



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112012015260-2 B1



(22) Data do Depósito: 22/12/2010

(45) Data de Concessão: 10/11/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA PRODUZIR RESFRIAMENTO, MÉTODO PARA PRODUZIR CALOR, MÉTODO PARA FORMAR UMA ESPUMA E PROCESSO PARA PRODUZIR PRODUTOS AEROSSÓIS

(51) Int.Cl.: C09K 3/30; C09K 5/04; C08J 9/14; C07C 17/25.

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2009 US 61/289,027.

(73) Titular(es): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

(72) Inventor(es): MARIO JOSEPH NAPPA.

(86) Pedido PCT: PCT US2010061716 de 22/12/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/087825 de 21/07/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 20/06/2012

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES, MÉTODO PARA PRODUZIR RESFRIAMENTO, MÉTODO PARA PRODUZIR CALOR, MÉTODO PARA FORMAR UMA ESPUMA E PROCESSO PARA PRODUZIR PRODUTOS AEROSSÓIS. A presente invenção refere-se a composições que compreendem 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que podem ser úteis como composições de transferência de calor, propelentes de aerossol, agentes espumantes, agentes de sopro (blow agents), solventes, agentes de limpeza, fluidos carreadores, agentes de secagem por deslocamento, agentes de abrasão por tamponamento, meios de polimerização, agentes de expansão para poliolefinas e poliuretano, dielétricas gasosos, agentes extintores, e agentes de supressão de fogo em forma líquida ou gasosa. Adicionalmente, a presente descrição refere-se a composições que compreendem 1, 1,2,3-tetracloropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, ou 1, 1,2-tetrafluoropropano, que podem ser úteis em processos para produzir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

“COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA PRODUIR RESFRIAMENTO, MÉTODO PARA PRODUIR CALOR, MÉTODO PARA FORMAR UMA ESPUMA E PROCESSO PARA PRODUIR PRODUTOS AEROSSÓIS”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se ao campo de composições que podem ser úteis como composições de transferência de calor, propelentes de aerossol, agentes espumantes (*blow agents*), solventes, agentes de limpeza, fluidos carreadores, agentes de secagem por deslocamento, agentes de abrasão por tamponamento, meios de polimerização, agentes espumantes para poliolefinas e poliuretano, dielétricos gasosos, agentes extintores e agentes de supressão de fogo em forma líquida ou gasosa. Em particular, a presente descrição refere-se a composições que podem ser úteis como composições de transferência de calor, como, por exemplo, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf, ou 1234yf) ou as composições que compreendem 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb, ou 245eb), as quais são úteis em processos para produzir HFO-1234yf.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Novos regulamentos ambientais levaram à necessidade de novas composições para uso em refrigeração, condicionamento de ar e aparelhos de bomba de calor. Compostos de baixo potencial de aquecimento global são de interesse particular.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[003] Requerentes verificaram que, ao preparar tais novos compostos de baixo potencial de aquecimento global, tais como, HFO-1234yf, que determinados compostos adicionais estão presentes em pequenas quantidades.

[004] Portanto, em conformidade com a presente invenção, é fornecida uma composição que compreende HFO-1234yf e pelo menos um

composto adicional selecionado a partir do grupo que consiste em HCO-1250xf, HCC-260da, HCC-260db, HCC-240aa, HCO-1230xa, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFO-1234ze, HFC-245cb, HFO-1243zf, HCFO-1223za, HCFO-1224zb, HFO-1225zc, HCFC-241db, HCFC-242dc, HCFO-1232xf, HCFO-1231xf, e HCFO-1233yf. A composição pode conter menos de cerca de um por cento em peso de pelo menos um composto adicional, com base no peso total da composição.

[005] Adicionalmente, em conformidade com a presente invenção, é fornecida uma composição que compreende HCO-1230xa e pelo menos um composto adicional selecionado a partir do grupo que consiste em propileno, HCO-1260zf, HCC-260da, HCC-260db, HCO-1250xf, HCC-250aa, e HCC-240aa.

[006] Adicionalmente, em conformidade com a presente invenção, é fornecida uma composição que compreende HCFO-1233xf e pelo menos um composto adicional selecionado a partir do grupo que consiste em propileno, HCO-1260zf, HCC-260da, HCC-260db, HCO-1250xf, HCC-250aa, HCC-240aa, HCO-1230xa, HFO-1243zf, HCFO-1223za, HCFO-1224zb, HFO-1225zc, HCFO-1233yf, HCFO-1232xf, HCFC-1231xf, HCFC-241db, e HCFC-242dc.

[007] Adicionalmente, em conformidade com a presente invenção, é fornecida uma composição que compreende HCFC-244bb e pelo menos um composto adicional selecionado a partir do grupo que consiste em propileno, HCO-1250xf, HCC-260da, HCC-260db, HCC-240aa, HCO-1230xa, HCFO-1233xf, HFO-1243zf, HCFO-1223az, HCFO-1224zb, HFO-1225zc, HCFC-241db, HCFC-242dc, HCFO-1232xf, HCFO-1231xf, e HCFC-1233yf.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[008] A Figura 1 mostra uma sequência de reação útil para a formação de composições da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO
COMPOSIÇÕES

[009] Foi sugerido que o HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) seja usado como refrigerante, fluido de transferência de calor, propelente de aerossol, agente de expansão espumante, dentre outros usos. Também foi revelado, de modo vantajoso, que o HFO-1234yf tem um potencial de aquecimento global (GWP) baixo, como relatado por V.C. Papadimitriou, et al. in *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, volume 9, páginas 1 a 13. Então, HFO-1234yf é um bom candidato para substituir os refrigerantes saturados de HFC com GWP mais altos.

[010] Em uma realização, a presente descrição fornece uma composição que compreende HFO-1234yf e pelo menos um composto adicional selecionado a partir do grupo que consiste em HCO-1250xf, HCC-260da, HCC-260db, HCC-240aa, HCO-1230xa, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFO-1234ze, HFC-245cb, HFO-1243zf, HCFO-1223za, HCFO-1224zb, HFO-1225zc, HCFC-241db, HCFC-242dc, HCFO-1232xf, HCFO-1231xf, e HCFO-1233yf.

[011] As composições da presente invenção podem compreender HFO-1234yf e um composto adicional, ou dois compostos adicionais, ou três ou mais compostos adicionais.

[012] Em outra realização, as composições da presente invenção compreendem HFO-1234yf e HCFO-1232xf.

[013] Em outra realização, as composições da presente invenção compreendem HFO-1234yf e pelo menos um composto selecionado a partir de HCFC-243db, HCFO-1233xf, HCFO-1231xf, HCFC-242dc e HCFC-241db.

[014] Em outra realização, as composições da presente invenção compreendem pelo menos um composto selecionado a partir do

grupo que consiste em HCFC-243db e HFC-245fa.

[015] Em uma realização, a quantidade total de composto(s) adicional(is) na composição que compreende HFO-1234yf varia de mais de zero por cento em peso a menos de 1 por cento em peso, com base no peso total da composição. Em outra realização, a quantidade total de composto(s) adicional(is) varia de mais de zero por cento em peso a menos de 0,5 por cento em peso, com base no peso total da composição.

