

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

(21) **PI0619721-3 A2**

(22) Data de Depósito: 01/11/2006
(43) Data da Publicação: 11/10/2011
(RPI 2127)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 17/25
C07C 17/38
C07C 21/18

(54) Título: COMPOSIÇÃO AZEOTRÓPICA OU QUASE AZEOTRÓPICA, PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENO (HFC-1234yf) DE 1,1,1,2,2-PENTAFLUOROPROPANO (HFC-245cb) E PROCESSOS DE SEPARAÇÃO, DE PURIFICAÇÃO E DE PRODUÇÃO DE HFC-1234yf

(30) Prioridade Unionista: 01/11/2005 US 60/723,321

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

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

(74) Procurador(es): Carolina Nakata

(86) Pedido Internacional: PCT US2006042771 de 01/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/053736de 10/05/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO AZEOTRÓPICA OU QUASE AZEOTRÓPICA, PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENO (HFC-1234yf) DE 1,1,1,2,2-PENTAFLUOROPROPANO (HFC-245cb) E PROCESSOS DE SEPARAÇÃO, DE PURIFICAÇÃO E DE PRODUÇÃO DE HFC-1234yf. A presente invenção se refere a composições azeotrópicas ou quase azeotrópicas que compreendem 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) e fluoreto de hidrogênio (HF). Estas composições são úteis em processos de produção e purificação de HFC-1234yf. Além disso, são descritos na presente invenção processos de fabricação de HFC-1234yf.

"COMPOSIÇÃO AZEOTRÓPICA OU QUASE AZEOTRÓPICA, PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENO (HFC-1234yf) DE 1,1,1,2,2-PENTAFLUOROPROPANO (HFC-245cb) E PROCESSOS DE SEPARAÇÃO, DE PURIFICAÇÃO E DE PRODUÇÃO DE HFC-1234yf"

5

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO

O presente pedido reivindica prioridade com base em 35 U. S. C. § 119 do Pedido de Patente Provisório Norte-Americano com número de série 60/732.321 (depositado em primeiro de novembro de 2005), que é incorporado ao presente como referência como se totalmente descrito.

10

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a composições azeotrópicas que compreendem 2,3,3,3-tetrafluoropropeno e fluoreto de hidrogênio. As composições azeotrópicas são úteis em processos de produção e em processos de purificação de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

15

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Compostos que contêm cloro tais como clorofluorocarbonos (CFCs) são considerados prejudiciais à camada de ozônio da Terra. Concluiu-se que muitos hidrofluorocarbonos (HFCs), utilizados para substituir CFCs, contribuem com o aquecimento global. Existe, portanto, 20 necessidade de identificação de novos compostos que não prejudiquem o ambiente, mas também possuam as propriedades necessárias para funcionar como refrigerantes, solventes, agentes de limpeza, agentes de sopro de espuma, propelentes de aerossol, meios de transferência de calor, dielétricos, agentes extintores de incêndio, esterilizadores e fluidos 25 de trabalho de ciclo de energia. Olefinas fluoretadas, especialmente as que contêm um ou mais hidrogênios na molécula, estão sendo consideradas para uso em algumas aplicações, tais como em refrigeração.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Um aspecto refere-se à composição azeotrópica ou quase azeotrópica que compreende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) e fluoreto de hidrogênio (HF).

5 Aspecto adicional refere-se a processo de separação de HFC-1234yf de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) que compreende: a) formação de mistura de HFC-1234yf, HFC-245cb e fluoreto de hidrogênio; e b) submissão da mencionada mistura a etapa de destilação a partir da qual é formada composição de destilado de coluna que compreende composição
10 azeotrópica ou quase azeotrópica de fluoreto de hidrogênio e HFC-1234yf essencialmente livre de HFC-245cb.

 Aspecto adicional refere-se a processo de separação de HFC-1234yf de mistura que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica de HFC-1234yf e fluoreto de hidrogênio, em que o mencionado
15 processo compreende: a) submissão da mencionada mistura à primeira etapa de destilação na qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) HFC-1234yf é removida como primeira composição de destilado com primeira composição de fundo que é enriquecida no outro dos mencionados componentes (i) ou (ii); e b) submissão da mencionada primeira composição de
20 destilado a segunda etapa de destilação conduzida sob pressão diferente na qual o componente enriquecido como primeira composição de fundo em (a) é removido em segunda composição de destilado com segunda composição de fundo enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na primeira composição de destilado.

