de conversión (%) de I <sub>2</sub>		Impurezas negras (g)	
	200 h	400 h	200 h	400 h
Ejemplo comparativo 2	80	65	1	3
Ejemplo 5	87	82	0,13	0,38

Como se puede observar en la tabla 2 anterior, en el caso del ejemplo comparativo 2, la conversión de yodo se redujo hasta 80% después de 200 horas y 65% después de 400 horas y la cantidad de impurezas negras detectadas en el producto fue aumentando con el paso del tiempo. En el caso del ejemplo 5, las conversiones de yodo después de 200 horas y 400 horas fueron de 87% y 82%, respectivamente, y las impurezas negras se detectaron en cantidades significativamente pequeñas en comparación con las del ejemplo comparativo 2. Se considera que las impurezas negras son depósitos de carbono contenidos en los productos y los depósitos de carbono reducen la actividad del catalizador. Esto se puede confirmar a partir de las producciones de dióxido de carbono del ejemplo comparativo 1 y los ejemplos 1 a 4, como se muestra en la tabla 1 anterior. En el caso de que se usaran benceno y monobenceno, la concentración de dióxido de carbono gaseoso se redujo significativamente, en comparación con el caso en el que se usó solamente benceno como materia prima.

#### Ejemplo 6

El ejemplo 6 se llevó a cabo en el sistema mostrado en la figura 4. En este caso, las temperaturas de fusión de los p, m y o-diyodobencenos fueron de 131 °C, 36 °C y 27 °C, respectivamente. Por tanto, aunque los diyodobencenos se considera que están todos en estado sólido a temperatura ambiente (25 °C), el diyodobenceno recuperado desde la parte superior de la tercera columna de destilación (C03) estaba presente en forma de una mezcla sólido-líquido. Por esta razón, el diyodobenceno recuperado fue sometido a cristalización y separación sólido-líquido y, como consecuencia, se pudo separar en forma de un sólido de isómero p puro y una solución que consistía en 13,1% de p-diyodobenceno, 71,5% de m-diyodobenceno y 15,4 de o-diyodobenceno. Mediante lavado del sólido del isómero p, se pudo obtener p-diyodobenceno blanco que tenía una pureza de más de 99%. También, se pudo observar que

los tres isómeros (isómeros p, m y o) pueden estar presentes en estado líquido formando una mezcla eutéctica a una temperatura inferior a las respectivas temperaturas de fusión.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para preparar p-diyodobenceno, que comprende la etapa de hacer reaccionar (i) benceno y monoyodobenceno o (ii) monoyodobenceno como materia prima aromática de partida con yodo en presencia de oxígeno y zeolita Na-13X como catalizador de zeolita a 200 - 400 °C para formar p-diyodobenceno.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el monoyodobenceno y el yodo presentes en el producto de yodación son reciclados a través de las etapas de: 1) separar benceno y agua del producto de reacción de yodación en una primera columna de destilación; 2) separar el monoyodobenceno y yodo del producto de reacción de yodación, del que se separan benceno y agua en la etapa 1), en una segunda columna de destilación; y 3) reciclar volviendo a introducir el monoyodobenceno y yodo separados en la reacción de yodación.



