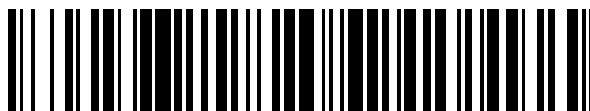


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 873**

51 Int. Cl.:

B01J 29/00 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2009 PCT/KR2009/007803**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2010 WO10077026**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2009 E 09836347 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2380662**

54 Título: **Catalizador de zeolita con intercambio de cationes, y procedimiento de producción de monoyodo benceno a través de una reacción de transyodación usando el mismo**

30 Prioridad:

31.12.2008 KR 20080137990

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

26.02.2020

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
686 Sumpyeong-dong, Bundang-gu, Seongnam-Si
Gyeonggi-DO, KR**

72 Inventor/es:

**YI, YONG-JIN;
LIM, JAE-BONG;
CHA, IL-HOON;
KIM, HAN-SEOK;
PARK, YONG-KI;
CHOI, WON-CHOON y
MIN, DA-YOUNG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 744 873 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

Catalizador de zeolita con intercambio de cationes, y procedimiento de producción de monoyodo benceno a través de una reacción de transyodación usando el mismo

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un catalizador de zeolita con intercambio de cationes para una transyodación, que exhibe una alta selectividad para monoyodo benceno y ha mejorado la vida útil al mejorar la disminución de la actividad catalítica. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de monoyodo benceno mediante transyodación usando el catalizador de zeolita intercambiada con cationes.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Una oxyodación que sintetiza yodo benceno a partir de benceno y yodo se lleva a cabo lentamente. Por lo tanto, la oxyodación se lleva a cabo generalmente en fase líquida utilizando un agente oxidante, por ejemplo, ácido nítrico, ácido acético, peróxido de hidrógeno o sulfuro de plata. La oxyodación se ha descrito en el documento JP S58-077830A, U.S.S.R. Pat. No. 453392, Journal of the American Chemical Society, vol. 39, página 437, 1917, etc.

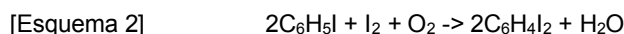
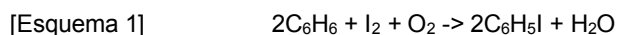
- 15 En la oxyodación, también se han sugerido otros agentes oxidantes que incluyen ácido yodico (HIO₃), trióxido de azufre (SO₃) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂), pero ninguno de ellos ha demostrado ser más eficiente que el ácido nítrico.

- 20 Se ha sugerido una yodación usando haluros metálicos como catalizador en lugar del agente oxidante en el Bulletin of Chemical Society of Japan, vol. 47, página 147, 1974. El procedimiento de yodación directa para benceno en fase gaseosa mediante el uso de catalizador de zeolita 13X se ha sugerido en el documento JP S57-077631A.

El documento JP S59-219241A ha sugerido una técnica para producir un compuesto de yodo benceno a través de la oxyodación de benceno usando un catalizador de zeolita fuertemente ácido (Si/Al >> 10) bajo una atmósfera de oxígeno.

- 25 Los documentos EP0181790 y EP0183579 divulgan técnicas para sintetizar yodo benceno mediante oxyodación de benceno en la presencia de un catalizador de zeolita. El documento EP0181790 sugiere el uso de catalizador de zeolita ZSM-5 o ZSM-11 que se ha intercambiado con cationes divalentes o trivalentes antes de su introducción, ya que la rápida disminución de la actividad catalítica es causada por la utilización de estas zeolitas en forma ácida o alcalina. El documento EP0183579 sugirió el uso de zeolita de tipo X o de tipo Y en forma no ácida para evitar la inactivación del catalizador. De acuerdo con las divulgaciones de estas patentes, es efectivo intercambiar iones la zeolita de tipo X o Y con cationes monovalentes, divalentes o trivalentes alcalinos o de tierras raras. En las dos patentes europeas anteriores, el monoyodo benceno (MIB) se produce con una selectividad del 90% o más, y el di-yodo benceno (DIB) se produce parcialmente como subproductos.

- 35 Como se señaló anteriormente, muchas patentes han divulgado los procedimientos para preparar selectivamente compuestos aromáticos yodados a través de oxyodación. Sin embargo, como se muestra en los Esquemas 1 a 3, se producen diversos compuestos aromáticos yodados a partir de la oxyodación y los compuestos aromáticos yodados no deseados también se producen como subproductos.



- 40 [Esquema 3] $2C_6H_4I_2 + I_2 + O_2 \rightarrow 2C_6H_3I_3 + H_2O$

Como el yodo es muy costoso, la producción de estos subproductos aromáticos yodados es económicamente desventajosa. Por lo tanto, se requiere estudiar el procedimiento para convertir los subproductos yodados excepto MIB y p-DIB en MIB y p-DIB mediante una transyodación.