25 Aspecto adicional refere-se a processo de purificação de HFC-1234yf a partir de mistura de HFC-1234yf, HFC-245cb e fluoreto de hidrogênio, em que o mencionado processo compreende: a) submissão da mencionada mistura à primeira etapa de destilação para formar primeiro destilado que

compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica que contém HFC-1234yf e fluoreto de hidrogênio e primeira composição de fundo que compreende HFC-245cb; b) submissão do mencionado primeiro destilado à segunda etapa de destilação a partir da qual composição enriquecida em (i) 5 fluoreto de hidrogênio ou (ii) HFC-1234yf é removida como segunda composição de destilado com segunda composição de fundo que é enriquecida no outro dos mencionados componentes (i) ou (ii); e c) submissão da mencionada segunda composição de destilado a terceira etapa de destilação conduzida sob pressão diferente da segunda etapa de destilação na qual o 10 componente enriquecido na segunda composição de fundo em (b) é removido como terceira composição de destilado com terceira composição de fundo enriquecida com mesmo componente que foi enriquecido na segunda composição de destilado.

Aspecto adicional refere-se a processo de produção de HFC-15 1234yf que compreende: a) alimentação de HFC-245cb a zona de reação para desidrofluoretação para formar composição de produto de reação que compreende HFC-1234yf, HFC-245cb não reagido e fluoreto de hidrogênio; b) submissão da mencionada composição de produto de reação a primeira etapa de destilação para formar primeira composição de destilado que compreende 20 composição azeotrópica ou quase azeotrópica que contém HFC-1234yf e fluoreto de hidrogênio e primeira composição de fundo que compreende HFC-245cb; c) submissão da mencionada primeira composição de destilado a segunda etapa de destilação a partir da qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) HFC-1234yf é removida como segunda 25 composição de destilado com segunda composição de fundo que é enriquecida no outro dos mencionados componentes (i) ou (ii); e d) submissão da mencionada segunda composição de destilado a terceira etapa de destilação conduzida sob pressão diferente da segunda etapa de destilação na qual o

componente enriquecido na segunda composição de fundo em (c) é removido como terceira composição de destilado com terceira composição de fundo enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na segunda composição de destilado.

5 Aspecto adicional refere-se a processo de fabricação de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) que compreende a alimentação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) a zona de reação de desidrofluoretação para produzir mistura de reação que compreende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) e fluoreto de hidrogênio.

10 Aspecto adicional refere-se a processo de fabricação de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) que compreende a alimentação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) a zona de reação de desidrofluoretação na presença de catalisador para produzir mistura de reação que compreende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf).

15 Aspecto adicional refere-se a processo de fabricação de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) que compreende a alimentação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) a zona de reação de desidrofluoretação sob temperatura elevada na ausência de catalisador para produzir mistura de reação que compreende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) e fluoreto de hidrogênio.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

20 A Figura 1 é diagrama de fluxo esquemático que ilustra realização da prática de processo de destilação azeotrópica de duas colunas.

 A Figura 2 é diagrama de fluxo esquemático que ilustra realização da prática de processo de produção de HFC-1234yf.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

25 Um aspecto refere-se a composições que contêm 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, reg. CAS nº 754-12-1). HFC-1234yf pode ser preparado por meio de métodos conhecidos na técnica ou conforme descrito no presente.

 Fluoreto de hidrogênio (HF) anidro possui reg. CAS nº 7664-39-3

e é disponível comercialmente.

Também é útil nos processos descritos no presente 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, reg. CAS nº 1814-88-6). HFC-245cb é disponível comercialmente ou pode ser preparado por meio de métodos conhecidos na técnica.

Aspecto adicional fornece processo de fabricação de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) que compreende a alimentação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) a zona de reação de desidrofluoretação para produzir mistura de reação que compreende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) e fluoreto de hidrogênio.

