

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

(21) PI 0809546-9 A2



* B R P I 0 8 0 9 5 4 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 11/04/2008

(43) Data da Publicação: 16/09/2014
(RPI 2280)

(51) Int.Cl.:

C07C 17/358

C07C 21/18

C09K 5/04

(54) Título: PROCESSO DE ISOMERIZAR UM (HIDROHALO) FLUOROALQUENO, USO DE UM CATALISADOR, PROCESSO PARA PREPARAR UM (HIDROHALO) FLUOROALQUENO, FLUIDO, MISTURA REFRIGERANTE, AUTOMÓVEL, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE (HIDROHALO) FLUOROALQUENO.

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 11/04/2007 GB 0706978.4

(73) Titular(es): Ineos Fluor Holdings Limited

(72) Inventor(es): Andrew Paul Sharratt, John Mccarthy

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT GB2008001282 de 11/04/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/125825de 23/10/2008

“PROCESSO PARA ISOMERIZAR UM (HIDROHALO) FLUOROALQUENO, USO DE UM CATALISADOR, PROCESSO PARA PREPARAR UM (HIDROHALO) FLUOROALQUENO, FLUIDO, MISTURA REFRIGERANTE, AUTOMÓVEL, E, PROCESSO PARA
5 PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE (HIDROHALO) FLUOROALQUENO”

A invenção do assunto refere-se a um processo para isomerizar alquenos, particularmente (hidrohalo)fluoroalquenos.

Muitos alquenos, incluindo (hidrohalo)fluoroalquenos, podem
10 existir em duas formas isoméricas, dependendo do arranjo dos substituintes em torno da dupla ligação. Este isomerismo é chamado geométrico, isomerismo *cis/trans* ou *E/Z*. Na notação *E/Z*, *Z* (*zusammen*) significa *junto* e corresponde ao termo *cis* e *E* (*entgegen*) significa *oposto* e corresponde ao termo *trans*. Quer uma configuração molecular seja designada *E* ou *Z* é
15 determinada pelas regras de prioridade Cahn Ingold Prelog. Para cada um dos dois átomos da dupla ligação é necessário individualmente determinar qual dos dois substituintes é de uma prioridade mais elevada. Se ambos os substituintes de mais elevada prioridade forem do mesmo lado, o arranjo é *Z*; se eles forem em lados opostos, o arranjo é *E*.

Os isômeros *E* e *Z* correspondentes tipicamente têm diferentes
20 propriedades físicas (p. ex., ponto de ebulição) e/ou químicas (p. ex., reatividade). Estas propriedades diferentes podem ser atribuídas ao fato e que o momento dipolar dos substituintes tenderá a adicionar um isômero *cis* ou *Z*, enquanto para um isômero *trans* ou *E* os dipolos dos substituintes tenderão a cancelar-se entre si. Como resultado das propriedades físicas e/ou químicas
25 diferentes dos isômeros *E/Z*, um dos isômeros pode ser preferido em relação ao outro para uma aplicação particular.

Assim, pode ser desejável ser-se capaz de converter um isômero *E/Z* no outro.

Em processos típicos para preparar alquenos, tais como (hidrohalo)fluoroalquenos, ambos os isômeros *E/Z* tipicamente serão formados. A quantidade de cada isômero *E/Z* formado pode depender de numerosos fatores, tais como a estabilidade cinética e termodinâmica de cada isômero *E/Z*. Se, como explicado acima, um isômero for preferido em relação ao outro, então, dependendo da utilidade dos (hidrohalo)fluoroalquenos, pode então ser desejável converter um isômero *E/Z* no outro. Alternativamente, seria desejável durante o processo para preparar alquenos tais como (hidrohalo)fluoroalquenos isomerizar o um isômero *E/Z* no outro (preferido) isômero *E/Z*.

É descrito no WO 2008/008351 que é possível aumentar a relação dos isômeros *Z* para *E* em 1,2,3,3,3 pentafluoropropeno. Isto é dito ser possível utilizando-se um catalisador suportado em AlF_3 ou carbono, catalisador este sendo selecionado de $SbCl_wF_{5-w}$, $TiCl_xF_{4-x}$, $SnCl_yF_{4-y}$ e $TaCl_zF_{5-z}$, em que *w* é de 0 a 4, *x* é de 0 a 3, *y* é de 0 a 3 e *z* é de 0 a 4. Além disso, nos exemplos de WO 2008/030443 é descrita a isomerização parcial de *E* R-1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno) em *Z* R-1234ze sobre um catalisador de pelota de gel de óxido de cromo comprimido.

A invenção assunto trata das deficiências e problemas resumidos acima em um primeiro aspecto provendo um processo para isomerizar um (hidrohalo) fluoroalqueno contatando o (hidrohalo) fluoroalqueno com um catalisador específico. Também é provido o uso do catalisador para isomerização de um (hidrohalo) fluoroalqueno.

Em um outro aspecto é provido um processo para isomerizar um (hidrohalo) fluoroalqueno, o processo compreendendo (i) contatar um *E*-(hidrohalo) fluoroalqueno com um catalisador, para converter o *E*-(hidrohalo) fluoroalqueno no *Z*-(hidrohalo) fluoroalqueno. Convenientemente, o *Z*-(hidrohalo) fluoroalqueno pode ser recuperado e, p. ex., usado em um subsequente procedimento.

Em um outro aspecto, a invenção assunto provê o uso de um catalisador para isomerizar um (hidrohalo) fluoroalqueno, o uso compreendendo (i) contatar um *E*-(hidrohalo) fluoroalqueno com um catalisador para converter o *E*-(hidrohalo) fluoroalqueno no *Z*-(hidrohalo) fluoroalqueno. Convenientemente, o *Z*-(hidrohalo) fluoroalqueno pode ser recuperado e, p. ex., usado em um subsequente procedimento.

