



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0619703-5 A2**

(22) Data de Depósito: 11/04/2006
(43) Data da Publicação: 11/10/2011
(RPI 2127)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 17/25
C07C 17/386
C07C 17/383
C07C 21/18

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR
HIDROFLUOROOLEFINA, PROCESSOS PARA
SEPARAR HIDROFLUOROOLEFINA E
HIDROFLUOROOLEFINA

(30) Prioridade Unionista: 01/11/2005 US 11/264,183

(73) Titular(es): E. I. Du Pont de Nemours and Company

(72) Inventor(es): Allen Capron Sievert, Mario Joseph Nappa,
Ralph Newton Miller, Velliyur Nott Mallikarjuma Rao

(74) Procurador(es): Kátia Jane Ferreira Evangelista

(86) Pedido Internacional: PCT US2006013361 de
11/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/053178 de
10/05/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUZIR
HIDROFLUOROOLEFINA, PROCESSOS PARA SEPARAR
HIDROFLUOROOLEFINA E HIDROFLUOROOLEFINA. São descritos
no presente processos de produção de hidrofluoroolefinas por meio de
desidrofluoretação. Também são descritos no presente processos de
separação de hidrofluoroolefinas a partir de hidrofluorocarbonos e de
fluoreto de hidrogênio.

**“PROCESSO PARA PRODUZIR HIDROFLUOROOLEFINA, PROCESSOS
PARA SEPARAR HIDROFLUOROOLEFINA E HIDROFLUOROOLEFINA”**

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se ao campo de produção e purificação de compostos de hidrofluoroolefina. A presente invenção refere-se ainda a processos que utilizam composições azeotrópicas para separação de hidrofluoroolefinas a partir de hidrofluorocarbonos e fluoreto de hidrogênio.

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

10 Compostos que contêm cloro tais como clorofluorocarbonos (CFCs) são considerados prejudiciais à camada de ozônio da Terra. Concluiu-se que muitos hidrofluorocarbonos (HFCs), utilizados para substituir CFCs, contribuem com o aquecimento global. Existe, portanto, necessidade de identificação de novos compostos que não prejudiquem o ambiente, mas
15 também possuam as propriedades necessárias para funcionar como refrigerantes, solventes, agentes de limpeza, agentes de sopro de espuma, propelentes de aerossol, meios de transferência de calor, dielétricos, agentes extintores de incêndio, esterilizadores e fluidos de trabalho de ciclo de energia. Olefinas fluoretadas, especialmente as que contêm um ou mais hidrogênios na
20 molécula (denominadas no presente hidrofluoroolefinas) estão sendo consideradas para uso em algumas destas aplicações tais como refrigeração, bem como em processos de fabricação de fluoropolímeros.

 1,1,3,3,3-Pentafluoropropeno é monômero de local de cura útil em polimerizações para formar fluoroelastômeros. As Patentes US 6.703.533, US
25 6.548.720, US 6.476.281, US 6.369.284, US 6.093.859 e US 6.031.141, bem como os Pedidos de Patente JP 09095459 e JP 09067281 e publicação WO 2004/018093, descrevem processos em que 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano é aquecido sob temperaturas abaixo de 500°C na presença de catalisador para

formar 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno. Estes processos catalíticos sob baixa temperatura são selecionados devido à tendência bem conhecida de fragmentação dos fluorocarbonos sob temperaturas mais altas, tais como acima de 500°C. Isso aparece claramente em *Chemistry of Organic Fluorine*
5 *Compounds*, de Milos Hudlicky, segunda edição revisada, Ellis Horwood PTR Prentice Hall (1992), pág. 515: "Polifluoroparafinas e especialmente fluorocarbonos e outros derivados perfluoro exibem notável estabilidade ao calor. Eles normalmente não se decompõem sob temperaturas abaixo de 300°C. Decomposição intencional, entretanto, conduzida sob temperaturas de
10 500 a 800°C, causa todas as divisões possíveis nas suas moléculas e produz misturas complexas que são de difícil separação."

O Pedido de Patente US 2002/0032356 descreve processo de produção dos monômeros perfluoretados tetrafluoroetileno e hexafluoropropileno em reator de pirólise forrado com ouro.

15 O processo catalítico apresenta desvantagens, que incluem a preparação de catalisador, início utilizando catalisador novo, desativação de catalisador, potencial de obstrução de reatores embalados com catalisador com subprodutos poliméricos, descarte ou reativação do catalisador e longos tempos de reação que causam prejuízo de espaço/tempo/rendimento ao reator. Seria
20 desejável poder produzir 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno a partir de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano em alto rendimento por meio de processo não catalítico.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Um aspecto refere-se a um processo para produzir hidrofluoroolefina que compreende a desidrofluoretação de hidrofluorocarbono
25 que contém pelo menos um hidrogênio e pelo menos um flúor sobre carbonos adjacentes, de maneira a formar uma mistura de produtos que compreende dita hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono não reagido e fluoreto de hidrogênio, em que pelo menos um dentre dita hidrofluoroolefina e dito hidrofluorocarbono

estão presentes na dita mistura de produtos na forma de uma composição azeotrópica com fluoreto de hidrogênio.

Um aspecto adicional refere-se a um processo para separar hidrofluoroolefina a partir de hidrofluorocarbono em que dita hidrofluoroolefina contém um átomo de flúor a menos e um átomo de hidrogênio a menos que dito hidrofluorocarbono, em que dito processo compreende: a) formação de uma mistura que compreende hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono e fluoreto de hidrogênio; e b) submissão da dita mistura a etapa de destilação que forma uma composição de destilado de coluna que compreende uma composição azeotrópica ou quase azeotrópica de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina essencialmente livre do dito hidrofluorocarbono.

Um aspecto adicional refere-se a um processo para separar hidrofluoroolefina a partir de mistura que compreende uma composição azeotrópica ou quase azeotrópica da dita hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio, em que dito processo compreende: a) submissão da dita mistura a primeira etapa de destilação em que composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) hidrofluoroolefina é removida na forma de uma primeira composição de destilado com uma primeira composição de fundos que é enriquecida na outra dentre os ditos componentes (i) ou (ii); e b) submissão da dita primeira composição de destilado a uma segunda etapa de destilação conduzida sob pressão diferente em que o componente enriquecido na forma de uma primeira composição de fundos em (a) é removido como uma segunda composição de destilado com a segunda composição de fundo da segunda etapa de destilação enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na primeira composição de destilado.

Um aspecto adicional refere-se a um processo para purificar hidrofluoroolefina a partir de uma mistura de hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono e fluoreto de hidrogênio, em que dito processo compreende:

a) submissão da dita mistura a primeira etapa de destilação para formar primeira composição de destilado que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica que contém hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio e primeira composição de fundo que compreende hidrofluorocarbono; b) 5 submissão do dito primeiro destilado a segunda etapa de destilação a partir da qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) hidrofluoroolefina é removida na forma de segunda composição de destilado com segunda composição de fundo que é enriquecida no outro dentre os ditos componentes (i) ou (ii); e c) submissão da dita segunda composição de 10 destilado a terceira etapa de destilação conduzida sob pressão diferente da segunda etapa de destilação na qual o componente enriquecido na segunda composição de fundo em (b) é removido como terceira composição de destilado com a terceira composição de fundo da terceira etapa de destilação enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na segunda 15 composição de destilado.

Um aspecto adicional refere-se a processo de produção de hidrofluoroolefina que compreende: a) alimentação de hidrofluorocarbono que contém pelo menos um hidrogênio e pelo menos um flúor ou carbonos adjacentes a zona de reação para desidrofluoretação para formar composição 20 de produto de reação que compreende hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono não reagido e fluoreto de hidrogênio; b) submissão da dita composição de produto de reação a primeira etapa de destilação para formar primeira composição de destilado que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica que contém hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio e primeira 25 composição de fundo que compreende hidrofluorocarbono; c) submissão da dita primeira composição de destilado a segunda etapa de destilação a partir da qual composição enriquecida com (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) hidrofluoroolefina é removida na forma de segunda composição de destilado

com segunda composição de fundo que é enriquecida no outro dos ditos componentes (i) ou (ii); e d) submissão da dita segunda composição de destilado a terceira etapa de destilação conduzida sob pressão diferente da segunda etapa de destilação na qual o componente enriquecido na segunda
 5 composição de fundo em (c) é removido como terceira composição de destilado com a terceira composição de fundo da terceira etapa de destilação enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na segunda composição de destilado.

Aspecto adicional é para hidrofluoroolefina selecionada a partir do
 10 grupo que consiste de $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CHF}=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCHF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$,
 15 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$.

Outro aspecto fornece processo de produção de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ na ausência de catalisador de desidrofluoretação. Particularmente, este aspecto compreende a pirólise de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ para elaborar $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$.
 Pirolização realiza a decomposição térmica do $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ sob temperatura de
 20 mais de cerca de 700°C .

Esta formação seletiva de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ realiza diversos resultados inesperados. Em primeiro lugar, é surpreendente que a introdução de calor do processo de pirólise não causa a fragmentação do reagente $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ em compostos C-1, tais como metanos, e C-2, tais como etano e etileno. Em
 25 segundo lugar, é surpreendente que o produto $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ seja estável sob condições de pirólise e não sofra conversão adicional em produtos redistribuídos ou produtos que contêm menos átomos de hidrogênio e/ou flúor. Em terceiro lugar, é surpreendente que a pirólise forme $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ com alta seletividade.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 é um diagrama de fluxo esquemático que ilustra uma realização para a prática de um processo de destilação azeotrópica de 2 colunas.

5 A Figura 2 é um diagrama de fluxo esquemático que ilustra uma realização para a prática de um processo de produção de hidrofluoroolefina.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Um aspecto refere-se a processos de produção e processos
10 de purificação de hidrofluoroolefinas. Os processos de purificação incluem processos de separação de hidrofluoroolefinas a partir de fluoreto de hidrogênio e processos de separação de hidrofluoroolefinas a partir de hidrofluorocarbonos e fluoreto de hidrogênio, em que os ditos processos utilizam composições azeotrópicas ou quase azeotrópicas.

15 Aspecto adicional fornece processo de produção de hidrofluoroolefina que compreende desidrofluoretação de hidrofluorocarbono que contém pelo menos um hidrogênio e pelo menos um flúor sobre carbonos adjacentes, de maneira a formar mistura de produtos que compreende dita hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono não reagido e fluoreto de hidrogênio, em
20 que pelo menos um dentre dita hidrofluoroolefina e dito hidrofluorocarbono está presente na dita mistura de produtos na forma de composição azeotrópica com fluoreto de hidrogênio.

As hidrofluoroolefinas são compostos acíclicos que contêm de três a oito átomos de carbono, flúor e hidrogênio. Hidrofluoroolefinas devem
25 também conter pelo menos uma união dupla e podem ser lineares ou ramificadas. As hidrofluoroolefinas acíclicas podem ser representadas pela fórmula $C_xH_{a-1}F_{b-1}$, em que x é número inteiro de 3 a 8, a é número inteiro de 2 a $(x+1)$, b é número inteiro de $(x+1)$ a $(2x)$ e em que $a+b = 2x+2$.

Hidrofluoroolefinas representativas incluem, mas sem limitar-se a trifluoropropenos, tetrafluoropropenos, pentafluoropropenos, tetrafluorobutenos, pentafluorobutenos, hexafluorobutenos, heptafluorobutenos, pentafluoropentenos, hexafluoropentenos, heptafluoropentenos, 5 octafluoropentenos, nonafluoropentenos, hexafluorohexenos, heptafluorohexenos, octafluorohexenos, nonafluorohexenos, decafluorohexenos, undecafluorohexenos, heptafluoroheptenos, octafluoroheptenos, nonafluoroheptenos, decafluoroheptenos, undecafluoroheptenos, dodecafluoroheptenos, tridecafluoroheptenos, 10 octafluorooctenos, nonafluorooctenos, decafluorooctenos, undecafluorooctenos, dodecafluorooctenos, tridecafluorooctenos, tetradecafluorooctenos e pentadecafluorooctenos.

Também são incluídas hidrofluoroolefinas cíclicas que contêm total de quatro a oito átomos de carbono, incluindo quatro a seis átomos de 15 carbono no anel. Hidrofluoroolefinas cíclicas devem também conter pelo menos uma união dupla e podem conter ramificação sobre o anel. As hidrofluoroolefinas cíclicas podem ser representadas pela fórmula $C_yH_{c-1}F_{d-1}$, em que y é número inteiro de 4 a 8, c é número inteiro de 2 a y, d é número inteiro de y a (2y-2) e em que $c+d = 2y$. Hidrofluoroolefinas cíclicas 20 representativas incluem, mas sem limitar-se a difluorociclopropenos, trifluorociclopropenos, trifluorociclobutenos, tetrafluorociclobutenos, pentafluorociclobutenos, trifluorometilciclopropenos, tetrafluorometilciclopropenos, pentafluorometilciclopropenos, tetrafluorociclopentenos, pentafluorociclopentenos, hexafluorociclopentenos, 25 heptafluorociclopentenos, tetrafluorodimetilciclopropenos, pentafluorodimetilciclopropenos, hexafluorodimetilciclopropenos, heptafluorodimetilciclopropenos, tetrafluoroetilciclopropenos, pentafluoroetilciclopropenos, hexafluoroetilciclopropenos,

heptafluoroetilciclopropenos, tetrafluorometilciclobutenos,
 pentafluorometilciclobutenos, hexafluorometilciclobutenos,
 heptafluorometilciclobutenos, pentafluorociclohexenos, hexafluorociclohexenos,
 heptafluorociclohexenos, octafluorociclohexenos, nonafluorociclohexenos,
 5 pentafluorometilciclopentenos, hexafluorometilciclopentenos,
 heptafluorometilciclopentenos, octafluorometilciclopentenos,
 nonafluorometilciclopentenos, pentafluorodimetilciclobutenos,
 hexafluorodimetilciclobutenos, heptafluorodimetilciclobutenos,
 octafluorodimetilciclobutenos, nonafluorodimetilciclobutenos,
 10 pentafluoroetilciclobutenos, hexafluoroetilciclobutenos,
 heptafluoroetilciclobutenos, octafluoroetilciclobutenos,
 nonafluoroetilciclobutenos, pentafluorotrimetilciclopropenos,
 hexafluorotrimetilciclopropenos, heptafluorotrimetilciclopropenos,
 octafluorotrimetilciclopropenos e nonafluorotrimetilciclopropenos.

15 As hidrofluoroolefinas podem existir na forma de estereoisômeros ou isômeros configuracionais diferentes. São incluídos todos os isômeros configuracionais isolados, estereoisômeros isolados ou qualquer de suas combinações. HFC-1234ze ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$), por exemplo, destina-se a representar o isômero *E*, isômero *Z* ou qualquer combinação
 20 ou mistura dos dois isômeros em qualquer razão. Outro exemplo é HFC-1336mzz ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$), pelo qual é representado o isômero *E*, isômero *Z* ou qualquer combinação ou mistura dos dois isômeros em qualquer razão.

Os hidrofluorocarbonos são compostos acíclicos, lineares ou
 25 ramificados que contêm de três a oito átomos de carbono, hidrogênio e flúor. Pelo menos um átomo de hidrogênio e pelo menos um átomo de flúor devem estar sobre átomos de carbono adjacentes. Os hidrofluorocarbonos podem ser representados pela fórmula $\text{C}_x\text{H}_a\text{F}_b$, em

que x é número inteiro de 3 a 8, a é número inteiro de 2 a $(x+1)$, b é número inteiro de $(x+1)$ a $(2x)$ e em que $a+b = 2x+2$. Os hidrofluorocarbonos são compostos precursores para as hidrofluoroolefinas. Os hidrofluorocarbonos podem ser desidrofluoretados na fase de vapor para formar as hidrofluoroolefinas de acordo com a presente invenção junto com coproduto fluoreto de hidrogênio.

Também são incluídos hidrofluorocarbonos cíclicos que contêm total de quatro a oito átomos de carbono e com o anel que compreende de quatro a seis átomos de carbono. Pelo menos um átomo de hidrogênio e pelo menos um átomo de flúor devem estar sobre átomos de carbono adjacentes. Os hidrofluorocarbonos cíclicos podem ser representados pela fórmula $C_yH_cF_d$, em que y é número inteiro de 4 a 8, c é número inteiro de 2 a y , d é número inteiro de y a $(2y-2)$ e em que $c+d = 2y$. Os hidrofluorocarbonos cíclicos são compostos precursores para as hidrofluoroolefinas cíclicas. Os hidrofluorocarbonos cíclicos podem ser desidrofluoretados na fase de vapor para formar as hidrofluoroolefinas cíclicas de acordo com a presente invenção junto com o coproduto fluoreto de hidrogênio.

