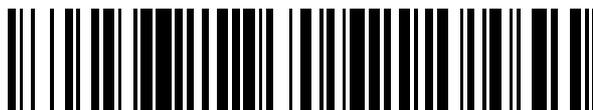


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 256**

51 Int. Cl.:
C07C 17/158 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/361 (2006.01)
C07C 19/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05853536 .0**
96 Fecha de presentación: **09.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1819651**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54 Título: **SÍNTESIS DIRECTA EN UN SOLA ETAPA DE CF₃I.**

30 Prioridad:
09.12.2004 US 7919

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.12.2011

73 Titular/es:
Honeywell International Inc.
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US

72 Inventor/es:
MUKHOPADHYAY, Sudip y
HSUEHSUNG, Tung

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 370 256 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

Síntesis directa en una sola etapa de CF₃I

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere generalmente a un procedimiento para la preparación de yoduro de trifluorometilo. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de yoduro de trifluorometilo a partir de CF₃-H y H-I.

2. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ANTERIOR

- 10 Un artículo de Dhooge et al. en Proceedings of the 4th Conference on Aerospace Materials, Processes, and Environmental Technology, página 259-268 (2000), describe el procedimiento de producción en fase de vapor para la preparación de CF₃I mediante la reacción entre CHF₃ con I₂ en presencia de un catalizador que incluye sales de metales alcalinos soportadas sobre un soporte de carbón activado. Parece que el mecanismo de reacción transcurre vía carbenos CF₂ formados sobre la superficie del catalizador como intermedios, seguido de la dismutación del carbeno en radicales CF₃, seguido de la reacción con I₂ para dar CF₃I (véase Nagasaki, Noritaka et al., Catalysis Today (2004), 88(3-4), 121-126).

El documento JP 52068110 (1977) describe la preparación de CF₃I mediante reacción en fase de vapor de freón 23 con yodo en presencia de sales de metales alcalinos o alcalino-térreos.

El documento DE 1805457 (1970) describe la preparación de CF₃I y C₂F₅I a partir de la reacción de bromuros correspondientes y KI sin disolvente.

- 20 Naumann et al., J. Fluorine Chem., **67**(1), 91-3(1994) describe la preparación de CF₃I a partir de CF₃Br mediante una reacción de múltiples etapas, que emplea Zn elemental.

La Solicitud de Patente Europea 266.281 A1 (1988) describe la preparación de CF₃I a partir de CF₃Br mediante contacto con un metal o un ditionito de metal alcalino y SO₂, seguido del tratamiento con yodo en un ácido carboxílico o sulfónico.

- 25 Lee, K.-H. et al., Hwahak Konghak, **39**(2), 144-149 (2001) describe la preparación de CF₃I por yodación de CF₃CO₂H con yodo usando un reactor de flujo sobre diversos catalizadores impregnados con sales.

Su, D. et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (11), 807-8 (1992) describe la preparación de CF₃I mediante tratamiento de XCF₂CO₂Me (X = Cl o Br) con yodo en presencia de fluoruro de potasio y yoduro de cobre (I).

- 30 Chiriac, M. et al., Inst. Tehnol. Izot. Mol., **33**(11), 1018-20 (1982) describe la preparación de CF₃I a partir de trifluoroacetato de Ag.

Sin embargo, a la vista del coste elevado de las materias primas requeridas y la formación de subproductos sólidos que son difíciles de desechar debido a su impacto adverso en el medioambiente, ninguno de estos métodos proporciona un procedimiento práctico y económico que se podría adaptar a un procedimiento a gran escala para la preparación de CF₃I.

- 35 Además, no hay informes en la bibliografía de ningún procedimiento catalítico en fase de vapor para obtener CF₃I con rendimiento elevado. Por lo tanto, un procedimiento catalítico en fase de vapor, con rendimiento elevado, que evitase la formación de subproductos sólidos y el impacto adverso de tales subproductos sólidos sobre el medioambiente, sería bienvenido por la industria química.

- 40 Los problemas descritos anteriormente se pueden evitar mediante el uso de un procedimiento para la preparación de yoduro de trifluorometilo a partir de CF₃-H y H-I.