Aspecto adicional fornece processo de fabricação de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) que compreende a alimentação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) a zona de reação de desidrofluoretação na presença de catalisador para produzir mistura de reação que compreende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf).

Nesta realização, a desidrofluoretação da fase de vapor de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) em zona de reação pode ser adequadamente conduzida utilizando catalisadores de desidrofluoretação típicos. Geralmente, a presente desidrofluoretação pode ser conduzida utilizando qualquer catalisador de desidrofluoretação conhecido na técnica. Estes catalisadores incluem, mas sem limitar-se a fluoreto de alumínio, alumina fluoretada, metais sobre fluoreto de alumínio, metais sobre alumina fluoretada; óxidos, fluoretos e oxifluoretos de magnésio, zinco e misturas de magnésio e zinco e/ou alumínio; óxido de lantânio e óxido de lantânio fluoretado; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluoretados e trifluoreto de cromo cúbico; carvão, carvão lavado com ácido, carvão ativado, materiais carbonáceos com matriz tridimensional; e compostos metálicos sustentados sobre carbono. Os compostos metálicos são óxidos, fluoretos e oxifluoretos de pelo menos um metal selecionado a partir do grupo que consiste de sódio, potássio, rubídio, cério, ítrio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, cromo, ferro, cobalto, ródio, níquel, cobre, zinco e suas misturas.

Catalisadores de desidrofluoretação incluem, mas sem limitar-se a fluoreto de alumínio, alumina fluoretada, metais sobre fluoreto de alumínio e metais sobre alumina fluoretada, conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 5.396.000, incorporada ao presente como referência. Alumina fluoretada e fluoreto de alumínio podem ser preparados conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 4.902.838, incorporada ao presente como referência. Metais apropriados incluem cromo, magnésio (tal como fluoreto de magnésio), metais do Grupo VIIB (tais como manganês), metais do Grupo IIIB (tais como lantânio) e zinco. Durante o uso, esses metais estão normalmente presentes na forma de haletos (tais como fluoretos), óxidos e/ou oxi-haleto. Metais sobre fluoreto de alumínio e metais sobre alumina fluoretada podem ser preparados por meio de procedimentos conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 4.766.260, incorporada ao presente como referência. Em uma realização, ao utilizar-se metais sustentados, o teor metálico total do catalisador é de cerca de 0,1 a 20% em peso, tipicamente cerca de 0,1 a 10% em peso. Em uma realização, os catalisadores incluem catalisadores que consistem essencialmente de fluoreto de alumínio e/ou alumina fluoretada.

Além disso, catalisadores de desidrofluoretação incluem, mas sem limitar-se a óxidos, fluoretos e oxifluoretos de magnésio, zinco e misturas de magnésio e zinco e/ou alumínio. Catalisador apropriado pode ser preparado, por exemplo, por meio de secagem de óxido de magnésio até que essencialmente toda a água seja removida, tal como por cerca de dezoito horas a cerca de 100 °C. O material seco é transferido em seguida para o reator a ser utilizado. A temperatura aumenta gradualmente em seguida para cerca de 400 °C, mantendo ao mesmo tempo fluxo de nitrogênio através do reator para remover quaisquer traços remanescentes de umidade do óxido de magnésio e do reator. A temperatura é reduzida em seguida para cerca de 200 °C e agente fluoretante, tal como HF, ou outros compostos que contenham flúor

vaporizáveis, tais como SF_4 , CCl_3F , CCl_2F_2 , CHF_3 ou $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, opcionalmente diluídos com gás inerte tal como nitrogênio, é passado através do reator. O gás inerte ou nitrogênio pode ser gradualmente reduzido até que apenas HF ou outro composto que contenha flúor vaporizável esteja passando
5 através do reator. Nesse ponto, a temperatura pode aumentar para cerca de 450 °C e ser mantida nessa temperatura para converter o óxido de magnésio em teor de flúor correspondente a pelo menos 40% em peso, tal como por quinze a trezentos minutos, dependendo da velocidade de fluxo de agente fluoretante e do volume de catalisador. Os fluoretos encontram-se na forma de
10 fluoreto de magnésio ou oxifluoreto de magnésio; o restante do catalisador é óxido de magnésio. Compreende-se na técnica que as condições de fluoretação tais como tempo e temperatura podem ser ajustadas para fornecer mais de 40% em peso de material que contém flúor.