A lista da Tabela 1 indica hidrofluoroolefinas representativas e os hidrofluorocarbonos precursores correspondentes. A lista da Tabela 2 indica hidrofluoroolefinas cíclicas representativas e os hidrofluorocarbonos cíclicos precursores correspondentes. Dependendo do número e da posição de átomos de hidrogênio e flúor em hidrofluorocarbono precursor específico, desde que o pelo menos um átomo de hidrogênio e pelo menos um átomo de flúor estejam sobre átomos de carbono adjacentes, mais de uma hidrofluoroolefina pode ser produzida. As Tabelas 1 e 2 indicam uma hidrofluoroolefina representativa de hidrofluorocarbono precursor e, em alguns casos, mais de uma hidrofluoroolefina de hidrofluorocarbono precursor.

TABELA 1

Hidrofluorocarbono	Hidrofluoroolefina(s)
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$
$\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$
$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$
$\text{CHF}_2\text{CHFCHF}_2$	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$
$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$
$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHF}$
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$
$\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
$\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$
$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CHF}_2$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHF}_2$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$
$\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$
$\text{CH}_2\text{FCHFCF}_2\text{CF}_3$	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$
$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$
$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$
$\text{CHF}_2\text{CHFCHFCF}_3$	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_3$ e/ou $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$
Hidrofluorocarbono	Hidrofluoroolefina(s)
$\text{CHF}_2\text{CHFCF}_2\text{CHF}_2$	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$
$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_3$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_3$

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCH}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_3$
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{F}$ e/ou $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
$\text{CH}_2\text{FCHFCHFCF}_3$	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHCF}_3$ e/ou $\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$
$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$ e/ou $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF}_2$
$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHFCH}_3$	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$
$\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$
$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCHF}_2$
$\text{CHF}_2\text{CHFCHFCHF}_2$	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCHF}_2$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_3$
$\text{CH}_3\text{CHFCHFCF}_3$	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ e/ou $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$
$\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{CHF}_2$	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CFCHF}_2$
$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CHFCH}_3$	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CHCF}_3$
$\text{CH}_2\text{FCHFCH}_2\text{CF}_3$	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCHF}_2$
$\text{CH}_2\text{FCHFCHFCHF}_2$	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHCHF}_2$ e/ou $\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCHF}_2$
Hidrofluorocarbono	Hidrofluoroolefina(s)
$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	$\text{CHF}=\text{CHCH}_2\text{CF}_3$
$\text{CHF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$
$\text{CH}_2\text{FCF}(\text{CF}_3)_2$	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$
$\text{CH}_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$
$\text{CH}_2\text{FCH}(\text{CF}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$
$\text{CHF}_2\text{CF}(\text{CHF}_2)_2$	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CF}_3)_2$	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_3$
$\text{CF}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{F})_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{F}$
$\text{CHF}_2\text{CH}(\text{CHF}_2)_2$	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$
$\text{CH}_3\text{CF}(\text{CHF}_2)_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$

$\text{CH}_2\text{FCH}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}_3$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}_3$
$\text{CH}_2\text{FCH}(\text{CHF}_2)_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$
$\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ e/ou $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$
$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCH}_3$	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_3$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CF}_3$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$
$(\text{CF}_3)_2\text{CHCHFCF}_3$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCHFCHF}_2$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCHF}_2$
Hidrofluorocarbono	Hidrofluoroolefina(s)
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CHF}_2$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCHF}_2$
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$
$\text{CH}_2\text{FCHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
$\text{CH}_3\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}$	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHFCH}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCH}_3$
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
$(\text{CF}_3)_2\text{CHCHFCF}_2\text{CF}_3$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCHFCHFCF}_3$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCHFCHFCF}_3$ e/ou $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$ e/ou $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CFCF}_3$

$(\text{CF}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$(\text{CF}_3)_2\text{CHCH}=\text{CFCF}_3$
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$
$\text{C}_2\text{F}_5\text{CHFCHFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e/ou $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$
$\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e/ou $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$
$\text{C}_2\text{F}_5\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$
Hidrofluorocarbono	Hidrofluoroolefina(s)
$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$
$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$
$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CFCF}_3$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
$\text{C}_2\text{F}_5\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e/ou $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$
$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CHCH}_3$
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHFCH}_3$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ e/ou $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$

TABELA 2

Hidrofluorocarbono	Hidrofluoroolefina
<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -	<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}$ -
<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCHF}$ -	<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}$ -
<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -	<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF}$ -
<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCHF}$ -	<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}$ -
<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCHF}$ -	<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}$ -
<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{CHF}$ -	<i>ciclo</i> - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}=\text{CF}$ -

Os hidrofluorocarbonos são disponíveis comercialmente, podem ser fabricados por meio de métodos conhecidos na técnica ou podem ser preparados conforme descrito no presente.

1,1,1,2,3,3-hexafluoro-2-(trifluorometil)-pentano $((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$

5 pode ser preparado por meio da reação de 1,1,1,2,3,3-hexafluoro-2-(trifluorometil)-3-iodo-propano com etileno para gerar 1,1,1,2,3,3-hexafluoro-2-(trifluorometil)-5-iodopentano seguido por redução de zinco em ácido tal como HCl ou ácido acético.

1,1,1,2-Tetrafluoro-2-(trifluorometil)-pentano $((\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$

10 pode ser preparado por meio da reação de perfluoroisobutirato de metila com brometo de etil magnésio, seguida por hidrólise, para gerar 1,1,1,2-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-3-pentanol. O pentanol é convertido em 4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno por meio de desidratação com pentóxido de fósforo e a união dupla saturada por meio de hidrogenação sobre catalisador de paládio
15 sobre carbono.

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-undecafluoroheptano $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$

pode ser preparado por meio de reação de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-undecafluoro-5-iodo-pentano com etileno para gerar 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-undecafluoro-7-iodo-heptano seguida por redução de zinco em ácido tal como HCl ou ácido acético.

20 Conforme mencionado anteriormente, certos hidrofluorocarbonos precursores relacionados na Tabela 1 e também na Tabela 2 podem produzir uma única hidrofluoroolefina ou mistura de duas ou mais hidrofluoroolefinas como resultado da reação de desidrofluoretação. São incluídos os pares de hidrofluorocarbono e cada hidrofluoroolefina individualmente ou o
25 hidrofluorocarbono e as misturas de dois ou mais compostos de hidrofluoroolefina que podem ser produzidos por meio de qualquer reação específica.

Fluoreto de hidrogênio (HF) anidro também é útil nos processos e é disponível comercialmente.

Um aspecto refere-se a processo de produção de hidrofluoroolefina que compreende a desidrofluoretação de hidrofluorocarbono que contém pelo menos um hidrogênio e pelo menos um flúor sobre carbonos adjacentes, de maneira a formar mistura de produtos que compreende dita hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono não reagido e fluoreto de hidrogênio, em 5 que pelo menos um dentre dita hidrofluoroolefina e dito hidrofluorocarbono estão presentes na dita mistura de produtos na forma de composição azeotrópica com fluoreto de hidrogênio.

A desidrofluoretação de hidrofluorocarbono pode ser conduzida na fase de vapor. Desidrofluoretação de fase de vapor de hidrofluorocarbono 10 pode ser conduzida adequadamente utilizando catalisadores de desidrofluoretação típicos. Geralmente, a desidrofluoretação do presente pode ser conduzida utilizando qualquer catalisador de desidrofluoretação conhecido na técnica. Estes catalisadores incluem, mas sem limitar-se a fluoreto de 15 alumínio; alumina fluoretada; metais sobre fluoreto de alumínio; metais sobre alumina fluoretada; óxidos, fluoretos e oxifluoretos de magnésio, zinco e misturas de magnésio e zinco e/ou alumínio; óxido de lantânio e óxido de lantânio fluoretado; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluoretados e trifluoreto de cromo cúbico; carvão, carvão lavado com ácido, carvão ativado, materiais 20 carbonáceos de matriz tridimensional; e compostos metálicos sustentados sobre carbono. Os compostos metálicos são óxidos, fluoretos e oxifluoretos de pelo menos um metal selecionado a partir do grupo que consiste de sódio, potássio, rubídio, cério, ítrio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, cromo, ferro, cobalto, ródio, níquel, cobre, zinco e suas misturas.

25 Catalisadores de desidrofluoretação incluem fluoreto de alumínio, alumina fluoretada, metais sobre fluoreto de alumínio e metais sobre alumina fluoretada, conforme descrito na Patente US 5.396.000, incorporada ao presente como referência. Alumina fluoretada e fluoreto de alumínio podem ser

preparados conforme descrito na Patente US 4.902.838, incorporada ao presente como referência. Metais apropriados incluem cromo, magnésio (tal como fluoreto de magnésio), metais do Grupo VIIB (tais como manganês), metais do Grupo IIIB (tais como lantânio) e zinco. Durante o uso, esses metais
5 normalmente estão presentes na forma de haletos (como fluoretos), óxidos e/ou oxialetos. Metais sobre fluoreto de alumínio e metais sobre alumina fluoretada podem ser preparados por meio de procedimentos conforme descrito na Patente US 4.766.260, incorporada ao presente como referência. Em uma realização, ao utilizar-se metais sustentados, o teor metálico total do
10 catalisador é de cerca de 0,1 a 20% em peso, tipicamente cerca de 0,1 a 10% em peso. Os catalisadores preferidos incluem catalisadores que consistem essencialmente de fluoreto de alumínio e/ou alumina fluoretada.

Além disso, catalisadores de desidrofluoretação incluem óxidos, fluoretos e oxifluoretos de magnésio, zinco e misturas de magnésio e zinco
15 e/ou alumínio. Catalisador apropriado pode ser preparado, por exemplo, por meio de secagem de óxido de magnésio até que essencialmente toda a água seja removida, tal como por cerca de dezoito horas a cerca de 100°C. O material seco é transferido em seguida para o reator a ser utilizado. A temperatura aumenta gradualmente em seguida até cerca de 400°C, mantendo
20 ao mesmo tempo fluxo de nitrogênio através do reator para remover quaisquer traços remanescentes de umidade do óxido de magnésio e do reator. A temperatura é reduzida em seguida para cerca de 200°C e agente fluoretante, tal como HF, ou outros compostos que contêm flúor vaporizável tais como HF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₃, CHF₃, CHClF₂ ou CCl₂FCClF₂, opcionalmente diluídos com
25 gás inerte tal como nitrogênio, passa através do reator. O gás inerte ou nitrogênio pode ser reduzido gradualmente até que somente HF ou outros compostos que contêm flúor vaporizável estejam sendo passados através do reator. Nesse momento, a temperatura pode aumentar para cerca de 450°C e

ser mantida nessa temperatura para converter o óxido de magnésio em teor de fluoreto correspondente a pelo menos 40% em peso, tal como por 15 a 300 minutos, dependendo da velocidade de fluxo de agente fluoretante e do volume de catalisador. Os fluoretos encontram-se na forma de fluoreto de magnésio ou oxifluoreto de magnésio; o restante do catalisador é óxido de magnésio. Compreende-se na técnica que condições de fluoretação tais como tempo e temperatura podem ser ajustadas para fornecer mais de 40% em peso de material que contém fluoreto.

Outro procedimento apropriado para a preparação de catalisador é a adição de hidróxido de amônio a solução de nitrato de magnésio e, quando presente, nitrato de zinco e/ou nitrato de alumínio. O hidróxido de amônio é adicionado à solução de nitrato até pH de cerca de 9,0 a 9,5. Ao final da adição, a solução é filtrada, o sólido obtido é lavado com água, seco e lentamente aquecido até 500°C, quando é calcinado. O produto calcinado é tratado em seguida com composto que contém flúor apropriado conforme descrito acima.

Ainda outro procedimento de preparação de catalisadores de fluoreto metálico (ou seja, magnésio, opcionalmente também contendo zinco e/ou alumínio) que contém um ou mais fluoretos metálicos é o tratamento de solução aquosa do(s) haleto(s) ou nitrato(s) metálico(s) em água deionizada em HF aquoso a 48% com agitação. A agitação prossegue por uma noite e a calda evaporou até secar em banho de vapor. O sólido seco é calcinado em ar em seguida a 400°C por cerca de quatro horas, resfriado à temperatura ambiente, fragmentado e peneirado para fornecer material para uso em avaliações de catalisadores.

Além disso, catalisadores de desidrofluoretação incluem óxido de lantânio e óxido de lantânio fluoretado.

Composições de óxido de lantânio fluoretado apropriadas podem

ser preparadas de qualquer maneira análoga às conhecidas na técnica para a preparação de alumina fluoretada. A composição de catalisador pode ser preparada, por exemplo, por meio de fluoretação de óxido de lantânio.

Composições catalisadoras apropriadas podem também ser preparadas por meio de precipitação de lantânio na forma de hidróxido, que é seco em seguida e calcinado para formar óxido, método bem conhecido na técnica. O óxido resultante pode ser previamente tratado em seguida conforme descrito no presente.

A composição catalisadora pode ser fluoretada até o teor desejado de flúor por meio de tratamento prévio com composto que contém flúor sob temperaturas elevadas, tais como cerca de 200°C a cerca de 450°C. O tratamento prévio com composto que contém flúor vaporizável tal como HF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₃, CHF₃, CHClF₂ ou CCl₂FCClF₂ pode ser realizado de qualquer forma conveniente incluindo no reator que deve ser utilizado para conduzir a reação de desidrofluoretação. Por composto que contém flúor vaporizável, indica-se composto que contém flúor que, quando passado sobre o catalisador nas condições indicadas, fluoretará o catalisador até o grau desejado.

Catalisador apropriado pode ser preparado, por exemplo, por meio de secagem de La₂O₃ até a remoção de essencialmente toda a umidade, tal como por cerca de dezoito horas a cerca de 400°C. O catalisador seco é transferido em seguida para o reator a ser utilizado. A temperatura aumenta gradualmente em seguida para cerca de 400°C, mantendo ao mesmo tempo fluxo de N₂ através do reator para remover quaisquer traços restantes de umidade do catalisador e do reator. A temperatura é reduzida em seguida para cerca de 200°C e o composto que contém flúor vaporizável é passado através do reator. Caso necessário, nitrogênio ou outros gases inertes podem ser utilizados como diluentes. O N₂ ou outros diluentes inertes podem ser gradualmente

reduzidos até que apenas o composto que contém flúor vaporizável esteja sendo passado através do reator. Neste momento, a temperatura pode ser aumentada para cerca de 450°C e mantida nessa temperatura para converter La_2O_3 em teor de flúor correspondente a pelo menos 80% em peso de LaF_3 , tal como cerca
5 de 15 a 30 minutos, dependendo do fluxo do composto que contém flúor e do volume de catalisador.

Outro procedimento apropriado para a preparação de catalisador é a adição de hidróxido de amônio a solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O hidróxido de amônio é adicionado à solução de nitrato até pH de cerca de 9,0 a 9,5. Ao final
10 da adição, a solução é filtrada, o sólido obtido é lavado com água e lentamente aquecido até cerca de 400°C, quando é calcinado. O produto calcinado é tratado em seguida com composto que contém flúor vaporizável apropriado conforme descrito acima.

Além disso, catalisadores de desidrofluoretação incluem óxidos de
15 cromo, óxidos de cromo fluoretados e trifluoreto de cromo cúbico. Trifluoreto de cromo cúbico pode ser preparado a partir de $\text{CrF}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, em que X é 3 a 9, preferencialmente 4, por meio de aquecimento em ar ou atmosfera inerte (tal como nitrogênio ou argônio) sob temperatura de cerca de 350°C a cerca de 400°C por três a doze horas, preferencialmente três a seis horas.

20 Trifluoreto de cromo cúbico é útil por si próprio ou junto com outros compostos de cromo, como catalisador de desidrofluoretação. A preparação de trifluoreto de cromo cúbico é descrita na Patente Norte-Americana nº 6.031.141, incorporada ao presente como referência. Merecem observação composições catalisadoras que compreendem cromo em que pelo
25 menos 10% em peso do cromo encontram-se na forma de trifluoreto de cromo cúbico, particularmente composições catalisadoras em que pelo menos 25% do cromo encontram-se na forma de trifluoreto de cromo cúbico e, especialmente, composições catalisadoras em que pelo menos 60% do cromo encontram-se

na forma de trifluoreto de cromo cúbico. O cromo, incluindo o trifluoreto de cromo cúbico, pode ser sustentado e/ou misturado fisicamente com materiais tais como carbono, fluoreto de alumínio, alumina fluoretada, fluoreto de lantânio, fluoreto de magnésio, fluoreto de cálcio, fluoreto de zinco e similares.

- 5 São preferidas combinações que incluem trifluoreto de cromo cúbico em combinação com fluoreto de magnésio e/ou fluoreto de zinco.