- 45 La transyodación de los compuestos aromáticos yodados se ha sugerido en las patentes de los Estados Unidos Nos. 4.792.641, 4.806.698, 4.808.759 y 4.822.929. La Patente de los Estados Unidos No. 4.792.641 divulga la transyodación de compuestos aromáticos, particularmente DIB, en una fase gaseosa a 275~500 °C usando un catalizador de zeolita de tipo X no ácido que se intercambia con iones de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. La Patente de los Estados Unidos No. 4.806.698 divulga la transyodación de compuestos aromáticos, particularmente yodo naftaleno, en una fase líquida a 180~250 °C usando un catalizador de zeolita ácido de tipo X, Y o L. Sin embargo, los procedimientos tienen la desventaja de la inactivación grave del catalizador, ya que el yodo naftaleno solo se usa tras la transyodación sin un agente diluyente tal como benceno y naftaleno. La Patente de los Estados Unidos No. 4.808.759 divulga la transyodación de poliyodo benceno, particularmente DIB, a 250-450 °C en la presencia de benceno y oxígeno usando un catalizador de zeolita de tipo X o Y que se intercambia con iones de un catión alcalino o de tierras raras. La patente de los Estados Unidos No.

4.822.929 divulga la transyodación de poliodobenceno, particularmente DIB, usando un catalizador de pentacilo zeolita que se intercambia en iones con cationes de un metal del grupo II, III o IV.

Como se describe en las patentes listadas anteriormente, los catalizadores de zeolita tales como X, Y, L o ZSM-5 no ácidos se han usado principalmente. Además, las condiciones de reacción tales como la temperatura de reacción y la composición del reactivo son diferentes dependiendo de los tipos de compuestos aromáticos, por ejemplo, benceno y naftaleno. Sin embargo, no se ha estudiado suficientemente para la reacción. En particular, se necesita estudiar más a fondo un procedimiento para mejorar la selectividad del producto y la estabilidad del catalizador.

Por lo tanto, los presentes inventores han realizado amplios estudios para desarrollar un catalizador, que exhibe la alta selectividad para el monoyodo benceno y la actividad catalítica mejorada durante la transyodación, y un procedimiento para producir monoyodo benceno usando el catalizador, completando así la presente invención.

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un catalizador de zeolita con intercambio de cationes para una transyodación, que exhibe alta selectividad para monoyodo benceno y actividad catalítica mejorada a pesar de conducir la reacción durante un largo tiempo.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir monoyodo benceno usando el catalizador de zeolita con intercambio de cationes.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama esquemático que muestra el procedimiento de transyodación de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Fig. 2 es un gráfico que muestra la selectividad de monoyodo benceno de acuerdo con el tiempo en la producción de monoyodo benceno usando el catalizador de zeolita que se intercambia con iones de sodio (Na) de acuerdo con una realización de la presente invención;

La Fig. 3 es un gráfico que muestra la selectividad de monoyodo benceno de acuerdo con el tiempo en la producción de monoyodo benceno usando el catalizador de zeolita que se intercambia con iones de potasio (K) de acuerdo con una realización de la presente invención; y

La Fig. 4 es un gráfico que muestra la selectividad de monoyodo benceno de acuerdo con el tiempo en la producción de monoyodo benceno usando el catalizador de zeolita que se intercambia con iones de sodio (Na) de acuerdo con una realización de la presente invención, en la que el catalizador se regenera calcinando un catalizador inactivado.

Descripción detallada de las realizaciones

La presente invención proporciona un catalizador de zeolita con intercambio de cationes para la transyodación de reactivos que contienen multiyodo benceno y benceno, en la que una relación molar de Si/Al es de 5 a 15 y del 20 % al 50 % de la capacidad de intercambio iónico se intercambia con iones de sodio o del 10 % al 50 % de la capacidad de intercambio iónico se intercambia con iones de potasio (K) y el catalizador de zeolita se prepara mediante intercambio catiónico cualquiera seleccionado del grupo que consiste en zeolitas HY, BEA y ZSM-5 .

Además, la presente invención proporciona un procedimiento para producir monoyodo benceno a partir de reactivos que contienen multiyodo benceno y benceno, que comprende el paso de realizar una transyodación usando un catalizador de zeolita con intercambio de cationes,

en el que el multiyodo benceno es uno o más seleccionados del grupo que consiste en di-yodo benceno y tri-yodo benceno, y

el catalizador tiene una relación molar de Si/Al de 5 a 100, el catalizador se intercambia con iones de sodio (Na) en el intervalo del 20 % al 50 % de la capacidad de intercambio iónico o con potasio (K) en el intervalo de 10 % a 50 % de la capacidad de intercambio iónico, y el catalizador de zeolita se prepara intercambiando cationes de uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en zeolitas HY, BEA y ZSM-5.

En lo sucesivo, se describirá en detalle el catalizador de zeolita con intercambio de cationes y el procedimiento para producir monoyodo benceno usando el catalizador de acuerdo con la realización específica de la presente invención.

Se divulga un catalizador de zeolita con intercambio de cationes que es un catalizador de zeolita usado en la transyodación de reactivos que contienen multiyodo benceno y benceno, en los cuales una relación molar de Si/Al es 5 a 100 y 2 % a 50 % de la capacidad de intercambio iónico se intercambia con un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