Por “isomerização” neste contexto queremos significar preferivelmente mudar a relação dos isômeros *E* e *Z* (p. ex., aumentando-se o nível do isômero *Z*) do que foi anteriormente ou, em uma situação em que a isomerização é realizada *in situ*, por exemplo, como parte de uma etapa de preparação para o (hidrohalo) fluoroalqueno, mudando-se a relação dos isômeros *E* e *Z* (p. ex., aumentando-se o nível de isômero *Z*) em comparação com o que teria sido se o catalisador não tivesse sido utilizado.

Nas formas de realização consideradas, a invenção pode ser usada como uma etapa de processo separada para aumentar o nível de isômero *Z* em uma mistura *E/Z* de um dado (hidrohalo) fluoroalqueno. Alternativamente, o processo catalítico da invenção aumentando o nível do isômero *Z* pode ser incorporado como uma etapa *in situ* na síntese, convenientemente a última etapa da síntese, do desejado (hidrohalo) fluoroalqueno. Tal síntese desse modo resultaria em um aumentado nível de isômero *Z* no (hidrohalo) fluoroalqueno resultante.

Em um outro aspecto, a invenção também provê uma mistura isomérica produzida de acordo com um processo da invenção. A invenção também provê um refrigerante compreendendo uma mistura de isômeros produzida de acordo com o processo da invenção e um automóvel tendo um sistema de condicionamento de ar utilizando ta mistura de isômeros.

Convenientemente, em um aspecto da invenção, a invenção pode funcionar mudando-se a relação de isômero *E/Z* daquela que é o equilíbrio cinemático de isômeros, da reação preparando o (hidrohalo)

fluoroalqueno, convenientemente para aumentar o nível de isômero Z.

Em um outro aspecto da invenção, é provido um processo para produzir uma composição de (hidrohalo) fluoroalqueno compreendendo um nível aumentado de isômero Z, convenientemente um nível de isômero Z
5 aumentado além do nível presente quando o (hidrohalo) fluoroalqueno foi formado nas condições de reação preparativa, ou o nível de equilíbrio cinemático do isômero Z do (hidrohalo) fluoroalqueno, compreendendo a etapa de utilizar-se um catalisador. Convenientemente, este aspecto da invenção pode compreender uma etapa de limpeza que aumenta o nível do
10 isômero Z em tal composição.

Em um aspecto considerado, pode ser provido que o catalisador utilizado não seja um catalisador de zinco/crômio, que possa conter entre 0,01% e 20% de zinco, quando o processo é realizado in situ como parte de uma síntese de um C₃₋₆ (hidro) fluoroalqueno.

15 A menos que de outro modo citado, como aqui usado, um “(hidrohalo) fluoroalqueno” é um alqueno que existe em isômeros *E* e *Z* e em que pelo menos um dos átomos de hidrogênio foi substituído por flúor. Quando houver pelo menos um átomo de hidrogênio presente e nenhum halogênio (exceto flúor), o (hidrohalo) fluoroalqueno é indicado
20 hidrofluoroalqueno. Opcionalmente, pelo menos um dos átomos de hidrogênio pode também ser substituído por um halogênio selecionado de cloro, bromo e iodo (isto é, um hidrohalofluoroalqueno ou um halofluoroalqueno). Dito de outro modo, um (hidrohalo) fluoropropeno (por exemplo) pode ser representado pela fórmula CX₃CX=CX₂, onde X = H, F,
25 Cl, Br ou I, desde que pelo menos um X seja F e pelo menos um X seja H, Cl, Br ou I.

Preferivelmente, o (hidrohalo) fluoroalqueno contém de 2 a 10 átomos de carbono, isto é, é um C₂₋₁₀ (hidrohalo) fluoroalqueno. O processo da invenção é particularmente adequado para isomerizar C₃₋₇ (hidrohalo)

fluoroalquenos, especialmente (hidrohalo)fluoropropenos, fluorobutenos e fluoropentenos, particularmente (hidrohalo) fluoropropenos, fluorobutenos e fluoropentenos, particularmente (hidrohalo)fluoropropenos.

5 Como exemplo e para simplicidade, a menos que de outro modo citado, o resto da descrição descreverá o processo da invenção com referência à isomerização de (hidrohalo)fluoropropenos. A pessoa hábil entenderá, entretanto, que tal exame é igualmente aplicável à isomerização de outros (hidrohalo) fluoroalquenos, por exemplo, (hidrohalo)fluoroetenos, butenos, pentenos e hexenos. Convenientemente, a invenção é
10 particularmente aplicável a hidrofluoroalquenos.

Como explicado acima, (hidrohalo) fluoroalquenos adequados para isomerização pelo processo da invenção pode conter 0, 1, 2, 3, 4 ou 5 átomos de halogênio selecionado de Cl, Br e I (desde que os (hidrohalo)fluoropropenos contenham pelo menos um hidrogênio ou átomo de
15 halogênio), 1, 2, 3, 4 ou 5 átomos de flúor e um número equilibrador de átomos de hidrogênio. (hidrohalo)fluoropropenos preferidos são aqueles tendo de 2 a 5 átomos de flúor (e assim de 1 a 4 átomos selecionados de H, Cl, Br e I), particularmente 4 ou 5 átomos de flúor (e assim 1 ou 2 átomos selecionados de H, Cl, Br e I). Convenientemente, os
20 (hidrohalo)fluoropropenos não contêm átomos Cl, Br ou I, particularmente nenhum Br ou I. Outros (hidrohalo) fluoroalquenos preferidos igualmente têm de 2 a 5 átomos de flúor, particularmente 4 ou 5 e podem convenientemente não conter Cl, Br ou I, particularmente nem Br ou I.