SUMARIO DE LA INVENCION

De forma amplia, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de yoduro de trifluorometilo. El procedimiento incluye la etapa de:

poner en contacto en un reactor un compuesto representado por la fórmula

- 45
$$\text{CF}_3\text{-H}$$

y un compuesto representado por la fórmula:

H-I

La etapa de puesta en contacto se lleva a cabo, opcionalmente en presencia de un catalizador, y opcionalmente además en presencia de aire, a una temperatura, presión, y durante una duración de tiempo suficientes para producir el yoduro de trifluorometilo.

- 5 La presente invención tiene la ventaja de proporcionar yoduro de trifluorometilo con rendimientos elevados y de elevada pureza, a la vez que evita la formación de subproductos sólidos y su impacto adverso sobre el medioambiente.

Estos y otros beneficios del presente procedimiento serán más evidentes a partir de la descripción detallada de la invención que sigue.

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de yoduro de trifluorometilo a partir de CF₃-H y H-I.

- 15 CF₃I es un compuesto no tóxico, no inflamable, de bajo potencial de calentamiento global, con un potencial de agotamiento de ozono casi de cero (véase, por ejemplo, Dhooge et al. Proceedings of the 4th Conference on Aerospace Materials, Processes, and Environmental Technology, página 259-268 (2000)).

Además, el ciclo de vida del CF₃I en la atmósfera es sólo alrededor de dos días. Por lo tanto, la industria química tiene un incentivo sustancial para producir este compuesto mediante una ruta de bajo coste y medioambientalmente aceptable para uso como refrigerante, ya sea solo o en combinación con otros refrigerantes conocidos o existentes.

- 20 En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento catalítico, que usa materias primas de bajo coste, tales como CHF₃ y yoduro de hidrógeno como materiales de partida, para producir CF₃I con selectividad elevada.

- 25 Como se menciona aquí anteriormente, los procedimientos descritos en la técnica anterior generalmente están limitados a la demostración a escala de laboratorio. Además, las materias primas usadas en estos métodos no están fácilmente disponibles, o son caras. Por lo tanto, existe un incentivo sustancial para el desarrollo de procedimientos comerciales alternativos para la fabricación de CF₃I.

En consecuencia, la presente invención proporciona aquí un procedimiento catalítico comercialmente útil para lograr estos objetivos.

Realizaciones preferidas

En una realización preferida, (3a o 3b), el procedimiento transcurre al menos en parte según la siguiente ecuación:

- 30
$$\text{Catalizador}$$

$$\text{CF}_3\text{-H} + \text{HI} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{-I} + \text{H}_2\text{O} \quad (3a)$$

o según la siguiente ecuación:

- 35
$$\text{Catalizador}$$

$$\text{CF}_3\text{-H} + 2\text{HI} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{-I} + \text{CO}_2 + 3\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \quad (3b)$$

Condiciones del procedimiento:

En la práctica del procedimiento de la presente invención, la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 20°C a 650°C, a una presión de 1 atm a 100 atm, y durante una duración de tiempo de 0,01 segundos a 300 horas.

El procedimiento puede ser un procedimiento discontinuo, o puede ser un procedimiento continuo.

- 40 El reactor puede comprender además un diluyente, tal como un gas, un disolvente o una mezcla de los mismos. Cuando el diluyente es un gas, el diluyente puede ser nitrógeno, helio, argón, o una mezcla de los mismos. Cuando el diluyente es un disolvente, el diluyente es un disolvente que es preferiblemente un fluorocarbono líquido.

El procedimiento puede incluir además una o más de las siguientes etapas:

(1) hacer pasar el yoduro de trifluorometilo a través de un lavador que contiene una disolución alcalina acuosa;

(2) hacer pasar el yoduro de trifluorometilo a través de un lavador que contiene un agente secante;

(3) enfriar a una temperatura por debajo de la temperatura de ebullición del yoduro de trifluorometilo, para condensarlo; y

(4) aislar yoduro de trifluorometilo de la mezcla de reacción en forma sustancialmente pura.