- El término 'multiyodo benceno', como se usa en la presente memoria, indica que uno o más hidrógenos de benceno están sustituidos con yodo, por ejemplo, monoyodo benceno, di-yodo benceno y tri-yodo benceno. Además, el término "transyodación", como se usa en la presente memoria, indica una reacción que comprende el movimiento intramolecular (isomerización) o el movimiento intermolecular de los átomos de yodo contenidos en la molécula. La transyodación puede aplicarse de manera útil para la producción de monoyodo benceno (MIB) y para-di-yodo benceno (p-DIB), que se utilizan como material de partida para la síntesis de un polímero de ingeniería de alto valor, por ejemplo, poli fenil sulfuro (PPS). La oxiyodación y la transyodación deben combinarse para producir efectivamente un material principal de PPS, es decir, p-DIB a partir de benceno y yodo, que pueden comprender un procedimiento de reacción ilustrado esquemáticamente en la Fig.1,
- De acuerdo con el diagrama esquemático de la Fig. 1, la oxiyodación de benceno y yodo produce p-DIB. Entre los subproductos producidos a través de la reacción, el benceno y el MIB se transfieren a un reactor de oxiyodación a través de un procedimiento de destilación. Multiyodo bencenos entre los subproductos, por ejemplo, meta-di-yodo benceno (m-DIB), orto-di-yodo benceno (o-DIB) y tri-yodo benceno (TIB) se separan de p-DIB cristalizado, y se transfieren a un reactor de transyodación para convertirlos en MIB. Como se describió anteriormente, el MIB convertido a través del reactor de transyodación se transfiere al reactor de oxiyodación. Aunque se producen subproductos tales como m-DIB, o-DIB y TIB, se recuperan y reutilizan eficientemente sin pérdida de yodo a través de tales procedimientos de acuerdo con la presente invención.
- Existe el aspecto clave de la presente invención en la oxiyodación y la transyodación. En particular, la presente invención se caracteriza por la transyodación de m-DIB, o-DIB y TIB, que se producen como subproductos de la oxiyodación. La pérdida de compuestos aromáticos yodados en las reacciones anteriores causa serios problemas económicos. Por lo tanto, para minimizar la pérdida de yodo, se requieren estudios sobre oxiyodación y transyodación, y el catalizador de zeolita con intercambio de cationes de acuerdo con la realización anterior puede usarse como un catalizador adecuado para las reacciones.
- El catalizador de zeolita con intercambio de cationes de acuerdo con la realización anterior de la presente invención se describirá con más detalle a continuación. El catalizador de zeolita intercambiada con cationes puede usarse para la producción de MIB y p-DIB, preferiblemente MIB, a través de la reacción de transyodación. Específicamente, durante el procedimiento de transyodación, el catalizador de zeolita con intercambio de cationes exhibe una alta selectividad para monoyodo benceno, y no pierde su actividad catalítica durante un tiempo de reacción prolongado, mejorando así la vida útil del catalizador.
- A este respecto, el catalizador con intercambio de cationes puede tener una relación molar de Si/Al dentro del intervalo anterior, y preferiblemente una relación molar de Si/Al de 5 a 15. El catalizador que tiene una relación molar de Si/Al que varía desde 5 a 15 es ventajoso para mejorar la actividad catalítica para la transyodación.
- Además, el metal alcalino o alcalinotérreo utilizado en el intercambio catiónico puede ser, pero no está particularmente limitado a, preferiblemente sodio (Na) o potasio (K). El grado de intercambio catiónico puede determinarse dentro del intervalo de 2 % a 50 % de la capacidad total de intercambio iónico, dependiendo del tipo de cationes de metal alcalino o alcalinotérreo que se va a intercambiar. Al realizar el intercambio catiónico con el ion sodio (Na), la capacidad preferida de intercambio iónico es del 20 % al 50 % de la capacidad total de intercambio iónico. Al realizar el intercambio catiónico con el ion de potasio (K), la capacidad de intercambio iónico preferida es del 10 % al 50 % de la capacidad total de intercambio iónico. Cuando la transyodación se lleva a cabo utilizando un catalizador que se intercambia con cationes dentro del intervalo anterior, se observa una mayor selectividad para monoyodo benceno y una actividad catalítica menos reducida. Si la capacidad de intercambio iónico es inferior al 2 %, no se puede obtener el efecto en la actividad catalítica. Si la capacidad de intercambio iónico es superior al 50 %, los sitios ácidos del catalizador se reducen demasiado, lo que conduce a la disminución de la actividad de transyodación.
- Las condiciones y procedimientos de reacción específicos para la reacción de intercambio catiónico usando el metal alcalino o el metal alcalinotérreo no están particularmente limitados, pero la reacción de intercambio catiónico se puede llevar a cabo bajo las condiciones bien conocidas que se aplican en la reacción de intercambio iónico del catalizador de zeolita.
- Mientras tanto, el catalizador para preparar la zeolita con intercambio de cationes de acuerdo con la realización de la presente invención puede seleccionarse del grupo que consiste en zeolitas Y, BEA y ZSM-5, y luego puede intercambiarse con catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo. En particular, el catalizador para preparar la zeolita con intercambio de cationes es un catalizador ácido sólido tal como la zeolita, que se caracteriza por la acidez y la estructura de los poros. Se puede generar una alta acidez del catalizador de zeolita mediante el intercambio iónico con iones de amonio y la siguiente calcinación para convertirse en iones de hidrógeno. Los catalizadores de zeolita ejemplares son Y, BEA, ZSM-5, Mordenita o similares. Para controlar la acidez y el tamaño de poro, el catalizador puede intercambiarse con iones o ser soportado por metales de transición, metales de tierras raras, metales alcalinos, metales alcalinotérreos o similares. Con el fin de producir el catalizador de acuerdo con la realización de la presente invención, la reacción de intercambio catiónico se lleva a cabo preferiblemente usando una zeolita de tipo H⁺, que se intercambia en iones de iones hidrógeno. Por ejemplo, se pueden usar los catalizadores de zeolita ácidos tales como HY, HBEA, HZSM-5.