Além disso, catalisadores de desidrofluoretação incluem carvão ativado ou materiais carbonáceos de matriz tridimensional conforme descrito na Patente US 6.369.284, incorporada ao presente como referência; ou carbono
10 ou metais tais como sódio, potássio, rubídio, cério, ítrio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, cromo, ferro, cobalto, ródio, níquel, cobre, zinco e suas misturas, sustentados sobre carbono conforme descrito na Patente US 5.268.122, incorporada ao presente como referência. Carbono de qualquer das fontes a seguir é útil para o processo de acordo com a presente
15 invenção: madeira, turfa, carvão, cascas de coco, ossos, lignita, resíduos com base em petróleo e açúcar. Carbonos disponíveis comercialmente que podem ser utilizados incluem os vendidos com as marcas comerciais a seguir: Barneby & Sutcliffe®, Darco®, Nucharm, Columbia JXN®, Columbia LCK®, Calgon PCB, Calgon BPL®, Westvaco®, Norit® e Barnaby Cheny NB®.

20 Carbono inclui carbono lavado com ácido (tal como carbono que tenha sido tratado com ácido clorídrico ou ácido clorídrico seguido por ácido fluorídrico). Tratamento com ácido é tipicamente suficiente para fornecer carbono que contenha menos de 1000 ppm de cinza. Tratamento com ácido apropriado de carbono é descrito na Patente US 5.136.113, incorporada ao
25 presente como referência. O carbono também inclui materiais carbonáceos porosos de matriz tridimensional. Exemplos são os descritos na Patente US 4.978.649, incorporada ao presente como referência. Merecem observação materiais carbonáceos de matriz tridimensional que são obtidos por meio da

introdução de compostos que contêm carbono gasosos ou vaporosos (tais como hidrocarbonetos) em massa de grânulos de material carbonáceo (tal como negro de carvão); decomposição dos compostos que contêm carbono para depositar carbono sobre a superfície dos grânulos; e tratamento do material resultante com gás ativador que compreende vapor para fornecer material carbonáceo poroso. Material composto de carbono-carbono é formado desta maneira.

A forma física do catalisador não é crítica e pode incluir, por exemplo, pelotas, pós ou grânulos. Além disso, para catalisadores sustentados sobre carbono, o carbono pode apresentar-se na forma de pó, grânulos, pelotas ou similares. Embora não essencial, catalisadores que não tenham sido fluoretados podem ser tratados com HF antes do uso. Acredita-se que isso converta alguns dos óxidos superficiais em oxifluoretos. Este tratamento prévio pode ser realizado colocando-se o catalisador em recipiente apropriado (que pode ser o reator a ser utilizado para realizar a reação de acordo com a presente invenção) e, em seguida, passagem de HF sobre o catalisador seco, de forma a saturar parcialmente o catalisador com HF. Isso é convenientemente conduzido por meio de passagem de HF sobre o catalisador por período de tempo (tal como cerca de 15 a trezentos minutos) sob temperatura de, por exemplo, cerca de 200°C a cerca de 450°C.

A desidrofluoretação catalítica pode ser adequadamente conduzida sob temperatura na faixa de cerca de 200°C a cerca de 500°C e, em outra realização, cerca de 300°C a cerca de 450°C. O tempo de contato é tipicamente de cerca de 1 a cerca de 450 segundos e, em outra realização, cerca de 10 a cerca de 120 segundos.

A pressão de reação pode ser subatmosférica, atmosférica ou superatmosférica. Geralmente, são preferidas pressões próximas da atmosférica. Entretanto, a desidrofluoretação pode ser conduzida beneficamente

sob pressão reduzida (ou seja, pressões de menos de uma atmosfera).

A desidrofluoretação catalítica pode ser opcionalmente conduzida na presença de gás inerte tal como nitrogênio, hélio ou argônio. A adição de gás inerte pode ser utilizada para aumentar a extensão da desidrofluoretação.

- 5 Merecem observação processos em que a razão molar entre gás inerte e hidrofluorocarbono que passa por desidrofluoretação é de cerca de 5:1 a cerca de 1:1. Nitrogênio é o gás inerte preferido.

- Aspecto adicional fornece processo de fabricação de hidrofluoroolefina por meio de desidrofluoretação de hidrofluorocarbono em
10 zona de reação sob temperatura elevada na ausência de catalisador.

- Na presente realização de desidrofluoretação, a desidrofluoretação de hidrofluorocarbono pode ser conduzida em zona de reação sob temperatura elevada na ausência de catalisador conforme descrito abaixo na descrição para a pirólise de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ em $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ e HF.
15 Temperaturas apropriadas podem ser de cerca de 350°C a cerca de 900°C e, em outra realização, cerca de 450°C a cerca de 900°C. O tempo de permanência de gases na zona de reação é tipicamente de cerca de 0,5 a cerca de 60 segundos e, em outra realização, cerca de dois segundos a cerca de vinte segundos.

- 20 A pressão de reação para a reação de desidrofluoretação sob temperatura elevada na ausência de catalisador pode ser subatmosférica, atmosférica ou superatmosférica. Geralmente, são preferidas pressões próximas da atmosférica. A desidrofluoretação pode ser conduzida benéficamente, entretanto, sob pressão reduzida (ou seja, pressões de menos
25 de uma atmosfera).

A desidrofluoretação sob temperatura elevada na ausência de catalisador pode ser opcionalmente conduzida na presença de gás inerte tal como nitrogênio, hélio ou argônio. A adição de gás inerte pode ser utilizada

para aumentar a extensão da desidrofluoretação. Merecem observação processos em que a razão molar entre gás inerte e o hidrofluorocarboneto que sofre desidrofluoretação é de cerca de 5:1 a cerca de 1:1. Nitrogênio é o gás inerte preferido.

5 A zona de reação para desidrofluoretação catalisada ou não catalisada pode ser recipiente de reação fabricado a partir de níquel, ferro, titânio ou suas ligas, conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 6.540.933, incorporada ao presente como referência. Recipiente de reação destes materiais (tais como tubo metálico) opcionalmente embalado com o
10 metal em forma apropriada pode também ser utilizado. Ao fazer-se referência a ligas, indica-se liga de níquel que contém cerca de 1 a cerca de 99,9% em peso de níquel, liga de ferro que contém cerca de 0,2 a cerca de 99,8% em peso de ferro e liga de titânio que contém cerca de 72 a cerca de 99,8% em peso de titânio. Merece observação o uso de recipiente de reação vazio (não
15 embalado) fabricado com níquel ou ligas de níquel tais como as que contém cerca de 40% em peso a cerca de 80% em peso de níquel, tais como liga de níquel Inconel® 600, liga de níquel Hastelloy® C617 ou liga de níquel Hastelloy® C276.

Quando utilizado para embalagem, o metal ou ligas metálicas
20 podem ser partículas ou formas moldadas tais como placas perfuradas, anéis, fio, tela, lascas, cano, bala, gaze ou lã.

A mistura de produtos resultante da desidrofluoretação de hidrofluorocarbono conterà hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono não reagido e fluoreto de hidrogênio. A quantidade de hidrofluorocarbono não reagido
25 dependerá do percentual de conversão atingido na reação.

Descobriu-se e é descrito nos Pedidos de Patente Provisórios Norte-Americanos copendentes de copropriedade, pastas de advogado números FL-1158, FL-1160, FL-1161, FL-1169, FL-1188 e FL-1195, que

hidrofluoroolefinas podem formar composições azeotrópicas ou quase azeotrópicas com fluoreto de hidrogênio. Estas composições azeotrópicas e quase azeotrópicas são úteis em processos de produção de hidrofluoroolefinas e em processos de separação de hidrofluoroolefinas de fluoreto de hidrogênio e

5 hidrofluorocarbonos.

Conforme reconhecido na técnica, composição azeotrópica ou quase azeotrópica é mistura de dois ou mais componentes diferentes que, quando em forma líquida sob dada pressão, entrarão em ebulição em temperatura substancialmente constante, que pode ser mais alta ou mais baixa

10 que as temperaturas de ebulição dos componentes individuais e que fornecerão composição de vapor essencialmente idêntica à composição líquida que sofre ebulição.

Para os propósitos da presente discussão, composição quase azeotrópica (também comumente denominada “composição similar a azeótropo”) indica composição que se comporta como azeótropo (ou seja,

15 possui características de ebulição constantes ou tendência ao não fracionamento mediante ebulição ou evaporação). Desta forma, a composição do vapor formado durante a ebulição ou evaporação é a mesma ou substancialmente a mesma composição líquida original. Desta forma, durante a

20 ebulição ou evaporação, a composição líquida, caso se altere, altera-se apenas até ponto mínimo ou desprezível. Isso ocorre em contraste com composições que não são quase azeotrópicas nas quais, durante ebulição ou evaporação, a composição líquida altera-se em grau substancial.

Além disso, composições quase azeotrópicas exibem pressão de

25 ponto de orvalho e pressão de ponto de borbulhamento virtualmente sem diferencial de pressão. Isso equivale a dizer que a diferença de pressão de ponto de orvalho e pressão de ponto de borbulhamento em dada temperatura será valor pequeno. Pode-se afirmar que composições com diferença na

pressão de ponto de orvalho e pressão de ponto de borbulhamento menor ou igual a 3% (com base na pressão de ponto de borbulhamento) podem ser consideradas quase azeotrópicas.

Conseqüentemente, as características essenciais de composição azeotrópica ou quase azeotrópica são que, em dada pressão, o ponto de ebulição da composição líquida é fixo e que a composição do vapor acima da composição de ebulição é essencialmente a da composição líquida em ebulição (ou seja, não ocorre fracionamento dos componentes da composição líquida). Também se reconhece na técnica que o ponto de ebulição e os percentuais em peso de cada componente da composição azeotrópica podem ser alterados quando a composição líquida azeotrópica ou quase azeotrópica for submetida a ebulição sob pressões diferentes. Desta forma, composição azeotrópica ou quase azeotrópica pode ser definida em termos do relacionamento exclusivo que existe entre os componentes ou em termos das faixas de composição dos componentes ou em termos de percentuais em peso exatos de cada componente da composição caracterizada por ponto de ebulição fixo sob pressão especificada.

Dever-se-á compreender que, embora possa existir composição azeotrópica ou quase azeotrópica em razão específica dos componentes em dadas temperaturas e pressões, a composição azeotrópica pode também existir em composições que contêm outros componentes. Estes componentes adicionais incluem os componentes individuais da composição azeotrópica, em que ditos componentes estão presentes em excesso acima da quantidade que está presente na forma de composição azeotrópica. O azeótropo de hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio pode estar presente, por exemplo, em composição que possui excesso da dita hidrofluoroolefina, o que significa que a composição azeotrópica está presente e hidrofluoroolefina adicional também está presente. Também por exemplo, o azeótropo de hidrofluoroolefina e fluoreto

de hidrogênio, bem como azeótropo do hidrofluorocarbono e fluoreto de hidrogênio inicial, podem estar presentes em composição que contém excesso do hidrofluorocarbono inicial utilizado para a reação de desidrofluoretação para produzir dita hidrofluoroolefina, o que significa que a composição azeotrópica está presente e hidrofluorocarbono inicial adicional também está presente. O azeótropo de HFC-1225ye ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$) e fluoreto de hidrogênio pode estar presente, por exemplo, em composição que contém excesso de HFC-1225ye, o que significa que a composição azeotrópica está presente e HFC-1225ye adicional também está presente. Além disso, por exemplo, o azeótropo de HFC-1225ye ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$) e fluoreto de hidrogênio, por exemplo, pode estar presente em composição que contém excesso de hidrofluorocarbono inicial apropriado para a reação de desidrofluoretação, tal como HFC-236ea, o que significa que a composição azeotrópica está presente e HFC-236ea adicional também está presente.

Descobriu-se que hidrofluoroolefinas e hidrofluorocarbonos podem formar composições azeotrópicas com fluoreto de hidrogênio. Geralmente, a composição de azeótropo de hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio entrará em ebulição sob temperatura mais baixa que a composição de azeótropo de hidrofluorocarbono e fluoreto de hidrogênio precursora correspondente. Desta forma, deverá ser possível separar o azeótropo de hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio do azeótropo de hidrofluorocarbono e fluoreto de hidrogênio ou separar o azeótropo de hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio do hidrofluorocarbono por meio de destilação azeotrópica.

O presente processo de produção de hidrofluoroolefina pode compreender adicionalmente a etapa de destilação da mistura de produtos para produzir composição de destilado que compreende composição de azeótropo que contém hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio.

A etapa de destilação pode adicionalmente fornecer composição

de fundo de coluna que compreende hidrofluorocarbono utilizado na reação de desidrofluoretação. Pode haver ainda alguma quantidade de fluoreto de hidrogênio presente na composição de fundo de coluna. A quantidade de fluoreto de hidrogênio no hidrofluorocarbono a partir do fundo da coluna de destilação pode variar de cerca de 50% molar a menos de uma parte por milhão (ppm, base molar), dependendo da forma em que a reação de desidrofluoretação é conduzida.

Uma realização para operação da presente destilação envolve o fornecimento de excesso de hidrofluoroolefina à coluna de destilação. Caso a quantidade apropriada de hidrofluoroolefina seja alimentada à coluna, todo o fluoreto de hidrogênio pode ser tomado de cima na forma de composição azeotrópica que contém hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio. Desta forma, o hidrofluorocarbono removido do fundo de coluna será essencialmente livre de fluoreto de hidrogênio.

Conforme descrito no presente, por “essencialmente livre de fluoreto de hidrogênio”, indica-se que a composição contém menos de cerca de 100 ppm (base molar), preferencialmente menos de cerca de 10 ppm e, de maior preferência, menos de cerca de 1 ppm de fluoreto de hidrogênio.

Aspecto adicional fornece processo de separação de hidrofluoroolefina a partir de hidrofluorocarbono em que dita hidrofluoroolefina contém um átomo de flúor a menos e um átomo de hidrogênio a menos que dito hidro fluorocarbono, em que dito processo compreende a formação de mistura que compreende hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono e fluoreto de hidrogênio; e submissão da dita mistura a etapa de destilação que forma composição de destilado de coluna que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina essencialmente livres do dito hidrofluorocarbono.

Conforme descrito no presente, por “essencialmente livre do dito

hidrofluorocarbono”, indica-se que a composição contém menos de cerca de 100 ppm (base molar), preferencialmente menos de cerca de 10 ppm e, de preferência superior, menos de cerca de 1 ppm de hidrofluorocarbono.

O presente processo de separação de hidrofluoroolefina a partir de hidrofluorocarbono pode formar ainda composição de fundo de coluna que compreende hidrofluorocarbono utilizado na reação de desidrofluoretação. A composição de fundo de coluna que compreende hidrofluorocarbono pode conter alguma quantidade de fluoreto de hidrogênio. A quantidade de fluoreto de hidrogênio no hidrofluorocarbono a partir do fundo da coluna de destilação pode variar de cerca de 50% molar a menos de uma parte por milhão (ppm, base molar), dependendo da forma em que é conduzida a reação de desidrofluoretação.

Uma realização de operação da presente destilação envolve o fornecimento de excesso de hidrofluoroolefina à coluna de destilação. Caso a quantidade apropriada de hidrofluoroolefina seja alimentada à coluna, todo o fluoreto de hidrogênio pode ser tomado de cima na forma de composição azeotrópica que contém hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio. Desta forma, o hidrofluorocarbono removido do fundo da coluna será essencialmente livre de fluoreto de hidrogênio.

Na etapa de destilação, a composição de destilado que sai da parte superior da coluna de destilação que compreende fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina pode ser condensada utilizando, por exemplo, condensadores de refluxo padrão. Pelo menos uma parte deste fluxo condensado pode ser devolvida para o topo da coluna na forma de refluxo. A razão entre o material condensado, que é devolvido para o topo da coluna de destilação na forma de refluxo, e o material removido na forma de destilado é comumente denominada razão de refluxo. As condições específicas que podem ser utilizadas para a prática da etapa de destilação dependem de uma

série de parâmetros, tais como o diâmetro da coluna de destilação, pontos de alimentação e a quantidade de etapas de separação na coluna, dentre outros. A pressão de operação da coluna de destilação pode variar de pressão de cerca de 10 psi a cerca de 300 psi (1380 kPa), normalmente cerca de 20 psi a
5 cerca de 75 psi. A coluna de destilação é tipicamente operada sob pressão de cerca de 25 psi (172 kPa). Normalmente, o aumento da razão de refluxo resulta em aumento da pureza do fluxo de destilado, mas geralmente a razão de refluxo varia de 0,2/1 a 200/1. A temperatura do condensador, que está localizado ao lado do topo da coluna, normalmente é suficiente para condensar
10 de forma substancialmente completa o destilado que está saindo do topo da coluna ou é a temperatura necessária para atingir a razão de refluxo desejada por meio de condensação parcial.

A composição de destilado de coluna que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica de fluoreto de hidrogênio e
15 hidrofluoroolefina, essencialmente livre de hidrofluorocarbono, pode ser tratada para remover o fluoreto de hidrogênio e fornecer hidrofluoroolefina pura na forma de produto. Isso pode ser conseguido, por exemplo, por meio de neutralização. A produção de quantidades substanciais de descarga por fricção, entretanto, pode criar preocupações com o descarte de resíduos
20 aquosos. Desta forma, permanece a necessidade de processos mais eficientes, econômicos e ambientalmente viáveis de remoção de fluoreto de hidrogênio dessa mistura.