- 5 En funcionamiento, preferiblemente al menos 10% en peso de los agentes reaccionantes se convierten en yoduro de trifluorometilo. Más preferiblemente, al menos 80% en peso de los agentes reaccionantes se convierten en yoduro de trifluorometilo, y lo más preferible al menos 95% en peso de los agentes reaccionantes se convierten en yoduro de trifluorometilo.

10 Los siguientes ejemplos no limitantes son ilustrativos de las diversas realizaciones de la presente invención. Está dentro de la capacidad de una persona de pericia normal en la técnica seleccionar otra variable de entre las muchas conocidas en la técnica sin separarse del alcance de la presente invención. En consecuencia, estos ejemplos deben servir para ilustrar adicionalmente la presente invención, no para limitarla.

Excepto que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes están en una base en peso.

Ejemplo 1 (No según la invención)

- 15 Síntesis en una sola etapa de CF_3I a partir de CHF_3

CF_3I se sintetiza de una forma efectiva desde el punto de vista del coste haciendo reaccionar CHF_3 con I_2 y O_2 (o aire) en presencia de un catalizador que incluye una o más sales de yoduro, nitrato, óxido, bromuro, carbonato, cloruro, acetato, acetilacetato, de Cu (II), Hg (II), Pt (II), Pd (II), Co (III), Mn (III), Rh (III), Ni (II), V (IV), Tl (III), y Ge (III) a 50-600°C en un proceso en fase de vapor o en fase líquida.

- 20 Las sales del catalizador se pueden usar directamente (100% en peso) o una porción (2-60% en peso) sobre un soporte activo, tal como carbón activado, alúmina, SiO_2 , o ZrO_2 .

También se puede usar una mezcla de sales soportadas sobre un soporte de carbón activo, alúmina, vidrio, SiO_2 , SBA-15, para obtener una mayor selectividad para la formación de CF_3I .

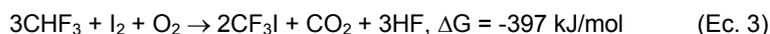
- 25 De este modo, se hacen pasar 20 SCCM (centímetros cúbicos estándar por minuto) de CHF_3 a través de 50 cc de un lecho catalítico de 2% en peso de Cu-5% en peso de Pd-3% en peso de Pt/C colocado en un reactor Monel de 1/2 pulgada (1,27 centímetros) en presencia de 20 SCCM de aire u O_2 y 20 SCCM de yodo a 550°C, para producir 40-95% en moles de CF_3I . La mezcla de productos se analizó mediante GC y GCMS.

Es necesaria una cantidad estequiométrica de O_2 para una ruta termodinámicamente favorable (Ec. 1) como se escribe más abajo, debido a que, sin la presencia de O_2 , la reacción no es favorable (Ec. 2):

- 30
$$2\text{CHF}_3 + \text{I}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CF}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}, \Delta G = -158 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Ec. 1})$$



La reacción de CHF_3 , I_2 y O_2 puede también producirse en una ruta diferente como se escribe más abajo:



- 35 La Ec. 1 y 3 son ambas posibles en el mismo sitio catalítico activo, y de este modo la velocidad global de la producción de CF_3I será la suma total de la velocidad de Ec. 1 y Ec. 3.

CHF_3 , que es un subproducto habitual procedente de las industrias del fluorocarbono, también se puede sintetizar fácilmente mediante reacción en fase de vapor de HF con CHCl_3 en presencia de un catalizador a base de óxido de cromo a 200-450°C. De este modo, el procedimiento global es muy efectivo desde el punto de vista del coste.

Ejemplo 2

- 40 Preparación de CF_3I mediante yodación oxidativa de CHF_3

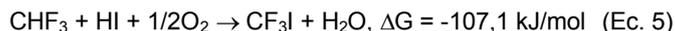
CF_3I se sintetiza de una forma efectiva desde el punto de vista del coste haciendo reaccionar CHF_3 con HI y O_2 (o aire) en presencia de un catalizador que incluye una o más sales de yoduro, nitrato, óxido, bromuro, carbonato, cloruro, acetato, acetilacetato, de Mn (III), V (IV), Cr (III), Mo, Co (III), Tl (III), y Ge (III) a 50-600°C en un proceso en fase de vapor. Las sales del catalizador se pueden usar directamente (100% en peso) o una porción (2-60% en peso) sobre un soporte activo, tal como carbón activado, alúmina, SiO_2 , y ZrO_2 .