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

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

ambiente, picado e peneirado para fornecer material para uso em avaliações de catalisadores.

Além disso, os catalisadores de desidrofluoretação incluem, mas sem limitar-se a óxido de lantânio e óxido de lantânio fluoretado.

5 Composições de óxido de lantânio fluoretadas apropriadas podem ser preparadas de qualquer forma análoga às conhecidas na técnica para a preparação de alumina fluoretada. A composição catalisadora pode ser preparada, por exemplo, por meio de fluoretação de óxido de lantânio.

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

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

25 Catalisador apropriado pode ser preparado, por exemplo, por meio de secagem de La₂O₃ essencialmente até que toda a umidade seja removida, tal como por cerca de dezoito horas a cerca de 400 °C. O catalisador seco é transferido em seguida para o reator a ser utilizado. A temperatura aumenta gradualmente em seguida para cerca de 400 °C, mantendo ao mesmo

tempo fluxo de N_2 através do reator para remover quaisquer traços restantes de umidade do catalisador e do reator. A temperatura é reduzida em seguida para cerca de 200 °C e o composto que contém flúor vaporizável passa através do reator. Se necessário, nitrogênio ou outros gases inertes podem ser utilizados como diluentes. N_2 ou outros diluentes inertes podem ser gradualmente reduzidos até que somente o composto que contém flúor vaporizável seja passado através do reator. Nesse ponto, a temperatura pode aumentar para cerca de 450 °C e ser mantida nessa temperatura para converter o La_2O_3 até teor de flúor correspondente a pelo menos 80% de LaF_3 em peso, tal como por quinze a trezentos minutos, dependendo do fluxo do composto que contém flúor e do volume de catalisador.

Outro procedimento apropriado de preparação de catalisador é a adição de hidróxido de amônio a solução de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. O hidróxido de amônio é adicionado à solução de nitrato até pH de cerca de 9,0 a 9,5. Ao final da adição, a solução é filtrada, o sólido obtido é lavado com água e lentamente aquecido até cerca de 400 °C, quando é calcinado. O produto calcinado é tratado em seguida com composto que contém flúor vaporizável apropriado conforme descrito acima.

Além disso, os catalisadores de desidrofluoretação incluem, mas sem limitar-se a óxidos de cromo, óxidos de cromo fluoretados e trifluoreto de cromo cúbico. Trifluoreto de cromo cúbico pode ser preparado a partir de $CrF_3 \cdot XH_2O$, em que X é 3 a 9, preferencialmente 4, por meio de aquecimento em ar ou atmosfera inerte (tal como nitrogênio ou argônio) sob temperatura de cerca de 350 °C a cerca de 400 °C por três a doze horas, preferencialmente três a seis horas.

Trifluoreto de cromo cúbico é útil por si próprio, ou junto com outros compostos de cromo, na forma de catalisador de desidrofluoretação. Merecem observação composições catalisadoras que compreendem cromo em

que pelo menos 10% em peso do cromo encontra-se na forma de trifluoreto de cromo cúbico, particularmente composições catalisadoras em que pelo menos 25% do cromo encontram-se na forma de trifluoreto de cromo cúbico e, especialmente, composições catalisadoras em que pelo menos 60% do cromo encontram-se na forma de trifluoreto de cromo cúbico. O cromo, que inclui o trifluoreto de cromo cúbico, pode ser sustentado sobre materiais como carbono, fluoreto de alumínio, alumina fluoretada, fluoreto de lantânio, fluoreto de magnésio, fluoreto de cálcio, fluoreto de zinco e similares, e/ou fisicamente misturado com eles. São preferidas combinações que incluem trifluoreto de cromo cúbico em combinação com fluoreto de magnésio e/ou fluoreto de zinco.