El procedimiento para producir monoyodo benceno de acuerdo con otra realización de la presente invención comprende el paso de realizar una transyodación usando un catalizador de zeolita con intercambio de cationes, en el que el multiyodo benceno es uno o más seleccionados del grupo que consiste de diyodo benceno y triyodo benceno, y el catalizador tiene una relación molar de Si/Al de 5 a 100, el catalizador se intercambia con iones de sodio (Na) en el intervalo del 20% al 50% de la capacidad de intercambio de iones, o con potasio (K) en el intervalo de 10% a 50% de la capacidad de intercambio iónico, y el catalizador de zeolita se prepara intercambiando cationes de cualquiera seleccionado del grupo que consiste en zeolitas HY, BEA y ZSM-5 .

A este respecto, es preferible que el catalizador de zeolita con intercambio de cationes tenga una relación molar de Si/Al de 5 a 15. Además, el metal alcalino o el metal alcalinotérreo puede ser, pero no está particularmente limitado a, seleccionado de sodio y potasio. Si se selecciona sodio, la capacidad de intercambio iónico preferida puede ser del 20 % al 50 % de la capacidad total de intercambio iónico. Si se selecciona potasio, la capacidad de intercambio iónico preferida puede ser del 10 % al 50 % de la capacidad total de intercambio iónico.

Como se describió anteriormente, el catalizador básico usado en el intercambio catiónico puede ser preferiblemente cualquiera seleccionado del grupo que consiste en zeolitas Y, BEA y ZSM-5.

Entre tanto, el multiyodo benceno, que es un reactivo utilizado en la producción de monoyodo benceno, es preferiblemente un remanente obtenido mediante la eliminación de monoyodo benceno y p-di-yodo benceno de los productos de reacción resultantes de oxiyodación de benceno, yodo y oxígeno, y más preferiblemente incluye uno o más de los seleccionados del grupo que consiste en m-di-yodo benceno, o-di-yodo benceno y tri-yodo benceno.

En la producción de monoyodo benceno de acuerdo con la realización anterior, cuando se agrega benceno al reactivo multiyodo benceno, se mejora la selectividad a MIB y se dificulta la inactivación del catalizador. En particular, el benceno añadido juega un papel importante en la reducción de la velocidad de inactivación del catalizador. A medida que aumenta la cantidad de benceno incluida en el reactivo, se retrasa la inactivación del catalizador y se mejora la selectividad para MIB.

Por lo tanto, para aumentar la selectividad a MIB producida a través de la transyodación y reducir la inactivación del catalizador, una relación molar de benceno/multiyodo benceno es preferiblemente 2:1 o más, y más preferiblemente 3:1 o más para una mayor selectividad a MIB, y más preferiblemente 25:1 o menos para un suministro suficiente de yodo. La adición de benceno al reactivo desempeña un papel clave en la producción estable de MIB a partir de multiyodo benceno.

En la reacción de transyodación, otras condiciones de reacción, excepto el catalizador y el reactivo, no están particularmente limitadas, pero la temperatura de reacción es más importante que otras condiciones de reacción.

A medida que la temperatura de reacción baja, la selectividad inicial a MIB mejora debido a la reacción secundaria disminuida, pero la actividad del catalizador puede disminuir rápidamente debido al coque depositado en el catalizador. Si la temperatura de reacción es excesivamente alta, la temperatura debe optimizarse debido a la selectividad disminuida a MIB. Por lo tanto, la transyodación de la presente invención se realiza preferiblemente de 120 a 250 °C y más preferiblemente de 160 a 200 °C con el fin de mantener la selectividad a MIB y la actividad del catalizador.

Además de la temperatura de reacción, la presión de reacción también es un factor muy importante en términos de inactivación del catalizador. Es preferible que la presión de reacción se mantenga por debajo de un nivel predeterminado. Es decir, la presión de reacción se mantiene muy preferiblemente por debajo de la presión a la que existe benceno contenido en el reactivo no en fase líquida sino en fase gaseosa. Si la presión de reacción es mayor que la presión, es posible acelerar la inactivación del catalizador. Por lo tanto, la presión de reacción se mantiene preferiblemente a presión atmosférica dentro de la temperatura de reacción de 120 a 250 °C, y se mantiene preferiblemente a 10 atm o menos, a la que se puede licuar el benceno, con el fin de evitar la inactivación del catalizador.

Sin embargo, si la transyodación de la presente invención se realiza durante un tiempo prolongado, la actividad de reacción y la selectividad a MIB pueden reducirse después de un período de tiempo específico.

Se sugiere que el rendimiento reducido del catalizador se atribuye a la deposición de coque, y la actividad del catalizador se reduce rápidamente cuando la cantidad de deposición de coque excede un cierto intervalo. Es muy difícil prevenir la deposición de coque en el catalizador. Por lo tanto, es importante minimizar la tasa de deposición de coque para la extensión de la vida útil del catalizador. Es preferible que el catalizador se reutilice después de un procedimiento de reciclaje con el fin de eliminar el coque depositado, cuando la actividad del catalizador se reduce debido a la deposición de coque.