[016] Em uma realização, a composição que compreende HFO-1234yf e outros compostos pode adicionalmente compreender um composto sinalizador específico, como, por exemplo HFC-245cb. Nesta realização, o sinalizador HFC-245cb pode estar presente a uma concentração de a partir de cerca de 1 parte por milhão (ppm) a cerca de 1.000 ppm na composição. Em outra realização, o sinalizador HFC-245cb pode estar presente a uma concentração de a partir de cerca 1 ppm a cerca de 500 ppm. De modo alternativo, o sinalizador HFC-245cb pode estar presente a uma concentração de a partir de cerca 10 ppm a cerca de 300 ppm.

[017] As composições descritas neste documento que compreendem HFO-1234yf são úteis como composições de transferência de calor de baixo potencial de aquecimento global (GWP), propelentes de aerossol, agentes espumantes, *blow agents*, solventes, agentes de limpeza, fluidos carreadores, agentes de secagem por deslocamento, agentes de abrasão por tamponamento, meios de polimerização, agentes de expansão para poliolefinas e poliuretano, dielétricos gasosos, agentes extintores, e agentes de supressão de fogo em forma líquida ou gasosa. As composições descritas podem atuar como um fluido de trabalho usado para levar calor de uma fonte de calor para um dissipador de calor. Tais composições de transferência de calor podem também ser úteis como um refrigerante em um ciclo no qual o fluido é submetido a uma mudança de

fase; isto é, de um líquido a um gás e vice-versa.

[018] Exemplos de sistemas de transferência de calor incluem, mas não são limitados, a condicionadores de ar, congeladores, refrigeradores, bombas de calor, resfriadores de água, resfriadores de evaporador encharcado, resfriadores de expansão direta, câmaras de resfriamento, bombas de calor, refrigeradores móveis, unidades móveis de condicionador de ar e combinações dos mesmos.

[019] Conforme usado no presente documento, aparelho de refrigeração móvel, condicionador de ar móvel ou aparelho de aquecimento móvel refere-se a qualquer aparelho de refrigeração, condicionador de ar, ou de aquecimento incorporado em uma unidade de transporte para a estrada, ferrovia, mar ou ar. Adicionalmente, unidades móveis de refrigeração ou condicionador de ar incluem esses aparelhos que são independentes de qualquer carreador móvel e são conhecidos como sistemas “intermodais”. Tais sistemas intermodais incluem “contêineres” (transporte combinado mar/terra) assim como “corpos de troca” (transporte combinado estrada/ferrovia).

[020] Conforme usado no presente documento, sistemas de transferência de calor estacionários são sistemas associados no interior ou anexados a edifícios de qualquer variedade. Essas aplicações estacionárias podem ser condicionador de estacionário e bombas de calor (que inclui, mas não se limita a resfriadores, bombas de calor de alta temperatura, sistemas de condicionamento de ar residenciais, comerciais ou industriais, e que incluem sistemas de janelas, sem dutos, com dutos, de terminal empacotado, de resfriadores, e aqueles exteriores, mas não conectados ao edifício, como, por exemplo, sistemas de terraço). Em aplicações de refrigeração estacionárias, as composições descritas podem ser úteis em equipamentos de refrigeração em alta temperatura, temperatura média, e/ou temperatura baixa que incluem refrigeradores ou congeladores comerciais, industriais ou residenciais,

máquinas de gelo, resfriadores e congeladores autônomos, resfriadores de evaporador encharcado, resfriadores de expansão direta, câmaras de resfriamento e congelamento, resfriadores e congeladores verticais, e sistemas de combinação. Em algumas realizações, as composições descritas poder ser usadas em refrigeradores e/ou congeladores de supermercado.

[021] Os compostos que compõem as composições descritas são definidos na Tabela 1.

TABELA 1

<u>Código</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Nome</u>
		Propileno
HCO-1260zf	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	3-cloropropeno
HCO-1250xf	$\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	2,3-dicloropropeno
HCC-260da	$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$	1,2,3-tricloropropano
HCC-260db	$\text{CH}_3\text{CHClCHCl}_2$	1,1,2-tricloropropano
HCC-250aa	$\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1,2,2,3-tetracloropropano
HCC-240aa	$\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1,1,2,2,3-pentacloropropano
HCO-1230xa	$\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	1,1,2,3-tetracloropropeno
HCFO-1233xf	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$	2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno
HCFO-1233zd	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$	1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno
HCFC-244bb	$\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$	2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano
HCFC-244db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$	2-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano
HFO-1234ze	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	1,3,3,3-tetrafluoropropeno
HFC-245cb	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,2,2-pentafluoropropano
HFO-1243zf	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,3-trifluoropropeno
HCFO-1223za	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CCl}_2$	1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno
HCFO-1224zb	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CClF}$	1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropeno
HFO-1225zc	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$	1,1,3,3,3-pentafluoropropeno
HCFC-241db	$\text{CCl}_2\text{FCHClCH}_2\text{Cl}$	1-cloro-1,1,2,3-tetrafluoropropano
HCFC-242dc	$\text{CClF}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	1,1-difluoro-1,2,3-tricloropropano
HCFO-1232xf	$\text{CClF}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$	2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno
HCFO-1231xf	$\text{CCl}_2\text{FCCl}=\text{CH}_2$	2,3,3-tricloro-3-fluoropropeno
HCFO-1233yf	$\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$	3-cloro-2,3,3-trifluoropropeno
HCFC-243db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	2,3-dicloro-1,1,1-trifluoro-propano
HFC-245fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,3,3-pentafluoropropano

[022] HCFO-1233xf, HCFC-244bb, e muitos outros compostos como listado na Tabela 1 estão disponíveis junto a produtores de especialidades químicas, que inclui o SynQuest Laboratories, Inc. (Alachua, FL, E.U.A.) ou podem ser fabricados por métodos conhecidos na técnica. Por

exemplo, HCFO-1233xf, e HCFC-244bb podem ser preparados por cloração não catalítica de HFO-1243zf, como descrito em Publicação de Pedido de Patente Internacional Nº WO2008/054782, publicada em 8 de maio de 2008. Além disso, HCFO-1233xf e HCFC-244bb podem ser preparados por fluoração catalítica de HCFC-243db como descrito em Publicação de Pedido de Patente Internacional Nº WO2008/054781, publicado em 8 de maio de 2008. Os compostos adicionais presentes em cada composição descrita dependerão do método de manufatura.

[023] De modo alternativo, o HCO-1230xa pode ser produzido a partir de 1,2,3-tricloropropano conforme descrito no documento de nº US2007/0197842 A1. De modo adicional, a reação de HCO-1230xa com HF na presença de catalisador na fase de vapor para formar HCFO-1233xf é descrita no documento de nº US2007/0197842.

[024] De modo alternativo, HCFO-1233xf pode também ser produzido pela fluoração de 1,1,2,3-tetracloropropeno, (HCO-1230xa) sendo que a fluoração adicional forma HCFC-244bb e a desidrocloração posterior forma HFO-1234yf, conforme descrito no documento de nº US2009/0240090.