Além disso, catalisadores de desidrofluoretação incluem, mas sem limitar-se a carvão ativado ou materiais carbonáceos com matriz tridimensional conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 6.369.284, incorporada ao presente como referência; ou carbono ou metais tais como sódio, potássio, rubídio, cério, ítrio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, cromo, ferro, cobalto, ródio, níquel, cobre, zinco e suas misturas, sustentados sobre carbono conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 5.268.122, incorporada ao presente como referência. Carvão de qualquer das fontes a seguir é útil para o processo de acordo com a presente invenção: madeira, turfa, hulha, cascas de coco, ossos, linhita, resíduos com base em petróleo e açúcar. Carvões disponíveis comercialmente que podem ser utilizados na presente invenção incluem os vendidos com base nas marcas comerciais a seguir: Barneby & Sutcliffe®, Darco®, Nucharm, Columbia JXN®, Columbia LCK®, Calgon PCB, Calgon BPL®, Westvaco®, Norit® e Barnaby Cheny NB®.

Carvão inclui carvão lavado com ácido (tal como carvão que tenha sido tratado com ácido clorídrico ou ácido clorídrico seguido por ácido fluorídrico). Tratamento com ácido é tipicamente suficiente para fornecer carvão que contenha menos de 1000 ppm de cinza. Tratamento de carvão com

ácido apropriado é descrito na Patente Norte-Americana nº 5.136.113, incorporada ao presente como referência. O carbono de acordo com a presente invenção também inclui materiais carbonáceos porosos com matriz tridimensional. Seus exemplos são descritos na Patente Norte-Americana nº 4.978.649, incorporada ao presente como referência. Merecem observação materiais carbonáceos com matriz tridimensional que são obtidos por meio da introdução de compostos que contêm carbono vaporosos ou gasosos (tais como hidrocarbonetos) em massa de grânulos de material carbonáceo (tal como negro de fumo orgânico); decomposição dos compostos que contêm carbono para que depositem carbono sobre a superfície dos grânulos; e tratamento do material resultante com gás ativador que compreende vapor para fornecer material carbonáceo poroso. Desta maneira, é formado material composto de carbono-carbono.

A forma física do catalisador não é crítica e pode incluir, por exemplo, pelotas, pós ou grânulos. Além disso, para catalisadores sustentados sobre carbono, o carbono pode apresentar-se na forma de pó, grânulos, pelotas ou similares. Embora não essencialmente, os catalisadores que não tenham sido fluoretados podem ser tratados com HF antes do uso. Acredita-se que este converta alguns dos óxidos da superfície em oxifluoretos. Este tratamento prévio pode ser realizado por meio de colocação do catalisador em recipiente apropriado (que pode ser o reator a ser utilizado para efetuar reação descrita no presente) e, em seguida, passagem de HF sobre o catalisador seco, de forma a saturar parcialmente o catalisador com HF. Isso é convenientemente conduzido passando-se HF sobre o catalisador por período de tempo (tal como cerca de quinze a trezentos minutos) sob temperatura de, por exemplo, cerca de 200 °C a cerca de 450 °C.

A desidrofluoretação catalítica pode ser adequadamente conduzida sob temperatura na faixa, em uma realização, de cerca de 200 °C a

cerca de 500 °C e, em outra realização, de cerca de 300 °C a cerca de 450 °C. O tempo de contato é tipicamente, em uma realização, de cerca de 1 a cerca de 450 segundos e, em outra realização, cerca de 10 a cerca de 120 segundos.

5 A pressão de reação pode ser subatmosférica, atmosférica ou superatmosférica. Geralmente, são preferidas pressões próximas da atmosférica. Entretanto, a desidrofluoretação pode ser conduzida benéficamente sob pressão reduzida (ou seja, pressões de menos de uma atmosfera).

10 A desidrofluoretação catalítica pode ser opcionalmente conduzida na presença de gás inerte tal como nitrogênio, hélio ou argônio. A adição de gás inerte pode ser utilizada para aumentar a extensão da desidrofluoretação. Merecem observação processos em que a razão molar entre gás inerte e $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) que sofre desidrofluoretação é de cerca de 5:1 a cerca de 1:1. Nitrogênio é o gás inerte preferido.

15 Aspecto adicional fornece processo de fabricação de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) que compreende a alimentação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) para zona de reação de desidrofluoretação sob temperatura elevada na ausência de catalisador para produzir mistura de reação que compreende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) e fluoreto de hidrogênio.