- 45 Se puede usar una mezcla de sales solas (100% en peso) o soportadas sobre un soporte activo, para obtener una

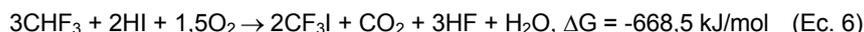
mayor selectividad para la formación de CF₃I.

De este modo, se hacen pasar 20 SCCM de CHF₃ y 20 SCCM de HI a través de 50 cc de un lecho catalítico de V₂O₅ o Pd-Pt/C colocado en un reactor Monel de 1 pulgada (2,54 centímetros) en presencia de 20 SCCM de aire u O₂ y a 500°C, para producir 67% de CF₃I. La mezcla de productos se analizó mediante GC y GCMS.

- 5 Es necesaria una cantidad estequiométrica de O₂ para una ruta termodinámicamente favorable (Ec. 5) como se escribe más abajo, debido a que, sin la presencia de O₂, la reacción no es favorable (Ec. 4):



- 10 La reacción de CHF₃, HI y O₂ también puede producirse en una ruta más favorable (Ec. 6), como se escribe más abajo:



CHF₃, que es un subproducto habitual procedente de las industrias del fluorocarbono, también se puede sintetizar fácilmente mediante reacción en fase de vapor de HF con CHCl₃ en presencia de un catalizador a base de óxido de cromo a 200-450°C. De este modo, el procedimiento global es muy efectivo desde el punto de vista del coste.

15 Ejemplo 3

Síntesis catalítica en una sola etapa de CF₃I a partir de CHF₃

- 20 CF₃I se sintetiza de una forma efectiva desde el punto de vista del coste haciendo reaccionar CHF₃ con Br₂ y HI en presencia de una cualquiera o una mezcla de las siguientes sales de yoduro, nitrato, óxido, bromuro, carbonato, cloruro, acetato, acetilacetato, y preferiblemente sales de óxidos, de Cu, Pt, Pd, Co, Mn, Rh, Ni, V, Ti, Th, Ge, y Cr, a 10-600°C en un proceso en fase de vapor o en fase líquida (Ec. 1).

Las sales del catalizador se pueden usar directamente (100% en peso) o una porción (2-60% en peso) sobre un soporte activo, tal como carbón activado, alúmina, SiO₂, y ZrO₂.

También se puede usar una mezcla de sales soportadas sobre un soporte activo, para obtener una mayor selectividad para la formación de CF₃I.

- 25 La reacción se puede escribir como:



- 30 CHF₃, que es un subproducto habitual procedente de las industrias del fluorocarbono, también se puede sintetizar fácilmente mediante reacción en fase de vapor de 3 moles de HF con un mol de CHCl₃ en presencia de un catalizador a base de óxido de cromo a 200-450°C. De este modo, el procedimiento global es muy efectivo desde el punto de vista del coste.

De este modo, se hacen pasar 20 SCCM de CHF₃, 20 SCCM de bromo y 30 SCCM de yodo o HI a través de 50 cc de un lecho de Pd/C en un reactor Monel de 1/2 pulgada (1,27 centímetros), para producir 70% en moles de CF₃I a 500°C. La presión del reactor se mantuvo a 50 psig. Las mezclas de productos que salen del reactor se analizaron mediante una pareja de GC y GCMS en línea.

35 Ejemplo 4

Síntesis catalítica en una sola etapa de CF₃I a partir de CHF₃

- 40 CF₃I se puede sintetizar de una forma efectiva desde el punto de vista del coste haciendo reaccionar CHF₃ con Br₂ y HI en presencia de una cualquiera o una mezcla de sales de yoduro, nitrato, óxido, bromuro, carbonato, cloruro, acetato, acetilacetato, y preferiblemente sales de óxidos, de Cu, Pt, Pd, Co, Mn, Rh, Ni, V, Ti, Th, Ge, y Cr, a 10-600°C en un proceso en fase de vapor o en fase líquida (Ec. 8). Las sales del catalizador se pueden usar directamente (100% en peso) o una porción (2-60% en peso) sobre un soporte activo, tal como carbón activado, alúmina, SiO₂, y ZrO₂. Se puede usar una mezcla de sales soportadas sobre un soporte activo, para obtener una mayor selectividad por CF₃I.