[025] Alguns dos compostos listados na Tabela 1 podem existir em mais de um isômero, em particular HFO-1234ze, HCFO-1233zd, e HCFO-1224zb. Por exemplo, HFO-1234ze pode existir como o E-isômero ou Z-isômero. Conforme usado no presente documento, HFO-1234ze destina-se a se referir a qualquer um dentre o E-isômero, o Z-isômero ou qualquer mistura desses isômeros. Conforme usado no presente documento, HCFO-1233zd destina-se a se referir a qualquer um dentre o E-isômero, o Z-isômero ou qualquer mistura desses isômeros. Conforme usado no presente documento, HFO-1224zb destina-se a se referir a qualquer um dentre o E-isômero, o Z-isômero ou qualquer mistura desses isômeros.

[026] Adicionalmente, em conformidade com a presente

invenção, é fornecida uma composição que compreende HCO-1230xa e pelo menos um composto adicional selecionado a partir do grupo que consiste em propileno, HCO-1260zf, HCC-260da, HCC-260db, HCO-1250xf, HCC-250aa, and HCC-240aa.

[027] Em outra realização, as composições da presente invenção compreendem HCO-1230xa e HCC-240aa. E em outra realização, as composições da presente invenção podem compreender HCO-1230xa, HCC-240aa, e pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em HCC-250aa e HCC-260da.

[028] Adicionalmente, em conformidade com a presente invenção, é fornecida uma composição que compreende HCFO-1233xf e pelo menos um composto adicional selecionado a partir do grupo que consiste em propileno, HCO-1260zf, HCC-260da, HCC-260db, HCO-1250xf, HCC-250aa, HCC-240aa, HCO-1230xa, HFO-1243zf, HCFO-1223za, HCFO-1224zb, HFO-1225zc, HCFO-1233yf, HCFO-1232xf, HCFC-1231xf, HCFC-241db, e HCFC-242dc.

[029] Em outra realização, as composições da presente invenção compreendem HCO-1230xa and HCFO-1232xf. E em outra realização, as composições da presente invenção compreendem, HCO-1230xa, HCFO-1232xf e HCFO-1231xf.

[030] Adicionalmente, em conformidade com a presente invenção, é fornecido um composto que compreende HCFC-244bb e pelo menos um composto adicional selecionado a partir do grupo que consiste em propileno, HCO-1250xf, HCC-260da, HCC-260db, HCC-240aa, HCO-1230xa, HCFO-1233xf, HFO-1243zf, HCFO-1223az, HCFO-1224zb, HFO-1225zc, HCFC-241db, HCFC-242dc, HCFO-1232xf, HCFO-1231xf, e HCFC-1233yf.

[031] Em outra realização, as composições da presente invenção que compreendem HCFC-244bb podem adicionalmente

compreender pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste em HCFC-243db e HFC-245fa.

[032] As séries de reações que podem formar as composições da presente invenção são mostradas na Figura 1. A sequência de etapas começa com a cloração de propileno pela reação com cloro, Cl_2 , para formar cloreto de alila ou HCO-1260zf ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$). A próxima etapa envolve cloração adicional na presença de Cl_2 para produzir HCC-260db ($\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$). A reação de HCC-260db com NaOH aquoso (ou outra solução cáustica) forma HCO-1250xf ($\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$). E a reação de HCO-1250xf com cloro, Cl_2 , produz HCC-250aa ($\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, ou 1,2,2,3-tetracloropropano). A cloração adicional com Cl_2 produzirá HCC-240da ($\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). A reação de HCC-240da com NaOH aquoso (ou outra solução cáustica) irá formar HCO-1230xa ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$).

[033] Em outra realização, qualquer uma das composições conforme descritas anteriormente podem adicionalmente compreender fluoreto de hidrogênio (HF), devido à presença de HF seja como reagente, seja como subproduto da química de reação para produzir cada composição.

[034] As composições que são livres de HCl, composições que são livres de HF e composições que são livres de tanto HCl como HF são dignas de nota. As composições que são livres de ácido são particularmente dignas de nota. Ácidos podem ser removidos por processos conhecidos na técnica como, por exemplo, destilação e lavagem à água ou cáustica.

FLUORAÇÃO DE HCO-1230XA

[035] O HCO-1230xa pode ser fluorado por reação com o fluoreto de hidrogênio (HF) na presença de um catalisador para produzir HCFO-1233xf. Essa reação é mostrada na Figura 1.

[036] A reação de fluorocloração pode ser executada na fase de vapor ou líquida. Para realizações de fase líquida da invenção, a reação de

HCO-1230xa com HF pode ser conduzida em um reator de fase líquida que opera nos modos contínuo, semicontínuo, a batelada e a semibatelada. No modo a batelada, o HCO-1230xa e o HF são combinados em uma autoclave ou outro recipiente adequado e aquecido à temperatura desejada.

[037] Em uma realização, essa reação é executada no modo a semibatelada ao alimentar HCO-1230xa para um reator de fase líquida que contém HF. Em outra realização, HF pode ser alimentado a um reator de fase líquida que contém uma mistura de HCO-1230xa e produtos de formação formados pela reação de HF e HCO-1230xa. Em outra realização do processo de fase líquida, HF e HCO-1230xa podem ser alimentados de modo concorrente à razão estequiométrica desejada ao reator que contém uma mistura de HF e produtos de reação formados pela reação de HF e HCO-1230xa.

[038] Temperaturas adequadas para a reação de HF com HCO-1230xa no reator de fase líquida são, em uma realização, de cerca de 80 °C a cerca de 180 °C, e em outra realização, de cerca de 100 °C a cerca de 150 °C. Temperaturas mais altas tipicamente resultam em uma maior conversão de HCO-1230xa.

[039] Uma razão molar adequada de HF para quantidade total de HCO-1230xa alimentado para o reator de fase líquida é, em uma realização, pelo menos estequiométrica (cerca de 3:1, HF para HCO-1230xa), e em outra realização, é de cerca de 5:1 a cerca de 100:1. As realizações nas quais a razão molar de HF para HFO-1243zf é de cerca de 8:1 a cerca de 50:1 são dignas de nota.

[040] A pressão de reator no processo de fase líquida não é crítica e, em reações a batelada, é geralmente a pressão autógena do sistema à temperatura de reação. A pressão do sistema aumenta conforme cloreto de hidrogênio é formado pela substituição de substituintes de hidrogênio por cloro,

e pela substituição de substituintes de cloro por flúor nos materiais iniciais e produções de reação intermediária. Em um processo contínuo, é possível determinar a pressão do reator de modo que os produtos de fervura inferiores são exalados do reator, de modo opcional através de uma coluna recheada ou condensador. Dessa maneira, intermediários de fervura inferiores permanecem no reator e os produtos voláteis são removidos. As pressões de reação típicas vão de cerca de 239 kPa (20 psig) a cerca de 6.994 kPa (1.000 psig).

[041] Em algumas realizações nas quais a reação é conduzida com o uso de um processo de fase líquida, catalisadores que podem ser usados incluem carbono, AlF_3 , BF_3 , $\text{FeCl}_{3-a}\text{F}_a$ (onde $a = 0$ a 3), FeX_3 sustentado em carbono, $\text{SbCl}_{3-a}\text{F}_a$, AsF_3 , $\text{MCl}_{5-b}\text{F}_b$ (onde $b = 0$ a 5 e $M = \text{Sb}$, Nb , Ta , ou Mo), e $\text{M}'\text{Cl}_{4-c}\text{F}_c$ (onde $c = 0$ a 4 , e $M' = \text{Sn}$, Ti , Zr , ou Hf). Em outra realização, catalisadores para o processo de fase líquida são $\text{MCl}_{5-b}\text{F}_b$ (onde $b = 0$ a 5 e $M = \text{Sb}$, Nb , ou Ta).

