



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

(21) PI 0912625-2 A2



(22) Data do Depósito: 15/05/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 19/11/2009

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPOSTO

(51) Int. Cl.: C07C 17/25; C07C 21/18.

(30) Prioridade Unionista: 15/05/2008 GB 0808836.1.

(71) Depositante(es): MEXICHEM AMANCO HOLDING S.A. DE C.V..

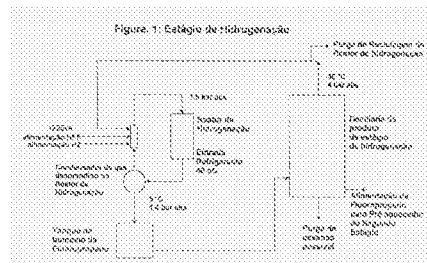
(72) Inventor(es): JOHN WILLIAM SMITH; CLAIRE MCGUINESS; ANDREW PAUL SHARRATT; ANDREW MARK TAYLOR.

(86) Pedido PCT: PCT GB2009001263 de 15/05/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/138764 de 19/11/2009

(85) Data da Fase Nacional: 11/11/2010

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPOSTO A invenção provê um processo para a preparação de 1234yf compreendendo (a) contactar 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (1216) coin hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação, para produzir 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (236ea); (b) desidrofluorar 236ea para produzir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye); (c) contactar 1225ye com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação, para produzir 1,2,3,3,3-pentafluoropropano (245eb); e (d) desidrofluorar (245eb) para produzir (1234yf).



“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPOSTO”

A invenção refere-se a um processo para a preparação de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

O 2,3,3,3-tetrafluoropropeno é também conhecido como HFO-1234yf, HFC-1234yf ou simplesmente 1234yf. A seguir, a menos que citado de outro modo, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno será referido como 1234yf. Os processos conhecidos para preparar 1234yf tipicamente sofrem desvantagens, tais como baixas produções e/ou a manipulação de reagentes tóxicos e/ou dispendiosos, e/ou o uso de condições extremas, e/ou a produção de subprodutos tóxicos.

Os métodos para a preparação de 1234yf foram descritos em, por exemplo, *Journal Fluorine Chemistry* (82), 1997, 171-174. Neste jornal, 1234yf é preparado pela reação de tetrafluoreto de enxofre com trifluoroacetilacetona. Entretanto, este método é somente de interesse acadêmico, em razão dos riscos envolvidos em manusear os reagentes e sua despesa.

Outro método para a preparação de 1234yf é descrito na US-2931840. Neste caso, a pirólise de clorofluorocarbonos C1 com ou sem tetrafluoroetileno foi significativa para produzir 1234yf. Entretanto, os produtos descritos foram muito reduzidos e novamente foi necessário manipular produtos químicos perigosos sob extremas condições. Também seria esperado que um tal processo produzisse uma variedade de subprodutos muito tóxicos.

Além disso, para tratar as desvantagens dos métodos conhecidos, seria desejável prover-se um novo método para a preparação de 1234yf, que utilizasse somente estoques de alimentação prontamente disponíveis.

A listagem ou exame de um documento publicado anteriormente neste relatório não deve ser necessariamente admitido como um

reconhecimento de que o documento é parte do estado da arte ou é conhecimento geral comum.

O assunto da invenção trata as deficiências dos métodos conhecidos para preparar 1234yf, provendo-se um processo para a preparação de 1234yf, compreendendo (a) contactar 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (referido a seguir como 1216 ou HFP) com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação, para produzir 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (referido a seguir como 236ea); (b) desidrofluorar 236ea, para produzir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (referido a seguir como 1225ye); (c) contactar 1225ye com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação, para produzir 1,2,3,3,3-pentafluoropropano (referido a seguir como 245eb); e (d) desidrofluorar 245eb para produzir 1234yf. A menos que de outro modo citado, este será conhecido a seguir como o processo da invenção.

1225ye existe como os isômeros geométricos *E*-1225ye e *Z*-1225ye. A menos que de outro modo citado, como empregado aqui, 1225ye refere-se a uma mistura dos isômeros geométricos.

Cada uma das etapas (a) a (d) pode ser realizada em batelada ou continuamente (preferivelmente continuamente), usando-se qualquer aparelho adequado, tal como um misturador estático, um reator tubular, um reator de tanque agitado ou um vaso de desençaixe de vapor-líquido agitado. Preferivelmente, o aparelho é feito de um ou mais materiais que são resistentes a corrosão, por exemplo, Hastelloy® ou Inconel®.

Em qualquer um dos aspectos do processo da invenção descrita aqui, os produtos da etapa (a), (b), (c) e/ou (d) podem ser submetidos a uma etapa de purificação. A purificação pode ser obtida, por exemplo, pela separação do(s) produto(s) ou reagentes desejados por uma ou mais etapas de destilação, condensação ou separação de fase e/ou por purificação com água ou base aquosa.

O processo da invenção pode ser realizado usando-se uma

variedade de topologias de reator adequadas. Por exemplo, o processo pode ser realizado continuamente com as etapas (a), (b), (c) e (d) sendo conduzidas sequencialmente nesta ordem, usando-se um reator separado para cada etapa.

Alternativamente, o processo pode ser realizado em uma maneira de semi-batelada, usando-se um reator de hidrogenação e um reator de desidrofluoração, e com as etapas (a), (b), (c) e (d) sendo conduzidas sequencialmente nesta ordem. Em um tal processo de semi-batelada, HFP é convertido em 236ea, no reator de hidrogenação, e o 236ea é convertido em 1225ye, no reator de desidrofluoração. Ambas estas reações e etapas (a) e (b) são realizadas por um período definido, tipicamente de cerca de 1 a cerca de 1000 horas, tal como de cerca de 10 a cerca de 500 horas, por exemplo, de cerca de 20 a cerca de 200 horas. O 1225ye produzido é armazenado em um tanque tampão, antes dos mesmos reatores de hidrogenação e desidrofluoração serem utilizados para converter 1225ye em 245eb e 245eb em 1234yf, respectivamente. Novamente, estas reações e etapas (c) e (d) são realizadas por um período definido, tipicamente de cerca de 1 a cerca de 1000 horas, tal como de cerca de 10 a cerca de 500 horas, por exemplo, de cerca de 20 a cerca de 200 horas.

Em uma outra topologia de reação preferida, as etapas (a) e (c) do processo da invenção podem ser realizadas simultaneamente no mesmo reator. A hidrogenação de fluoro-olefinas, tais como HFP e 1225ye, é sabida ser altamente exotérmica. Combinando-se as reações de hidrogenação, pensa-se que a natureza exotérmica das reações pode ser controlada, tendo-se a vantagem dos diferentes aquecimentos da reação e capacidades de aquecimento dos produtos. Isto tem as vantagens de menor custo capital e aumentada eficiência do processo da invenção.

O produto da reação, em que as etapas (a) e (c) são conduzidas simultaneamente no mesmo reator, compreende tanto 236ea como 245eb. Estes podem ser separados entre si (por exemplo, por destilação), sendo antes

alimentados para dentro de reatores de desidrofluoração separados, para realizar as etapas (b) e (d).

Alternativamente, seguindo-se qualquer(quaisquer) etapa(s) de purificação para remover subprodutos indesejáveis (por exemplo, $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ (254eb) e/ou H_2), uma corrente combinada de 236ea e 245eb pode ser alimentada a um único reator. Assim, as etapas de desidrofluoração (b) e (d) podem ser realizadas simultaneamente no mesmo reator. Acredita-se que com isto se tenham as vantagens de menor custo de capital e aumentada eficiência do processo da invenção. Naturalmente, alimentações separadas de 236ea e 245eb, originadas de reatores de hidrogenação separados, podem ser alimentadas a um único reator de desidrofluoração, em que as etapas (b) e (d) são realizadas simultaneamente.

Em já uma outra forma de realização, as reações de hidrogenação exotérmicas da etapa (a) e/ou (c), particularmente da etapa (a), podem ser controladas pelo uso de uma corrente de gás diluente. Para evitar dúvida, uma corrente de gás diluente pode ser usada na etapa (a) sozinha, etapa (c) sozinha ou etapas (a) e (c) combinadas. A corrente de gás diluente pode ser um gás, tal como nitrogênio ou 1,1,1,2-tetrafluoroetano (134a), um excesso de um ou mais dos estoques de alimentação (por exemplo, HFP e/ou 1225ye), ou na realidade, um ou ambos os produtos das etapas (a) e (c), 245eb ou 236ea.

A seguinte descrição das condições preferidas, catalisador, etc, para as etapas (a) e (c) é aplicável a todas as topologias de reator (por exemplo, aquelas descritas acima), que podem ser usadas para realizar o processo da invenção.