20 Na presente realização de desidrofluoretação, a desidrofluoretação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) pode ser conduzida em zona de reação sob temperatura elevada na ausência de catalisador, conforme descrito no Pedido de Patente Provisório Norte-Americano nº 60/623.210, depositado em 29 de outubro de 2004, incorporado ao presente como referência. Temperaturas apropriadas podem ser de cerca de 350 °C a cerca de 900 °C e, em outra realização, cerca de 450 °C a cerca de 900 °C. O tempo de permanência de gases na zona de reação é tipicamente, em uma
25 realização, de cerca de 0,5 a cerca de 60 segundos e, em outra realização, cerca de dois segundos a cerca de vinte segundos.

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

A desidrofluoretação sob temperatura elevada na ausência de catalisador pode ser opcionalmente conduzida na presença de gás inerte tal como nitrogênio, hélio ou argônio. A adição de gás inerte pode ser utilizada para aumentar a extensão de desidrofluoretação. Merecem observação processos em que a razão molar entre gás inerte e o $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ que sofre desidrofluoretação é de cerca de 5:1 a cerca de 1:1. Nitrogênio é o gás inerte preferido.

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

Quando utilizadas para embalagem, o metal ou as ligas metálicas podem ser partículas ou formas moldadas tais como placas perfuradas, anéis, fios, telas, flocos, canos, balas, gaze ou lã.

Ao considerar processo de desidrofluoretação de HFC-245cb em HFC-1234yf e HF e o isolamento de HFC-1234yf desse processo, revelou-se, surpreendentemente, que a hidrofluoroolefina HFC-1234yf forma azeotropo com HF.

5 Um aspecto fornece composição que compreende HFC-1234yf e quantidade eficaz de fluoreto de hidrogênio (HF) para formar composição azeotrópica. Por quantidade eficaz, indica-se quantidade que, quando combinada com HFC-1234yf, resulta na formação de mistura azeotrópica ou quase azeotrópica. Conforme reconhecido na técnica, composição
10 azeotrópica ou quase azeotrópica é mistura de dois ou mais componentes diferentes que, quando em forma líquida sob dada pressão, sofrerão ebulição sob temperatura substancialmente constante, que pode ser mais alta ou mais baixa que as temperaturas de ebulição dos componentes individuais e que fornecerão composição de vapor essencialmente idêntica
15 à composição líquida que passa por ebulição.

Para o propósito do presente relatório descritivo, composição quase azeotrópica (também comumente denominada “composição similar a azeotropo”) indica composição que se comporta como azeotropo (ou seja, possui características de ebulição constantes ou tendência ao não
20 fracionamento mediante ebulição ou evaporação). Desta forma, a composição do vapor formado durante a ebulição ou evaporação é idêntica ou substancialmente idêntica à composição líquida original. Desta forma, durante a ebulição ou evaporação, a composição líquida, caso se altere, altera-se apenas até ponto mínimo ou desprezível. Isso contrasta com composições não
25 azeotrópicas nas quais, durante a ebulição ou evaporação, a composição líquida altera-se em grau substancial.

Além disso, composições quase azeotrópicas exibem pressão de ponto de orvalho e pressão de ponto de vapor virtualmente sem diferencial de

pressão. Isso significa que a diferença de pressão de ponto de orvalho e pressão de ponto de vapor em dada temperatura será valor pequeno. Pode-se afirmar que composições com diferença de pressão de ponto de orvalho e pressão de ponto de vapor menor ou igual a 3% (com base na pressão de ponto de vapor) podem ser consideradas quase azeotrópicas.

Conseqüentemente, as características essenciais de composição azeotrópica ou quase azeotrópica são que, em dada pressão, o ponto de ebulição da composição líquida é fixo e a composição do vapor acima da composição de ebulição é essencialmente a composição líquida em ebulição (ou seja, não ocorre fracionamento dos componentes da composição líquida). Também se reconhece na técnica que o ponto de ebulição e os percentuais em peso de cada componente da composição azeotrópica podem alterar-se quando a composição líquida azeotrópica ou quase azeotrópica for submetida à ebulição sob pressões diferentes. Desta forma, composição azeotrópica ou quase azeotrópica pode ser definida em termos do relacionamento exclusivo que existe entre os componentes ou em termos das faixas de composição dos componentes, ou em termos de percentuais em peso exatos de cada componente da composição caracterizada por ponto de ebulição fixo sob pressão especificada. Também se reconhece na técnica que várias composições azeotrópicas (incluindo os seus pontos de ebulição sob pressões específicas) podem ser calculadas (vide, por exemplo, W. Schotte, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1980) 19, 432-439). Identificação experimental de composições azeotrópicas que envolvam os mesmos componentes pode ser utilizada para confirmar a precisão desses cálculos e/ou para modificar os cálculos sob temperaturas e pressões idênticas ou diferentes.