[042] Em outra realização, a reação de HF com HCO-1230xa é executada na fase de vapor. De modo típico, um reator aquecido é usado. Diversas configurações de reator são possíveis, incluindo as de orientação vertical e horizontal do reator bem como a sequência de reação do HCO-1230xa com HF. Em uma realização da invenção, o HCO-1230xa pode ser inicialmente vaporizada e alimentada para o reator como um gás.

[043] Temperaturas adequadas para a reação da fase de vapor são de cerca de 120 °C a cerca de 500 °C. Temperaturas mais altas resultam em uma maior conversão de HCO-1230xa e graus mais altos de fluoração e halo enação nos compostos convertidos.

[044] Pressões de reator adequadas para o reator de fase de vapor podem ser de cerca de 1 a cerca de 30 atmosferas. Uma pressão de cerca de 15 a cerca de 25 atmosferas pode ser vantajosamente empregada para facilitar a separação de HCl de outros produtos de reação, e o tempo de

reação adequado pode variar de cerca de 1 a cerca de 120 segundos, de modo preferencial de cerca de 5 a cerca de 60 segundos.

[045] A razão molar de HF para a quantidade total de HCO-1230xa para a reação de fase de vapor é, em uma realização, de cerca a razão estequiométrica de HF para a quantidade total de HCO-1230xa (3:1 HF a HCO-1230xa) a cerca de 50:1 e, em outra realização, de cerca de 10:1 a cerca de 30:1.

[046] Em uma realização, um catalisador é usado na zona de reação para a reação de fase de vapor de HF com (3:1 HF a HCO-1230xa). Catalisadores de clofluoração que podem ser usados na reação de fase de vapor incluem carbono; grafite; alumina; alumina fluoretada; fluoreto de alumínio; alumina sustentada em carbono; fluoreto de alumínio sustentado em carbono; alumina fluoretada sustentada em carbono; fluoreto de magnésio sustentado em fluoreto de alumínio; metais (que incluem metais elementais, óxidos de metal, haletos de metal, e/ou outros sais de metal); metais sustentados em fluoreto de alumínio; metais apoiados em alumina fluoretada; metais apoiados em alumina; e metais apoiados em carbono; misturas de metais.

[047] Metais adequados para uso como catalisadores (opcionalmente sustentados em alumina, fluoreto de alumínio, alumina fluoretada, ou carbono) incluem cromo, ferro, cobalto, níquel, rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio, platina, manganês, rênio, escândio, ítrio, lantânio, titânio, zircônio, e háfnio, cobre, prata, ouro, zinco, e/ou metais que têm um número atômico de 58 a 71 (i.e., os metais lantanídeos). Em uma realização, quando usados em uma sustentação, o conteúdo total de metal de catalisador será de cerca de 0,1 a cerca de 20 em cento em peso com base no peso total do catalisador; em outra realização, de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso com base no peso total do catalisador.

[048] Catalisadores de clorofluoração adequados para as reações de fase de vapor incluem catalisadores que contêm cromo, incluindo óxido de cromo (III) (Cr_2O_3); Cr_2O_3 com outros metais como, por exemplo, haletos de magnésio ou haletos de zinco sustentados em Cr_2O_3 ; haletos de cromo (III) sustentados em carbono; misturas de cromo e magnésio (que incluem metais elementais, óxidos de metal, haletos de metal, e/ou outros sais de metal) opcionalmente sustentados em grafite; e misturas de cromo e outros metais (que incluem metais elementais, óxidos de metal, haletos de metal, e/ou outros sais de metal) sustentados de modo opcional em grafite, alumina, ou haletos de alumínio, como, por exemplo fluoreto de alumínio.

[049] Catalisadores que contêm cromo são bem conhecidos na técnica. Eles podem ser preparados seja por métodos de precipitação, seja por métodos de impregnação, como é descrito de modo geral por Satterfield nas páginas 87 a 112 em *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2ª edição (McGraw-Hill, Nova York, 1991).

[050] Dignos de nota são os catalisadores de clorofluoração que compreendem pelo menos um componente que contém cromo selecionado a partir do grupo que consiste em óxido de alfa-cromo cristalino onde de cerca de 0,05 em % atômica a cerca de 6 em % atômica dos átomos de cromo na retícula de óxido de alfa-cromo são substituídos por átomos de cobalto trivalente, e óxido de alfa-cromo cristalino onde cerca de 0,05 em % atômica a cerca de 6 em % atômica dos átomos de cromo na retícula de óxido de alfa-cromo são substituídos por átomos de cobalto trivalentes que tenha sido tratado com um agente de fluoração. Esses catalisadores, incluindo a sua preparação, foram apresentados em Publicação de Pedido de Patente Nº US2005/0228202.

[051] Em outra realização, o catalisador de fase de vapor para reação de HCO-1230xa com HF pode ser uma composição de catalisador que

compreende Cr_2O_3 preparado pela pirólise de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ conforme descrito em US 5.036.036.

[052] De modo opcional, os catalisadores que contêm metal descritos acima podem ser pré-tratados com HF. Esse pré-tratamento pode ser executado, por exemplo, mediante a colocação de catalisadores que contêm metal em um recipiente adequado e, depois disso, passar o HF sobre o catalisador que contém metal. Em uma realização, tal recipiente pode ser o reator usado para desempenhar a reação de clorofluoração. Em uma realização, o tempo de pré-tratamento é de cerca de 15 a cerca de 300 minutos, e a temperatura de pré-tratamento é de cerca de 200 °C a cerca de 450 °C.

FLUORAÇÃO DE HCFO-1233xf

[053] Em algumas realizações, HCFO-1233xf pode ser usado para fazer HCFC-HCFC-244bb, e/ou HFO-1234yf por fluoração. Essas reações são mostradas na Figura 1.

[054] Em uma realização, a reação de HCFO-1233xf a HCFC-244bb pode ser executada na fase líquida. Em outra realização, a reação pode ser executada na fase de vapor.

[055] Em uma realização, a reação de HCFO-1233xf a HCFC-244bb pode ser executada em modo a batelada. Em outra realização, a reação pode ser executada em modo contínuo.

[056] Em uma realização, uma reação de fase líquida de HCFO-1233xf a HCFC-244bb pode ser executada na presença de um catalisador. Em uma realização, o catalisador pode ser um catalisador ácido de Lewis. Em uma realização, o catalisador pode ser um catalisador de metal-haleto. Em outra realização, o catalisador pode ser pelo menos um catalisador selecionado a partir do grupo que consiste em haletos de antimônio, haletos de estanho, haletos de tálio, haletos de ferro e combinações de dois ou mais dos mesmos.

Em outra realização, os catalisadores podem ser pelo menos um catalisador selecionado a partir de pentaclorídeo de antimônio (SbCl_5), triclorídeo de antimônio (SbCl_3), pentafluoreto de antimônio (SbF_5), tetracloreto de estanho (SnCl_4), tetracloreto de estanho (TiCl_4), tricloreto de ferro (FeCl_3), e combinações dos mesmos. Em algumas realizações, a reação pode ser executada com qualquer catalisador de fluoração conhecido para reações de fase líquida.