As reações de hidrogenação da etapa (a) e (c) podem ser realizadas na fase líquida ou de vapor, preferivelmente na fase de vapor. Uma temperatura de cerca de -50 a cerca de 275 °C pode ser usada para as etapas (a) e (c). As temperaturas preferidas para hidrogenação de fase líquida são de

cerca de -50 a cerca de 50 °C, por exemplo, de cerca de 15 a cerca de 40 °C. As temperaturas preferidas para hidrogenação de fase de vapor são de cerca de 0 a cerca de 250 °C, tais como cerca de 20 a cerca de 200 °C, por exemplo, de cerca de 50 a cerca de 150 °C.

5 As etapas (a) e (c) podem ser realizadas na presença de um solvente aprótico polar fluorado, particularmente quando realizadas na fase líquida. Os solventes adequados incluem HFCs (por exemplo, 134a) e PFCs (por exemplo, perfluorodecalina).

10 As reações de hidrogenação da etapa (a) e (c) podem ser realizadas em pressão atmosférica, sub- ou super-atmosférica, preferivelmente, pressão super-atmosférica. Por exemplo, a hidrogenação pode ser realizada em uma pressão de cerca de 0 a cerca de 40 bar, tal como de cerca de 1 a cerca de 30 bar, por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 20 bar.

15 A relação de hidrogênio:1216 na etapa (a) e hidrogênio:1225 na etapa (c) é adequadamente de cerca de $0,1:1$ a cerca de $40:1$, tal como de cerca de $1:1$ a cerca de $20:1$, preferivelmente, de cerca de $1,1:1$ a cerca de $10:1$, por exemplo, de $1,5:1$ a cerca de $5:1$.

20 Qualquer catalisador de hidrogenação adequado pode ser usado nas etapas (a) e (c), incluindo catalisadores compreendendo um metal de transição. Os catalisadores de hidrogenação de metal de transição preferidos incluem aqueles compreendendo Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru e suas misturas. Tais catalisadores podem ser apoiados (por exemplo, em alumina, titânia, sílica, zircônia (ou fluoretos dos anteriores), fluoreto de cálcio, sulfato de carbono ou bário) ou não apoiados (por exemplo, níquel de Raney ou
25 esponja de paládio). O paládio apoiado em carbono (Pd/C) atualmente é um catalisador de hidrogenação preferido para as etapas (a) e (c).

O catalisador de hidrogenação tipicamente é usado em uma quantidade de cerca de $0,01$ a cerca de 30 % em peso, baseado no peso total dos componentes que compõem as etapas (a) e (c), tais como de cerca de $0,1$ a

cerca de 10 %. Quando Pd/C é usado como o catalisador, o Pd está presente em uma quantidade de cerca de 0,01 a cerca de 10 % em peso de catalisador, tal como de cerca de 0,1 a cerca de 5 %.

5 O tempo de contato para o hidrogênio e catalisador, com 1216 e 1225ye nas etapas (a) e (c), adequadamente é de cerca de 1 a cerca de 200 segundos, tal como de cerca de 2 a cerca de 150 segundos.

A seguinte descrição das condições, reagentes, catalisadores, etc. preferidos para as etapas (b) e (d) é aplicável a todas as topologias de reator (por exemplo, aquelas descritas aqui antes) que podem ser utilizadas
10 para realizar o processo da invenção.

As etapas (b) e (d) do processo da invenção podem ser realizadas sob quaisquer condições de reação adequadas eficazes para desidrofluorar 236ea para produzir 1225ye e/ou 245eb para produzir 1234yf. A desidrofluoração pode ser realizada na fase de vapor ou líquida e em uma
15 temperatura de cerca de -70 a cerca de 1000 °C (por exemplo, cerca de 0 a cerca de 400 °C). O processo pode ser realizado em pressão atmosférica, sub-ou super-atmosférica, preferivelmente, de cerca de 0 a cerca de 30 bar.

A desidrofluoração pode ser induzida termicamente, pode ser mediada por base e/ou pode ser catalisada por qualquer catalisador adequado.
20 Os catalisadores adequados incluem catalisadores baseados em metal e carbono, tais como aqueles compreendendo carvão ativado, metais de grupo principal (por exemplo, catalisadores baseados em alumina) e de transição, tais como catalisadores baseados em óxido de cromo (por exemplo, zinco/óxido de cromo) ou catalisadores baseados em níquel (por exemplo,
25 malha de níquel).

Um método preferido de realizar a desidrofluoração nas etapas (b) e (d) é contatando-se 236ea e 245eb com um catalisador baseado em óxido de cromo, tal como aqueles descritos em EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-957074, WO 98/10862 e WO 2006/106353 (por exemplo, um catalisador

de zinco/óxido de cromo).

Pela expressão "catalisador de zinco/óxido de cromo" queremos significar qualquer catalisador compreendendo cromo ou um composto de cromo e zinco, ou um composto de zinco. Tipicamente, o cromo ou composto de cromo presente nos catalisadores de zinco/óxido de cromo da invenção é um óxido, oxifluoreto ou fluoreto de cromo, tal como óxido de cromo.

A quantidade total de zinco ou um composto de zinco presente nos catalisadores de zinco/óxido de cromo da invenção é tipicamente de cerca de 0,01 a cerca de 25 %, preferivelmente 0,1% a cerca de 25%, convenientemente 0,01 % a 6 % de zinco e, em algumas formas de realização, preferivelmente de 0,5 % em peso a cerca de 25 % em peso de catalisador, preferivelmente de cerca de 1 a 10 % em peso de catalisador, mais preferivelmente de cerca de 2 a 8 % em peso de catalisador, por exemplo, cerca de 4 a 6 % em peso de catalisador. Em outras formas de realização, o catalisador convenientemente compreende 0,01 % a 1 %, mais preferivelmente 0,05 % a 0,5 % de zinco.

A quantidade preferida depende de numerosos fatores, tais como a natureza do cromo ou de um composto de cromo e/ou de zinco, ou de um composto de zinco e/ou o modo em que o catalisador é feito. Estes fatores são descritos com mais detalhes a seguir.

É para ser entendido que a quantidade de zinco, ou de um composto de zinco citado aqui, se refere à quantidade de zinco elementar, se presente como zinco elementar ou como um composto de zinco.

Os catalisadores de zinco/óxido de cromo usados na invenção podem incluir um metal adicional ou seu composto. Tipicamente, o metal adicional é um metal divalente ou trivalente, preferivelmente selecionado de níquel, magnésio, alumínio e suas misturas. Tipicamente, o metal adicional está presente em uma quantidade de cerca de 0,01 % em peso a cerca de 25 %

em peso de catalisador, preferivelmente de cerca de 0,01 a 10 % em peso de catalisador. Outras formas de realização podem compreender pelo menos cerca de 0,5 % em peso ou pelo menos cerca de 1 % em peso de metal adicional.

5 Os catalisadores de zinco/óxido de cromo usados na presente invenção podem ser amorfos. Por isto queremos significar que o catalisador não demonstra características cristalinas substanciais, quando analisado, por exemplo, por difração de raio-X.

10 Alternativamente, os catalisadores podem ser parcialmente cristalinos. Por isto queremos significar que 0,1 a 50 % em peso do catalisador está na forma de um ou mais compostos cristalinos de cromo e/ou um ou mais compostos cristalinos de zinco. Se um catalisador parcialmente cristalino for utilizado, preferivelmente contém de 0,2 a 25 % em peso, mais preferivelmente de 0,3 a 10 % em peso, ainda mais preferivelmente de 0,4 a 5
15 % em peso de catalisador na forma de um ou mais compostos cristalinos de cromo e/ou um ou mais compostos cristalinos de zinco.

Durante o uso em uma reação de desidrofluoração, o grau de cristalinidade pode mudar. Assim, é possível que um catalisador da invenção que tenha um grau de cristalinidade como definido acima antes do use em
20 uma reação de desidrofluoração tenha um grau de cristalinidade fora destas faixas durante ou após o uso em uma reação de desidrofluoração.

A porcentagem de material cristalino nos catalisadores da invenção pode ser determinada por qualquer método adequado conhecido na arte. Os métodos adequados incluem técnicas de difração de raio-X (XRD).
25 Quando a difração de raio-X é usada, a quantidade de material cristalino, tal como a quantidade de óxido de cromo cristalino, pode ser determinada com referência a uma quantidade conhecida de grafite presente no catalisador (por exemplo, o grafite usado na produção de pelotas de catalisador) ou, mais preferivelmente, por comparação da intensidade dos padrões XRD nos

materiais de amostra com materiais de referência preparados de padrões reconhecidos internacionalmente adequados, por exemplo, materiais de referência do NIST (National Institute of Standards and Technology).