A este respecto, el catalizador inactivado se reutiliza preferiblemente por calcinación a una temperatura de 400 a 650 °C bajo una atmósfera de oxígeno o aire.

En la producción de monoyodo benceno, el catalizador de zeolita con intercambio de cationes de la presente

invención exhibe alta selectividad para monoyodo benceno y apenas pierde su actividad catalítica durante un largo tiempo de reacción. Por lo tanto, se puede utilizar efectivamente en el procedimiento de transyodación y la producción de monoyodo benceno.

[Ejemplos]

- 5 En lo sucesivo, las funciones y los efectos de la invención se explican con más detalle, de acuerdo con ejemplos específicos de la presente invención. Sin embargo, los siguientes ejemplos son solo para explicar la presente invención y el alcance de la presente invención no está limitado a ellos o por ellos.

Ejemplos 1~2. Catión/catalizador de zeolita con intercambio de Na

- 10 Los catalizadores de zeolita con intercambio de Na⁺ de los Ejemplos 1 y 2 se prepararon mediante intercambio iónico usando 0,05 N de NaCl. Brevemente, el intercambio iónico se realizó a 60 °C usando 0,05 N de NaCl en el intervalo de los contenidos correspondientes al 20 % (Ejemplo 1) y 30 % (Ejemplo 2) de catalizador de zeolita Albemarle Y411 (Si/Al = 5,5), respectivamente, y seguido de lavado con agua destilada. Este procedimiento se repitió una vez, y los catalizadores se secaron en un horno a 110 °C. Luego, los catalizadores de intercambio iónico se calcinaron bajo una atmósfera de aire a 550 °C para preparar catalizadores de zeolita con intercambio de Na⁺.

Ejemplos 3~4. catalizador de zeolita intercambiado con Catión/K

- 20 Los catalizadores de zeolita con intercambio de K⁺ de los Ejemplos 3 y 4 se prepararon por intercambio iónico usando 0,05 N de KNO₃. Brevemente, el intercambio iónico se realizó a 60 °C usando 0,05 N de KNO₃ en el intervalo de los contenidos correspondientes a 10 % (Ejemplo 3) y 20% (Ejemplo 4) de catalizador de zeolita Albemarle Y411 (Si/Al = 5,5), respectivamente, y seguido de lavado con agua destilada. Este procedimiento se repitió una vez, y los catalizadores se secaron en un horno a 110 °C. Luego, los catalizadores de intercambio iónico se calcinaron bajo una atmósfera de aire a 550 °C para preparar catalizadores de zeolita con intercambio de K⁺.

Ejemplo 1 comparativo. Catalizador de zeolita con intercambio de no catión

- 25 El catalizador de zeolita Albemarle Y411 (Si/Al = 5,5) se usó como un catalizador para el Ejemplo 1 comparativo.

Ejemplo 1 experimental. Transyodación usando catalizador de zeolita

Mediante el uso de los catalizadores de zeolita preparados en los Ejemplos 1~4 y el Ejemplo 1 comparativo, la transyodación se realizó bajo las siguientes condiciones.

- 30 Primero, para prevenir la pérdida de una presión de reacción y la canalización del producto de reacción, el catalizador en polvo se presionó usando una prensa, y luego se atomizó en gránulos en el intervalo de 300 ~ 800 μm.

Se introdujo 1 g del catalizador granulado en un reactor, que se fabricó con un tipo tubular de acero inoxidable y tiene un diámetro de 19,05 mm, y luego se llevó a cabo la reacción.

- 35 El catalizador se trató previamente suministrando aire seco a un caudal de 100 ml/min a 550 °C durante 2 horas. La tasa de entrada del reactivo fue de 1 ml/h, mientras se suministró nitrógeno como gas portador a un caudal de 6 ml/min.

- 40 La transyodación se realizó con los reactivos que incluyen benceno y uno o más multiyodo bencenos. Los multiyodo bencenos estaban compuestos de m-DIB y o-DIB como ingrediente principal y MIB, p-DIB y TIB como ingrediente secundario. En los reactivos, el multiyodo benceno y el benceno se mezclaron en una relación en peso de 3:7 (la relación molar de benceno/multiyodo benceno fue de 16.5:1). Los multiyodo bencenos contenidos en los reactivos (a continuación, denominados "alimentación"), utilizados para este experimento, fueron un remanente obtenido separando MIB y p-DIB de los productos mediante oxiyodación de benceno y yodo. Los componentes en la alimentación se analizaron por cromatografía de gases (GC) equipada con una columna AT-35 y un detector FID.