Portanto, um grupo preferido de (hidrohalo) fluoropropenos
25 adequado para isomerização pelo processo da invenção pode ser representado pela fórmula $CX_3CX=CX_2$, em que $X = H$ ou F , desde que de 1 a 5 dos X 's = F . Em outras palavras, tais (hidrohalo)fluoropropenos preferidos incluem hidrofluoropropenos selecionados de mono, di, tri, tetra e penta-fluoropropenos.

Assim, os hidrofluoropropenos preferidos particularmente adequados para isomerização pelo processo da invenção são selecionados de monofluoropropeno 1-fluoropropeno ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHF}$), os difluoropropenos 1,2-difluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CFCH}_3$) e 1,3-difluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CHCH}_2\text{F}$), os trifluoropropenos 1,2,3-trifluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CFCH}_2\text{F}$) e 1,3,3-trifluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CHCF}_2\text{H}$), os tetrafluoropropenos 1,3,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CHCF}_3$) e 1,2,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CFCF}_2\text{H}$) e o pentafluoropropeno 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CFCF}_3$).

Um hidrofluoropropeno particularmente preferido para uso no processo da invenção é 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CFCF}_3$), que é também conhecido como HFC-1225ye. Também particularmente preferido é 1,3,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CHCF}_3$), também conhecido como R-1234ze.

A menos que de outro modo citado, como aqui usado, um “catalisador” é qualquer catalisador capaz de facilitar a conversão de um isômero *E* de um (hidrohalo) fluoroalqueno em um isômero *Z*. Tais catalisadores incluem aqueles selecionados de catalisadores de ácido de Lewis, catalisadores de óxido de cromo e contendo crômia, catalisadores contendo alumina, catalisadores líquidos suportados e suas misturas.

O catalisador pode estar presente em qualquer quantidade adequada no processo da invenção. Tipicamente, a relação em peso do catalisador para ((hidrohalo) fluoroalqueno, no processo da invenção, é na faixa de 1:1000 a 10:1, tal como de 1:500 a 1:1, p. ex., de 1:100 a 1:10.

A menos que de outro modo citado, como aqui usado, um “catalisador de ácido de Lewis” é qualquer catalisador capaz de aceitar um par de elétrons para formar uma ligação covalente coordenada. Catalisadores de ácido de Lewis adequados incluem penta-haletos de antimônio (p. ex., SbF_5), óxidos de cromo e oxifluoretos de cromo, óxido de alumínio, tri-

haletos de alumínio (p. ex., AlCl_3) e oxi-haletos de alumínio, haletos de ferro (III) (p. ex., FeCl_3), tri-haletos de boro (p. ex., BF_3), penta-haletos de nióbio ou tântalo (p. ex., NbCl_5 , TaCl_5) e triflato de itérbio (III) ($\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$).

Os catalisadores de ácido de Lewis podem ser não suportados ou suportados, porém são preferivelmente não suportados. Suportes adequados para catalisadores de ácido de Lewis, se utilizados, incluem grafite, óxido de cromo ou alumina.

A menos que de outro modo citado, como aqui usado, um “catalisador contendo alumina” é qualquer catalisador compreendendo alumínio ou um composto de alumínio (p. ex., Al_2O_3 , alumina fluorada (AlOxFy) ou AlF_3), incluindo catalisadores baseados em suportes de alumina.

A menos que de outro modo citado, como aqui usado, “um catalisador contendo crômia” é qualquer catalisador compreendendo cromo ou um composto de cromo. Tipicamente, o cromo ou composto de cromo presente nos catalisadores da invenção é um óxido, oxifluoreto ou fluoreto de cromo, tal como óxido de cromo (Cr_2O_3). Tais catalisadores podem ser amorfos ou pelo menos parcialmente cristalinos ou substancialmente cristalinos.

Os catalisadores contendo crômia podem ser providos em qualquer forma adequada conhecida na técnica. Por exemplo, eles podem ser providos na forma de pelotas ou grânulos de apropriado tamanho, para uso em um leito fixo ou um leito fluidizado. Os catalisadores podem ser suportados ou não suportados. Se o catalisador for suportado, suportes adequados incluem AlF_3 , alumina fluorada ou carvão ativado.

Os catalisadores contendo crômia podem conter pelo menos um metal adicional. O ou cada metal adicional pode ser em forma elementar ou um composto do metal. Tipicamente, o ou cada metal é selecionado de zinco, magnésio, níquel, cobalto, prata, cobre, alumínio, estanho, zircônio e suas misturas. Metais preferidos são zinco, magnésio, alumínio, níquel e

cobalto, especialmente zinco. Por exemplo, catalisadores de zinco/crômio adequados são descritos no WO 2006/106353 e WO 98/10862, o conteúdo dos quais no que se refere a catalisadores de zinco/crômio e sua preparação sendo incorporado aqui por referência. O ou cada metal presente no catalisador de crômio está preferivelmente presente na crômio em um nível de pelo menos 0,01%, preferivelmente pelo menos 0,1%, preferivelmente pelo menos 1%, preferivelmente pelo menos 3 % em peso do catalisador. Convenientemente, o ou cada metal está presente em um nível de não mais do que 20%, convenientemente não mais do que 15%, convenientemente não mais do que 10 % em peso do catalisador.

Catalisadores suportados adequados incluem SbF_5 intercalado em grafite. Um exemplo adequado de um catalisador de fase líquida é SbF_5 .