Os catalisadores de zinco/óxido de cromo da invenção tipicamente têm uma área de superfície de pelo menos $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e, preferivelmente, de 70 a $250 \text{ m}^2/\text{g}$ e, mais preferivelmente, de 100 a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, antes de serem submetidos ao pré-tratamento com uma espécie contendo fluoreto, tal como fluoreto de hidrogênio ou um hidrocarboneto fluorado. Durante este pré-tratamento, que é descrito com mais detalhes a seguir, pelo menos alguns dos átomos de oxigênio no catalisador são substituídos por átomos de flúor.

Os catalisadores de zinco/óxido de cromo da invenção tipicamente têm um vantajoso equilíbrio nos níveis de atividade e seletividade. Preferivelmente, eles também têm um grau de robustez química, o que significa que eles têm um tempo de vida funcionando relativamente longo. Os catalisadores da invenção preferivelmente também têm uma resistência mecânica que possibilita manuseio relativamente fácil, por exemplo, podem ser carregados a reatores ou descarregados de reatores utilizando-se técnicas conhecidas.

Os catalisadores de zinco/óxido de cromo da invenção podem ser providos em qualquer forma adequada conhecida na arte. Por exemplo, podem ser providos na forma de pelotas ou grânulos de tamanho apropriado para uso em um leito fixo ou em um leito fluidizado. Os catalisadores podem ser apoiados ou não. Se o catalisador for apoiado, suportes adequados incluem AlF_3 , alumina fluorada ou carvão ativado.

Os catalisadores de zinco/óxido de cromo da invenção incluem formas promovidas de tais catalisadores, incluindo aqueles contendo acidez de Lewis e/ou Brönsted aumentada e/ou basicidade.

Os catalisadores amorfos que podem ser utilizados na presente

invenção podem ser obtidos por qualquer método conhecido na arte para produzir catalisadores baseados em óxido de cromo amorfos. Os métodos adequados incluem coprecipitação de soluções de nitratos de zinco e cromo sobre a adição de hidróxido de amônio. Alternativamente, pode ser utilizada
5 impregnação de superfície de zinco ou um seu composto em um catalisador de óxido de cromo amorfo.

Outros métodos para preparar os catalisadores de zinco/óxido de cromo amorfos incluem, por exemplo, redução de um composto de cromo (VI), por exemplo, um cromato, dicromato, em particular dicromato de
10 amônio, em cromo (III), por metal de zinco, seguida por coprecipitação e lavagem; ou misturar quando sólidos, um composto de cromo (VI) e um composto de zinco, por exemplo, acetato de zinco ou oxalato de zinco, e aquecer a mistura em elevada temperatura, a fim de realizar a redução do composto de cromo (VI) em óxido de cromo (III) e oxidar o composto de
15 zinco em óxido de zinco.

O zinco pode ser introduzido dentro e/ou sobre o catalisador de óxido de cromo amorfo na forma de um composto, por exemplo, um haleto, oxi-haleto, óxido ou hidróxido, dependendo, pelo menos até certo ponto, da técnica de preparação de catalisador empregada. No caso em que a
20 preparação de catalisador amorfo é por impregnação de óxido de cromo, óxido de cromo halogenado ou oxi-haleto de cromo, o composto é preferivelmente um sal solúvel em água, por exemplo, um haleto, nitrato ou carbonato, e é empregado como uma solução aquosa ou lama. Alternativamente, os hidróxidos de zinco e cromo podem ser coprecipitados
25 (por exemplo, pelo uso de uma base, tal como hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio) e então convertidos em óxidos, para preparar o catalisador amorfo. Mistura e moagem de um composto de zinco insolúvel com o catalisador de óxido de cromo básico provêem um outro método de preparar o precursor de catalisador amorfo. Um método para produzir

catalisador amorfo baseado em oxi-haleto de cromo compreende adicionar um composto de zinco em haleto de cromo hidratado.

5 A quantidade de zinco ou de um composto de zinco introduzido ao precursor de catalisador amorfo depende do método de preparação empregado. Acredita-se que o catalisador funcionando tem uma superfície contendo cátions de zinco localizados em uma treliça contendo cromo, por exemplo, treliça de óxido de cromo, de oxi-haleto ou de haleto. Assim, a quantidade de zinco, ou de um composto de zinco, necessária é geralmente menor para catalisadores produzidos por impregnação do que para 10 catalisadores produzidos por outros métodos, tais como coprecipitação, que também contém o zinco ou um composto de zinco em locais não de superfície.

Qualquer um dos métodos acima mencionados, ou outros métodos, podem ser empregados para a preparação dos catalisadores amorfos que podem ser usados no processo da presente invenção. 15

Os catalisadores de zinco/óxido de cromo descritos aqui são tipicamente estabilizados por tratamento térmico antes do uso, de modo que sejam estáveis sob as condições ambientais que eles são expostos no uso. Esta estabilização é com frequência um processo de dois estágios. No primeiro 20 estágio, o catalisador é estabilizado por tratamento térmico em nitrogênio ou um ambiente de nitrogênio/ar. Na arte, este estágio é com frequência chamado "calcinação". Catalisadores de fluoração são então tipicamente estabilizados em fluoreto de hidrogênio por tratamento térmico com fluoreto de hidrogênio. Este estágio é com frequência denominado "pré-fluoração".

25 Por controle cuidadoso das condições em que estes dois estágios de tratamento térmico são conduzidos, a cristalinidade pode ser induzida no catalisador em um grau controlado.

Por exemplo, um catalisador amorfo pode ser tratado por calor em uma temperatura de cerca de 300 a cerca de 600 °C, preferivelmente, de

cerca de 400 a 600 °C, mais preferivelmente, de 500 a 590 °C, por exemplo, 520, 540, 560 ou 580 °C, por um período de cerca de 1 a cerca de 12 horas, preferivelmente, de cerca de 2 a cerca de 8 horas, por exemplo, cerca de 4 horas em uma atmosfera adequada. Atmosferas adequadas, em que este tratamento térmico pode ser conduzido, incluem uma atmosfera de nitrogênio ou uma atmosfera tendo um nível de oxigênio de cerca de 0,1 a cerca de 10 % v/v em nitrogênio. Outros ambientes de oxidação poderiam alternativamente ser utilizados. Por exemplo, ambientes contendo agentes de oxidação adequados incluem, porém não são limitados àqueles contendo uma fonte de nitrato, CrO_3 ou O_2 (por exemplo, ar). Este estágio de tratamento térmico pode ser conduzido além, ou em vez, do estágio de calcinação, que é tipicamente usado na arte anterior para produzir catalisadores amorfos.

As condições para o estágio de pré-fluoração podem ser selecionadas de modo que induzam uma mudança na cristalinidade do catalisador, ou de modo que não induzam uma tal mudança. Os presentes inventores constataram que o tratamento térmico do precursor de catalisador em uma temperatura de cerca de 250 a cerca de 500 °C, preferivelmente, de cerca de 300 a cerca de 400 °C, em pressão atmosférica ou super atmosférica, por um período de cerca de 1 a cerca de 16 horas na presença de fluoreto de hidrogênio, opcionalmente na presença de outro gás, tal como ar, pode produzir um catalisador em que a cristalinidade é como definida acima, por exemplo, de 0,1 a 8,0 % em peso de catalisador (tipicamente de 0,1 a menos do que 8,0 % em peso de catalisador) é na forma de um ou mais compostos cristalinos de cromo e/ou um ou mais compostos cristalinos do pelo menos um metal adicional.

A pessoa hábil observará que variando-se as condições descritas acima, tais como variando a temperatura e/ou tempo e/ou atmosfera, sob as quais o tratamento térmico é conduzido, o grau de cristalinidade do catalisador pode ser variado. Tipicamente, por exemplo, catalisadores com

graus mais elevados de cristalinidade (por exemplo, de 8 a 50 % em peso de catalisador) podem ser preparados aumentando-se a temperatura e/ou aumentando-se o tempo de calcinação e/ou aumentando-se a natureza da oxidação da atmosfera sob a qual o pré-tratamento de catalisador é conduzido.

5 A variação de cristalinidade do catalisador em função da temperatura, tempo e atmosfera de calcinação é ilustrada pela seguinte tabela mostrando uma série de experimentos, em que amostras de 8 g de um catalisador de 6 % zinco/óxido de cromo foram submetidas à calcinação através de uma faixa de condições, e o nível de cristalinidade induzido foi
10 determinado por difração de Raio-X.