[057] Em uma realização, a reação de HCFO-1233xf a HCFC-244bb pode ser executada na ausência de catalisador.

[058] Em uma realização, uma reação de fase de vapor de HCFO-1233xf a HCFC-244bb pode ser executada na presença de um catalisador. Em uma realização, a reação é executada na presença de um catalisador baseado em cromo, um catalisador baseado em ferro, ou combinações dos mesmos. Em uma realização, o catalisador baseado em cromo é um óxido de cromo (por exemplo, Cr_2O_3). Em uma realização, o catalisador baseado em ferro pode ser FeCl_3 em carbono.

[059] Em uma realização, a reação de fase de vapor de HCFO-1233xf a HCFC-244bb é executada na ausência de um catalisador.

DESIDROCLORAÇÃO DE HCFC-244BB

[060] Em algumas realizações, a desidrocloração de HCFC-244bb é usada para preparar HFO-1234yf.

[061] Em uma realização, a desidrocloração de HCFC-244bb a HFO-1234yf é executada na fase de vapor.

[062] Em uma realização, a desidrocloração de fase de vapor é executada na presença de um catalisador. Em uma realização, o catalisador é selecionado a partir de carbono e/ou catalisadores com base em metal. Em uma realização, o catalisador pode ser selecionado a partir de um carbono ativado, um catalisador com base em níquel, um catalisador com base em

paládio, ou qualquer combinação desses catalisadores. Em uma realização, o catalisador pode ser selecionado a partir de um grupo que consiste em malha de níquel, paládio em carbono, paládio em óxido de alumínio, ou combinações dos mesmos.

[063] Em uma realização, a desidrocloração catalisada de fase de vapor é executada a uma temperatura de cerca de 200 a 600 °C. Em outra realização, a desidrocloração catalítica de fase de vapor é executada a uma temperatura de cerca de 250 a 500 °C. A pressão de reação é de cerca de 0 a 1.034,213 kPa.

[064] Em outra realização, HFO-1234yf é preparado por desidrocloração termal de HCFC-244bb. Em uma realização, essa reação ocorre na ausência de um catalisador. Em uma realização, HCFC-244bb é introduzido em um recipiente de reação no qual a temperatura é mantida a uma temperatura alta o bastante para efetuar a desidrocloração termal de HCFC-244bb. Em uma realização, a temperatura é alta o bastante para efetuar a desidrocloração termal desidrocloração de HCFC-244bb para uma conversão percentual de pelo menos 50%. Em outra realização, a temperatura é alta o bastante para efetuar a desidrocloração termal de HCFC-244bb para uma conversão percentual de pelo menos 65%. Em ainda outra realização, a temperatura é alta o bastante para efetuar a desidrocloração termal de HCFC-244bb para uma conversão percentual de pelo menos 80%. Em ainda outra realização, a temperatura é alta o bastante para efetuar a desidrocloração termal de HCFC-244bb para uma conversão percentual de pelo menos 70% por pelo menos 12 horas de operação contínua.

[065] Em uma realização, HCFC-244bb é introduzido em um recipiente de reação cuja temperatura é mantida na faixa de de cerca de 500 °C a cerca de 700 °C. Em outra realização, a temperatura do recipiente de

reação é mantida na faixa de 500 °C a cerca de 650 °C. Em ainda outra realização, a temperatura do recipiente de reação é mantida a uma temperatura alta o bastante para efetuar a pirólise de HCFC-244bb a HFO-1234yf com uma seletividade de 80% ou maior. Em ainda outra realização, a temperatura do recipiente de reação é mantida a uma temperatura alta o bastante para efetuar a pirólise de HCFC-244bb a HFO-1234yf com uma seletividade de 85% ou maior.

[066] Em uma realização, tanto para uma reação de desidrocloração catalizada como para uma não-catalítica, a zona de reação é um recipiente de reação que compreende materiais que são resistentes à corrosão. Em uma realização, esses materiais compreendem ligas, como, por exemplo ligas baseadas em níquel como, por exemplo, Hastelloy®, ligas de níquel-cromo comercialmente disponíveis por Special Metals Corp. sob o nome comercial Inconel® (doravante denominado “Inconel®”) ligas de níquel-cobre comercialmente disponíveis por Special Metals Corp. (New Hartford, Nova York) sob o nome comercial Monel®, ou recipientes que têm revestimentos de fluoropolímeros.

[067] Em uma realização, o HCFC-244bb é pré-aquecido em um vaporizador para uma temperatura de cerca de 30 °C a cerca de 100 °C. Em outra realização, o HCFC-244bb é pré-aquecido em um vaporizador para uma temperatura de cerca de 30 °C a cerca de 80 °C.

[068] Em algumas realizações, um gás diluente inerte é usado como carreador para HCFC-244bb. Em uma realização, o gás carreador é selecionado a partir de nitrogênio, argônio, hélio ou dióxido de carbono.

[069] Sem elaboração adicional, acredita-se que um elemento versado na técnica pode, com o uso da descrição contida no presente documento, utilizar a presente invenção à sua capacidade máxima. As

seguintes realizações específicas devem, desse modo, ser interpretadas como meramente ilustrativas, e não limita o restante da descrição de modo algum.

UTILIDADE

[070] As composições descritas no presente documento que compreendem HFO-1234yf são úteis como composições de transferência de calor de baixo potencial de aquecimento global (GWP), propelentes de aerossol, agentes de expansão espumantes (também conhecidos como agentes espumantes ou *blow agents*), solventes, agentes de limpeza, fluidos carreadores, agentes de secagem por deslocamento, agentes de abrasão por tamponamento, meios de polimerização, agentes espumantes para poliolefinas e poliuretano, dielétricos gasosos, agentes extintores, e agentes de supressão de fogo em forma líquida ou gasosa. As composições descritas podem atuar como um fluido de trabalho usado para levar calor de uma fonte de calor para um dissipador de calor. Tais composições de transferência de calor podem também ser úteis como um refrigerante em um ciclo no qual o fluido é submetido a uma mudança de fase; isto é, de um líquido a um gás e vice-versa.

[071] Exemplos de sistemas de transferência de calor incluem, mas não são limitados, a condicionadores de ar, congeladores, refrigeradores, bombas de calor, resfriadores de água, resfriadores de evaporador encharcado, resfriadores de expansão direta, câmaras de resfriamento, bombas de calor, refrigeradores móveis, unidades móveis de condicionador de ar e combinações dos mesmos.

[072] Em uma realização, a composição que compreende HFO-1234yf são úteis em sistemas de transferencial de calor móveis, que incluem refrigeração, condicionamento de ar, ou sistemas de bomba de calor ou aparelhos. Em outra realização, as composições são úteis em sistemas de

transferência de calor estacionários, que incluem refrigeração, condicionamento de ar, ou sistemas de bomba de calor ou aparelhos.

[073] Conforme usado no presente documento, sistemas de transferência de calor móveis referem-se a qualquer aparelho de refrigeração, condicionador de ar, ou de aquecimento incorporado a uma unidade de transporte para estrada, ferrovia, mar ou ar. Adicionalmente, unidades móveis de refrigeração ou de condicionador de ar incluem esses aparelhos que são independentes de qualquer carreador móvel e são conhecidos como sistemas “intermodais”. Tais sistemas intermodais incluem “contêineres” (transporte combinado mar/terra) assim como “corpos de troca” (transporte combinado estrada/ferrovia).