Tipicamente, o processo de isomerização é realizado em uma temperatura de -50 a 400 °C. O processo pode ser realizado em pressão sub ou superatmosférica, por exemplo, a de cerca de 0 a cerca de 30 bar abs.

Preferivelmente, o processo é conduzido em uma temperatura de 20 a 350 °C, material de partida de 50 a 300 °C. Preferivelmente, o processo é conduzido em uma pressão de 5 a 20 bar. Naturalmente, a pessoa hábil observará que as condições preferidas (p. ex., temperatura, pressão) para conduzir o processo da invenção pode variar, dependendo de fatores tais como a natureza do (hidrohalo) fluoroalqueno sendo isomerizado e o catalisador sendo empregado.

O tempo de contato do *E*-(hidrohalo) fluoroalqueno ou mistura *E/Z* com o catalisador pode variar, dependendo, por exemplo, da natureza do catalisador e/ou (hidrohalo) fluoroalqueno e/ou das condições usadas no processo da invenção, p. ex., temperatura e/ou pressão. Tipicamente, entretanto, o tempo de contato variará de cerca de 0,1 segundo a cerca de 100 h, preferivelmente de 0,5 segundo a 10 horas, por exemplo, de 1 segundo a 1 hora.

A fase preferida em que a mistura de isômero de (hidrohalo) fluoroalqueno e o catalisador são contatados dependerá da natureza do catalisador usado, das condições requeridas e da natureza do (hidrohalo) fluoroalqueno específico. Assim, o processo poderia ser realizado entre fases heterogêneas ou homogêneas, incluindo fases supercríticas.

Um solvente inerte (isto é, um que não apresente interação com o catalisador ou a alimentação de (hidrohalo) fluoroalqueno) pode também ser usado para auxiliar no contato de fases, remover ou suprir calor e assim em diante.

10 Solventes inertes adequados incluem perfluoroalcanos.

O processo da invenção pode ser realizado em qualquer aparelho adequado, tal como um misturador estático, um reator de tanque agitado ou um vaso de desengate de vapor-líquido agitado. O processo pode ser realizado intermitente ou continuamente. O processo intermitente ou o contínuo pode ser realizado em um modo de uma etapa, ou utilizando-se duas ou mais zonas de reação e/ou vasos de reação distintos.

O processo da invenção pode ser realizado em um reator de fase vapor, condições e aparelho de processamento adequados para o qual são bem conhecidos na técnica. Para este fim referimo-nos ao WO 06/106353 e WO 98/10862, cujo conteúdo é especificamente incorporado aqui por referência, em particular no que se refere aos reatores de fase vapor e condições de processo de fase vapor adequadas.

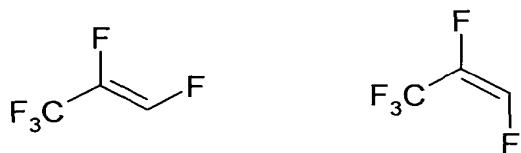
O processo da invenção pode convenientemente ser realizado na presença de fluoreto de hidrogênio (HF). Particularmente, quando utilizando-se catalisador contendo crômia, acredita-se que o uso de HF possa ajudar a evitar o cozimento do catalisador. Entretanto, quando utilizando-se um catalisador contendo crômia, pode ser desejável não utilizar-se HF a fim de evitar qualquer hidrofusão do (hidrohalo) fluoroalqueno. A presença (e quantidade) do HF dependerá de numerosos fatores, tais como temperatura

e pressão de reação e, naturalmente, do (hidrohalo) fluoroalqueno sendo isomerizado.

Se HF estiver presente, ele pode estar presente em uma quantidade de 0,1 a 99,9 % em mol, preferivelmente de 20 a 80 % em mol, tal como de 40 a 60 % em mol com base na quantidade total de (hidrohalo) fluoroalqueno sendo isomerizado.

Como exemplo e para simplicidade, a menos que de outro modo citado, o resto da descrição descreverá o processo da invenção com referência à isomerização de HFC-1225ye. A pessoa hábil entenderá que tal exame é igualmente aplicável à isomerização de outros (hidrohalo)fluoropropenos ou, na realidade, outros (hidrohalo) fluoroalquenos, tais como (hidrohalo)fluoroetenos, butenos, pentenos e hexenos.

As estruturas dos isômeros *Z* e *E* de HFC-1225ye são mostradas abaixo.

Isômero *Z*Isômero *E*

As propriedades físicas e químicas destes isômeros são diferentes. Por exemplo, o isômero *E* é termodinamicamente menos estável do que o isômero *Z*. Também os pontos de ebulição dos dois isômeros são diferentes. Mais detalhadamente, o isômero *Z* tem um ponto de ebulição normal de $-19,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o isômero *E* tem um ponto de ebulição normal de $-15,6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

No processo usado para preparar HFC-1225ye, uma mistura de isômeros *Z* e *E* tipicamente será formada. Se a separação dos isômeros for requerida (p. ex., se um isômero for preferido em relação ao outro para uma certa aplicação), é possível separar os isômeros utilizando-se destilação.

Entretanto, isto é demorado e potencialmente não econômico e esbanjador se o isômero indesejado não for usado.

Em utilidades em que é preferível aumentar o nível do isômero *Z* na mistura, é possível utilizar o método da invenção para aumentar o nível do isômero *Z* por isomerização do isômero *E* presente na mistura do isômero *Z*. O limite de como muito do isômero *E* pode ser convertido em isômero *Z* é determinado por considerações termodinâmicas.