Tempo de Calcinação (t, hs)	Temperatura de Calcinação (T, °C)	Nitrogênio:ar atmosféricos (D, v/v)	% de Crist. Teor de Cr ₂ O ₃
4	400,0	15	1
4	400,0	15	1
2	450,0	20	9
6	350,0	20	0
2	450,0	10	18
2	350,0	10	0
6	450,0	20	20
6	350,0	10	0
6	450,0	10	30
4	400,0	15	1
2	350,0	20	0

O tratamento de pré-fluoração tipicamente tem o efeito de diminuir a área de superfície do catalisador. Após o tratamento de pré-fluoração os catalisadores da invenção tipicamente têm uma área de superfície de 20 a 200 m²/g, tal como 50 a 150 m²/g, por exemplo, menos do que cerca
15 de 100 m²/g.

No uso, o catalisador de zinco/óxido de cromo pode ser regenerado ou reativado periodicamente aquecendo-se em ar a uma temperatura de cerca de 300 °C a cerca de 500 °C. O ar pode ser usado como uma mistura com um gás inerte, tal como nitrogênio ou com fluoreto de
20 hidrogênio, que emerge quente do processo de tratamento de catalisador e pode ser usado diretamente nos processos de fluoração empregando o catalisador reativado.

Qualquer catalisador usado nas etapas (b) e (d) podem ser

usados em uma quantidade de cerca de 0,01 a cerca de 50 % em peso, tal como de cerca de 0,1 a cerca de 30 %, por exemplo, de cerca de 0,5 a cerca de 20 %, baseado no peso de orgânicos (por exemplo, 236ea e/ou 245eb).

A desidrofluoração catalisada (metal ou carbono) de 236ea e 245eb, tipicamente é realizada em uma temperatura de cerca de 0 a cerca de 400 °C. Por exemplo, quando conduzida na presença de um catalisador baseado em óxido de cromo (por exemplo, um catalisador de zinco/óxido de cromo), as etapas (b) e (d) preferivelmente são conduzidas em uma temperatura de cerca de 200 a cerca de 360 °C, tal como de cerca de 240 a cerca de 340 °C.

As etapas (b) e (d) preferivelmente são realizadas em uma pressão de cerca de 0,01 a cerca de 25 bar ou cerca de 0,1 a cerca de 20 bar, tal como de cerca de 1 a cerca de 10 bar (por exemplo, 1 a 5 bar).

O tempo de contato para 236ea e/ou 245eb com o catalisador na desidrofluoração catalisada nas etapas (b) e (d) adequadamente é de cerca de 1 a cerca de 500 segundos, tal como de cerca de 5 a cerca de 400 segundos.

As etapas de desidrofluoração (b) e (d) da invenção podem ser realizadas na presença de fluoreto de hidrogênio (HF). Por exemplo, HF formado pela desidrofluoração de 236ea e/ou 245eb pode estar presente, e/ou HF de uma alimentação separada. Em certas formas de realização pode ser desejável usar algum HF, a fim de evitar e/ou retardar a decomposição excessiva da alimentação de orgânico e/ou coqueificação do catalisador nas etapas (b) e (d). Alternativamente, as etapas (b) e (d) podem ser realizadas na ausência de HF e/ou HF pode ser removido do reator para ajudar a direcionar a(s) reação(ões) de desidrofluoração.

Quando HF está presente na etapa (b) e (d), a relação molar de HF:orgânicos (por exemplo, 236ea e/ou 245eb) preferivelmente é de cerca de 0,01:1 a cerca de 50:1, tal como de cerca de 0,1:1 a cerca de 40:1, por exemplo, de cerca de 0,5:1 a cerca de 30:1 ou cerca de 2:1 a cerca de 15:1

(por exemplo, de cerca de 5:1 a cerca de 10:1).

Outro método preferido de realizar a desidrofluoração nas etapas (b) e (d) é contatando-se 236ea e/ou 245eb com uma base (desidrofluoração mediada por base). Preferivelmente, a base é um hidróxido ou amido de metal (preferivelmente um hidróxido ou amido de metal básico, por exemplo, um hidróxido ou amido de metal alcalino ou alcalino terroso).

A menos que de outro modo citado, como empregado aqui, pela expressão “hidróxido de metal alcalino”, nos referimos a um composto ou mistura de compostos selecionados de hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de rubídio e hidróxido de célio. Similarmente, pela expressão “amido de metal alcalino”, nos referimos a um composto ou mistura de compostos selecionados de amido de lítio, amido de sódio, amido de potássio, amido de rubídio e amido de célio.

A menos que de outro modo citado, como empregado aqui, pela expressão “hidróxido de metal alcalino terroso”, nos referimos a um composto ou mistura de compostos selecionados de hidróxido de berílio, hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio, hidróxido de estrôncio e hidróxido de bário. Similarmente, pela expressão “amido de metal alcalino terroso”, nos referimos a um composto ou mistura de compostos selecionados de amido de berílio, amido de magnésio, amido de cálcio, amido de estrôncio e amido de bário.

Tipicamente, o processo de desidrofluoração mediada por base das etapas (b) e (d) é conduzido a uma temperatura de cerca de -50 a cerca de 300 °C. Preferivelmente, o processo é conduzido em uma temperatura de cerca de 20 a cerca de 250 °C, por exemplo, de cerca de 50 a cerca de 200 °C. A desidrofluoração mediada por base pode ser conduzida em uma pressão de cerca de 0 a cerca de 30 bar.

O tempo de reação para o processo de desidrofluoração mediado por base pode variar através de uma ampla faixa. Entretanto, o

tempo de reação tipicamente será na região de cerca de 0,01 a cerca de 50 horas, tal como de cerca de 0,1 a cerca de 30 horas, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 20 horas. Naturalmente a pessoa hábil observará que as condições preferidas (por exemplo, temperatura, pressão e tempo de reação), para conduzir a desidrofluoração mediada por base, podem variar dependendo de numerosos fatores, tais como a natureza da base sendo empregada e/ou a presença de um catalisador, etc.

O processo de desidrofluoração mediado por base das etapas (b) e (d) pode ser realizado na presença ou ausência de um solvente. Se nenhum solvente for usado, 236ea e/ou 245eb podem ser passados dentro ou sobre base fundida ou base quente, por exemplo, em um reator tubular. Se um solvente for usado, em algumas formas de realização um solvente preferido é água, embora muitos outros solventes possam ser usados. Em algumas formas de realização, solventes, tais como álcoois (por exemplo, propan-1-ol), díois (por exemplo, etileno glicol) e poliois, tais como polietileno glicol (por exemplo, PEG200 ou PEG300) podem ser preferidos. Estes solventes podem ser usados sozinhos ou em combinação. Em outras formas de realização, podem ser preferidos os solventes da classe conhecida como solventes apróticos polares. Exemplos de tais solventes apróticos polares incluem diglima, sulfolana, dimetilformamida (DMF), dioxana, acetonitrila, hexametilfosforamida (HMPA), dimetil sulfóxido (DMSO) e N-metil pirrolidona (NMP). O ponto de ebulição do solvente é preferivelmente de modo que não gere pressão excessiva sob condições de reação.

Uma base preferida é um hidróxido de metal alcalino selecionado do grupo consistindo de hidróxido de lítio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, mais preferivelmente, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio e muitíssimo preferivelmente hidróxido de potássio.

Outra base preferida é um hidróxido de metal alcalino terroso selecionado do grupo consistindo de hidróxido de magnésio e hidróxido de

cálcio, mais preferivelmente hidróxido de cálcio.

A base está tipicamente presente em uma quantidade de cerca de 1 a 50 % em peso com base no peso total dos componentes que compõem as etapas (b) e (d). Preferivelmente, a base está presente em uma quantidade de cerca de 5 a 30 % em peso.

Como mencionado acima, a desidrofluoração mediada por base pode preferivelmente empregar água como o solvente. Assim, a reação de desidrofluoração pode preferivelmente usar uma solução aquosa de pelo menos uma base, tal como um hidróxido de metal alcalino (ou alcalino terroso), sem a necessidade de um cossolvente ou diluente. Entretanto, um cossolvente ou diluente pode ser utilizado, por exemplo, para modificar a viscosidade do sistema para agir como uma fase preferida de subprodutos de reação, ou para aumentar a massa térmica. Os cossolventes ou diluentes úteis incluem aqueles que não são reativos com, ou negativamente impactam o equilíbrio ou cinéticas do processo, e incluem álcoois, tais como metanol e etanol; dióis, tais como etileno glicol; éteres, tais como dietil éter, dibutil éter; ésteres, tais como acetato de metila, acetato de etila e similares; alcanos lineares, ramificados e cíclicos, tais como cicloexano, metilcicloexano; diluentes fluorados, tais como hexafluoroisopropanol, perfluorotetraidrofurano e perfluorodecalina.