FIG. 1

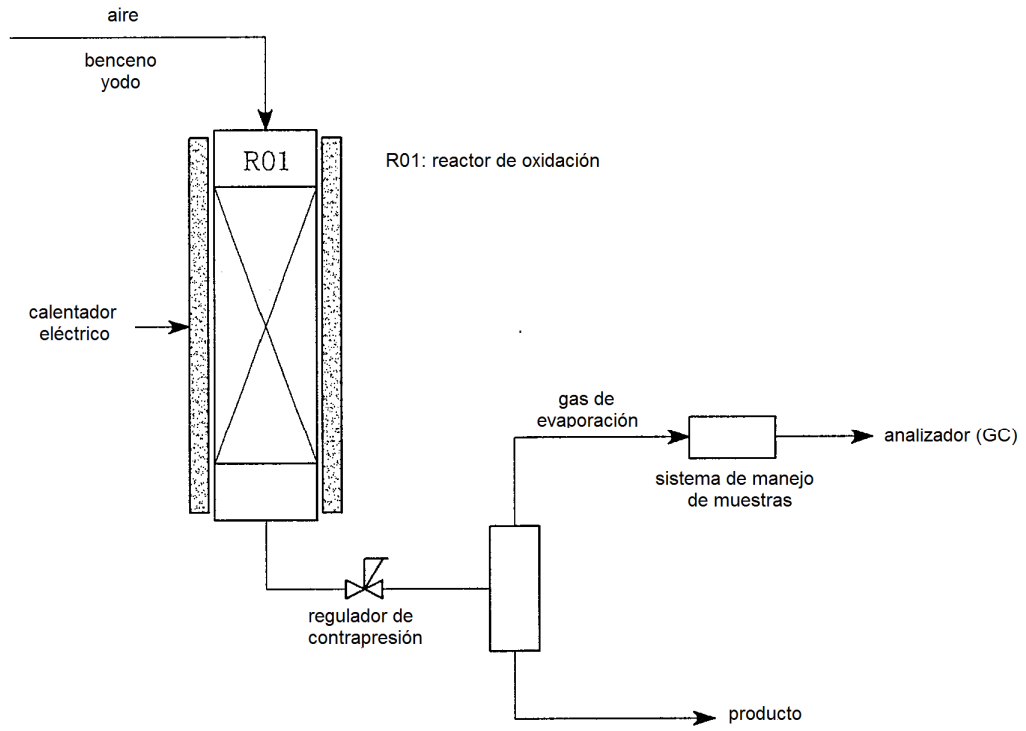


FIG. 2

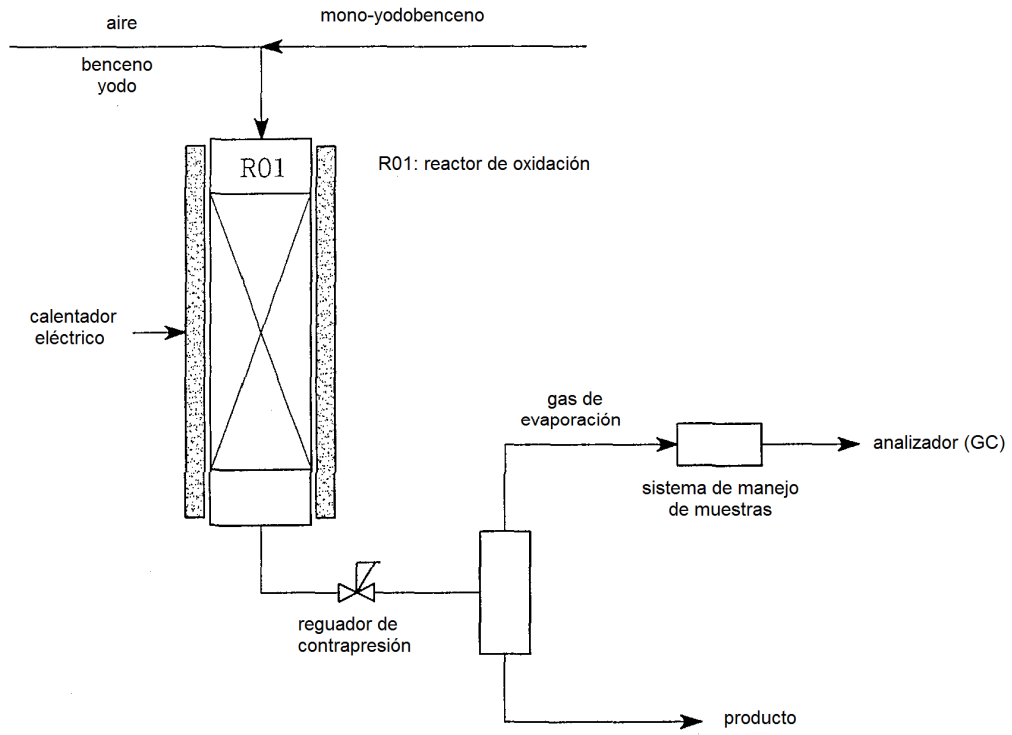


FIG. 3

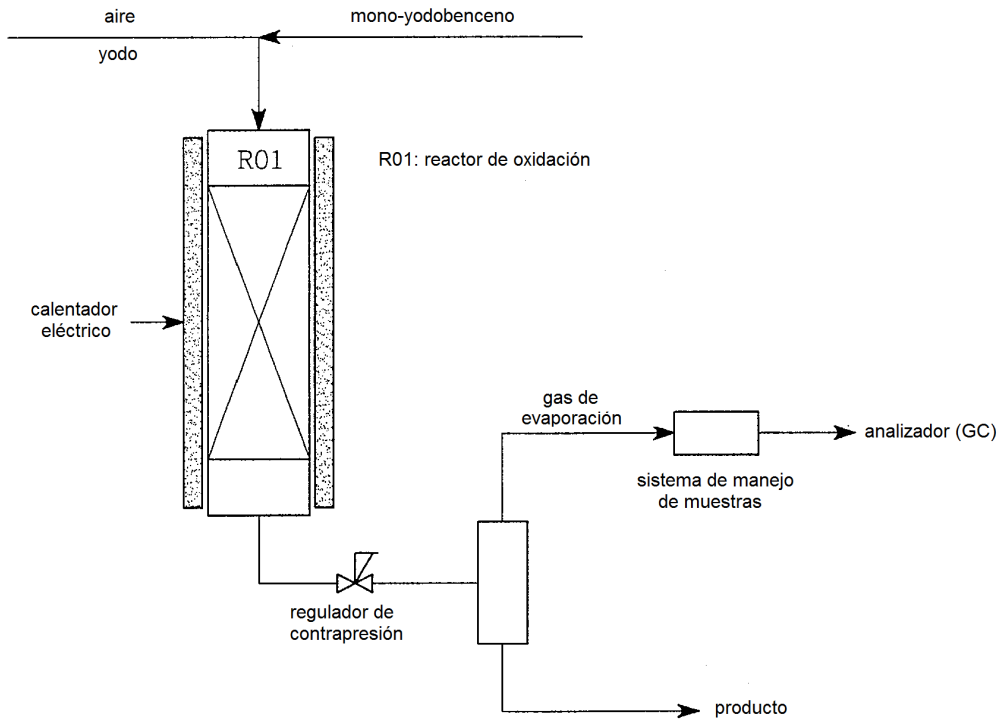


FIG. 4