Alternativamente, pode ser preferível realizar um processo para preparar HFC-1225ye, de modo que somente o isômero preferido seja substancialmente formado. Por exemplo, HFC-1225ye pode ser preparado por desidrohalogenação, p. ex., por desidrofluoração de $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$ (HFC-236ea) ou $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-236cb). As condições (particularmente o catalisador) podem ser selecionadas a fim de favorecer a formação de um isômero no fluoroalqueno resultante, por exemplo, o isômero *Z*.

Se isomerizando-se o isômero *E* de HFC-1225ye no isômero *Z*, um catalisador preferido para uso no processo da invenção é um catalisadores de ácido de Lewis (p. ex., suportado ou preferivelmente não suportado SbF_5) ou um catalisador contendo crômia (p. ex., um catalisador de zinco/crômia).

A invenção será agora ilustrada, porém não limitada, pelos seguintes exemplos.

Exemplo 1: Isomerização de fase líquida de HFC-1225ye empregando-se SbF_5

SbF_5 foi carregado em um reator Hastalloy C de 50 ml, dentro de uma caixa de luva purgada com nitrogênio, removido, colocado em um bloco de aquecimento e testado em pressão. Uma alíquota de uma mistura de 87,8 % de *E*-HFC-1225ye e 9,1% *Z*-HFC-1225ye e o resto sendo uma mistura de pequenas quantidades de HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-236cb e hexafluoropropeno, foi então adicionada no reator e o conteúdo agitado e

aquecido. Amostras de vapor foram periodicamente retiradas do reator para monitorar o progresso da isomerização. O experimento foi repetido (experimento 1a) utilizando-se o mesmo catalisador do experimento 1. Um outro experimento (2) foi também conduzido utilizando-se uma mais elevada carga de catalisador em temperatura mais baixa. Os resultados dos experimentos 1, 1a e 2 são resumidos na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1

Experimento	SbF ₅ (g)	1225ye (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Composição isomérica 1225ye (%)	
					Z-1225ye	E-1225ye
1	2,7	18,6	45	0	9,1	87,8
				45	34,3	63,9
				80	86,5	10,2
				120	94,7	3,5
				150	92,2	2,4
				180	93,3	2,3
SbF ₅ do Exp, 1 reutilizado						
1a	2,7	21,4	45	0	9,1	87,8
				70	42,2	54,8
				100	79,2	18,1
				170	87,1	10,0
				200	90,6	6,7
				240	92,1	5,3
Carga mais elevada de catalisador em temperatura mais baixa						
2	5,2	20,2	30	0	9,1	87,8
				90	43,2	53,6
				150	82,4	14,8
				210	92,4	3,6

Estes experimentos demonstram que *E*-1225ye pode ser isomerizado em *Z*-1225ye utilizando-se SbF₅ sob condições suaves. Parece que qualquer redução da taxa em temperatura mais baixa poderia ser mitigada aumentando-se a carga do catalisador.

Exemplo 2: Isomerização de fase líquida preparativa de HFC-1225ye utilizando-se SbF₅

A carga inicial de catalisador foi preparada dissolvendo-se SbF₅ em 87,8 % de *E*-HFC-1225ye, 9,1 % de *Z*-HFC-1225ye e o resto sendo uma mistura de pequenas quantidades de HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-236cb e hexafluoropropeno dentro de uma caixa de luvas purgada com nitrogênio e transferindo-a sob vácuo para um reator Inconel de 300 ml

esfriado. O reator foi testado em pressão e purgado com nitrogênio antes da carga e foi equipado com um agitador e aquecedor de tira. Uma vez carregada, a mistura foi agitada e permitira aquecer à temperatura ambiente, se necessário calor era aplicado. Como antes, amostras de vapor foram periodicamente retiradas para análise. No final de tal experimento, o HFC-1225ye foi recuperado por destilação, deixando-se o catalisador dentro do reator para reutilização. Uma série de experimentos foi realizada e estes são resumidos na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Experimento	SbF ₅ (g)	1225ye (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Composição isomérica 1225ye		
					Z-1225ye	E-1225ye	236ea
1	29.42	205	45	0	16.7	82.8	-
				60	85	1.7	11.2
Catalisador do exp. 1 reutilizado							
1a	29.42	163	30	0	18	81.8	-
				40	64.2	33.1	0.46
				60	76.8	21.3	0.62
				90	83.5	14.4	0.75
				120	88.4	9.4	0.86
				140	89.2	6.7	0.76
			220	93.3	4.6	1.1	
Catalisador do exp. 1 e 1a reutilizado							
1b	29.42	168	22	0	18	81.8	-
				40	52.3	47.2	0
				80	67.3	31.8	0.15
				120	78.4	20.8	0.17
				150	86	13.2	0.2
				270	91.6	7.3	0.2
				390	94.5	4.5	0.3
			1080	97.4	1.8	0.34	
Catalisador do exp. 1, 1a e 1b reutilizado							
1c	29.42	188	21	0	18	81.8	-
				90	48.4	50.7	0
				120	68.7	30.5	0.04
				200	74.7	24.6	0.05
			1140	97.5	1.6	0.1	
Catalisador do exp. 1, 1a, 1b e 1c reutilizado							
1d	29.42	200	21	0	18	81.8	-
				201	60.5	39.1	0
				1080	83.2	16.4	0.09

10

Os resultados mostram que Z-1225ye pode ser preparado de E-1225ye em uma maior escala utilizando-se SbF₅ sob condições suaves. A formação de HFC-236ea (CF₃CFHCF₂H) implica em que o SbF₅ inicialmente

potente esteja extraindo algum HF da alimentação de HFC-1225ye e o HFC-1225ye esteja então sendo hidrofluorado pelo HF. Entretanto, após a primeira realização, muito menos HFC-236ea é formado e o processo é mais seletivo para isomerização em Z-1225ye.