A desidrofluoração mediada por base das etapas (b) e (d) é preferivelmente conduzida na presença de um catalisador. O catalisador é preferivelmente um catalisador de transferência de fase, que facilita a transferência de compostos iônicos para uma fase orgânica de, por exemplo, uma fase de água. Se água for usada como um solvente, uma fase aquosa ou inorgânica está presente como uma consequência do hidróxido de metal alcalino, e uma fase orgânica está presente como um resultado do fluorocarbono. O catalisador de transferência de fase facilita a reação destes componentes dissimilares. Embora vários catalisadores de transferência de

fase possam funcionar de diferentes maneiras, seu mecanismo de ação é não determinativo de sua utilidade na presente invenção provida, em que eles facilitam a reação de desidrofluoração. O catalisador de transferência de fase pode ser iônico ou neutro e é tipicamente selecionado do grupo consistindo de éteres coroa, sais de ônio, criptandes e polialquilenos glicóis e seus derivados (por exemplo, seus derivados fluorados).

Uma quantidade eficaz do catalisador de transferência de fase deve ser usada a fim de realizar a reação desejada, influenciar na seletividade dos produtos desejados ou aumentar a produção; uma tal quantidade pode ser determinada limitando-se a experimentação logo que os reagentes, condições do processo e catalisador de transferência de fase sejam selecionados. Tipicamente, a quantidade de catalisador utilizada, em relação à quantidade de composto de orgânicos nas etapas (b) e (d) presentes, é de 0,001 a 20 mol %, tal como de 0,01 a 10 mol %, por exemplo, de 0,05 a 5 mol %.

Éteres coroa são moléculas cíclicas em que grupos éter são conectados por ligações de dimetileno. Éteres coroa formam uma estrutura molecular que se acredita ser capaz de receber ou conter o íon de metal alcalino do hidróxido e desse modo facilitar a reação. Éteres coroa particularmente úteis incluem 18-coroa-6 (especialmente em combinação com hidróxido de potássio), 15-coroa-5 (especialmente em combinação com hidróxido de sódio) e 12-coroa-4 (especialmente em combinação com hidróxido de lítio).

Derivativos dos éteres coroa acima são também úteis, tais como dibenzil-18-coroa-6, dicitcloexanil-18-coroa-6, dibenzil-24-coroa-8 e dibenzil-12-coroa-4. Outros compostos análogos aos éteres coroa e úteis para o mesmo fim são os compostos que diferem pela substituição de um ou mais dos átomos de oxigênio por outros tipos de átomos doadores, particularmente, N ou S. Derivativos fluorados de todo os acima podem também ser utilizados.

Criptandes são outra classe de compostos úteis na

desidrofluoração mediada por base como catalisadores de transferência de fase. Estes são três agentes de quelação polimacrocíclicos dimensionais, que são formados unindo-se estruturas de cabeça de ponte com cadeias que contêm átomos doadores apropriadamente afastados. Os átomos doadores das pontes podem todos ser O, N ou S, ou os compostos podem ser macrocícl

5 doadores misturados, em que os filamentos ponte contêm combinações de tais átomos doadores. Os criptandes adequados incluem moléculas bicíclicas que resultam da união de cabeças de ponte de nitrogênio com cadeias de grupos (-OCH₂CH₂-), por exemplo, como em [2,2,2]criptande (4,7,13,16,21,24-

10 hexa-oxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacosana, disponível sob os nomes comerciais Kryptand 222 e Kryptofix 222).

Sais de ônio, que podem ser utilizados como catalisadores no processo mediado por base da etapa (iii), incluem sais de fosfônio quaternário e sais de amônio quaternário, que podem ser representados pelas fórmulas

15 $R^1R^2R^3R^4P^+Z^-$ e $R^1R^2R^3R^4N^+Z^-$, respectivamente. Nestas fórmulas, cada um de R¹, R², R³ e R⁴ tipicamente representa, independentemente, um grupo C₁₋₁₀ alquila, um grupo arila (por exemplo, fenila, naftila ou piridinila) ou um grupo arilalquila (por exemplo, benzila ou fenila substituída por C₁₋₁₀ alquila), e Z⁻ é um haleto ou outro contraion adequado (por exemplo, sulfato de

20 hidrogênio).

Exemplos específicos de tais sais de fosfônio e sais de amônio quaternário incluem cloreto de tetrametilamônio, brometo de tetrametilamônio, cloreto de benziltriethylamônio, cloreto de metiltriethylamônio (comercialmente disponível sob os nomes comerciais

25 Aliquat 336 e Adogen 464), cloreto de tetra-n-butilamônio, brometo de tetra-butilamônio, sulfato de hidrogênio tetra-n-butilamônio, cloreto de tetra-n-butilfosfônio, brometo de tetrafenilfosfônio, cloreto de tetrafenilfosfônio, brometo de trifenilmetilfosfônio e cloreto de trifenilmetilfosfônio. Cloreto de benziltriethylamônio é preferido para uso sob condições fortemente básicas.

Outros sais de ônio úteis incluem aqueles exibindo estabilidade em alta temperatura (por exemplo, acima de cerca de 200 °C), por exemplo, sais de 4-dialquilaminopiridínio, cloreto de tetrafenilarsônio, cloreto de bis[tris(dimetilamino)fosfino]imínio e cloreto de tetrakis[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfônio. Os dois últimos compostos são também relatados como sendo estáveis na presença de calor, hidróxido de sódio concentrado e, portanto, podem ser particularmente úteis.

Compostos de polialquileno glicol úteis como catalisadores de transferência de fase podem ser representados pela fórmula $R^6O(R^5O)_mR^7$, em que R^5 é um grupo C_{1-10} alquileno, cada um de R^6 e R^7 são, independentemente H, um grupo C_{1-10} alquila, um grupo arila (por exemplo, fenila, naftila ou piridinila) ou um grupo arilalquila (por exemplo, benzila ou fenila substituída por C_{1-10} alquila), e m é um inteiro de pelo menos 2. Preferivelmente tanto R^6 como R^7 são os mesmos, por exemplo, eles podem ambos ser H.

Tais polialquileno glicóis incluem dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, pentaetileno glicol, hexaetileno glicol, diisopropileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, tetrapropileno glicol e tetrametileno glicol, monoalquil glicol éteres, tais como éteres de monometila, monoetila, monopropila e monobutila de tais glicóis, éteres de dialquial, tais como dimetil éter de tetraetileno glicol e dimetil éter de pentaetileno glicol, éteres de fenila, éteres de benzila de tais glicóis, e polialquileno glicóis, tais como polietileno glicol (peso molecular médio de cerca de 300) e polietileno glicol (peso molecular médio de cerca de 400) e os éteres de dialquila (por exemplo, dimetila, dipropila, dibutila) de tais polialquileno glicóis.

As combinações de catalisadores de transferência de fase, de dentro de um dos grupos descritos acima, podem também ser úteis, bem como as combinações ou misturas de mais do que um grupo. Éteres coroa e sais de

amônio quaternário são os grupos atualmente preferidos de catalisadores, por exemplo, 18-coroa-6 e seus derivados fluorados e cloreto de benziltriethylamônio.

Quando as etapas (a) a (d) são realizadas separadamente e em sequência, o produto de cada etapa pode diretamente ser reagido na etapa subsequente sem purificação. Por exemplo, o produto da etapa (a) contendo 236ea pode ser alimentado diretamente a um reator separado para a etapa de desidrofluoração (b). A etapa (b) pode até ser conduzida no mesmo reator que a etapa (a), particularmente se o mesmo catalisador for usado para as etapas (a) e (b).

Preferivelmente, entretanto, o produto para cada etapa é purificado antes de ser reagido na etapa subsequente. A purificação pode ser obtida separando-se o produto desejado de cada etapa de quaisquer outros produtos ou reagentes por uma ou mais etapas de destilação, condensação ou separação de fase e/ou por purificação com água ou base aquosa. Por exemplo, o 236ea produzido na etapa (a) pode ser destilado pelo hidrogênio e qualquer 1216 remanescente, antes de ser alimentado a um reator para a etapa de desidrofluoração (b).

Quando as etapas (a) e (c) são realizadas no mesmo reator, o produto deste reator pode ser alimentado para um ou mais reatores, para realizar as etapas (b) e (d) sem purificação dos produtos das etapas (a) e (c). Preferivelmente, entretanto, o 236ea e 245eb produzidos são separados (por exemplo, por destilação ou qualquer outro método adequado) do hidrogênio e de quaisquer 1216 e 1225ye remanescentes produzidos nas etapas (a) e (c), e alimentados a um reator para as etapas de desidrofluoração (b) e (d). Se as etapas (b) e (d) não forem combinadas, 236ea e 245eb podem ser ainda separados entre si, antes de passar aos reatores para realizar as etapas (b) e (d) separadamente.

As Figuras 1 a 3 ilustram uma forma de realização preferida do

processo da invenção, em que as etapas de hidrogenação (a) e (c) são realizadas continuamente no mesmo equipamento (vide Figura 1), e as etapas de desidrofluoração (b) e (d) são realizadas continuamente no mesmo equipamento (vide Figura 2).