[074] Conforme usado no presente documento, sistemas de transferência de calor estacionários são sistemas que estão fixados em um lugar durante a operação. Um sistema de transferência de calor estacionário pode estar associado no interior ou anexado a edifícios de qualquer variedade ou podem ser dispositivos autônomos localizado no exterior, como, por exemplo, uma máquina de venda automática de bebidas do tipo refrigerante. Essas aplicações estacionárias podem ser condicionadores de ar estacionários e bombas de calor (que inclui, mas não se limita, a resfriadores, bombas de calor de alta temperatura, sistemas de condicionamento de ar residenciais, comerciais ou industriais, e que incluem sistemas de janela, com dutos, sem dutos, de terminal empacotado, resfriadores, e aqueles exteriores, mas conectados ao edifício, como, por exemplo, um sistema de terraço). Em aplicações de refrigeração estacionárias, as composições descritas podem ser úteis em equipamentos de refrigeração em alta temperatura, temperatura média, e/ou temperatura baixa que incluem refrigeradores ou congeladores comerciais, industriais ou residenciais, máquinas de gelo, resfriadores e congeladores autônomos, resfriadores de evaporador encharcado, resfriadores

de expansão direta, câmaras de resfriamento e congelamento, resfriadores e congeladores verticais, e sistemas de combinação. Em algumas realizações, as composições descritas podem ser usadas em refrigeradores e/ou congeladores de supermercado.

[075] Portanto, em conformidade com a presente invenção, as composições as descritas no presente documento que contêm HFO-1234yf podem ser úteis em métodos para produzir resfriamento, produzir calor, e transferir calor.

[076] As composições descritas no presente documento podem ser úteis como substitutos com baixo potencial de aquecimento global (GWP) dos refrigerantes atualmente usados, que incluem, mas não se limitam, a R134a (ou HFC-134a, 1,1,1,2-tetrafluoroetano), R22 (ou HCFC-22, clorodifluorometano), R12 (CFC-12, diclorodifluorometano); R407C (designação da ASHRAE para uma combinação de 52 por cento em peso de R134a, 25 por cento em peso de R125 (pentafluoroetano), e 23 por cento em peso de R32 (difluorometano)); R410A (Designação da ASHRAE para uma combinação de 50 por cento em peso de R125 e 50 por cento em peso de R32); e R404A (Designação da ASHRAE para uma combinação de 44 por cento em peso de R125, 52 por cento em peso de R143a (1,1,1-trifluoroetano), e 4,0 por cento em peso de R134a), entre outros.

[077] Em muitas aplicações, algumas realizações das presentes combinações que compreendem HFO-1234yf são úteis como refrigerantes e fornecem um desempenho de resfriamento pelo menos comprável (que significa capacidade de resfriamento e eficiência de energia) ao refrigerante para o qual um substituto está sendo procurado.

[078] Em outra realização, é fornecido um método para recarregar um sistema de transferência de calor que contém um refrigerante a ser substituído e um lubrificante, o dito método compreende remover o

refrigerante a ser substituído do sistema de transferência de calor ao mesmo tempo em que uma porção substancial do lubrificante é retida no dito sistema e uma das presentes composições que compreendem HFO-1234yf é introduzida no sistema de transferência de calor.

[079] Em outra realização, é fornecido um sistema de troca de calor que contém quaisquer das presentes composições que compreendem HFO-1234yf, em que o dito sistema é selecionado do grupo que consiste em condicionadores de ar, congeladores, refrigeradores, bombas de calor, resfriadores de água, resfriadores de evaporador encharcado, resfriadores de expansão direta, câmaras de resfriamento, bombas de calor, refrigeradores móveis, unidades móveis de condicionador de ar, e sistemas que têm combinações dos mesmos. De modo adicional, a composição que compreende HFO-1234yf pode ser útil em sistemas de circuito completo secundários nos quais essas composições servem como o refrigerante primário, fornecendo então resfriamento para um fluido de transferência de calor secundário que desse modo resfria uma localização remota.

[080] Sistemas de refrigeração por compressão a vapor, de condicionamento de ar ou de bombas de calor incluem um evaporador, um compressor, um condensador, e um dispositivo de expansão. Um ciclo de compressão a vapor re utiliza refrigerante em múltiplas etapas, o que produz um efeito refrigerador em uma etapa e um efeito aquecedor em uma etapa diferente. O ciclo pode ser descrito de modo simples como segue. O refrigerante líquido entra em um evaporador através de um dispositivo de expansão, e o refrigerante líquido ferve no evaporador, ao retirar calor do ambiente a uma temperatura baixa para formar um gás e produzir resfriamento. O gás à baixa pressão entra em um compressor onde o gás é comprimido para aumentar a sua pressão e temperatura. O refrigerante gasoso à pressão mais alta (comprimido) entra no condensador no qual o refrigerante se condensa e

descarrega seu calor para o ambiente. O refrigerante retorna ao dispositivo de expansão através do qual o líquido se expande do nível de pressão mais alto no condensador para o nível de pressão baixo no evaporador, repetindo assim o ciclo.

[081] Em uma realização, é fornecido um sistema de transferência de calor que contém quaisquer das presentes composições que compreendem HFO-1234yf. Em outra realização, é descrito um aparelho de refrigeração, condicionamento de ar ou bomba de calor que contém quaisquer das presentes composições que compreendem HFO-1234yf. Em outra realização, é descrito um aparelho estacionário de refrigeração ou de condicionamento de ar que contém quaisquer das presentes composições que compreendem HFO-1234yf. Em ainda outra realização, é descrito um aparelho móvel de refrigeração ou condicionamento de ar que contém uma composição conforme descrita no presente documento.

[082] Em outra realização, é fornecido um método para produzir resfriamento que compreende evaporar quaisquer das presentes composições que compreendem HFO-1234yf nas proximidades de um corpo a ser resfriado, e subsequentemente condensar dita composição.

[083] Em outra realização, é fornecido um método para produzir calor que compreende condensar quaisquer das presentes composições que compreendem HFO-1234yf nas proximidades de um corpo a ser aquecido, e subsequentemente evaporar ditas composições.

[084] Em outra realização, é descrito um método de usar as presentes composições que compreendem HFO-1234yf como uma composição de fluido de transferência de calor. O método compreende transportar a dita composição de uma fonte de calor para um dissipador de calor.

[085] Em outra realização, a presente invenção refere-se a composições de agente de expansão espumante que compreendem HFO-

1234yf para uso na preparação de espumas. Em outras realizações, a invenção fornece composições espumantes, e preferencialmente composições de espuma termofixas (como poliuretano, poliisocianurato, ou fenólico), e composições de espuma termoplásticas (como poliestireno, polietileno, ou polipropileno) e métodos de preparar espumas. Em tais realizações de espuma, uma ou mais das presentes composições que compreendem HFO-1234yf são incluídas como um agente de expansão espumante em composições espumantes, cuja composição inclui de modo preferencial um ou mais componentes adicionais capazes de reagir e/ou misturar e espumar sob condições apropriadas para formar espuma ou uma estrutura celular.