5 **Exemplo 3a: Isomerização de fase vapor em 6% Zn/Crômia na ausência de HF**

Uma amostra de 2 g de catalisador de 6,0% Zn/crômia amorfo foi carregado em um tubo de reator Inconel de 15 cm x 1,25 cm. O catalisador foi secado (250 °C por 1 hora) e pré-fluorado (relação molar N₂:Hf de 6:1 por 1 hora a 250 °C, temperatura elevada para 380 °C, diluente de nitrogênio desligado e deixado durante a noite). Em seguida à pré-fluoração, o reator foi esfriado. Em seguida uma mistura de 5 ml/min de nitrogênio e 1 ml/min de uma mistura de 87,8 % de *E*-HFC-1225ye, 9,1 % de *Z*-HFC-1225ye e o resto sendo uma mistura de pequenas quantidades de HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-236cb e hexafluoropropeno foi passado sobre o catalisador e o efeito da temperatura sobre a isomerização de *E*-1225ye em *Z*-1225ye explorado. Os resultados são apresentados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3

Temperatura (°C)	Composição isomérica HFC-1225ye	
	Z-1225ye	E-1225ye
50	10,8	87,7
70	12,5	85,4
90	20,2	77,6
110	61,7	36,2
130	94,4	3,8

Os dados da Tabela 3 ilustram que a isomerização pode ser realizada sobre catalisador baseado em Zn/Crômia em temperaturas modestas na ausência de HF.

Exemplo 3b: Isomerização de fase vapor em 6% Zn/Crômia na ausência de HF incluindo regeneração de catalisador

Neste experimento, as características de cozimento do processo de isomerização na ausência de HF foram exploradas. As mesmas

condições foram usadas para o Exemplo 3a, porém a temperatura foi mantida a 130 °C e a mistura de 87,8% de *E*-HFC-1225ye, 9,1% *Z*-HFC-1225ye e o resto sendo uma mistura de pequenas quantidades de HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-236cb e hexafluoropropeno alimentado sobre o catalisador a 5 ml/min, enquanto monitorando a conversão do isômero *E* no isômero *Z*. Após a conversão começar a cair, o fluxo de alimentação foi parado e o catalisador regenerado utilizando-se uma mistura de nitrogênio (40 ml/min) e ar (4 ml/min) a 380 °C por 12 – 16 horas. No final da regeneração a alimentação de ar foi desligada e o catalisador foi esfriado a 130 °C. Quando catalisador tinha esfriado o ciclo de isomerização foi repetido. Os resultados deste ciclo de isomerização/regeneração/isomerização são apresentados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4

Ciclo 1:

Tempo (min)	% composição isomérica 1225ye	
	Z-1225ye	E-1225ye
8	91,4	3,8
43	94,4	3,8
63	94,6	3,7
93	94,5	3,7
119	94,5	3,9
155	94,6	3,9
181	92,0	3,7
213	93,1	4,0
298	89,1	9,5
335	85,7	12,6
358	79,7	19,2
378	76,5	22,0

Ciclo 1:

Tempo (min)	% composição isomérica 1225ye	
	Z-1225ye	E-1225ye
10	95,0	3,7
35	94,4	3,7
70	94,6	3,8
95	94,4	3,8
125	94,6	3,8
150	94,7	3,9
185	94,3	4,1
215	94,0	4,7
241	91,7	7,0
270	86,0	12,5
300	75,0	23,4

Estes experimentos demonstraram que:

- O Catalisador reteve sua atividade de isomerização por um período significativo na ausência de HF
- O desempenho da isomerização começou a deteriorar-se após 4 – 5 horas de contato
- Uma regeneração de ar/nitrogênio restaurou o catalisador para seu estado original e, portanto, pôde ser concluído que a perda de desempenho foi devida a reações tipo-cozimento

Exemplo 4: Isomerização fase vapor sobre 6% Zn/Crômia na presença de HF

O Exemplo 3a foi repetido utilizando-se a amostra original de catalisador, exceto que 5 ml/min de HF foram co-alimentados com a mistura de 87,8 % de *E*-HFC-1225ye, 9,1 % de *Z*-HFC-1225ye e o resto sendo uma mistura de pequenas quantidades de HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-236cb e hexafluoropropeno sobre o catalisador. Os resultados são mostrados na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5

Temperatura (°C)	Composição isomérica 1225ye		
	Z-1225ye	E-1225ye	236ea
130	6,4	92,3	0,0
130	6,4	92,0	0,0
150	6,6	92,0	0,0
170	7,6	91,0	0,0
190	8,0	90,4	0,0
210	8,9	89,0	0,0
230	16,7	81,5	0,1
250	61,3	36,7	0,3
270	85,4	9,8	2,9
290	75,6	9,8	12,5
310	70,9	9,6	16,6

A Tabela 5 mostra claramente que, na presença de HF, temperaturas muito mais elevadas são necessárias para realizar um grau similar de conversão isomérica àquela vista na ausência de HF. Adicionalmente, em altas temperaturas a adição de HF na olefina foi observada gerar o composto saturado HFC-236ea.

Exemplo 5: Isomerização de fase vapor sobre 6% Zn/Crômia com HF incluindo regeneração de catalisador

O Exemplo 3b foi repetido, exceto que o catalisador usado no Exemplo 4 foi usado no primeiro ciclo (isto é, sem regeneração anterior). Os resultados do ciclo subsequente de isomerização/ regeneração/isomerização são apresentados na tabela 6 abaixo.