Descobriu-se que hidrofluoroolefinas podem ser separadas de misturas de hidrofluoroolefinas e fluoreto de hidrogênio por meio de processo
25 de destilação que se utiliza da alteração de concentrações de azeótropos sob diferentes temperaturas e pressões.

Outro aspecto fornece processo de separação de hidrofluoroolefina a partir de mistura que compreende composição azeotrópica

ou quase azeotrópica da dita hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio, em que dito processo compreende: a) submissão da dita mistura a primeira etapa de destilação em que composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) hidrofluoroolefina é removida na forma de primeira composição de destilado com primeira composição de fundo que é enriquecida na outra dentre os ditos componentes (i) ou (ii); e b) submissão da dita primeira composição de destilado a segunda etapa de destilação conduzida sob pressão diferente em que o componente enriquecido na forma de primeira composição de fundo em (a) é removido como segunda composição de destilado com a composição de fundo da segunda etapa de destilação enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na primeira composição de destilado.

A primeira composição de fundo de coluna que compreende hidrofluoroolefina pode ser produzida como sendo essencialmente livre de fluoreto de hidrogênio. Além disso, a segunda amostra de fundo de coluna que compreende fluoreto de hidrogênio pode ser produzida como sendo essencialmente livre de hidrofluoroolefina.

Conforme descrito no presente, por “essencialmente livre de hidrofluoroolefina”, indica-se que a composição contém menos de cerca de 100 ppm (em base molar), preferencialmente menos de cerca de 10 ppm e, de preferência superior, menos de cerca de 1 ppm de hidrofluoroolefina.

O processo conforme descrito acima utiliza-se da alteração da composição azeotrópica sob pressões diferentes para efetuar a separação de hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio. A primeira etapa de destilação pode ser conduzida sob alta pressão com relação à segunda etapa de destilação. Sob pressões mais altas, o azeótropo de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina contém menos hidrofluoroolefina. Desta forma, esta etapa de destilação sob alta pressão produz excesso de hidrofluoroolefina, que em ebulição sob temperatura mais alta que o azeótropo sairá da coluna na forma

de composição de fundo de coluna que compreende hidrofluoroolefina. A primeira composição de destilado de coluna é alimentada em seguida a segunda etapa de destilação em operação sob temperatura mais baixa. À pressão mais baixa, o azeótropo de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina altera-se para concentrações mais baixas de fluoreto de hidrogênio. Nesta segunda etapa de destilação, portanto, existe excesso de fluoreto de hidrogênio. O excesso de fluoreto de hidrogênio, que possui ponto de ebulição mais alto que o azeótropo, sai da segunda coluna de destilação na forma de composição de fundo de coluna que compreende fluoreto de hidrogênio.

Também é possível o reverso do processo descrito no parágrafo anterior. A primeira etapa de destilação pode ser conduzida sob pressão mais baixa com relação à segunda etapa de destilação. Sob pressão mais baixa, o azeótropo de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina contém menos fluoreto de hidrogênio. Desta forma, esta etapa de destilação sob baixa pressão produz excesso de fluoreto de hidrogênio que, em ebulição sob temperatura mais alta que o azeótropo, sairá da coluna na forma de composição de fundo que compreende fluoreto de hidrogênio. A primeira composição de destilado de coluna é alimentada em seguida para segunda etapa de destilação em operação sob pressão mais alta. À pressão mais alta, o azeótropo de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina é alterado para concentrações mais altas de fluoreto de hidrogênio. Nesta segunda etapa de destilação, portanto, existe excesso de hidrofluoroolefina. O excesso de hidrofluoroolefina, que possui ponto de ebulição mais alto que o azeótropo, sai da segunda coluna de destilação na forma de composição de fundo.

De forma geral, a desidrofluoretação de hidrofluorocarbonos é reação endotérmica e, desta forma, pode ser realizada em reator tubular com catalisador nos tubos e com meio de aquecimento no lado da cobertura do reator. Alternativamente, veículo de aquecimento pode ser utilizado para

permitir operação adiabática. Hidrocarboneto essencialmente puro ou hidrofluoroolefina essencialmente pura, ambos produzidos por meio dos processos de destilação descritos no presente, podem ser reciclados de volta para o reator para servir de veículo de aquecimento. Hidrofluorocarbono é
5 veículo de aquecimento preferido, pois a introdução de hidrofluoroolefina no reator de desidrofluoretação resultará em redução de conversão de passagem única de hidrofluorocarbono.

Nas primeira e segunda etapas de destilação, o destilado que sai da parte superior da coluna de destilação que compreende fluoreto de
10 hidrogênio e hidrofluoroolefina pode ser condensado utilizando, por exemplo, condensadores de refluxo padrão. Ao menos parte deste fluxo condensado pode ser devolvido para o topo da coluna na forma de refluxo. As condições específicas que podem ser utilizadas para a prática das etapas de destilação dependem de uma série de parâmetros, tais como o diâmetro da coluna de
15 destilação, pontos de alimentação e o número de etapas de separação na coluna, entre outros. A pressão de operação da primeira coluna de destilação pode variar de pressão de cerca de 345 kPa a cerca de 1550 kPa, normalmente cerca de 345 kPa a cerca de 690 kPa. A primeira coluna de destilação é tipicamente operada sob pressão de cerca de 520 kPa.
20 Normalmente, o aumento da razão de refluxo resulta em aumento da pureza de fluxo de destilado, mas geralmente a razão de refluxo varia de 0,1/1 a 100/1. A temperatura do condensador, que está localizado ao lado do topo da coluna, normalmente é suficiente para condensar de forma substancialmente total o destilado que está saindo do topo da coluna, ou é a temperatura necessária
25 para atingir a razão de refluxo desejada por meio de condensação parcial.

A pressão de operação da segunda coluna de destilação pode variar de pressão de cerca de 34 kPa a cerca de 345 kPa, normalmente cerca de 34 kPa a cerca de 138 kPa. A segunda coluna de destilação é tipicamente

operada sob pressão de cerca de 117 kPa. Normalmente, o aumento da razão de refluxo resulta em aumento da pureza de fluxo de destilado, mas geralmente a razão de refluxo varia de 0,1/1 a 50/1. A temperatura do condensador, que está localizado ao lado do topo da coluna, normalmente é suficiente para condensar de forma substancialmente completa o destilado que está saindo do topo da coluna, ou é a temperatura necessária para atingir a razão de refluxo desejada por meio de condensação parcial.

A Figura 1 ilustra uma realização para a prática do processo de destilação de duas colunas do presente para a separação de hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio. Com referência à Figura 1, mistura de alimentação derivada de destilação azeotrópica anterior que compreende fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina passa através da linha (540) para coluna de destilação de múltiplos estágios (510), em operação sob temperatura de cerca de 77°C e pressão de cerca de 2310 kPa. O fundo da coluna de destilação (510), que contém hidrofluoroolefina essencialmente pura sob temperatura de cerca de 86°C e pressão de cerca de 2320 kPa é removido do fundo da coluna (510) através da linha (566). O destilado da coluna (510), que contém o azeótropo de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina sob temperatura de cerca de 77°C e pressão de cerca de 2310 kPa, é removido do topo da coluna (510) e enviado através da linha (570) para coluna de destilação de múltiplos estágios (520). O destilado da coluna (520) que contém o azeótropo de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina sob temperatura de cerca de -19°C e pressão de cerca de 117 kPa é removido da coluna (520) através da linha (585) e é reciclado de volta para a coluna (510). O fundo da coluna (520) que contém fluoreto de hidrogênio essencialmente puro sob temperatura de cerca de 26°C e pressão de cerca de 131 kPa é removido através da linha (586).

Aspecto adicional fornece processo de purificação de hidrofluoroolefina a partir de mistura de hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono e

fluoreto de hidrogênio, em que dito processo compreende: a) submissão da dita mistura a primeira etapa de destilação para formar primeira composição de destilado que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica que contém hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio e primeira composição de fundo que compreende hidrofluorocarbono; b) submissão do dito primeiro destilado a segunda etapa de destilação do qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) hidrofluoroolefina é removida na forma de segunda composição de destilado com segunda composição de fundo que é enriquecida no outro dentre os ditos componentes (i) ou (ii); e c) submissão da dita segunda composição de destilado a terceira etapa de destilação conduzida sob pressão diferente da segunda etapa de destilação em que o componente enriquecido na segunda composição de fundo em (b) é removido como terceira composição de destilado com terceira composição de fundo enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na segunda composição de destilado.

O método do presente pode opcionalmente compreender ainda reciclagem de pelo menos alguma parte da dita segunda composição de fundo (hidrofluoroolefina) para dita primeira etapa de destilação. A reciclagem de hidrofluoroolefina garantirá que todo o fluoreto de hidrogênio seja tomado de cima na forma de composição azeotrópica com a hidrofluoroolefina. Desta forma, o hidrofluorocarbono que sai do processo como a primeira composição de fundo de coluna pode ser produzido como sendo essencialmente livre de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina. A hidrofluoroolefina que sai do processo na forma de segunda composição de fundo de coluna pode ser produzida como sendo essencialmente livre de fluoreto de hidrogênio. O fluoreto de hidrogênio que sai do processo na forma de terceira composição de fundo de coluna pode ser produzido como sendo essencialmente livre de hidrofluoroolefina.

Conforme descrito no presente, por “essencialmente livre de

fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina”, indica-se que a composição contém menos de cerca de 100 ppm (base molar), preferencialmente menos de cerca de 10 ppm e, de preferência superior, menos de cerca de 1 ppm de cada um dentre fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina.

5 As condições da primeira etapa de destilação são as mesmas do processo de destilação azeotrópica de separação de hidrofluoroolefina de hidrofluorocarbono, descrito anteriormente no presente. As condições das segunda e terceira etapas de destilação são as mesmas condições do processo de duas colunas para a separação de hidrofluoroolefina de fluoreto de
10 hidrogênio, também descrito anteriormente no presente.

 Aspecto adicional fornece processo de produção de hidrofluoroolefina que compreende: a) alimentação de hidrofluorocarbono que contém pelo menos um hidrogênio e pelo menos um flúor sobre carbonos adjacentes a zona de reação para desidrofluoretação para formar composição
15 de produto de reação que compreende hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono não reagido e fluoreto de hidrogênio; b) submissão da dita composição de produto de reação a primeira etapa de destilação para formar primeira composição de destilado que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica que contém hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio e primeira
20 composição de fundo que compreende hidrofluorocarbono; c) submissão da dita primeira composição de destilado a segunda etapa de destilação da qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) hidrofluoroolefina é removida na forma de segunda composição de destilado com segunda composição de fundo que é enriquecida na outra dentre os ditos componentes
25 (i) ou (ii); e d) submissão da dita segunda composição de destilado a terceira etapa de destilação conduzida sob pressão diferente da segunda etapa de destilação em que o componente enriquecido na segunda composição de fundo em (c) é removido como terceira composição de destilado com terceira

composição de fundo enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na segunda composição de destilado.

Opcionalmente, o processo pode compreender adicionalmente a reciclagem de pelo menos alguma parte da dita primeira composição de fundo (hidrofluorocarbono) para dita zona de reação. Opcionalmente, o processo pode compreender adicionalmente a reciclagem de pelo menos alguma parte da dita composição de fundo ou da dita terceira composição de fundo (ou seja, aquela que é hidrofluoroolefina) para dita zona de reação. Opcionalmente, o processo pode compreender adicionalmente a reciclagem de pelo menos alguma parte da dita segunda composição de fundo ou da dita terceira composição de fundo (ou seja, aquela que é hidrofluoroolefina) para dita primeira etapa de destilação. Opcionalmente, o processo pode compreender adicionalmente a recuperação de pelo menos alguma parte da dita segunda composição de fundo ou da dita terceira composição de fundo na forma de hidrofluoroolefina essencialmente livre de hidrofluorocarbono e fluoreto de hidrogênio.

Conforme descrito no presente, "essencialmente livre de hidrofluorocarbono e fluoreto de hidrogênio" indica que a composição contém menos de cerca de 100 ppm (base molar), preferencialmente menos de cerca de 10 ppm e, de maior preferência, menos de cerca de 1 ppm cada de hidrofluorocarbono e fluoreto de hidrogênio.

A Figura 2 ilustra uma realização da prática do presente processo de produção de hidrofluoroolefina. Hidrofluorocarbono é alimentado através da linha (360) para o reator (320). A mistura de efluente do reator que compreende fluoreto de hidrogênio, hidrofluorocarbono e hidrofluoroolefina sai do reator através da linha (450) e é alimentada para coluna de destilação de múltiplos estágios (410). O fundo da coluna de destilação (410), que contém hidrofluorocarbono essencialmente puro, é removido do fundo da coluna (410)

através da linha (466) e pode ser removido de volta para o reator. O destilado da coluna (410), que contém o azeótropo de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina, é removido do topo da coluna (410) e é enviado através da linha (540) para segunda coluna de destilação de múltiplos estágios (510). O

5 fundo da coluna (510), que é hidrofluoroolefina essencialmente pura, é removido da coluna (510) através da linha (566) e pode ser reciclado de volta para o reator (320) na forma de veículo de calor. O destilado da coluna (510), que contém o azeótropo de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina, é alimentado através da linha (570) para terceira coluna de destilação de

10 múltiplos estágios (520). O destilado da coluna (520) que compreende fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina é removido através da linha (585) e pode ser reciclado para a segunda coluna de destilação (510). A composição de fundo da coluna (520) é fluoreto de hidrogênio essencialmente puro e é removida da coluna (520) através da linha (586). O produto de fluoreto de hidrogênio

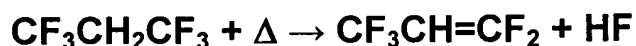
15 essencialmente puro deste processo pode ser utilizado de qualquer forma apropriada, tal como alimentação para reator de fluoretação para produção de composto fluoroquímico ou pode ser neutralizado para descarte.

Embora não ilustrado nas Figuras, compreende-se que certas partes de equipamento de processo podem ser utilizadas nos processos

20 descritos no presente, para otimização. Bombas, aquecedores ou refrigeradores, por exemplo, podem ser utilizados quando apropriado. É desejável, por exemplo, ter alimentação para coluna de destilação à mesma temperatura do ponto da coluna que é alimentado. O aquecimento ou resfriamento do fluxo de processo, por exemplo, pode ser necessário para

25 coincidir a temperatura.

Outra realização fornece processo de produção de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ por meio de pirólise de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$. O processo pode ser escrito como:



em que Δ representa calor e HF é fluoreto de hidrogênio.

Pirólise, da forma em que o termo é utilizado no presente, indica alteração química produzida por meio de aquecimento na ausência de catalisador. Reatores de pirólise geralmente compreendem três zonas: a) zona
5 de aquecimento prévio, na qual os reagentes são trazidos para perto da temperatura de reação; b) zona de reação, em que os reagentes atingem a temperatura de reação e são ao menos parcialmente pirolisados, seus produtos e qualquer forma de seus subprodutos; c) zona de resfriamento, na qual o vapor que sai da zona de reação é resfriado para suspender a reação de
10 pirólise. Reatores em escala de laboratório possuem zona de reação, mas as zonas de aquecimento prévio e resfriamento podem ser omitidas.

Nesta realização, o reator pode possuir qualquer formato consistente com o processo, mas é preferencialmente tubo cilíndrico, reto ou bobinado. Embora não seja crítico, esses reatores tipicamente possuem
15 diâmetro interno de cerca de 1,3 a cerca de 5,1 cm. Aplica-se calor ao lado externo do tubo e a reação química tem lugar sobre o lado interno do tubo. O reator e as suas linhas de alimentação associadas, linhas de efluentes e unidades associadas deverão ser construídos, pelo menos com relação às superfícies expostas aos reagentes e produtos de reação, com materiais
20 resistentes a fluoreto de hidrogênio. Materiais de construção típicos bem conhecidos da técnica de fluoretação incluem aço inoxidável, particularmente do tipo austenítico, as ligas com alto teor de níquel bem conhecidas, tais como ligas de níquel-cobre Monel®, ligas com base em Hastelloy e ligas de níquel-cromo Inconel® e aço revestido com cobre. Quando o reator for exposto a alta
25 temperatura, o reator pode ser construído com mais de um material. A camada de superfície externa do reator deverá ser selecionada, por exemplo, pela sua capacidade de manutenção da integridade estrutural e resistência à corrosão à temperatura de pirólise, a camada de superfície interna do reator deverá ser

selecionada a partir de materiais resistentes a ataque pelo reagente e produtos, ou seja, inerte a estes. No caso do processo do presente, o produto fluoreto de hidrogênio é corrosivo para certos materiais. Em outras palavras, o reator pode ser construído com material externo selecionado pela resistência física à alta temperatura e material interno selecionado pela resistência à corrosão pelos reagentes e produtos sob a temperatura da pirólise.