[086] A presente invenção refere-se adicionalmente a um método para formar uma espuma que compreende: (a) adicionar a uma composição espumante uma composição que compreende HFO-1234yf da presente invenção; e (b) processar a composição espumante sob condições efetivas para formar uma espuma.

[087] Outra realização da presente invenção refere-se ao uso das composições da presente invenção que compreendem HFO-1234yf como propelentes em composições pulverizantes. De modo adicional, a presente invenção refere-se a composições pulverizantes que compreendem HFO-1234yf. O ingrediente ativo a ser pulverizado junto a ingredientes inertes, solventes e outras matérias pode também estar presente em uma composição pulverizante. Em uma realização, uma composição pulverizante é um aerossol. As presentes composições podem ser usadas para formular uma variedade de aerossóis industriais ou outras composições pulverizantes como, por exemplo, limpadores por contato, espanadores, pulverizadores lubrificantes, pulverizadores de liberação de moldes, inseticidas, e similares, e aerossóis de consumo, como, por exemplo produtos de cuidado pessoal (como, por exemplo, pulverizadores de cabelo, desodorantes, e perfumes), produtos de

uso doméstico (como, por exemplo, ceras, polimentos, pulverizadores de panela, aromatizantes de ambiente, e inseticidas de uso doméstico), e produtos automotivos (como, por exemplo, limpadores e polimentos), bem como materiais medicinais, como, por exemplo, medicações anti asma e anti halitose. Exemplos desses incluem inaladores de dosagem medida (MDIs) para o tratamento de asma e outras doenças pulmonares que causam obstrução crônica e para a entrega de medicamento a membranas mucosas acessíveis ou de modo intranasal.

[088] A presente invenção relaciona-se adicionalmente a um processo para produzir produtos aerossóis que compreende a etapa de adicionar uma composição da presente invenção que compreende HFO-1234yf a uma formulação, incluindo ingredientes ativos em um receptáculo de aerossol, em que a dita composição funciona como um propelente. De modo adicional, a presente invenção relaciona-se de modo ulterior a um processo para produzir produtos de aerossol que compreendem a etapa de adicionar uma composição da presente invenção que compreende HFO-1234yf a uma embalagem de aerossol do tipo barreira (como em uma embalagem do tipo saco em uma lata ou uma lata de pistão) na qual a dita composição é mantida separada dos outros ingredientes da formulação em um receptáculo de aerossol, e na qual a dita composição funciona como um propelente. De modo adicional, a presente invenção relaciona-se de modo ulterior a um processo para produzir produtos de aerossol que compreendem a etapa de adicionar apenas uma composição da presente invenção que compreende HFO-1234yf a uma embalagem de aerossol, na qual a dita composição funciona como o ingrediente ativo (por exemplo, um espanador, ou um pulverizador de resfriamento ou congelamento).

[089] As composições descritas no presente documento que compreendem HCO-1230xa, HCFO-1233xf, e HCFC-244bb são úteis em

métodos para preparar HFO-1234yf como descrito anteriormente no presente documento.

[090] Sem elaboração adicional, acredita-se que um elemento versado na técnica pode, com o uso da descrição contida no presente documento, utilizar a presente invenção à sua capacidade máxima. As seguintes realizações específicas devem, desse modo, ser interpretadas como meramente ilustrativas, e não limita o restante da descrição de modo algum.

EXEMPLOS

PROCEDIMENTO GERAL PARA A ANÁLISE DE PRODUTO

[091] O procedimento geral a seguir é ilustrativo do método usado para a análise de produtos de reações de fluoração. Uma amostra de parte do efluente de reator foi coletada em linha para a análise de produto orgânico com o uso de um cromatógrafo gasoso equipado com um detector seletivo de massa (GC/MS). A cromatografia de gás utilizou um tubo de 6,1 m de comprimento x 0,32 cm de diâmetro contendo poliéter perfluorinado vendido sob o nome comercial Krytox[®] por E. I. du Pont de Nemours and Company (doravante “DuPont”) de Wilmington, Delaware em um suporte de carbono inerte. O fluxo de hélio foi de $5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{seg}$ (30 ml/min). As condições de cromatografia gasosa foram de 60 °C para um período inicial de contenção de três minutos seguido de uma programação de temperatura a 200 °C a uma taxa de 6 °C/minuto.

EXEMPLO 1

FLUORAÇÃO DE HCFO-1233XF PARA HCFC-244BB

[092] O conteúdo de um frasco de PTFE pequeno que contém 20 gramas de SbF₅ viscoso foi escoado em um tubo de agitação seco Hastelloy[®] de 400 ml. O tubo foi fechado e pressurizado com nitrogênio para testar vazamentos. O tubo de agitação foi então resfriado a menos de -40 °C com gelo seco, lentamente ventilado, e então evacuado. 75 gramas (3,75

moles) de HF anidro foram condensadas dentro do tubo de agitação seguido de 165 gramas (1,26 moles) de HCFO-1233xf. O tubo de agitação foi colocado em uma barricada e a agitação foi iniciada.

[093] O tubo de agitação foi agitado à temperatura ambiente (~20 a 23°C) e a pressão foi de 246,114 kPa a 273,693 kPa. Após 2 horas, a agitação foi interrompida e 150 ml de água foram cuidadosamente bombeados no interior do tubo de agitação. O tubo foi deixado por uma noite e depois resfriado a de 0 a 5 °C em um banho de gelo antes de despressurizar e transferir o conteúdo para um receptáculo plástico. O receptáculo foi mantido em gelo.

[094] O conteúdo do receptáculo foi despejado em um funil separatório de polipropileno que continha uma quantidade de gelo. A camada orgânica inferior tinha uma coloração âmbar clara. A camada orgânica foi separada em uma garrafa de meio feita de um vidro vendida sob o nome comercial Pyrex® por Corning (Lowell, MA) (doravante “Pyrex®”) que contém ~50 ml de tampão fosfato 4 molar (pH 7) e gelo (~100 ml). A camada orgânica foi separada novamente e despejada em uma garrafa de meio de meio Pyrex® seca que contém uma pequena quantidade de sulfato de magnésio anidro. O rendimento bruto foi de 164,3 gramas (cerca de 120 ml, 86%).

[095] O GC/MS do material bruto mostrou que o mesmo se tratava sobretudo de HCFC-244bb. Outros componentes incluíam 0,16% de 1233xf, e outros subprodutos que totalizavam 12,2%.

EXEMPLO 2

FLUORAÇÃO DE HCFO-1233XF PARA HCFC-244BB

[096] O conteúdo de um frasco de PTFE pequeno que contém 20 gramas de SbF₅ viscoso foi escoado em um tubo de agitação seco Hastelloy® de 400 ml. O tubo foi fechado e pressurizado com nitrogênio para testar vazamentos. O tubo de agitação foi então resfriado a menos de -40 °C

com gelo seco, lentamente ventilado, e então evacuado. 53 gramas (2,65 moles) de HF anidro foram transferidos para um tubo de agitação seguido de condensação de 227 gramas (1,74 moles) de HCFO-1233xf no interior do tubo de agitação resfriado. O tubo de agitação foi colocado em uma barricada e agitação foi iniciada.