- 45 Bajo las condiciones de reacción anteriores, en base a 1 g de los catalizadores preparados en los Ejemplos 1~4 y el Ejemplo 1 comparativo, el reactivo se introdujo a una tasa de alimentación de 1 ml/h y se hizo reaccionar a 250 °C y 1 atm. Los productos de reacción se recogieron de acuerdo con el paso del tiempo, y se analizó una relación molar (% en moles) de cada componente y el resultado se muestra en la siguiente Tabla 1,

50

Tabla 1

Sección	Catalizador	Tiempo (h)	MIB	p-DIB	m-DIB	o-DIB	TIB
Ejemplo 1	20 % Na/HY(5,5)*	32	96,5	0,9	2,1	0,5	0
		44	93,1	1,3	4,8	0,6	0,2
		57	86,9	1,1	10,6	0,9	0,5
		65	75,5	1,6	18,4	2,8	1,7
Ejemplo 2	30 % Na/HY(5,5)*	33	96,9	0,8	2	0,3	0
		49	93,8	1	4,2	0,6	0,4
		66	82,1	1,3	14,2	1,8	0,6
		72	65,6	2,1	24,7	4,4	3,2
Ejemplo 3	10 % K/HY(5,5)*	30	94,3	1,2	3,8	0,6	0,1
		41	91,9	1,3	5,9	0,7	0,2
		51	86,3	1,5	10,6	1	0,6
		74	66,4	1,6	26,3	3	2,7
Ejemplo 4	20 % K/HY(5,5)*	31	94	1,6	3,5	0,8	0,1
		48	91	1,3	6,8	0,6	0,3
		55	88,4	1,3	9,3	0,7	0,3
		67	74,5	0,9	21,4	1,9	1,3
Ejemplo 1 comparativo	HY(5,5)*	30	95,2	1,1	3,2	0,5	0
		39	92,5	1,2	5,6	0,7	0
		54	84,7	1,2	11,3	1,7	1,1
		70	58,9	2,6	28,2	5,6	4,7

*(valor numérico) representa una relación molar de Si/Al.

5 Las selectividades de MIB de los catalizadores de zeolita con intercambio de Na⁺ de los Ejemplos 1 y 2 y el catalizador de zeolita con intercambio de no catión del Ejemplo 1 comparativo de acuerdo con el tiempo de reacción se compararon y se mostraron en la Fig. 2. Como se muestra en la Fig. 2, el catalizador de zeolita con intercambio de Na⁺ de los Ejemplos 1 y 2 mostraron valores excelentes en la actividad de reacción y selectividad de MIB, en comparación con catalizador de zeolita con intercambio de no catión del Ejemplo comparativo 1, En particular, entre los catalizadores de los Ejemplos 1 y 2, el catalizador del Ejemplo 2 con mayor grado de
10 intercambio iónico mostraron una mayor selectividad de MIB y menos reducción en la actividad catalítica de acuerdo con el tiempo de reacción.

Mientras tanto, las selectividades de MIB de los catalizadores de zeolita con intercambio de K⁺ de los Ejemplos 3 y 4 y el catalizador de zeolita con intercambio de no catión del Ejemplo 1 comparativo de acuerdo con el tiempo de reacción se compararon y se mostraron en la Fig. 3. Como se muestra en la Fig. 3, el catalizador del Ejemplo
15 3 que tenía una relación de intercambio iónico K⁺ del 10% mostró una selectividad inicial de MIB similar a la del catalizador de zeolita Albemarle Y411 (Si/Al = 5,5) del Ejemplo 1 comparativo, pero mostró una reducción menor en su actividad durante un largo período de tiempo de reacción. Además, el catalizador del Ejemplo 4 que tiene una relación de intercambio con iones de K⁺ del 20% mostró valores excelentes en la actividad de reacción y

selectividad de MIB, en comparación con el catalizador de zeolita Albemarle Y411 (Si/Al = 5,5) del Ejemplo 1 comparativo.

5 Como se muestra en la Tabla 1, en particular, los catalizadores de los Ejemplos 1 a 4 mostraron una alta selectividad de MIB de 66,4 % a 75,5 % en moles durante un tiempo de reacción largo de 65 horas o más, mientras que el catalizador del Ejemplo 1 comparativo mostró una selectividad de MIB más baja de 58,9 % en moles para un tiempo de reacción largo de 65 horas o más largo. Es decir, la actividad catalítica del Ejemplo 1 comparativo se reduce considerablemente, ya que el tiempo de reacción es más largo.

Ejemplo 2 experimental. Transyodación por regeneración de un catalizador inactivado

10 En la transyodación usando el catalizador de zeolita del Ejemplo 1, la reacción se realizó usando el catalizador regenerado, que se preparó calcinando un catalizador inactivado a 500 °C bajo atmósfera de aire, para producir monoyodo benceno. La transyodación y el análisis se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 experimental, excepto por el uso del catalizador regenerado que se preparó calcinando el catalizador inactivado.

15 Una relación molar [% en moles, MIB/meta-DIB (regenerada)] para cada componente de los productos de reacción producidos usando el catalizador regenerado preparado a partir del catalizador inactivado se muestra en la Fig. 4. Además, se muestra una relación molar [% en moles, MIB/meta-DIB (fresco)] de cada componente de los productos de reacción producidos usando el catalizador de zeolita fresco del Ejemplo 1 antes de la inactivación junto con la del catalizador regenerado.

20 Como se muestra en la Fig. 4, aunque el catalizador de zeolita con intercambio de Na⁺ del Ejemplo 1 fue regenerado por calcinación, también mostró la actividad consistente y excelentes valores en la selectividad de MIB. Por lo tanto, se puede ver que el reciclaje del catalizador de zeolita con intercambio de cationes inactivado de la presente invención no afecta negativamente a la selectividad para el monoyodo benceno y la actividad catalítica.