Para o processo de acordo com a presente realização, prefere-se que a camada de superfície interna do reator seja fabricada com liga com alto teor de níquel, ou seja, liga que contém pelo menos cerca de 50% em peso de níquel, preferencialmente liga de níquel que contém pelo menos cerca de 75% em peso de níquel, de maior preferência liga de níquel que contém menos de cerca de 8% em peso de cromo, de preferência ainda maior liga de níquel que contém pelo menos cerca de 98% em peso de níquel e, de preferência superior, níquel substancialmente puro, tal como o grau comercial conhecido como Níquel 200. De maior preferência que níquel ou suas ligas como o material da camada de superfície interna do reator, é ouro. A espessura da camada de superfície interna não afeta substancialmente a pirólise e não é crítica, desde que a integridade da camada de superfície interna esteja intacta. A espessura da camada de superfície interna é tipicamente de cerca de 0,25 a cerca de 2,5 mm. A espessura da camada de superfície interna pode ser determinada pelo método de fabricação, custo dos materiais e vida desejada do reator.

A camada de superfície externa do reator é resistente à oxidação ou outros tipos de corrosão e mantém resistência suficiente às temperaturas de reação para evitar que o recipiente de reação falhe ou sofra distorções. Esta camada é preferencialmente liga Inconel®, de maior preferência Inconel® 600.

A presente pirólise de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ em $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ e HF é conduzida na ausência de catalisador em reator substancialmente vazio. Por ausência de catalisador, indica-se que nenhum material ou tratamento é

adicionado ao reator de pirólise que aumente a velocidade de reação por meio de redução da energia de ativação do processo de pirólise. Compreende-se que, embora superfícies que estejam inevitavelmente presentes em qualquer recipiente de contenção, tal como reator de pirólise, possam apresentar efeitos catalíticos ou anticatalíticos incidentes sobre o processo de pirólise, o efeito realiza contribuição insignificante, se houver, para a velocidade de pirólise. Mais especificamente, a ausência de catalisador indica ausência de catalisadores convencionais que possuem alta extensão em forma particulada, de pelotas, fibrosa ou sustentada que são úteis na promoção da eliminação de fluoreto de hidrogênio de hidrofluorocarbono (ou seja, desidrofluoretação). Exemplos de catalisadores de desidrofluoretação incluem: óxido de cromo, que contém opcionalmente outros metais, óxidos metálicos ou haletos metálicos; fluoreto de cromo, sustentado ou não sustentado; e carvão ativado, que contém opcionalmente outros metais, óxidos metálicos ou haletos metálicos.

Reatores substancialmente vazios úteis para conduzir o processo do presente são tubos que compreendem os materiais de construção mencionados acima. Reatores substancialmente vazios incluem aqueles em que o fluxo de gases através do reator é parcialmente obstruído para causar contramistura, ou seja turbulência, e, desta forma, promover a mistura de gases e boa transferência de calor. Esta obstrução parcial pode ser convenientemente obtida por meio de colocação de embalagem no interior do reator, enchimento da sua seção cruzada ou uso de membranas perfuradas. A embalagem do reator pode ser particulada ou fibrilar, preferencialmente em disposição de cartucho para facilidade de inserção e remoção, possui estrutura aberta como a de Anéis Raschig ou outras embalagens com alto volume livre, para eliminar o acúmulo de coque, minimizar a queda de pressão e permitir o livre fluxo de gás. Preferencialmente, a superfície externa dessa embalagem de reator compreende materiais idênticos aos da camada de superfície interna do reator; materiais que

não catalisem a desidrofluoretação de hidrofluorocarbonos e sejam resistentes a fluoreto de hidrogênio. O volume livre é o volume da zona de reação menos o volume do material que compõe a embalagem de reator. O volume livre é de pelo menos cerca de 80%, preferencialmente pelo menos cerca de 90% e, de maior preferência, cerca de 95%.

A pirólise que realiza a conversão de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ em $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ é adequadamente conduzida sob temperatura de pelo menos cerca de 700°C , preferencialmente pelo menos cerca de 750°C e, de maior preferência, pelo menos cerca de 800°C . A temperatura máxima é de não mais de cerca de 1000°C , preferencialmente não mais de cerca de 950°C e, de maior preferência, não mais de cerca de 900°C . A temperatura da pirólise é a temperatura dos gases dentro de cerca do ponto intermediário da zona de reação.

O tempo de permanência de gases na zona de reação é tipicamente de cerca de 0,5 a cerca de 60 segundos, de maior preferência cerca de dois segundos a cerca de vinte segundos sob temperaturas de cerca de 700 a cerca de 900°C e pressão atmosférica. O tempo de permanência é determinado a partir do volume líquido da zona de reação e da velocidade de alimentação volumétrica da alimentação gasosa para o reator sob dada temperatura e pressão de reação e designa o período de tempo médio em que volume de gás permanece na zona de reação.

A pirólise é preferencialmente conduzida até conversão do $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ de pelo menos cerca de 25%, de maior preferência até pelo menos cerca de 35% e, de preferência superior, até pelo menos cerca de 45%. Por conversão, indica-se a parte do reagente que é consumida durante uma única passagem através do reator. Pirólise é preferencialmente conduzida até rendimento de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ de pelo menos cerca de 50%, de maior preferência pelo menos cerca de 60% e, de preferência superior, pelo menos cerca de 75%. Por rendimento, indica-se os moles de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ produzidos por mol

de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ consumido.

A reação é preferencialmente conduzida sob pressão total atmosférica ou subatmosférica. Isso significa que os reagentes mais outros ingredientes encontram-se sob pressão subatmosférica ou pressão atmosférica (caso gases inertes estejam presentes como outros ingredientes, conforme discutido abaixo, a soma das pressões parciais dos reagentes mais esses ingredientes é subatmosférica ou atmosférica). Pressão total perto da atmosférica é de maior preferência. A reação pode ser conduzida de forma benéfica sob pressão total reduzida (ou seja, pressão total de menos de uma atmosfera).

A reação de acordo com esta realização pode ser conduzida na presença de um ou mais gases diluentes não reativos, ou seja, gases diluentes que não reagem sob as condições de pirólise. Esses gases diluentes não reativos incluem os gases inertes nitrogênio, argônio e hélio. Fluorocarbonos que são estáveis sob as condições de pirólise, tais como trifluorometano e perfluorocarbonos, podem também ser utilizados como gases diluentes não reativos. Descobriu-se que gases inertes podem ser utilizados para aumentar a conversão de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ em $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$. Merecem observação os processos em que a razão molar entre gás inerte e $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ alimentado para o reator de pirólise é de cerca de 5:1 a 1:1. Nitrogênio é gás inerte preferido devido ao seu custo comparativamente baixo.

O processo do presente produz mistura molar 1:1 de HF e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ no fluxo de saída do reator. O fluxo de saída do reator pode também conter reagente não convertido, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$. Os componentes do fluxo de saída do reator podem ser separados por meios convencionais, tais como destilação. Fluoreto de hidrogênio e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ formam azeótropo com baixa ebulição homogêneo que contém cerca de 60% molar de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$. O fluxo de saída do reator do processo de acordo com o presente pode ser destilado e o

azeótropo de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ e HF com baixa ebulição retirado na forma de fluxo superior de coluna de destilação, deixando $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ substancialmente puro como fluxo de fundo de coluna de destilação. Reagente $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ recuperado pode ser reciclado para o reator. $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ pode ser separado do seu azeótropo com HF por meio de procedimentos convencionais, tais como destilação por oscilação sob pressão ou neutralização do HF com soda cáustica.

Sem elaboração adicional, acredita-se que os técnicos no assunto possam, utilizando o relatório descritivo do presente, utilizar as composições e os processos descritos ao máximo possível. Os exemplos de realizações a seguir devem ser interpretados, portanto, como meramente ilustrativos e não restringem o restante do relatório descritivo de nenhuma forma.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

DESIDROFLUORETAÇÃO DE $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ EM $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (ISÔMEROS *E* E *Z*)

SOBRE CATALISADOR CARBONÁCEO

Reator de liga de níquel Hastelloy® (diâmetro externo de 2,54 cm x diâmetro interno de 2,17 cm x comprimento de 24,1 cm) foi carregado com 14,32 g (25 ml) de material carbonáceo poroso com matriz tridimensional esférico (8 mesh) preparado substancialmente conforme descrito na Patente US 4.978.649, incorporada ao presente como referência. A parte embalada do reator foi aquecida por aquecedor de faixa cerâmico de 12,7 cm x 2,54 cm grampeado ao lado externo do reator. Termopar posicionado entre a parede do reator e o aquecedor mediu a temperatura do reator. Após o carregamento do reator com o material carbonáceo, nitrogênio (10 ml/min , $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) passou através do reator e a temperatura foi elevada para 200°C durante período de uma hora e mantida nessa temperatura por quatro horas adicionais. A temperatura do reator foi elevada em seguida até a temperatura de

operação desejada e iniciou-se fluxo de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ e nitrogênio através do reator.

Parte do efluente de reator total foi amostrada online para análise de produto orgânico utilizando cromatógrafo de gás equipado com detector seletivo de massa (GC-MS); os resultados encontram-se resumidos na Tabela 3. O volume do efluente de reator que contém produtos orgânicos e também ácido inorgânico, tal como HF, foi tratado com soda cáustica aquosa para neutralização.

TABELA 3

Temp. do reator (°C)	Alimentação de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (ml/min)	Alim. de N_2 (ml/min)	Percentual de área GC			
			$E\text{-CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	$Z\text{-CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$	Desconh.
200	10	20	0,1	ND	99,6	0,3
250	10	20	0,8	ND	99,0	0,2
300	10	20	8,9	ND	90,9	0,2
350	10	10	31,6	5,7	62,3	0,4
350	10	5	42,4	8,7	48,3	0,6

ND = não detectado.

EXEMPLO 2

DESIDROFLUORETAÇÃO DE $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ EM $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (ISÔMEROS *E* E *Z*)

SOBRE CATALISADOR DE ALUMINA FLUORETADA

Tubo Hastelloy de 38,1 cm por 0,95 cm foi carregado com 7,96 gramas de gama-alumina moída até 0,84 a 1,68 mm. O catalisador foi ativado por meio de aquecimento a 200°C por 15 minutos sob purga de nitrogênio (50 sccm, $8,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$). A temperatura foi elevada a 325°C por dez minutos, 400°C por vinte minutos e rebaixada em seguida para 300°C por sessenta minutos. O fluxo de nitrogênio foi reduzido para 35 sccm ($5,8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) e vapor de HF anidro foi alimentado a 12 sccm (2,0

x 10^{-7} m³/s) p or 35 minutos. A temperatura foi elevada em seguida a 325°C por sessenta minutos, 350°C por sessenta minutos, 375°C por 90 minutos, 400°C por 30 minutos e 425°C por 40 minutos. O fluxo de nitrogênio foi reduzido em seguida para 25 sccm ($4,2 \times 10^{-7}$ m³/s) e o HF elevado para 20 sccm ($3,3 \times 10^{-7}$ m³/s) por vinte minutos. O fluxo de nitrogênio foi reduzido em seguida para 15 sccm ($2,5 \times 10^{-7}$ m³/s) e o fluxo de HF aumentou para 28 sccm ($4,7 \times 10^{-7}$ m³/s) por vinte minutos. O fluxo de nitrogênio foi reduzido em seguida para 5 sccm ($8,3 \times 10^{-8}$ m³/s) e o HF aumentou para 36 sccm ($6,0 \times 10^{-7}$ m³/s) por vinte minutos. O fluxo de nitrogênio foi desligado em seguida e o fluxo de HF aumentou para 40 sccm ($6,7 \times 10^{-7}$ m³/s) por 121 minutos.

A temperatura do reator foi ajustada em 375°C e CF₃CH₂CHF₂ foi alimentado sob velocidade de fluxo de 5,46 ml/hora (20,80 sccm, $3,5 \times 10^{-7}$ m³) e nitrogênio foi coalimentado sob velocidade de fluxo de 5,2 sccm ($8,7 \times 10^{-8}$ m³). O efluente foi analisado por meio de GC; os resultados encontram-se resumidos na Tabela 4.

TABELA 4

Componente	% área GC
<i>E</i> -CF ₃ CH=CHF	71,4
CF ₃ CH ₂ CHF ₂	15,2
<i>Z</i> -CF ₃ CH=CHF	12,1
Desconhecido	1,3

EXEMPLO 3

DESIDROFLUORETAÇÃO DE CF₃CHFCHF₂ EM CF₃CF=CHF (ISÔMEROS *E* E *Z*)

20

SOBRE CATALISADOR CARBONÁCEO

Mistura de CF₃CHFCHF₂ e nitrogênio foi passada através do reator seguindo o procedimento do Exemplo 1. Os resultados de análise GC do efluente de reator encontram-se resumidos na Tabela 5.

TABELA 5

Temp. do reator (°C)	Aliment. CF ₃ CHFCHF ₂ (ml/min)	Aliment. N ₂ (ml/min)	Percentual em área de GC			
			Z-CF ₃ CF=CHF	E-CF ₃ CF=CHF	CF ₃ CHFCHF ₂	Desconh.
200	10	20	0,03	ND	99,97	ND
250	10	20	0,2	0,03	99,8	ND
300	10	20	1,4	0,22	98,4	0,01
350	10	20	5,4	0,96	93,1	0,5
400	10	20	38,1	9,0	51,7	1,1
400	10	10	37,9	8,7	51,6	1,8
400	10	5	42,6	9,5	46,7	1,2
400	10	40	13,2	2,5	71,6	12,7

ND = não detectado

Desconh. = desconhecido

EXEMPLO 4

5 **SÍNTESE DE CF₃CF=CH₂ POR MEIO DE DESIDROFLUORETAÇÃO COM CATALISADOR DE ALUMINA FLUORETADA**

Reator de tubo Hastelloy® (diâmetro externo de 2,54 cm x diâmetro interno de 2,17 cm x comprimento de 24,1 cm) foi cheio com 25 cc de gama-alumina moída até 0,84 a 1,68 mm. O catalisador foi ativado por meio de aquecimento a 200°C por 15 minutos sob purga de nitrogênio e reagido em seguida com mistura de HF e N₂ aquecida até 425°C para gerar 16,7 g de alumina fluoretada ativada.

15 Sob temperatura de 350°C, 10 sccm ($1,7 \times 10^{-7}$ m³/s) de nitrogênio e 15 sccm ($2,5 \times 10^{-7}$ m³/s) de CF₃CF₂CH₃ foram misturados e fluíram através do reator. A temperatura foi elevada em seguida para 400°C e as velocidades de fluxo mantidas constantes. O efluente para as duas temperaturas foi amostrada e analisada por meio de NMR ¹⁹F. Além disso, o

efluente foi analisado por meio de GC para determinar concentrações conforme relacionado na Tabela 6.

TABELA 6

Temp., °C	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de CF ₂ CF ₂ CH ₃	Concentrações (% mol)		
			CF ₃ CF=CH ₂	CF ₃ CF ₂ CH ₃	Desconh.
350	10	15	84,2	12,8	3,0
400	10	15	91,3	1,9	6,8

Desconh. = desconhecido.

5

EXEMPLO 5

SÍNTESE DE CF₃CF=CH₂ COM CATALISADOR DE CARBONO

Seguindo o procedimento do Exemplo 3, mistura de 10 sccm (1,7 x 10⁻⁷ m³/s) de nitrogênio e 15 sccm (2,5 x 10⁻⁷ m³/s) de CF₃CF₂CH₃ foi passada através do reator, gerando tempo de contato de sessenta segundos.

10 Os fluxos foram reduzidos para 5 sccm (8,3 x 10⁻⁸ m³/s) de nitrogênio e 7,5 sccm (1,3 x 10⁻⁷ m³/s) de CF₃CF₂CH₃, gerando tempo de contato de 120 segundos. O efluente foi amostrado nos dois conjuntos de condições e analisado por meio de NMR ¹⁹F. As composições de efluentes conforme determinado por meio de GC encontram-se relacionadas na Tabela 7.

15

TABELA 7

Temp., °C	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de CF ₃ CF ₂ CH ₃ (sccm)	Concentrações, % molar		
			CF ₃ CF=CH ₂	CF ₃ CF ₂ CH ₃	Desconh.
400	10	15	6,0	93,9	0,1
400	5	7,5	22,8	76,4	0,8

Desconh. = desconhecido.