5 Como mostrado na Figura 1, HFP e 1225ye podem ser coalimentados com hidrogênio a um reator de hidrogenação, tipicamente, juntamente com uma reciclagem, que serve para reduzir o impacto da exoterma, resultante da reação de hidrogenação. Um refrigerante pode também ser usado par reduzir o impacto da exoterma.

10 O reator de gases desprendidos pode ser parcialmente condensado, com o vapor sendo recirculado por qualquer dispositivo adequado (por exemplo, ventoinha, compressor ou ejetor) para a entrada do reator de hidrogenação. O líquido condensado pode então ser bombeado, opcionalmente via um tanque de armazenagem/bombeio de fluoropropano,
15 para uma coluna de destilação (referido na Fig. 1 como destilaria de produto de estágio de hidrogenação).

 Uma fração de topo contendo os fluoropropenos tipicamente mais voláteis é reciclada ao reator de hidrogenação. Opcionalmente, a operação da destilaria de produto de estágio de hidrogenação pode ser
20 ajustada para reciclar uma proporção dos fluoropropanos, que serve para diluir a exoterma do reator de hidrogenação. Uma purga de reciclagem do reator de hidrogenação pode também ser tomada e combinada com a saída do reator de desidrofluoração (vide Figura 2). Os produtos de fluoropropano menos voláteis da hidrogenação (236ea e 245eb) podem ser retirados da
25 coluna como uma fração de fundo, (i) como um líquido e revaporizado, ou (ii) como um vapor afastado em direção ao fundo da destilaria.

 Como mostrado na Figura 2, os produtos vaporizados da hidrogenação (236ea e 245eb) podem ser misturados com a reciclagem no estágio de desidrofluoração. Seguindo-se aquecimento à temperatura de

reação, estes são alimentados para o reator de desidrofluoração. Se desejado, o único reator mostrado na folha de fluxograma pode ser substituído por dois ou mais reatores ou zonas de reação, para permitir otimização das condições para as diversas reações de desidrofluoração;

5 Como mencionado acima, a alimentação de saída do(s) reator(es) de desidrofluoração pode ser combinada com uma purga de reciclagem de reator de hidrogenação, antes da remoção de HF, que é gerada em, e pode estar presente como, uma coalimentação para o(s) reator(es) de desidrofluoração. A remoção de HF é obtida, como mostrado na Figura 2, por
10 um processo purificador de gases, por exemplo, por lavagem com água. Entretanto, outros métodos adequados podem ser usados para remover HF, tais como destilação azeotrópica.

 Em seguida à remoção de HF e secagem (por exemplo, com H_2SO_4 em uma torre de secagem), o produto bruto tipicamente então é
15 enviado via um condensador de gás desprendido e potes de acumulação para uma destilaria de reciclagem de desidrofluoração. Aqui, fluoropropanos inconvertidos menos voláteis são retirados do fundo da destilaria e reciclados no reator, e o produto bruto de fluoropropeno desejado (contendo 1225ye e 1234yf) é retirado da destilaria como uma fração de topo.

20 Como mostrado na Figura 3, os fluoropropenos brutos tipicamente são bombeados, opcionalmente via um tanque de armazenagem/bombeio de fluoropropeno, para uma primeira coluna de destilação (indicada 1255ye ainda na Figura 3), que remove 1225ye como uma fração de fundo para reciclar de volta à reação de hidrogenação. Uma
25 fração de topo contendo 1234yf é retirada da destilaria, e pode então ser passada por uma destilaria de leves, para purificar o 1234yf, por exemplo, removendo-se quaisquer componentes voláteis.

 A invenção agora será ainda ilustrada pelos seguintes exemplos não limitantes.

Exemplo 1: Hidrogenação de HFP e Z-1225ye

Um reator tubular c.a. de 1,25 cm (0,5") de diâmetro e 20 cm de comprimento foi carregado com 10 g de um catalisador 0,5 % Pd/C úmido. O reator foi alojado dentro de um forno assistido por ventilador. Termopares foram colocados na entrada e saída do reator, em contato íntimo com o catalisador. Uma vez no forno, o reator foi conectado a alimentações de nitrogênio, hidrogênio e orgânicos. Estes fluxos de alimentação foram ajustados e controlados por meio de controladores de fluxo de massa.

Antes do uso, o catalisador foi primeiro secado em uma corrente de nitrogênio (95 ml/min) a 110 °C. O catalisador foi julgado como estando seco, quando ambos termopares internos leram c.a. 110 °C. Em seguida, o catalisador foi reduzido, introduzindo-se hidrogênio (5 ml/min) dentro da corrente de nitrogênio e mantendo-se a temperatura a 110 °C por 2 horas. A temperatura foi então aumentada para 150 °C por mais 30 minutos.

Uma mistura de alimentação orgânica consistindo de 48,5 % em mol de hexafluoropropeno (1216) e 51,5 % em mol de Z-3,3,3,2,1-pentafluoropropeno (Z-1225ye) foi preparada. Misturas desta alimentação com hidrogênio e nitrogênio foram então passadas através do reator e contatadas com o catalisador. Amostras dos gases saindo do reator foram periodicamente retiradas e analisadas por GC e GC-MS. Estes instrumentos foram calibrados usando-se padrões conhecidos. Os resultados de uma série de experimentos com diferentes composições de alimentação são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

Fluxos de alimentação (ml/min)			Temperatura de entrada (°C)	Composição do gás desprendido do reator (% em mol)					
N ₂	H ₂	Orgânico		HFP	Z1225ye	254eb*	245eb	236ea	Outras
157,5	11	10,4	51	6,9	5,7	8,8	35,5	41,5	1,6
108	5,16	10,3	51	35,89	22,95	5,28	15,52	18,14	2,22
108	5,16	10,3	51	28,64	22,55	5,16	17,71	24,26	1,67
108	5,47	7,93	51	28,13	23,82	7,17	20,17	17,84	2,87
108	2,53	7,43	51	37,58	33,87	2,21	9,10	16,08	1,16
108	0,77	7,62	51	45,42	41,17	0,58	3,88	7,72	1,23

Exemplo 2: Desidrofluoração de 236ea

Uma amostra de 2g de um catalisador amorfo, composto de 6 % em peso de Zn em óxido de cromo, foi carregada em um tubo de reação Inconel® de 15 cm x 1,25 mm instalado dentro de um forno tubular. Este catalisador foi secado a 250 °C por 1 hora, em seguida pré-fluorado em uma relação N₂:HF de 6:1 por 1 hora a 250 °C, antes de aumentar a temperatura para 380 °C, em cujo ponto o fluxo diluente de nitrogênio foi parado. Após aproximadamente 18 horas, a alimentação HF foi desligada e o reator foi esfriado a 220-240 °C.

Em seguida à pré-fluoração, a desidrofluoração de 236ca foi deliberada como uma função da temperatura e relação HF:236. As taxas de fluxo de gás de alimentação foram escolhidas, de modo que um tempo de contato de c.a. 5 segundos foi obtido entre o catalisador e a mistura de alimentação. As relações HF:236 foram exploradas na faixa 0-10. A cada temperatura, o sistema foi permitido equilibrar por cerca de 20 minutos, antes das amostras de gás desprendido do reator serem tomadas a cada temperatura para análise por GC ou GC-MS, como descrito acima para o Exemplo 1. Os resultados são ilustrados na.

Tabela 2

Temperatura (°C)	Relação HF:236ca	Conversão de 236ca (%)	Z-1225ye (%)	E-1225ye (%)	Seletividade (Z+E %)
240,0	0,0	26,5	24,0	2,2	99,1
260,0	0,0	42,9	38,2	4,2	98,8
280,0	0,0	75,8	65,9	7,9	97,4
300,0	0,0	89,3	77,0	10,3	97,7
320,0	0,0	94,7	80,2	12,1	97,5
240,0	2,5	3,0	0,1	0,0	2,7
260,0	2,5	2,8	0,5	0,1	19,6
280,0	2,5	5,4	3,2	0,4	66,7
300,0	2,5	21,2	17,1	2,1	90,7
320,0	2,5	56,1	46,8	6,6	95,3
340,0	2,5	82,2	67,6	10,6	95,2
360,0	2,5	90,0	72,2	11,8	95,4
380,0	2,5	94,0	73,7	12,6	91,8
240,0	5,0	2,5	0,0	0,0	0,8
260,0	5,0	2,3	0,2	0,0	7,7
280,0	5,0	2,4	0,8	0,1	38,5
300,0	5,0	8,2	4,6	0,6	63,2
320,0	5,0	23,4	18,0	2,7	88,1
340,0	5,0	80,0	63,1	9,5	90,8
360,0	5,0	90,4	65,8	10,5	84,4
380,0	5,0	95,9	49,2	8,0	59,6

Temperatura (°C)	Relação HF-236ea	Conversão de 236ea (%)	Z-1225ye (%)	E-1225ye (%)	Seletividade (Z+E %)
240,0	10,0	0,4	0,1	0,0	40,5
260,0	10,0	1,2	1,0	0,1	93,4
280,0	10,0	5,4	4,1	0,6	83,9
300,0	10,0	15,2	13,1	1,6	96,6
320,0	10,0	56,1	47,7	6,5	96,7
340,0	10,0	86,3	70,8	10,8	94,6
360,0	10,0	91,3	72,8	11,4	92,1
380,0	10,0	95,7	73,0	12,5	89,5

Exemplo 3: Desidrofluoração de 245eb

Um tubo de reator Inconel® (1,25 cm (0,5") x 30 cm) foi carregado com 6 g de um catalisador 5,2 % Zn/óxido de cromo. Este catalisador foi pré-tratado como a seguir antes do uso.