25 En comparación con los resultados experimentales entre los Ejemplos 1-4 y el Ejemplo 1 comparativo, la zeolita con intercambio catiónico de la presente invención exhibe alta selectividad para monoyodo benceno y apenas pierde su actividad catalítica durante un largo tiempo de reacción durante la reacción de transyodación, por lo que es útil en la producción de monoyodo benceno mediante transyodación.

REIVINDICACIONES

- 1, Un catalizador de zeolita con intercambio de cationes para la transyodación de reactivos que contienen multiyodo benceno y benceno, en el que una relación molar de Si/Al es de 5 a 15.
- 5 del 20 % al 50 % de la capacidad de intercambio iónico se intercambia con iones de sodio (Na) o del 10 % al 50 % de la capacidad de intercambio iónico se intercambia con iones de potasio (K), y
- el catalizador de zeolita se prepara mediante intercambio catiónico de cualquiera seleccionado del grupo que consiste en zeolitas HY, BEA y ZSM-5.
2. El catalizador de zeolita con intercambio de cationes de acuerdo con la reivindicación 1, que se usa de producción de monoyodo benceno mediante una transyodación.
- 10 3. Un procedimiento de producción de monoyodo benceno a partir de reactivos que contienen multiyodo benceno y benceno, que comprende el paso de realizar una transyodación usando un catalizador de zeolita con intercambio de cationes,
- en el que el multiyodo benceno es uno o más seleccionados del grupo que consiste en di-yodo benceno y tri-yodo benceno, y
- 15 el catalizador tiene una relación molar de Si/Al de 5 a 100, el catalizador se intercambia con iones de sodio (Na) en el intervalo de 20% a 50% de la capacidad de intercambio iónico o con potasio (K) en el intervalo de 10 % a 50% de la capacidad de intercambio iónico, y el catalizador de zeolita se prepara intercambiando cationes de cualquiera seleccionado del grupo que consiste en zeolitas HY, BEA y ZSM-5.
- 20 4. El procedimiento de producción de monoyodo benceno de acuerdo la reivindicación 3, en el que la relación molar de Si/Al es de 5 a 15.
5. El procedimiento de producción de monoyodo benceno de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el multiyodo benceno incluye uno o más seleccionados del grupo que consiste en m-di-yodo benceno, o-di-yodo benceno y tri-yodo benceno.
- 25 6. El procedimiento de producción de monoyodo benceno de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la relación molar de benceno/multiyodo benceno en los reactivos es de 2:1 a 25:1,
7. El procedimiento de producción de monoyodo benceno de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la transyodación se lleva a cabo a la temperatura de 120 a 250 °C y bajo la presión de 1 a 10 atm.
- 30 8. El procedimiento de producción de monoyodo benceno de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende además el paso de regenerar un catalizador inactivado calcinándolo a la temperatura de 400 a 650 °C bajo una atmósfera de oxígeno o aire.