EXEMPLO 6

SÍNTESE DE CHF₂CF=CHF DE CHF₂CF₂CH₂F

20 Tubo de liga de níquel Hastelloy® com diâmetro externo de 0,95 cm foi carregado com 7,0 gramas (10 cc) de gama-alumina moída até 12/20

mesh (0,84 a 1,68 mm). O tubo foi purgado com nitrogênio (50 sccm, $8,3 \times 10^{-7}$ m³/s) por vinte minutos à medida que a temperatura era elevada de 40°C para 175°C. O fluxo de nitrogênio prosseguiu à medida que fluoreto de hidrogênio anidro (50 sccm, $8,3 \times 10^{-7}$ m³/s) era adicionado ao reator por cerca de uma hora e meia. O fluxo de nitrogênio foi reduzido em seguida para 20 sccm ($3,3 \times 10^{-7}$ m³/s) e o fluxo de fluoreto de hidrogênio aumentou para 80 sccm ($1,3 \times 10^{-6}$ m³/s) à medida que a temperatura no tubo aumentava de 174°C para 373°C ao longo do período de 3,7 horas. O fluxo de nitrogênio foi reduzido em seguida para 10 sccm ($1,7 \times 10^{-7}$ m³/s) e o fluxo de fluoreto de hidrogênio foi mantido em 80 sccm ($1,3 \times 10^{-6}$ m³/s) por uma hora a 400°C. A temperatura de reator foi ajustada em seguida em 290°C e o reator foi purgado com nitrogênio.

CHF₂CF₂CH₂F foi vaporizado e alimentado para o reator em velocidade tal a manter tempo de contato com o catalisador de 120 segundos. Nenhuma coalimentação de nitrogênio estava presente. Análises cromatográficas de gás do efluente de reator em três temperaturas são relacionadas na Tabela 8.

TABELA 8

Temp. reator, °C	Percentual em área GC		
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	CHF ₂ CHFCHF ₂	E e Z-CHF ₂ CF=CHF
275	72,3	5,5	22,0
325	40,8	6,9	51,7
375	27,0	3,2	68,9

EXEMPLO 7**SÍNTESE DE CF₃CH=CF CF₃**

Reator de liga de níquel Hastelloy® (diâmetro externo de 2,54 cm x diâmetro interno de 2,17 cm x comprimento de 24,1 cm) foi carregado com 13,5 g (25 ml) de material carbonáceo poroso com matriz tridimensional esférico (8 mesh), conforme descrito no Exemplo 1.

Sob temperatura de 300°C, $2,1 \times 10^{-7}$ m³/s de nitrogênio e $2,1 \times 10^{-7}$ m³/s de CF₃CHFCHFCH₃ foram misturados e fluíram através do reator. A temperatura do reator foi elevada para 350°C e finalmente para 400°C e o efluente foi analisado por meio de GC/MS em cada temperatura. A composição de efluente encontra-se relacionada na Tabela 9.

TABELA 9

Temp. do reator, °C	Percentual molar				
	CF ₃ CF= CFCF ₃	E e Z-CF ₃ CH= CFCF ₃	CF ₃ CHF CHFCH ₃	CF ₃ C= CCF ₃	Desconh.
300	0,2	24,4	73,3	ND	2,1
350	0,2	71,6	26,1	ND	2,1
400	-	90,1	8,3	0,4	1,2

EXEMPLO 8**SÍNTESE DE CH₂=CFCH₂CF₃ E E/Z-CF₃CH=CFCH₃**

Reator de liga de níquel Hastelloy® (diâmetro externo de 2,54 cm x diâmetro interno de 2,17 cm x comprimento de 24,1 cm) foi carregado com 13,5 g (25 ml) de material carbonáceo poroso de matriz tridimensional esférico (8 mesh), conforme descrito no Exemplo 1.

Sob temperatura de 350°C, 25 sccm ($4,2 \times 10^{-7}$ m³/s) de N₂ e 25 sccm ($4,2 \times 10^{-7}$ m³/s) de CF₃CH₂CF₂CH₃ foram misturados e fluíram através do reator. O efluente foi analisado por meio de GC/MS e os resultados encontram-se relacionados na Tabela 10.

TABELA 10

Componente	Percentual molar
CH ₂ =CFCH ₂ CF ₃	14,5
E e Z-CF ₃ CH=CFCH ₃	11,9
CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	72,0
Desconhecido	1,6

EXEMPLO 9**DESIDROFLUORETAÇÃO DE $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$ EM $\text{CF}_3\text{CH=CFCF}_2\text{CF}_3$ E** **$\text{CF}_3\text{CF=CHCF}_2\text{CF}_3$ SOBRE CATALISADOR CARBONÁCEO**

Seguindo o procedimento do Exemplo 3, mistura de nitrogênio (10
 5 ml/min, $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) e $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$ (5 ml de líquido/hora) passou
 através do reator. Análises de GC do efluente de reator em diversas condições
 são resumidas na Tabela 11. Na Tabela 11, temp. é temperatura, desconh. é
 desconhecido e outros HFCs incluem CHF_3 , CF_3CHF_2 e $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$.

TABELA 11

Temp. reator, °C	Fluxo de N_2 , sccm	Percentual em área GC						
		Desconh.	Z- CF_3 CF= CHCF ₂ CF ₃	Z- CF_3 CH= CFCF ₂ CF ₃	Outro C ₆ H F ₉ S	CF ₃ CHF CHFC F ₂ CF ₃	Outro C ₆ H ₂ F ₁₀ S	Outros HFCs
200	20	1,47	12,9	29,6	0,36	55,0	0,65	0,08
200	20	2,05	10,7	24,3	0,29	62,1	0,47	0,09
250	20	2,24	28,1	59,6	1,30	1,01	7,43	0,09
250	20	2,07	28,1	59,9	1,30	1,00	7,35	0,33
250	40	2,14	28,9	60,2	1,35	0,90	6,25	0,32

10

EXEMPLO 10**ESTUDOS DE FASE DE MISTURAS DE HF E $E\text{-CF}_3\text{CH=CHF}$**

Estudo de fase foi realizado para composição que consiste
 essencialmente de $E\text{-CF}_3\text{CH=CHF}$ e HF, em que a composição variou e as
 pressões de vapor foram medidas a 20°C e 70°C. Com base nos dados dos
 15 estudos de fase, foram calculadas composições azeotrópicas em outras
 temperaturas e pressões.

A Tabela 12 fornece compilação de composições azeotrópicas
 experimentais e calculadas para HF e $E\text{-CF}_3\text{CH=CHF}$ sob temperaturas e

pressões especificadas.

TABELA 12

Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de <i>E</i> - CF ₃ CH=CHF
-20	15,5 (107)	27,3	72,7
0	35,6 (242)	29,7	70,3
20	70,4 (485)	30,7	69,3
40	127 (878)	31,5	68,5
60	215 (1482)	31,6	68,4
65	242 (1669)	31,5	68,5
Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de <i>E</i> - CF ₃ CH=CHF
70	273 (1881)	31,4	68,6
75	307 (2117)	31,2	68,8
80	345 (2376)	31,0	69,0
85	386 (2661)	30,7	69,3
90	431 (2972)	30,4	69,6
95	482 (3323)	30,0	70,0
100	539 (3715)	29,5	70,5

EXEMPLO 11

ESTUDOS DE FASE DE MISTURAS DE HF E Z-CF₃CF=CHF

5 Estudo de fase foi realizado para composição que consiste essencialmente de Z-CF₃CF=CHF e HF, em que a composição variou e as pressões de vapor foram medidas a 19,5°C e 70°C. Com base nos dados dos estudos de fase, foram calculadas composições azeotrópicas em outras temperaturas e pressões.

10 A Tabela 13 fornece compilação de composições azeotrópicas experimentais e calculadas para HF e Z-CF₃CF=CHF em temperaturas e pressões especificadas.

TABELA 13

Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de Z- CF ₃ CF=CHF
-25	12,8 (88,3)	31,0	69,0
-20	16,7 (115)	31,7	68,3
-10	24,7 (170)	32,6	67,4
0	36,5 (252)	33,4	66,6
19,5	72,1 (497)	34,4	65,6
Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de Z- CF ₃ CF=CHF
25	85,8 (592)	34,5	65,5
50	175 (1208)	35,0	65,0
75	323 (2226)	35,2	64,8
77	335 (2308)	35,2	64,8
80	361 (2490)	35,3	64,7
85	403 (2777)	35,3	64,7
90	448 (3090)	35,4	64,6
95	497 (3429)	35,4	64,6
100	551 (3799)	35,5	64,5

EXEMPLO 12

**ESTUDOS DE FASE DE MISTURAS DE HF E MISTURA DE Z-CF₃CH=CF CF₂CF₃ E Z-
CF₃CF=CHCF₂CF₃**

5 Estudo de fase foi realizado para composição que consiste essencialmente de mistura de Z-CF₃CH=CF CF₂CF₃ e Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃ e HF, em que a composição variou e as pressões de vapor foram medidas em 20°C e 70°C. Com base nos dados dos estudos de fase, foram calculadas composições azeotrópicas em outras temperaturas e pressões.

10 A Tabela 14 fornece compilação de composições azeotrópicas calculadas e experimentais para HF e mistura de Z-CF₃CH=CF CF₂CF₃ e Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃ em temperaturas e pressões especificadas.

TABELA 14

Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de Z- CF ₃ CH=CFCF ₂ CF ₃ e Z-CF ₃ CF=CHCF ₂ CF ₃
-20	4,1 (28,3)	88,6	11,4
-15	5,3 (36,5)	87,8	12,2
-10	6,7 (46,2)	87,0	13,0
-5	8,5 (58,6)	86,2	13,8
0	10,6 (73,1)	85,3	14,7
20	24,2 (167)	82,0	18,0
40	49,3 (340)	78,6	21,4
60	92,8 (639)	75,1	24,9
65	108 (742)	74,2	25,8
70	124 (855)	73,4	26,6
75	143 (988)	72,5	27,5
80	165 (1136)	71,6	28,4
Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de Z- CF ₃ CH=CFCF ₂ CF ₃ e Z-CF ₃ CF=CHCF ₂ CF ₃
85	189 (1300)	70,6	29,4
90	217 (1495)	69,7	30,3
95	248 (1713)	68,6	31,4
100	285 (1965)	67,4	32,6

EXEMPLO 13**ESTUDOS DE FASE DE MISTURAS DE HF E CF₃CHFCHFCF₂CF₃**

Foi realizado estudo de fase para composição que consiste
essencialmente de CF₃CHFCHFCF₂CF₃ e HF, em que a composição variou e
as pressões de vapor foram medidas a 30°C e 80°C. Com base nos dados dos

estudos de fase, foram calculadas composições azeotrópicas em outras temperaturas e pressões.

A Tabela 15 fornece compilação de composições azeotrópicas calculadas e experimentais para HF e $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$ em temperaturas e pressões especificadas.

TABELA 15

Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$
-20	3,0 (20,7)	97,3	2,7
0	7,7 (53,1)	95,5	4,5
20	17,3 (119)	93,2	6,8
30	25,0 (172)	91,9	8,1
39,5	34,7 (239)	90,7	9,3
40	35,3 (243)	90,6	9,4
60	66,6 (459)	87,8	12,2
Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$
65	77,3 (533)	87,0	13,0
70	89,3 (616)	86,3	13,7
75	103 (710)	85,5	14,5
80	118 (814)	84,8	15,2
85	135 (931)	84,0	16,0
90	154 (1062)	83,3	16,7
95	175 (1207)	82,6	17,4
97,2	185 (1276)	82,2	17,8
100	198 (1365)	81,8	18,2

EXEMPLO 14

ESTUDOS DE FASE DE MISTURAS DE HF E $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

Estudo de fase foi realizado para composição que consiste essencialmente de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ e HF, em que a composição variou e as

pressões de vapor foram medidas a 9,3°C e 44,4°C. Com base nos dados dos estudos de fase, foram calculadas composições azeotrópicas em outras temperaturas e pressões.

A Tabela 16 fornece compilação de composições azeotrópicas experimentais e calculadas para HF e CF₃CF=CH₂ sob pressões e temperaturas especificadas.

TABELA 16

Temperatura,°C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de CF ₃ CF=CH ₂
-20	23,2 (160)	19,3	80,7
-18,5	24,7 (170)	19,7	80,3
0	49,5 (341)	23,0	77,0
Temperatura,°C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de CF ₃ CF=CH ₂
9,3	67,6 (466)	24,4	75,6
20	94,6 (652)	25,7	74,3
40	167 (1151)	27,7	72,3
60	278 (1917)	29,5	70,5
70	354 (2441)	30,3	69,7
71,2	365 (2517)	30,4	69,6
75	400 (2758)	30,7	69,3
80	453 (3123)	31,1	68,9

EXEMPLO 15

ESTUDOS DE FASE DE MISTURAS DE HF E CF₃CH=CF₂

Estudo de fase foi realizado para composição que consiste essencialmente de CF₃CH=CF₂ e HF, em que a composição variou e as pressões de vapor foram medidas a 0,3°C e 50,1°C. Com base nos dados dos estudos de fase, foram calculadas composições azeotrópicas em outras temperaturas e pressões.

A Tabela 17 fornece compilação de composições azeotrópicas experimentais e calculadas para HF e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ sob temperaturas e pressões especificadas.

TABELA 17

Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$
-20	17,4 (120)	29,6	70,4
-17	19,7 (136)	29,9	70,1
-3	34,7 (239)	31,0	69,0
0	38,8 (267)	30,9	69,1
Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$
0,3	39,2 (270)	30,9	69,1
3,9	44,7 (308)	31,0	69,0
20	76,7 (529)	32,8	67,2
40	139 (958)	34,0	66,0
50,1	183 (1262)	34,5	65,5
60	236 (1627)	34,9	65,1
65	268 (1848)	35,1	64,9
70	304 (2096)	35,3	64,7
71,5	314,7 (2170)	35,4	64,6
75	344 (2372)	35,6	64,4
80	389 (2682)	35,3	64,7
85	441 (3041)	36,0	64,0
90	524 (3613)	36,9	63,1
95	629 (4337)	37,4	62,6
100	745 (5137)	38,0	62,0

EXEMPLO 16**ESTUDOS DE FASE DE MISTURAS DE HF E MISTURA DE Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅ E Z-****C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅**

Estudo de fase foi realizado para composição que consiste
 5 essencialmente de HF e mistura de Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅ e Z-
 C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅, em que a composição variou e as pressões de vapor
 foram medidas a 19,9°C e 69,6°C. Com base nos dados dos estudos de fase,
 foram calculadas composições azeotrópicas em outras temperaturas e pressões.

A Tabela 18 fornece compilação de composições azeotrópicas
 10 experimentais e calculadas para HF e mistura de Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅ e Z-
 C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅ sob temperaturas e pressões especificadas.

TABELA 18

Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de Z- C ₂ F ₅ CF=CHCF ₂ C ₂ F ₅ e Z-C ₂ F ₅ CH=CFCF ₂ C ₂ F ₅
-20	2,9 (20,0)	98,7	1,3
-15	3,7 (25,5)	98,5	1,5
-10	4,7 (32,4)	98,3	1,7
-5	5,9 (40,7)	98,1	1,9
0	7,3 (50,3)	97,9	2,1
19,9	16,3 (112)	96,7	3,3
20	16,3 (112)	96,7	3,3
25,1	19,7 (136)	96,4	3,6
40	33,2 (229)	95,4	4,6
60	62,3 (430)	93,9	6,1
65	72,1 (497)	93,5	6,5
69,6	82,2 (567)	93,1	6,9
70	83,3 (574)	93,1	6,9
75	95,7 (660)	92,7	7,3

Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de Z- C ₂ F ₅ CF=CHCF ₂ C ₂ F ₅ e Z-C ₂ F ₅ CH=CFCH ₂ C ₂ F ₅
80	110 (758)	92,3	7,7
85	125 (862)	91,9	8,1
90	143 (986)	91,5	8,5
95	162 (1117)	91,2	8,8
100	183 (1262)	90,8	9,2
108,4	225 (1551)	90,3	9,7

EXEMPLO 17

ESTUDOS DE FASE DE MISTURAS DE HF E C₂F₅CHFCHFCF₂C₂F₅

Estudo de fase foi realizado para composição que consiste essencialmente de C₂F₅CHFCHFCF₂C₂F₅ e HF, em que a composição variou e as pressões de vapor foram medidas a 30,8°C e 80,2°C. Com base nos dados dos estudos de fase, foram calculadas composições azeotrópicas em outras temperaturas e pressões.

A Tabela 19 fornece compilação de composições azeotrópicas experimentais e calculadas para HF e C₂F₅CHFCHFCF₂C₂F₅ sob temperaturas e pressões especificadas.

TABELA 19

Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de C ₂ F ₅ CHFCHFCF ₂ C ₂ F ₅
13,5	11,9 (82,0)	<100	0,003
14	12,1 (83,4)	99,9	0,1
14,5	12,3 (84,8)	99,9	0,1
15	12,6 (86,9)	99,8	0,2
20	15,1 (104)	99,3	0,7
25	18,1 (125)	98,8	1,2
27,4	19,7 (136)	98,6	1,4
30	21,6 (149)	98,5	1,5

Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de $C_2F_5CHFCHFCF_2C_2F_5$
30,8	22,2 (153)	98,5	1,5
40	30,3 (209)	98,2	1,8
50	41,7 (288)	97,7	2,3
60	56,5 (390)	97,3	2,7
70	75,3 (519)	96,8	3,2
Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar de HF	% molar de $C_2F_5CHFCHFCF_2C_2F_5$
80	99,1 (683)	96,3	3,7
80,2	99,6 (687)	96,3	3,7
90	129 (889)	95,8	4,2
99,8	165 (1138)	95,4	4,6
100	165 (1138)	95,4	4,6
110	210 (1484)	95,0	5,0
120	264 (1820)	94,7	5,3

EXEMPLO 18**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA SEPARAÇÃO DE E -CF₃CH=CHF DE CF₃CH₂CHF₂**

Mistura de HF, E -CF₃CH=CHF e CF₃CH₂CHF₂ é alimentada para coluna de destilação para o propósito de purificação de E -CF₃CH=CHF. Os dados na Tabela 20 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas.