- 5 • Secado a 250 °C durante a noite sob 80 ml/min de nitrogênio a 3 Barg
- Aquecido a 300 °C e tratado com 4 ml/min HF e 80 ml/min nitrogênio a 3 Barg por 16 horas.
- Fluxo de nitrogênio reduzido a zero e fluxo de HF mantido, enquanto continuando o aquecimento a 300 °C por mais 4 horas.
- 10 • Fluxo de HF mantido e temperatura aumentada para 380 °C a 25 °C/hora.
- Fluxo de HF e aquecimento a 380 °C mantidos por mais 3 horas.

No final da pré-fluoração, a temperatura do reator foi reduzida para 310 °C, a pressão reduzida a 5 Barg e uma mistura de HF (c.a. 1-60 ml/min) e 245eb (c.a. 30-80 ml/min) alimentada ao reator. As amostras de gás desprendido do reator foram periodicamente retiradas para análise de GC e GC-MS. Estes instrumentos foram calibrados com padrões conhecidos. Os resultados são apresentados na Tabela abaixo.

Temperatura (°C)	Fluxo de HF (ml/min)	Fluxo de 245eb (ml/min)	Conversão de 245eb (%)	Produção de 245eb (%)	Produção de 1234yf (%)
311	30,68	0,73	41,29	15,22	26,1
311	30,85	0,59	57,21	24,79	32,4
311	41,49	9,89	94,49	53,55	40,8
311	60,19	37,96	63,74	18,77	44,95
311	68,43	50,67	67,39	16,51	50,89
311	73,92	55,39	71,55	17,04	54,51
311	73,89	55,7	71,69	16,65	55,03
311	71,88	54,81	74,02	17,40	56,59

Temperatura (°C)	Fluxo de HF (ml/min)	Fluxo de 245eb (ml/min)	Conversão de 245eb (%)	Produção de 245eb (%)	Produção de 1234yf (%)
311	63,67	40,44	77,96	19,52	58,44

^{xx}CF₃CF₂CH₃

A invenção é definida pelas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um composto, o composto sendo 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), dito processo caracterizado pelo fato de compreender:

5 (a) contactar 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (1216) com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação, para produzir 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (236ea);

(b) desidrofluorar 236ea para produzir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye);

10 (c) contactar 1225ye com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação, para produzir 1,2,3,3,3-pentafluoropropano (245eb); e

(d) desidrofluorar 245eb para produzir 1234yf.

15 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as etapas (a) e (c) serem realizadas no mesmo reator.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de as etapas (a) e (c) serem realizadas simultaneamente.

20 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de as etapas (b) e (d) serem realizadas no mesmo reator.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de as etapas (b) e (d) serem realizadas simultaneamente.

25 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de as etapas (a) e (c) serem realizadas em uma temperatura de cerca de - 25 a cerca de 275 °C e uma pressão de cerca de 0 a cerca de 40 bar.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de as etapas (a) e (c) serem realizadas na fase de vapor em uma temperatura de cerca de 0 a cerca de 250 °C,

preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 200 °C, mais preferivelmente de cerca de 50 a cerca de 150 °C.

5 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de a relação de hidrogênio:1216 na etapa (a) e hidrogênio:1225 na etapa (c) ser de cerca de 1:1 a cerca de 40:1.

10 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de o catalisador de hidrogenação da etapa (a) e o catalisador de hidrogenação da etapa (c) compreenderem um metal de transição apoiado ou não, selecionado de Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru e suas misturas.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o, ou cada, catalisador de hidrogenação ser apoiado por alumina, titânia, sílica, zircônia (ou fluoretos dos anteriores), fluoreto de cálcio, sulfato de carbono e/ou bário)

15 11. Processo de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de o, ou cada, catalisador de hidrogenação ser paládio apoiado em carbono (Pd/C).

20 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de as etapas (b) e (d) serem realizadas em uma temperatura de cerca de -70 a 1.000 °C e uma pressão de cerca de 0 a cerca de 30 bar.

25 13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de as etapas (b) e (d) serem realizadas na presença de um catalisador compreendendo carvão ativado, um metal do grupo principal e/ou um metal de transição.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de as etapas (b) e (d) serem realizadas na presença de um catalisador compreendendo um metal de transição.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado

pelo fato de o catalisador compreendendo um metal de transição compreender óxido de cromo.

5 16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de as etapas (b) e (d) serem realizadas em uma temperatura de cerca de 0 a cerca de 400 °C e uma pressão de cerca de 0,01 a cerca de 25 bar, preferivelmente, de cerca de 200 a cerca de 360 °C e de cerca de 1 a cerca de 10 bar.

10 17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de as etapas (b) e (d) serem realizadas na presença de uma base.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de as etapas (b) e (d) serem realizadas em uma temperatura de cerca de -50 a cerca de 300 °C, preferivelmente, de cerca de 20 a cerca de 250 °C.

15 19. Processo de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de a base ser selecionada de um hidróxido metálico, um amido metálico e suas misturas.

20 20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 19, caracterizado pelo fato de a base ser um hidróxido de metal alcalino, preferivelmente, o hidróxido de metal alcalino ser selecionado de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 20, caracterizado pelo fato de a base ser um hidróxido de metal alcalino terroso, preferivelmente, o hidróxido de metal alcalino terroso ser hidróxido de cálcio.

25 22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 21, caracterizado pelo fato de as etapas (b) e (d) serem realizadas em um solvente, preferivelmente, o solvente ser selecionado de água, álcoois, dióis, polióis, solventes apróticos polares e suas misturas, e o processo opcionalmente ser realizado na presença de um cossolvente ou diluente.

23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 22, caracterizado pelo fato de as etapas (b) e (d) serem realizadas na presença de um catalisador, preferivelmente, o catalisador ser um éter coroa ou um sal de amônio quaternário.