Fig. 1

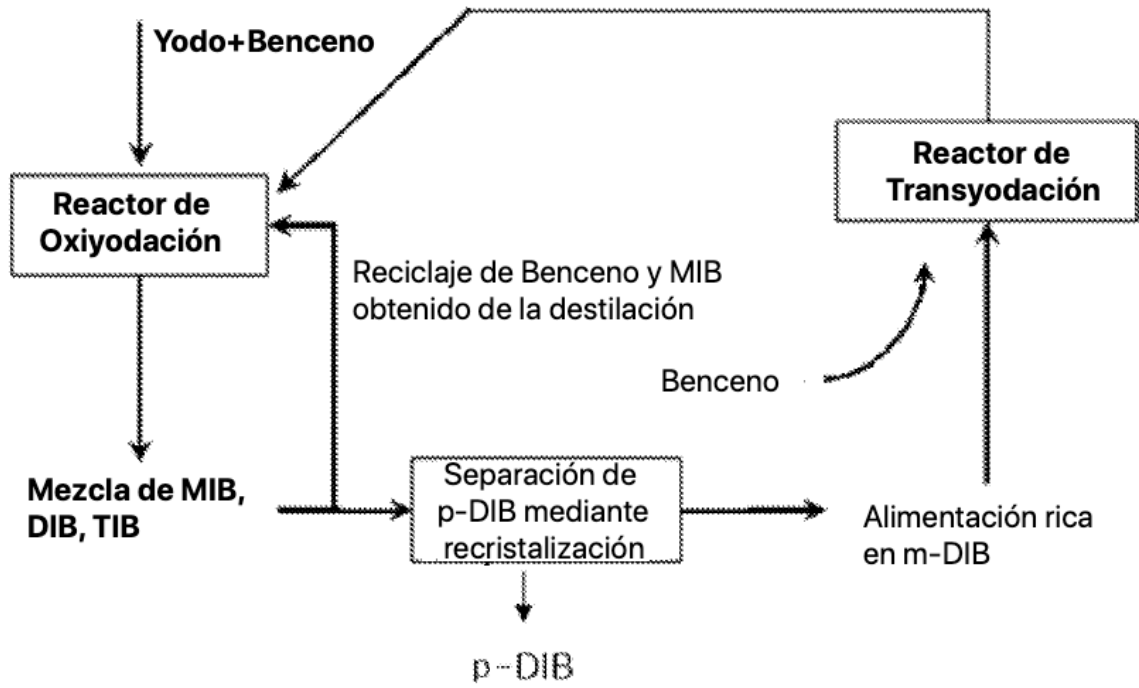


Fig. 2

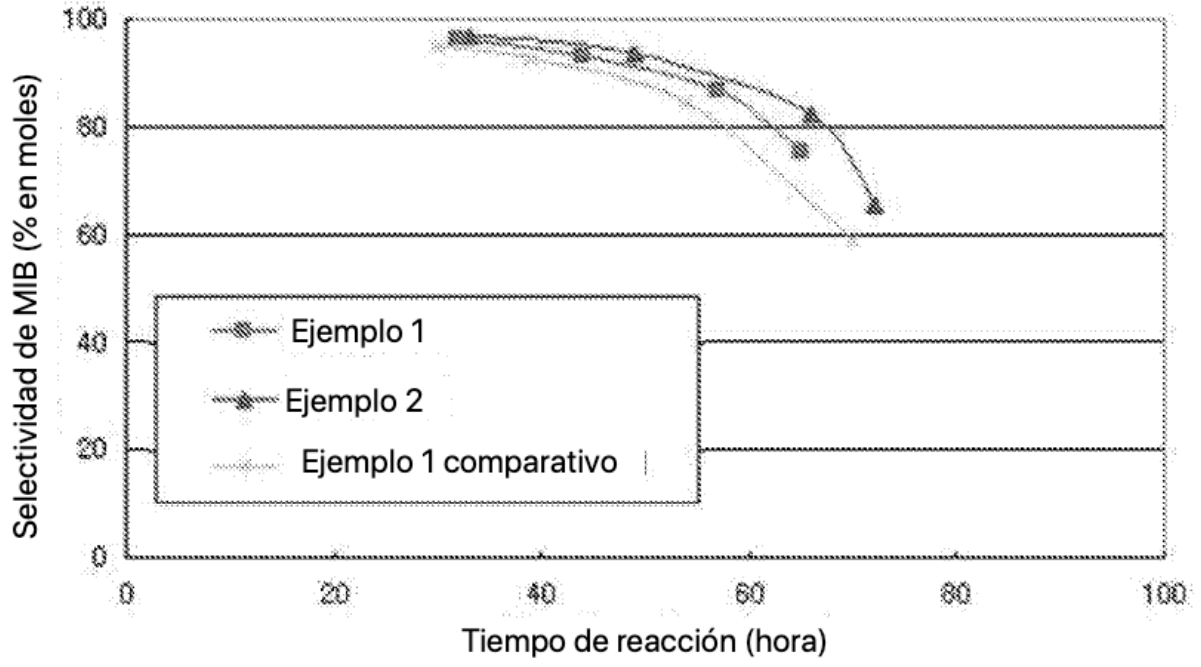


Fig. 3

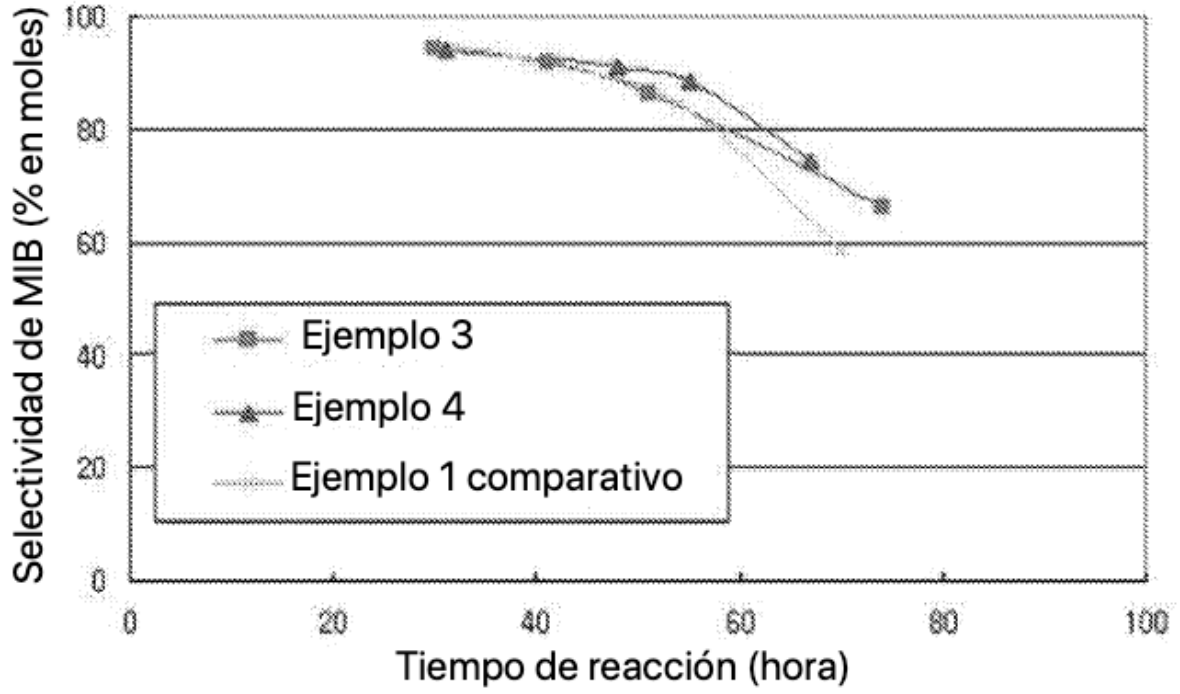


Fig. 4