TABELA 20

Componente ou variável	Alimentação de coluna	Sobrecabeça de coluna (destilado)	Fundos de coluna
CF ₃ CH ₂ CHF ₂ , % molar	17,6	0,7 ppm	100
E -CF ₃ CH=CHF, % molar	76,5	92,9	3 ppm
HF, % molar	5,9	7,1	-
Temperatura, °C	-	-6,8	31,1
Pressão, psi (kPa)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

EXEMPLO 19**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA SEPARAÇÃO DE Z-CF₃CF=CHF DE CF₃CHFCHF₂**

Mistura de HF, Z-CF₃CF=CHF e CF₃CHFCHF₂ é alimentada para coluna de destilação para fins de purificação do Z-CF₃CF=CHF. Os dados na Tabela 21 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas.

TABELA 21

Componente ou variável	Alimentação de coluna	Sobrecabeça de coluna (destilado)	Fundos de coluna
CF ₃ CHFCHF ₂ , % molar	24,4	1 ppm	99,99
Z-CF ₃ CF=CHF, % molar	51,2	67,7	68 ppm
HF, % molar	24,4	32,3	traço
Temp., °C	-	-8,3	21,8
Pressão, psi (kPa)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

EXEMPLO 20**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA SEPARAÇÃO DE Z-CF₃CH=CFCF₂CF₃ E Z-****CF₃CF=CHCF₂CF₃ DE CF₃CHFCHFCF₂CF₃**

Mistura de HF, Z-CF₃CH=CFCF₂CF₃ e Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃ e CF₃CHFCHFCF₂CF₃ é alimentada para coluna de destilação para fins de purificação de Z-CF₃CH=CFCF₂CF₃ e Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃. Os dados da Tabela 22 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas.

TABELA 22

Componente ou variável	Alimentação de coluna	Sobrecabeça de coluna (destilado)	Fundos de coluna
CF ₃ CHFCHFCF ₂ CF ₃ , % molar	33,4	1 ppm	100
Z-CF ₃ CH=CFCF ₂ CF ₃ e Z-CF ₃ CF=CHCF ₂ CF ₃ , % molar	33,3	50,0	2 ppm
HF, % molar	33,3	50,0	-
Temp., °C	-	30,0	21,8
Pressão, psi (kPa)	-	19,7 (136)	21,7 (150)

EXEMPLO 21**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA SEPARAÇÃO DE $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ DE $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$**

Mistura de HF, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ e $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ é alimentada para coluna de destilação para fins de purificação de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. Os dados da Tabela 23 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas.

TABELA 23

Componente ou variável	Alimentação de coluna	Sobrecabeça de coluna (destilado)	Fundos de coluna
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, % molar	27,3	10 ppm	100
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, % molar	63,6	87,5	27 ppm
HF, % molar	9,1	12,5	-
Temp., °C	-	-17,2	-2,7
Pressão, psi (kPa)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

EXEMPLO 22**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA SEPARAÇÃO DE $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ DE $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$**

Mistura de HF, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ e $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ é alimentada para coluna de destilação para fins de purificação de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$. Os dados da Tabela 24 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas.

TABELA 24

Componente ou variável	Alimentação de coluna	Sobrecabeça de coluna (destilado)	Fundos de coluna
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, % molar	17,6	10 ppm	99,99
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, % molar	76,5	92,9	78 ppm
HF, % molar	5,9	7,1	-
Temp., °C	-	-15,4	8,3
Pressão, psi (kPa)	-	19,7 (136)	21,7 (150)

EXEMPLO 23**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA SEPARAÇÃO DE Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅ E Z-****C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅ DE C₂F₅CHFCHFCF₂C₂F₅**

Mistura de HF, Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅ e Z-C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅ e
 5 C₂F₅CHFCHFCF₂C₂F₅ é alimentada para coluna de destilação para fins de
 purificação de Z-C₂F₅CF=CHCF₂C₂F₅ e Z-C₂F₅CH=CFCF₂C₂F₅. Os dados da
 Tabela 25 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades
 termodinâmicas medidas e calculadas.

TABELA 25

Componente ou variável	Alimentação de coluna	Sobrecabeça de coluna (destilado)	Fundos de coluna
C ₂ F ₅ CHFCHFCF ₂ C ₂ F ₅ , % molar	33,4	1 ppm	100
Z-C ₂ F ₅ CF=CHCF ₂ C ₂ F ₅ e Z-C ₂ F ₅ CH=CFCF ₂ C ₂ F ₅ , % molar	33,3	50,0	8 ppm
HF, % molar	33,3	50,0	-
Temp., °C	-	75,4	107
Pressão, psi (kPa)	-	19,7 (136)	21,7 (150)

10

EXEMPLO 24**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE DUAS COLUNAS PARA SEPARAÇÃO DE E-****CF₃CH=CHF DE HF**

Mistura de HF e E-CF₃CH=CHF é alimentada para configuração
 de destilação que compreende duas colunas em série, a primeira sob alta
 15 pressão (HP) e a segunda sob baixa pressão (LP). Os dados da Tabela 26
 foram obtidas por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas
 medidas e calculadas. Os números no alto das colunas referem-se à Figura 1.

TABELA 26

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Destilado de coluna (510)	566 Produto E- CF ₃ CH=CHF	585 Destilado de coluna (520)	586 Produto de HF
E-CF ₃ CH=CHF, % molar	76,0	69,0	100	72,0	-

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Destilado de coluna (510)	566 Produto E- CF ₃ CH=CHF	585 Destilado de coluna (520)	586 Produto de HF
HF, % molar	24,0	31,0	-	28,0	100
Temp., °C	-	68,6	76,1	-18,3	26,2
Pressão, psi (kPa)	-	265 (1827)	267 (1841)	16,7 (115)	18,7 (129)

EXEMPLO 25

**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE DUAS COLUNAS PARA SEPARAÇÃO DE Z-
CF₃CF=CHF DE HF**

Mistura de HF e Z-HFC-1225ye é alimentada para processo de destilação para o propósito de purificação de Z-HFC-1225ye. Os dados da Tabela 27 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas. Os números no topo das colunas referem-se à Figura 1.

TABELA 27

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Destilado de coluna (510)	566 Produto Z- CF ₃ CF=CHF	585 Destilado de coluna (520)	586 Produto de HF
HF, % molar	26,7	35,0	traço	32,0	100
Z-CF ₃ CF=CHF, % molar	73,3	65,0	100	68,0	-
Temp., °C	-	76,6	86,0	-19,2	26,2
Pressão, psi (kPa)	-	334,7 (2307)	336,7 (2321)	16,7 (115)	18,7 (129)

EXEMPLO 26

**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE DUAS COLUNAS PARA SEPARAÇÃO DE Z-
CF₃CH=CFCF₂CF₃ E Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃ DE HF**

Mistura de HF e Z-CF₃CH=CFCF₂CF₃ e Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃ é alimentada para processo de destilação para o propósito de purificação de Z-CF₃CH=CFCF₂CF₃ e Z-CF₃CF=CHCF₂CF₃. Os dados da Tabela 28 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e

calculadas. Os números no topo das colunas referem-se à Figura 1.

TABELA 28

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Destilado de coluna (510)	566 Produto de HF	585 Destilado de coluna (520)	586 Produto Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ e Z- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$
HF, % molar	73,9	70,0	100	82,5	100
Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ e Z- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$, % molar	26,1	30,0	-	17,5	-
Temp., °C	-	91,7	117,5	14,9	39,8
Pressão, psi (kPa)	-	224,7 (1549)	226,7 (1563)	19,7 (136)	21,7 (150)

EXEMPLO 27

DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE DUAS COLUNAS PARA SEPARAÇÃO DE $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ DE HF

5

Mistura de HF e $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ é alimentada para processo de destilação para o propósito de purificação de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. Os dados da Tabela 29 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas. Os números no topo das colunas referem-se à Figura 1.

TABELA 29

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Destilado de coluna (510)	566 Produto $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	585 Destilado de coluna (520)	586 Produto HF
HF, % molar	16,0	30,0	-	20,0	100
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, % molar	84,0	70,0	100	80,0	-

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Destilado de coluna (510)	566 Produto $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	585 Destilado de coluna (520)	586 Produto HF
Temp., °C	-	71,2	80,2	-18,4	36,9
Pressão, psi (kPa)	-	364,7 (2515)	366,7 (2528)	24,7 (170)	26,7 (184)

EXEMPLO 28

DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE DUAS COLUNAS PARA SEPARAÇÃO DE $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ DE HF

Mistura de HF e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ é alimentada para processo de destilação para o propósito de purificação do $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$. Os dados da Tabela 30 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas. Os números no topo das colunas referem-se à Figura 1.

TABELA 30

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Destilado de coluna (510)	566 Produto $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$	585 Destilado de coluna (520)	586 Produto HF
HF, % molar	30,4	24,1	-	30,5	100
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, % molar	69,6	75,9	100	69,5	-
Temp., °C	-	71,5	80,1	-17,1	30,6
Pressão, psi (kPa)	-	314,7 (2170)	316,7 (2184)	19,7 (136)	21,7 (150)

EXEMPLO 29

DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE DUAS COLUNAS PARA SEPARAÇÃO DE Z-

$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ E $\text{Z-C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ DE HF

Mistura de HF e $\text{Z-C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e $\text{Z-C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ é alimentada para processo de destilação para fins de purificação de Z-

$C_2F_5CF=CHCF_2C_2F_5$ e $Z-C_2F_5CH=CF CF_2C_2F_5$. Os dados da Tabela 31 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas calculadas e medidas. Os números no alto das colunas referem-se à Figura 1.

TABELA 31

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Destilado de coluna (510)	566 Produto Z- $C_2F_5CF=$ $CHCF_2C_2F_5$ e $Z-C_2F_5CH=$ $CF CF_2C_2F_5$	585 Destilado de coluna (520)	586 Produto de HF
HF, % molar	93,9	95,8	100	91,0	100
$Z-C_2F_5CF=$ $CHCF_2C_2F_5$ e $Z-C_2F_5CH=$ $CF CF_2C_2F_5$, % molar	6,1	4,2	-	9,0	-
Temp., °C	-	26,9	84,8	109	117,5
Pressão, psi (kPa)	-	19,7 (136)	21,7 (150)	224,7 (1549)	226,7 (1563)

EXEMPLOS 30 A 33

Os Exemplos 30 a 33 utilizam um dentre três reatores:

Reator A: tubo Inconel® 600 (esta liga é de cerca de 76% em peso de níquel), 45,7 cm de comprimento x 2,5 cm de diâmetro externo x 2,1 cm de diâmetro interno. Espessura de parede de tubo é de 0,41 cm. A zona de aquecimento prévio possui 17,8 cm de comprimento. A zona de reação possui 5,1 cm de comprimento. A zona de resfriamento possui 17,8 cm de comprimento. O tubo é aquecido com aquecedores de faixa cerâmica com 2,5 cm de diâmetro. As pontas de termopar de sete pontos são distribuídas ao longo do comprimento do tubo, com parte no meio da zona de reator (para medir a temperatura de gás).

Reator B: tubo de níquel 200 Schedule 80 com sobrecamada de Inconel® 617, 45,7 cm de comprimento, diâmetro externo de 3,8 cm e diâmetro interno de 2,1 cm. A zona de reação possui 5,1 cm de comprimento. A zona de reator é aquecida com fomalha de tubo dividido de 21,6 cm de comprimento x 6,35 cm. As pontas de termopar de sete pontos são distribuídas ao longo do comprimento do tubo, com algumas no meio da zona de reator (para medir a temperatura do gás).

Reator C: Hastelloy® C276 com forro de ouro. Comprimento de 12,7 cm x diâmetro externo de 1,3 cm x diâmetro interno de 0,89 cm. A espessura de parede é de 3,8 mm. A espessura do forro de ouro é de 0,08 cm. A zona de reator possui 5,1 cm de comprimento e é aquecida com aquecedor de faixa cerâmica.

EXEMPLO 30

Utiliza-se reator A (superfície de reação Inconel® 600). A temperatura de gás de entrada do reator (Gás T de Entrada de Reator na Tabela 1) é a temperatura de reação. Duas conduções são realizadas à temperatura de reação de 724°C e 725°C, respectivamente. Na Condução A, a alimentação de reagente não é diluída com gás inerte. Na Condução B, hélio e reagente são alimentados em razão de 1,4:1. O benefício do diluente de gás inerte é observado no maior rendimento da Condução B (80%) sobre o da Condução A (71%). Concentração mais baixa de subprodutos de fluorocarbono é elaborada na Condução B. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 32. Observe-se que “sccm” na tabela representa “centímetros cúbicos padrão por minuto”.

TABELA 32

Condições de reator, alimentações		
	A	B
Ajuste de T de controle de aquecimento prévio	700°C	700°C
T 1" de gás de aquecimento prévio	545°C	572°C
T 2" de gás de aquecimento prévio	635°C	655°C
T 3" de gás de aquecimento prévio	690°C	696°C

Condições de reator, alimentações		
	A	B
T 4" de gás de aquecimento prévio	718°C	720°C
Ajuste de T de controle de reator	700°C	700°C
T da parede de entrada de reator	711°C	710°C
T da parede intermediária de reator	700°C	700°C
T da parede de saída de reator	622°C	623°C
T de gás de entrada de reator	724°C	725°C
T de gás intermediário de reator	714°C	716°C
T de gás de saída de reator	675°C	673°C
Alimentação de HFC-236fa sccm	25 sccm	25 sccm
Alimentação de hélio sccm	0 sccm	35 sccm
Tempo de permanência na zona de reação (segundos)	42	18
Resultados de cromatografia de gás em % molar		
CHCF ₃ (HFC-23)	4,5	2,1
CF ₃ CH=CF ₂ (HFC-1225zc)	51,6	47,7
Octafluorociclobutano (PFC-C318)	1,8	2,0
CF ₃ CH ₂ CF ₃ (HFC-236fa)	27,5	40,3
C ₄ H ₂ F ₆ (HFC-1336)	1,8	0,7
C ₄ HF ₇ (HFC-1327)	1,7	1,2
C ₄ HF ₉ (HFC-329)	4,2	2,1
Outros	3,1	2,1
Desconhecido	3,8	1,8
Conversão (%)	72,5	59,7
Rendimento (%)	71	80

EXEMPLO 31

Reator A (superfície de reação Inconel® 600) é utilizado neste estudo do efeito da temperatura sobre a conversão e rendimento. A Condução A é realizada sob temperatura de reator de 600°C. As Conduções B e C são

realizadas a 699°C e 692°C, respectivamente. As Conduções A e B são diluídas 4:1 com hélio. A Condução C não é diluída. A conversão da Condução A (600°C) é baixa a 0,3%. As Conduções B e C (690 a 700°C) possuem conversão mais alta, embora ainda baixa em comparação com a conversão observada no Exemplo 30, que foi realizada a 725°C e tempos de permanência em zona de reação apreciavelmente mais longos. Rendimentos são relatados, mas não são confiáveis para essas baixas conversões. A dependência de conversão sobre temperatura e tempo de permanência em zona de reação fica clara a partir desses experimentos. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 33.

TABELA 33

Condições do reator, alimentações			
	A	B	C
Ajuste de T de controle de aquecimento prévio (°C)	600	700	700
T de gás de aquecimento prévio 1" (°C)	417	497	443
T de gás de aquecimento prévio 2" (°C)	511	604	546
T de gás de aquecimento prévio 3" (°C)	563	660	623
T de gás de aquecimento prévio 4" (°C)	592	691	676
Ajuste de T de controle do reator (°C)	601	700	700
T da parede de entrada do reator (°C)	615	718	722
T da parede intermediária do reator (°C)	601	700	700
T da parede de saída do reator (°C)	566	661	653
T de gás de entrada do reator (°C)	600	699	692
T de gás intermediário do reator (°C)	588	684	665
T de gás de saída do reator (°C)	560	650	609
Alimentação de hélio sccm	400	400	0
Alimentação de HFC-236fa sccm	100	100	200
Tempo de permanência na zona de reação (segundos)	2	2	5
Resultados de cromatografia de gás em % molar			
CHCF ₃ (HFC-23)	0,0	0,0	0,1

Condições do reator, alimentações			
	A	B	C
$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (HFC-1225zc)	0,1	2,1	4,4
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ (HFC-236fa)	99,7	97,6	95,3
Outros (<1%)	0,2	0,2	0,3
Conversão (%)	0,3	2,4	4,7
Rendimento (%)	33	87,5	93,6

EXEMPLO 32

Utiliza-se Reator B (superfície de reação de Níquel 200). Neste reator, a temperatura do reator é a temperatura do gás central do reator ("T de gás central do reator" na Tabela 3). As Conduções A, B e C são realizadas a 800°C com razões

5 hélio: reagente de 0:1, 1:1 e 2:1, respectivamente. Nessas temperaturas, mais altas que no Exemplo 30, e em tempos de permanência em zona de reação comparáveis, sobre a superfície de níquel, as conversões são tão altas e os rendimentos mais altos. Em pirólises, temperaturas mais altas geralmente geram rendimentos mais baixos devido a velocidades mais altas de reações colaterais indesejáveis que geram

10 subprodutos indesejados. Isso não é observado no Exemplo 32 em testemunho à superioridade da superfície de reação de níquel sobre a superfície de reação de liga de níquel do Exemplo 30. Sustentação adicional para esta conclusão é encontrada na Condução D, realizada a 850°C com diluição de hélio 4:1. A conversão é alta a 76,9% e o rendimento é de 90,5%, o melhor de qualquer das conduções do Exemplo 32. Os

15 resultados encontram-se resumidos na Tabela 34.