5

24. Qualquer novo processo, caracterizado pelo fato de ser geralmente como descrito aqui.

25. Qualquer novo processo, caracterizado pelo fato de ser geralmente como descrito aqui com referência aos Exemplos.

Figura. 1: Estágio de Hidrogenação

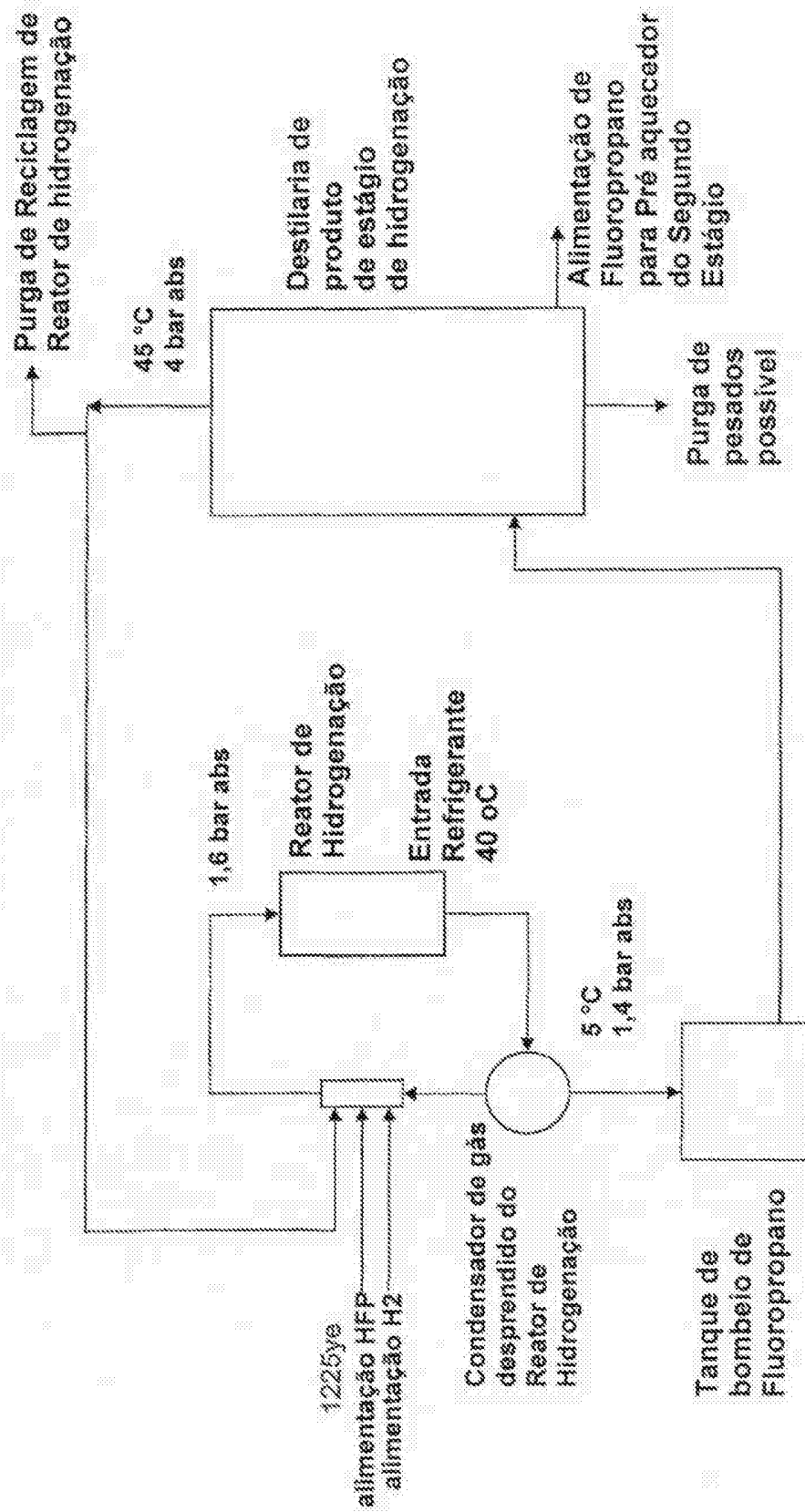


Figura 2: Estágio de desidrofluoração

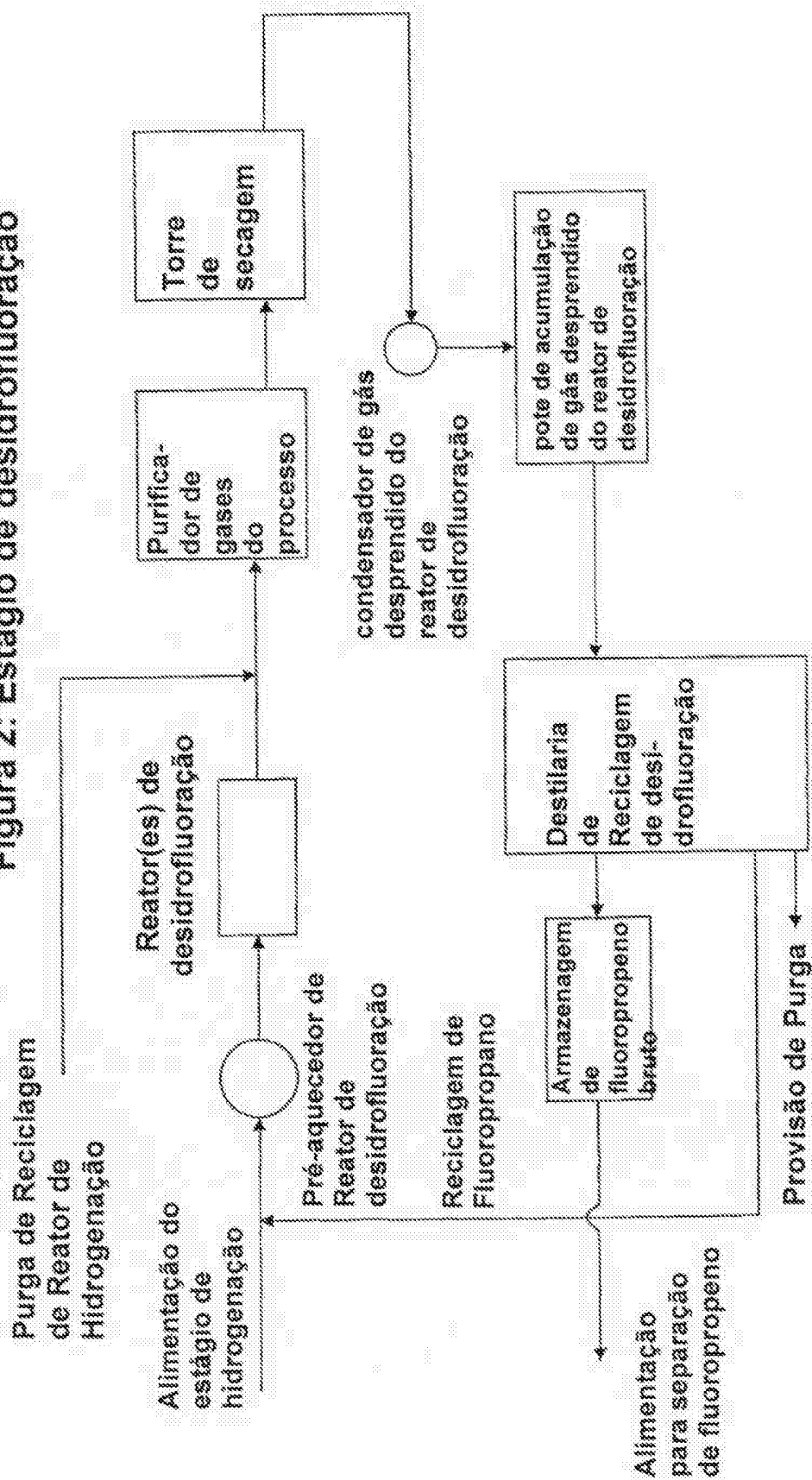
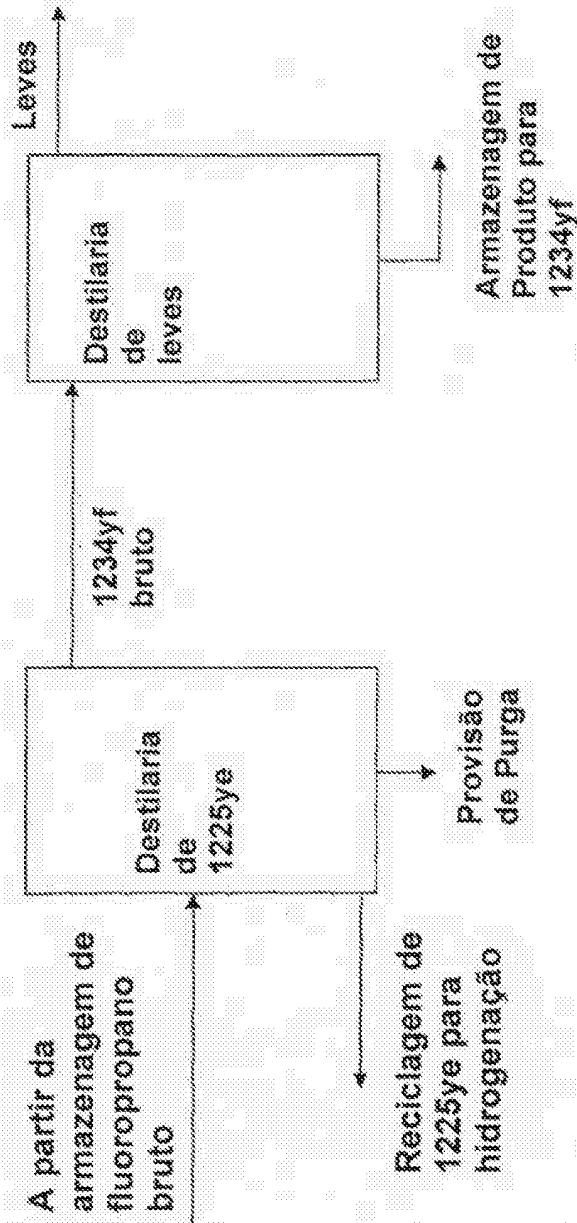


Figura 3: Purificação de 1225yf e 1234yf



RESUMO

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPOSTO”

A invenção provê um processo para a preparação de 1234yf compreendendo (a) contactar 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (1216) com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação, para produzir 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (236ea); (b) desidrofluorar 236ea para produzir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye); (c) contactar 1225ye com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação, para produzir 1,2,3,3,3-pentafluoropropano (245eb); e (d) desidrofluorar (245eb) para produzir (1234yf).