La reacción se puede escribir como:

- 45
$$\text{CHF}_3 + \text{Br}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{CF}_3\text{I} + 2\text{HBr}, \Delta G = -19,3 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Ec. 8})$$

CHF₃, que es un subproducto habitual procedente de las industrias del fluorocarbono, también se puede sintetizar

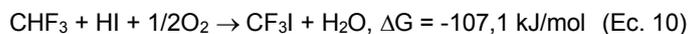
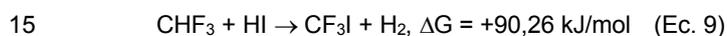
fácilmente mediante reacción en fase de vapor de 3 moles de HF con un mol de CHCl_3 en presencia de un catalizador a base de óxido de cromo a 200-450°C. De este modo, el procedimiento global es muy efectivo desde el punto de vista del coste.

Ejemplo 5

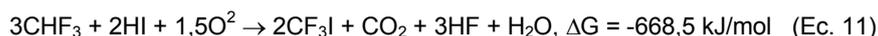
5 Yodación oxidativa de CHF_3 a CF_3I

CF_3I se puede sintetizar de una forma efectiva desde el punto de vista del coste haciendo reaccionar CHF_3 con HI y O_2 (o aire) en presencia de un catalizador que incluye una o más sales de yoduro, nitrato, óxido, bromuro, carbonato, cloruro, acetato, acetilacetato, de Mn (III), V (IV), Cr (III), Mo, Co (III), Tl (III), y Ge (III) a 50-600°C en un proceso en fase de vapor. Las sales del catalizador se pueden usar directamente (100% en peso) o una porción (2-60% en peso) sobre un soporte activo, tal como carbón activado, alúmina, SiO_2 , y ZrO_2 . También se puede usar una mezcla de sales solas (100% en peso) así como también soportadas sobre un soporte activo, para obtener una mayor selectividad para la formación de CF_3I .

Es necesaria una cantidad estequiométrica de O_2 para una ruta termodinámicamente favorable (Ec. 10), como se escribe más abajo, debido a que, sin la presencia de O_2 , la reacción no es favorable (Ec. 9):



La reacción de CHF_3 , HI y O_2 también puede transcurrir en una ruta más favorable (Ec. 11), como se escribe más abajo:



20 CHF_3 , que es un subproducto habitual procedente de las industrias del fluorocarbono, también se puede sintetizar fácilmente mediante reacción en fase de vapor de HF con CHCl_3 en presencia de un catalizador a base de óxido de cromo a 200-450°C. De este modo, el procedimiento global es muy efectivo desde el punto de vista del coste.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de yoduro de trifluorometilo, que comprende la etapa de:
poner en contacto en un reactor un compuesto representado por la fórmula:



5 y un compuesto representado por la fórmula:

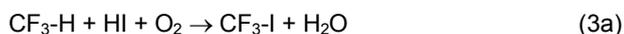


y en el que dicha etapa de puesta en contacto se lleva a cabo a una temperatura, presión y durante una duración de tiempo suficientes para producir dicho yoduro de trifluorometilo.

10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de puesta en contacto se lleva a cabo a una temperatura de 20°C a 650°C, a una presión de 0,1.10⁶ Pa (1 atm) a 10⁵ Pa (100 atm), y durante un tiempo de 0,01 segundos a 300 horas.

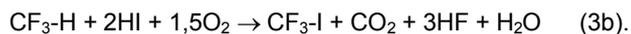
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que transcurre al menos en parte según las siguientes ecuaciones:

Catalizador



15

Catalizador



4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento es un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo.

20 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el reactor puede comprender además un diluyente seleccionado del grupo que consiste en un disolvente fluorocarbonado líquido, y un gas seleccionado del grupo que consiste en: nitrógeno, helio, argón y una mezcla de los mismos.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de:

hacer pasar el yoduro de trifluorometilo a través de un lavador que contiene un agente secante o una disolución alcalina acuosa.

25