TABELA 34

Condições do reator, alimentações				
	A	B	C	D
Ajuste de T de controle do reator (°C)	839	834	832	885
T da parede intermediária do reator (°C)	831	826	824	877
T da parede de saída do reator (°C)	808	805	804	855
T de gás de aquecimento prévio 1" (°C)	658	666	669	707

Condições do reator, alimentações				
	A	B	C	D
T de gás de entrada do reator 2" (°C)	736	740	741	786
T de gás de entrada do reator 3" (°C)	779	780	781	829
T de gás central do reator 4" (°C)	800	800	800	850
T de gás de saída do reator 5" (°C)	800	800	799	851
T de gás de saída do reator 6" (°C)	776	777	777	829
T de gás de saída 7" (°C)	738	741	740	791
Alimentação de HFC-236fa sccm	200	200	200	200
Alimentação de He sccm	0	200	400	800
Tempo de permanência na zona de reação (segundos)	5	3	2	1
Resultados de GC em % molar				
CHCF ₃ (HFC-23)	4,1	2,5	2,0	2,5
CHF=CF ₂ (HFC-1123)	0,7	1,0	1,0	1,4
CF ₃ CH=CF ₂ (HFC-1225zc)	60,8	50,6	45,3	69,6
CF ₃ CH ₂ CF ₃ (HFC-236fa)	28,2	37,7	50,2	23,1
C ₄ H ₂ F ₆ (HFC-1336)	1,3	0,6	0,4	0,0
Outros (<1% produzido)	2,1	1,0	1,1	2,1
Desconhecido	2,8	6,6	0,0	1,2
Conversão (%)	71,8	62,3	49,8	76,9
Rendimento (%)	84,7	81,2	90,9	90,5

EXEMPLO 33

Reator C (superfície de reação de ouro). Como níquel, a superfície de ouro gera altos rendimentos e, portanto, reduzidas reações colaterais que produzem subprodutos indesejados. O efeito diluente de gás inerte (redução) sobre a conversão é menor sobre superfícies de ouro que sobre níquel ou liga de níquel. A 800°C (Condições A e B), as conversões são mais baixas que as das Condições B e C do Exemplo 32, mas o rendimento médio é mais alto. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 35.

TABELA 35

Condições do reator, Alimentações						
	A	B	C	D	E	F
Temperatura do reator (°C)	800	800	700	700	600	600
Alimentação de He, sccm	15	20	15	20	15	20
Alimentação de HFC-236fa, sccm	10	5	10	5	10	5
Tempo de permanência na zona de reação (segundos)	8	8	8	8	8	8
% molar de GC						
CHF ₃ e CH ₂ F ₂	1,9	1,9	0,1	0,1	ND*	ND
CHF=CF ₂ (HFC-1123)	0,8	0,9	ND	ND	ND	ND
CF ₃ CH ₃ (HFC-143a)	0,2	0,2	ND	ND	ND	ND
CF ₃ CH=CF ₂ (HFC-1225zc)	33,3	36,6	1,7	1,8	0,2	0,1
CFCHFCF ₃ (HFC-227ea)	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
CF ₃ CH ₂ CF ₃ (HFC-236fa)	61,9	58,4	97,6	97,6	99,4	99,5
Desconhecido	0,6	0,5	0,3	0,1	0,2	0,1
Conversão (%)	38,1	41,6	2,4	2,4	0,6	0,5
Rendimento (%)	87,4	88,0	71	75	33	20

* ND = não detectado

Os Exemplos 30 a 33 exibem a especificidade da pirólise de acordo com a presente invenção, que gera o produto CF₃CH=CF₂ em bom rendimento e boa conversão somente com pequenas quantidades de subprodutos indesejados. Níquel é superior a liga de níquel como superfície de reação para gerar rendimentos de produto mais altos. Ouro é superior a níquel.

As conversões são baixas até cerca de 700°C, sendo boas a 725°C e acima sem deterioração do desempenho, mesmo a 850°C.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA PRODUZIR HIDROFLUOROOLEFINA, caracterizado pelo fato de que compreende a desidrofluoretação de hidrofluorocarbono que contém pelo menos um hidrogênio e pelo menos um flúor sobre carbonos adjacentes, de maneira a formar uma mistura de produtos que compreende dita hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono não reagido e fluoreto de hidrogênio, em que pelo menos um dentre dita hidrofluoroolefina e dito hidrofluorocarbono estão presentes na dita mistura de produtos na forma de uma composição azeotrópica com fluoreto de hidrogênio.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a etapa de destilação da mistura de produtos para produzir uma composição de destilado que compreende uma composição azeotrópica que contém dita hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a etapa de produção de uma composição de fundos de coluna que compreende dito hidrofluorocarbono essencialmente livre de fluoreto de hidrogênio.

4. PROCESSO PARA SEPARAR HIDROFLUOROOLEFINA de hidrofluorocarbono, em que dita hidrofluoroolefina contém um átomo de flúor a menos e um átomo de hidrogênio a menos que dito hidrofluorocarbono, caracterizado pelo fato de que dito processo compreende:

(a) formação de uma mistura que compreende hidrofluoroolefina, hidrofluorocarbono e fluoreto de hidrogênio; e

(b) submissão da dita mistura a uma etapa de destilação que forma uma composição de destilado de coluna que compreende uma composição azeotrópica ou quase azeotrópica de fluoreto de hidrogênio e hidrofluoroolefina essencialmente livre do dito hidrofluorocarbono.

5. PROCESSO PARA SEPARAR HIDROFLUOROOLEFINA a partir de mistura que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica da dita hidrofluoroolefina e fluoreto de hidrogênio, caracterizado pelo fato de que dito processo compreende:

- 5 a. submissão da dita mistura a uma primeira etapa de destilação em que uma composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) hidrofluoroolefina é removida na forma de uma primeira composição de destilado com uma primeira composição de fundos que é enriquecida no outro dos ditos componentes (i) ou (ii); e
- 10 b. submissão da dita primeira composição de destilado a uma segunda etapa de destilação conduzida sob pressão diferente em que o componente enriquecido como uma primeira composição de fundo em (a) é removido na forma de uma segunda composição de destilado com a segunda composição de fundos da segunda etapa de destilação enriquecida no mesmo
- 15 componente que foi enriquecido na primeira composição de destilado.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que dita primeira composição de fundos compreende hidrofluoroolefina essencialmente livre de fluoreto de hidrogênio.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que dita segunda composição de fundos compreende fluoreto de hidrogênio essencialmente livre de hidrofluoroolefina.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que ditos hidrofluorocarbono e hidrofluoroolefina são selecionados a partir do grupo que consiste de:

- 25 - $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ e $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$;
- $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ e $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$;
- $\text{CHF}_2\text{CHFCHF}_2$ e $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$;
- $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ e $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHF}$;

- $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ e $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$;
- $\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$ e $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$;
- $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$;
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$;
- 5 - $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$ e $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$;
- $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CHF}_2$ e $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHF}_2$;
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$;
- 10 - $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ e $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$;
- $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ e $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$;
- $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$;
- 15 - $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ e $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$;
- $\text{CHF}_2\text{CHFCHFCF}_3$ e $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$ ou
suas misturas;
- $\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{CHF}_2$ e $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$;
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$;
- 20 - $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CH}_3$ e $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCH}_3$ e $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_3$;
- $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ e $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ e $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ou
suas misturas;
- 25 - $\text{CH}_2\text{FCHFCHFCF}_3$ e $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$ ou
suas misturas;
- $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$ e $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$
ou suas misturas;

- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$;
- $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ e $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$;
- $\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ e $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$;
- $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ e $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCHF}_2$;
- 5 - $\text{CHF}_2\text{CHFCHFCHF}_2$ e $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCHF}_2$;
- $\text{CHF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ e $\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$;
- $\text{CH}_2\text{FCF}(\text{CF}_3)_2$ e $\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$;
- 10 - $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ e $\text{CH}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$;
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$;
- 15 - $\text{CH}_2\text{FCHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CH}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- 20 - $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ ou suas misturas;
- $\text{C}_2\text{F}_5\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ ou suas misturas;
- $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
- 25 - *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ - e *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}$ -;
- *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCHF}$ - e *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}$ -;
- *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - e *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF}$ -;
- *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCHF}$ - e *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}$ -;

- *ciclo*-CF₂CF₂CF₂CF₂CHFCHF- e *ciclo*-CF₂CF₂CF₂CF₂CF=CH-;
 - CF₃CF₂CH₂CH₃ e CF₃CF=CHCH₃;
 - CF₃CH₂CF₂CH₃ e CF₃CH=CFCH₃;
 - CH₂FCH₂CHFCH₂CF₃ e CH₂FCH=CHCF₃;
 - 5 - CH₂FCHFCH₂CF₃ e CH₂FCH=CHCF₃;
 - CH₃CF(CF₃)₂ e CH₂=C(CF₃)₂;
 - CH₂FCH(CF₃)₂ e CH₂=C(CF₃)₂;
 - CHF₂CF(CHF₂)₂ e CF₂=C(CHF₂)₂;
 - CHF₂CH(CHF₂)₂ e CHF=C(CHF₂)₂;
 - 10 - CH₃CF(CHF₂)₂ e CH₂=C(CHF₂)₂;
 - CH₂FCH(CH₂F)CF₃ e CH₂=C(CH₂F)CF₃;
 - CH₂FCH(CHF₂)₂ e CH₂=C(CHF₂)₂;
 - CH₃CF₂CF₂CF₂CF₃ e CH₂=CFCH₂CF₂CF₃;
 - CHF₂CF₂CF₂CHFCH₃ e CHF₂CF₂CF=CFCH₃;
 - 15 - CF₃CF₂CF₂CH₂CH₃ e CF₃CF₂CF=CHCH₃;
 - (CF₃)₂CFCH₂CF₃ e (CF₃)₂C=CHCF₃;
 - (CF₃)₂CHCHFCH₂CF₃ e (CF₃)₂C=CHCF₃;
 - (CF₃)₂CFCHFCHF₂ e (CF₃)₂C=CFCHF₂;
 - CF₃CF₂CH₂CHFCH₂CF₃ e CF₃CF₂CH=CHCF₂CF₃;
 - 20 - CH₃CH₂CF₂CF₂CF₂CF₃ e CH₃CH=CFCH₂CF₂CF₃;
 - CF₃CF₂CF₂CH₂CHFCH₃ e CF₃CF₂CF₂CH=CHCH₃;
 - (CF₃)₂CFCH₂CH₂CH₃ e (CF₃)₂C=CHCH₂CH₃;
 - (CF₃)₂CFCH₂CH₂CH₃ e (CF₃)₂C=CHCH₂CH₃;
 - (CF₃)₂CHCHFCH₂CF₃ e (CF₃)₂C=CHCF₂CF₃;
 - 25 - (CF₃)₂CFCHFCH₂CF₃ e (CF₃)₂C=CFCHFCH₂CF₃,
- (CF₃)₂CFCH=CHCF₃, (CF₃)₂CFCH=CFCH₃ e suas misturas;
- (CF₃)₂CHCH₂CF₂CF₃ e (CF₃)₂CHCH=CFCH₃;
 - (CF₃)₂CFCH(CH₃)₂ e (CF₃)₂C=C(CH₃)₂;

- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{C}_2\text{F}_5\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
- $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
- $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ e $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ e $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$; e
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$.

9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1,
- 10 caracterizado pelo fato de que dita hidrofluoroolefina é selecionada a partir do grupo que consiste em $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$, $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$, $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$, $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCH}_3$,
- 15 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCHF}_2$, $\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
- 20 *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}-$, *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF}-$, *ciclo*- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}-$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_3$, $\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CHF}=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$,
- 25 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCH}=\text{CFCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$,

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ e $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que dita hidrofluoroolefina é selecionada a partir do grupo que consiste de:

- 5 (a) $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$ e suas misturas;
 (b) $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ e suas misturas;
 (c) $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$ e suas misturas;
 (d) $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_2\text{F}$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ e suas misturas; e
 (e) $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ e suas misturas.

10 11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que dito hidrofluorocarbono é *ciclo-*
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCHF}-$ e dita hidrofluoroolefina é *ciclo-*
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}-$.

12. HIDROFLUOROOLEFINA, caracterizada pelo fato de ser
 15 selecionada a partir do grupo que consiste de $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CHF}=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCH}_3$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCHF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$,
 20 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$.

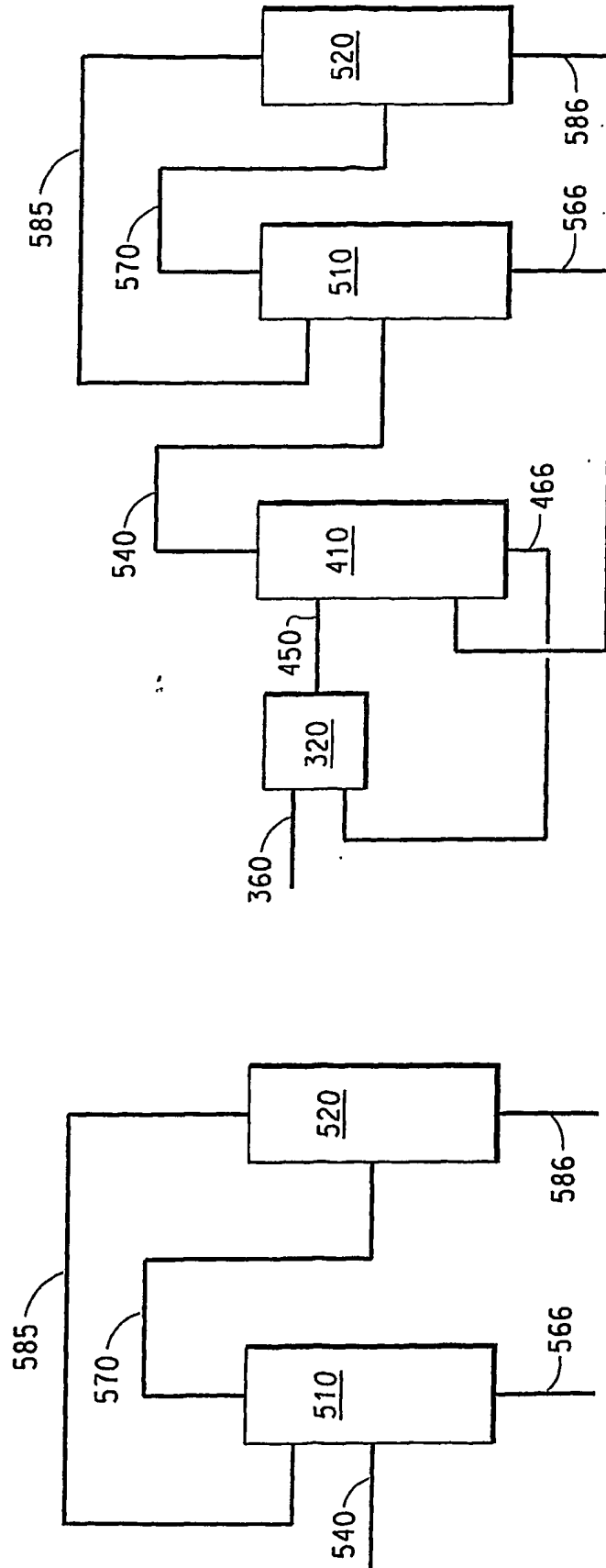


Fig. 1

Fig. 2

RESUMO**“PROCESSO PARA PRODUZIR HIDROFLUOROOLEFINA, PROCESSOS
PARA SEPARAR HIDROFLUOROOLEFINA E HIDROFLUOROOLEFINA”**

São descritos no presente processos de produção de
5 hidrofluoroolefinas por meio de desidrofluoretação. Também são descritos no
presente processos de separação de hidrofluoroolefinas a partir de
hidrofluorocarbonos e de fluoreto de hidrogênio.