[097] O tubo de agitação foi agitado à temperatura ambiente (~18 a 21°C) e a pressão era de 211,641 a 239,220 kPa. Após 2 horas a agitação foi interrompida e 100 ml de água foram cuidadosamente bombeados no interior do tubo de agitação. O tubo foi deixado por uma noite e depois resfriado a de 0 a 5 °C em um banho de gelo antes de despressurizar e transferir o conteúdo para um receptáculo plástico. O receptáculo foi mantido em gelo.

[098] O conteúdo do receptáculo foi despejado em um funil separatório de polipropileno que continha uma quantidade de gelo. A camada orgânica inferior tinha uma coloração âmbar clara. A camada orgânica foi separada em uma garrafa de meio feita de um vidro vendida sob o nome comercial Pyrex® por Corning (Lowell, MA) (doravante “Pyrex®”) que contém ~50 ml de tampão fosfato 4 molar (pH 7) e gelo (~100 ml). A camada orgânica foi separada novamente e despejada em uma garrafa de meio Pyrex® seca que continha uma pequena quantidade de sulfato de magnésio anidro. O rendimento bruto foi de 238,8 gramas (cerca de 170 ml, 91%).

[099] O GC/MS do material bruto indicou que o mesmo se tratava sobretudo de HCFC-244bb. Outros componentes incluíam 0,11% de HFC-245cb, 0,10% de HFC-245eb, 0,26% de HCFO-1233xf, e outros subprodutos que totalizavam 9,7%.

EXEMPLO 3

[0100] O Exemplo 3 demonstra a conversão de HCFC-244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano) para HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno)

na ausência de um catalisador.

[0101] Um tubo Inconel® vazio (1,27 cm (1/2 polegada) de diâmetro externo) com uma zona aquecida de cerca de 30,5 cm foi aquecida a uma temperatura entre 500 °C e 626 °C, e HFC-244bb foi alimentado a 0,52 ml/hora através de um vaporizador ajustado à 40 °C com o uso de varredura de N₂ de 4,0 x 10⁻⁸ m³ (2,4 sccm). O efluente de reator foi analisado com o uso de GCMS em linha, sendo que os resultados são relatados em mol por cento.

TABELA 2

<u>Temp, ° C</u>	<u>Mol por cento</u>			
	<u>1234yf</u>	<u>244bb</u>	<u>1233xf</u>	<u>Outro</u>
500	14,2	82,6	1,2	2,0
550	57,0	35,4	1,2	6,4
574	77,0	13,0	1,4	8,6
603	85,0	1,3	0,7	13,0
626	82,5	0,2	1,4	15,9

EXEMPLO 4

[0102] O Exemplo 4 demonstra a conversão de HCFC-244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano) para HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropano) na ausência de um catalisador.

[0103] Um tubo Inconel® vazio (1,27 cm (1/2 polegada) de diâmetro externo) com uma zona aquecida de cerca de 30,5 cm foi aquecida a uma temperatura de 575 °C, e HFC-244bb foi alimentado a 0,35 ml/hora através de um vaporizador ajustado à 40 °C com o uso de varredura de N₂ de 6,0 x 10⁻⁸ m³ (3,6 sccm). O reator foi operado de modo contínuo por um total de 19 horas, e amostras foram coletadas periodicamente e analisadas para determinar a % de conversão de HFC-244bb, e seletividade para HFO-1234yf. O efluente de reator foi analisado com o uso de GCMS em linha, e os dados na Tabela 6 abaixo é uma média de pelo menos duas injeções em linha a uma dada condição; as

porcentagens são em mol por cento.

TABELA 3

<u>Horas</u>	<u>1234yf</u>	<u>244bb</u>	<u>1233xd</u>	<u>1223 (2 isômeros)</u>	<u>Outro</u>
<u>3</u>	<u>68,8</u>	<u>17,9</u>	<u>5,1</u>	<u>0,5</u>	<u>7,7</u>
<u>4</u>	<u>61,5</u>	<u>22,7</u>	<u>7,4</u>	<u>1,1</u>	<u>7,3</u>
<u>8</u>	<u>61,1</u>	<u>15,0</u>	<u>14,1</u>	<u>3,9</u>	<u>5,9</u>
<u>12</u>	<u>60,1</u>	<u>13,7</u>	<u>16,4</u>	<u>6,0</u>	<u>9,8</u>
<u>15</u>	<u>66,9</u>	<u>14,5</u>	<u>12,0</u>	<u>2,7</u>	<u>3,9</u>
<u>19</u>	<u>67,4</u>	<u>7,0</u>	<u>16,6</u>	<u>8,2</u>	<u>0,8</u>

EXEMPLO 5

[0104] O Exemplo 5 demonstra a desidrocloração de HCFC-244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano) na presença de um catalisador de carbono ativado.

[0105] Um tubo Inconel® (1,27 cm (1/2 polegada) de diâmetro externo) foi enchido com 4 cm³ (1,99 g) de carbono baseado em casca de coco polinésio de PCB lavado em ácido da Calgon (malha 6 a 10). HFC-244bb foi alimentado a 1,04 ml/hora através de um vaporizador definido em 40 °C com o uso de uma varredura de N₂ de 4,0 x 10⁻⁸ m³ (2,4 sccm) que dá um tempo total de contato de cerca de 32 segundos enquanto controla a temperatura de reator a 400 °C.

[0106] Os dados na Tabela 4 mostram a composição de efluente de reator em mol por cento para esse processo executado com um catalisador de carbono ativado para fazer HFC-1234yf por meio de eliminação de HCl ao longo do período de 7 horas de operação.

TABELA 4

<u>Horas</u>	<u>1234yf</u>	<u>244bb</u>	<u>1233xf</u>	<u>Outro</u>
1	52,2	22,4	10,3	15,1
2	44,5	24,6	13,4	17,5
3	38,0	31,9	14,8	15,3
4	25,9	41,8	15,7	16,6
5	15,5	49,4	17,9	17,2

Horas	1234yf	244bb	1233xf	Outro
6	7,1	53,8	18,0	21,1
7	2,9	54,2	17,3	25,6

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO, caracterizada por compreender HFO-1234yf e pelo menos um composto adicional selecionado a partir do grupo que consiste em HCFO-1232xf e HCFO-1231xf.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender HCFO-1232xf.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por compreender ainda pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em HCFO-1233xf, HCFO-1231xf, HCFC-242dc e HCFC-241db.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por conter menos de 1 por cento em peso do dito composto adicional, com base no peso total da composição.

5. MÉTODO PARA PRODUZIR RESFRIAMENTO, caracterizado por compreender evaporar uma composição, conforme definida na reivindicação 1, nas proximidades de um corpo a ser resfriado, e subsequentemente condensar dita composição.

6. MÉTODO PARA PRODUZIR CALOR, caracterizado por compreender condensar uma composição, conforme definida na reivindicação 1, nas proximidades de um corpo a ser aquecido, e subsequentemente evaporar ditas composições.

7. MÉTODO PARA FORMAR UMA ESPUMA, caracterizado por compreender: (a) adicionar a uma composição espumante uma composição, conforme definida na reivindicação 1; e (b) processar a composição espumante sob condições efetivas para formar uma espuma.

8. PROCESSO PARA PRODUZIR PRODUTOS AEROSSÓIS, caracterizado por compreender a etapa de adicionar uma

composição, conforme definida na reivindicação 1, a uma formulação, incluindo ingredientes ativos em um receptáculo de aerossol, em que a dita composição funciona como um propelente.

Fig. 1