Tabela 6

Ciclo 1:

Tempo (min)	Composição isomérica 1225ye		
	Z-1225ye	E-1225ye	236ea
390	83,4	9,7	4,6
400	87,8	9,9	1,5
430	86,5	9,7	2,9
485	85,5	9,7	3,8
515	86,5	9,2	3,4
545	85,7	9,5	3,6
575	86,8	9,2	3,4
605	86,0	9,7	3,6
665	87,0	9,5	2,6
725	87,2	9,6	2,4
780	87,0	10,1	1,5
810	68,5	30,5	0,1
880	72,0	27,0	0,1
940	70,5	27,7	0,0

Ciclo 2:

Tempo (min)	Composição isomérica 1225ye		
	Z-1225ye	E-1225ye	236ea
0:15	85,7	9,8	0,9
0:45	84,5	9,2	3,8
1:30	82,4	9,8	4,7
2:15	84,9	9,3	4,4
3:15	86,2	9,9	2,9
04:00	85,9	9,2	3,8
04:45	86,1	9,0	4,0
05:00	87,1	9,7	2,3
05:45	82,6	9,0	5,7
06:30	83,3	9,2	6,1
07:15	83,0	8,7	6,2
08:00	81,6	9,2	6,6
08:45	83,6	9,2	6,3
09:30	83,2	8,7	6,4
10:15	84,0	8,8	6,2
11:00	84,3	8,8	6,1
11:45	84,2	9,5	5,5
12:15	83,9	9,4	5,7
12:30	88,0	9,5	1,8

Tempo (min)	Composição isomérica 1225ye		
	Z-1225ye	E-1225ye	236ea
13:30	84,5	9,7	5,0
14:15	83,3	8,9	5,4
14:15	83,3	8,9	5,4
15:00	83,7	9,3	5,3
16:00	84,9	9,1	5,1
17:00	84,0	9,2	5,1
18:00	84,4	9,3	5,1
18:45	84,9	9,1	5,3
19:30	85,1	9,2	5,1
19:40	87,6	9,7	1,9
20:25	85,6	9,3	4,2
21:25	85,3	9,6	4,2
22:25	84,3	10,8	4,2
23:25	85,3	9,5	4,1

Os dados demonstram que o catalisador retém sua atividade por mais tempo quando HF é co-alimentado, mesmo embora a temperatura operacional seja relativamente elevada. O catalisador pareceu perder sua atividade de hidrofluoração – como evidenciado pelos níveis de HFC-236ea – mais rápido do que perdeu sua atividade de isomerização. Como antes, a atividade poderia ser restaurada por uma regeneração de ar/nitrogênio. No ciclo 2 o benefício de partida com um catalisador recentemente regenerado era evidente sem deterioração do desempenho, mesmo após 24 h de contato.

Exemplo 6

10 Isomerização sobre catalisador de crômia puro

O tubo do reator foi carregado com 2 g de um catalisador de crômia puro, que foi secado a 250 °C sob nitrogênio (65 ml/min) por 2 horas. O catalisador foi então pré-fluorado com HF (30 ml/min) e nitrogênio (65 ml/min) por 1 hora a 250 °C. A temperatura foi então elevada a 460 °C e a pré-fluoração continuada sob HF puro (30 ml/min) durante a noite.

E/Z-1225ye misturado (67:33, 5 ml/min), HF (6 ml/min) e purga nitrogênio (1 ml/min) foram então passados sobre o catalisador em temperaturas entre 100 – 360 °C em etapas de 20 °C. Duas amostras de gás desprendido do reator foram retiradas em cada temperatura. Os resultados são

resumidos abaixo.

Temperatura (°C)	Z-1225ye ((% em peso)	E-1225ye ((% em peso)
100	32,7	67,2
100	32,7	67,2
120	33,3	66,6
120	33,3	66,6
140	34,0	65,8
140	33,9	65,9
160	38,5	61,4
160	38,9	60,9
180	57,4	42,3
180	59,3	40,4
200	82,0	17,3
200	82,3	17,0
220	84,1	13,9
220	84,1	13,8
240	79,3	13,3
240	77,7	12,5
260	64,2	10,7
260	63,0	10,5
280	56,7	9,5
280	55,0	9,2
300	59,3	10,7
320	64,9	12,7
340	69,1	14,5
360	72,1	16,4

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para isomerizar um (hidrohalo) fluoroalqueno, caracterizado pelo fato de compreender contatar o (hidrohalo) fluoroalqueno com um catalisador compreendendo um ácido de Lewis não suportado, um catalisador contendo crômia contendo pelo menos um metal adicional, uma alumina, um catalisador líquido suportado e suas misturas.

2. Processo para isomerizar um (hidrohalo) fluoroalqueno, caracterizado pelo fato de compreender contatar um *E*-(hidrohalo) fluoroalqueno com um catalisador compreendendo um ácido de Lewis não suportado, um catalisador contendo crômia contendo pelo menos um metal adicional, uma alumina, um catalisador líquido suportado e suas misturas, para converter o *E*-(hidrohalo) fluoroalqueno em um *Z*-(hidrohalo) fluoroalqueno.

3. Uso de um catalisador compreendendo um ácido de Lewis não suportado, um catalisador contendo crômia contendo pelo menos um metal adicional, uma alumina, um catalisador líquido suportado e suas misturas, caracterizado pelo fato de ser para isomerizar um (hidrohalo) fluoroalqueno.

4. Uso de um catalisador, caracterizado pelo fato de ser para isomerizar um (hidrohalo) fluoroalqueno, compreendendo contatar um *E*-(hidrohalo) fluoroalqueno com um catalisador compreendendo um ácido de Lewis não suportado, um catalisador contendo crômia contendo pelo menos um metal adicional, uma alumina, um catalisador líquido suportado e suas misturas, para converter o *E*-(hidrohalo) fluoroalqueno em um *Z*-(hidrohalo) fluoroalqueno.

5. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato da isomerização resultar na mudança da relação dos isômeros *E* e *Z*.

6. Processo ou uso de acordo com a reivindicação 5,

caracterizado pelo fato da relação do isômero *Z* para o isômero *E* aumentar.

7. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato da isomerização ser realizada como uma etapa *in situ* na síntese do (hidrohalo) fluoroalqueno.

5 8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato da isomerização resultar em uma mudança da relação do isômero *E* para *Z*, em comparação com o que teria sido se o catalisador não tivesse sido utilizado.

10 9. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato da relação de isômeros *E* para *Z* mudar daquela que é o equilíbrio cinemático da reação preparando o (hidrohalo) fluoroalqueno.

15 10. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do (hidrohalo) fluoroalqueno resultante ser recuperado.

20 11. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do catalisador ser selecionado de catalisadores de ácido de Lewis não suportado, catalisadores contendo crômia contendo um metal adicional, catalisadores contendo alumina e suas misturas.

25 12. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do metal adicional do catalisador contendo crômia ser zinco, magnésio, níquel, cobalto, prata, cobre, alumínio, estanho, zircônio e suas misturas e preferivelmente compreender zinco.

13. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do metal do catalisador contendo crômia estar presente em um nível de pelo menos 0,01 % em peso do catalisador.

14. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do metal do catalisador contendo crômia estar presente em um nível de pelo menos 0,1 % em peso do catalisador.

5 15. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do metal do catalisador contendo crômia estar presente em um nível de pelo menos 1 % em peso do catalisador.

10 16. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do metal do catalisador contendo crômia estar presente em um nível de não mais do que 20% em peso do catalisador.

15 17. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do metal do catalisador contendo crômia estar presente em um nível de não mais do que 10 % em peso do catalisador.

18. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do catalisador ser SbF_5 não suportado.

20 19. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do (hidro)fluoroalqueno ser um C_{2-10} (hidro)fluoroalqueno.

25 20. Processo ou uso de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato do (hidro)fluoroalqueno ser selecionado de (hidro)fluoropropenos, (hidro)fluorobutenos e (hidro)fluoropentenos.

21. Processo ou uso de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato do (hidro)fluoroalqueno ser um (hidro)fluoropropeno tendo a fórmula $\text{CX}_3\text{CX}=\text{CX}_2$, em que cada X é independentemente H ou F, desde que pelo menos um X seja F e pelo menos um X seja H, Cl, Br ou I.

22. Processo ou uso de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do (hidro)fluoroalqueno ser selecionado de monofluoropropeno 1-fluoropropeno ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHF}$), difluoropropenos 1,2-difluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CFCH}_3$), 1,3-difluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CHCH}_2\text{F}$), 5 trifluoropropenos 1,2,3-trifluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CFCH}_2\text{F}$), 1,3,3-trifluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CHCF}_2\text{H}$), tetrafluoropropenos 1,3,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CHCF}_3$), 1,2,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CFCF}_2\text{H}$) e pentafluoropropeno 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno ($\text{HFC}=\text{CFCF}_3$).

10 23. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de ser conduzido em uma temperatura de -50 a 400°C .

15 24. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de ser conduzido em uma pressão de 0 a 30 bar abs.

25. Processo ou uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de ser conduzido na presença de HF.

20 26. Processo para preparar um (hidrohalo) fluoroalqueno, caracterizado pelo fato de compreender um processo ou uso como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes.

27. Processo para isomerizar um (hidrohalo) fluoroalqueno, caracterizado pelo fato de ser como aqui descrito com referência aos Exemplos.

25 28. Uso de um catalisador, caracterizado pelo fato de ser para isomerização de um (hidrohalo) fluoroalqueno, genericamente como aqui descrito com referência aos Exemplos.

29. Fluido, caracterizado pelo fato de compreender uma mistura isomérica produzida de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes.

30. Mistura refrigerante, caracterizada pelo fato de compreender um fluido como definido na reivindicação 29.

5 31. Automóvel, caracterizado pelo fato de ter um sistema de condicionamento de ar utilizando uma mistura refrigerante como definida na reivindicação 30.

10 32. Processo para produzir uma composição de (hidrohalo) fluoroalqueno, compreendendo um nível de um isômero Z de (hidrohalo) fluoroalqueno aumentado além do nível do isômero Z, quando o (hidrohalo) fluoroalqueno foi formado, ou além do nível de equilíbrio cinético do isômero Z, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de utilizar um catalisador compreendendo um ácido de Lewis não suportado, um catalisador contendo crômia contendo pelo menos um metal adicional, uma alumina, um catalisador líquido suportado e suas misturas.

15 33. Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato da etapa que aumenta o nível de isômero Z nas composições ser uma etapa de limpeza.

RESUMO

“PROCESSO PARA ISOMERIZAR UM (HIDROHALO) FLUOROALQUENO, USO DE UM CATALISADOR, PROCESSO PARA PREPARAR UM (HIDROHALO) FLUOROALQUENO, FLUIDO, 5 MISTURA REFRIGERANTE, AUTOMÓVEL, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE (HIDROHALO) FLUOROALQUENO”

Um processo para isomerizar um (hidrohalo)fluoroalqueno, o processo compreendendo contatar o (hidrohalo)fluoroalqueno com um 10 catalisador compreendendo um ácido de Lewis não suportado, um catalisador contendo óxido de cromo contendo pelo menos um metal adicional, uma alumina, um catalisador líquido suportado e suas misturas.