Podem ser formadas composições que compreendem combinações azeotrópicas de fluoreto de hidrogênio com HFC-1234yf. Estas incluem composições que compreendem cerca de 19,3% molar a cerca de

31,1% molar de HF e cerca de 80,7% molar a cerca de 68,9% molar de HFC-1234yf (que forma azeotropo com ebulição sob temperatura de cerca de -20 °C a cerca de 80 °C e sob pressão de cerca de 23,2 psi (160 kPa) a cerca de 453 psi (3123 kPa).

5 Além disso, composições quase azeotrópicas que contêm HF e HFC-1234yf podem também ser formadas. Essas composições quase azeotrópicas compreendem cerca de 64,6% molar a cerca de 92,4% molar de HFC-1234yf e cerca de 35,4% molar a cerca de 7,6% molar de HF sob temperaturas que variam de cerca de -20 °C a cerca de 80 °C e sob pressões
10 de cerca de 23,2 psi (160 kPa) a cerca de 453 psi (3123 kPa).

Dever-se-á compreender que, embora composição azeotrópica ou quase azeotrópica possa existir em razão específica dos componentes sob dadas temperaturas e pressões, a composição azeotrópica pode também existir em composições que contêm outros componentes.

15 Podem ser formadas composições que consistam essencialmente de combinações azeotrópicas de fluoreto de hidrogênio com HFC-1234yf. Estas incluem composições que consistem essencialmente de cerca de 19,3% molar a cerca de 31,1% molar de HF e cerca de 80,7% molar a cerca de 68,9% molar de HFC-1234yf (que forma azeotropo com ebulição sob temperatura de cerca de -20 °C
20 a cerca de 80 °C e sob pressão de cerca de 23,2 psi (160 kPa) a cerca de 453 psi (3123 kPa).

Podem também ser formadas composições quase azeotrópicas que consistem essencialmente de cerca de 64,6% molar a cerca de 92,4% molar de HFC-1234yf e cerca de 35,4% molar a cerca de 7,6% molar de HF
25 sob temperaturas que variam de cerca de -20 °C a cerca de 80 °C e sob pressões de cerca de 23,2 psi (160 kPa) a cerca de 453 psi (3123 kPa).

Sob pressão atmosférica, os pontos de ebulição de ácido fluorídrico e HFC-1234yf são de cerca de 19,5 °C e -28,3 °C, respectivamente.

A volatilidade relativa a 67,6 psi (466 kPa) e 9,3 °C de HF e HFC-1234yf encontrada foi de cerca de 1,0 à medida que se aproximava de 24,4% molar de HF e 75,6% molar de HFC-1234yf. A volatilidade relativa a 187 psi (1289 kPa) e 44,4 °C encontrada foi de cerca de 1,0 à medida que se aproximava de 28,0% molar de HF e 72,0% molar de HFC-1234yf. Estes dados indicam que o uso de procedimentos de destilação convencionais não resultará na separação de composto substancialmente puro devido ao baixo valor da volatilidade relativa dos compostos.

Para determinar a volatilidade relativa de HF com HFC-1234yf, foi utilizado o chamado Método PTx. Neste procedimento, a pressão absoluta total em célula de volume conhecido é medida sob temperatura constante para várias composições binárias conhecidas. O uso do Método PTx é descrito com mais detalhes em *Phase Equilibrium in Process Design*, Wiley-Interscience Publisher, 1970, escrito por Harold R. Null, nas páginas 124 a 126, cujo relatório descritivo é incorporado ao presente como referência. Amostras do vapor e do líquido, ou vapor e cada uma das duas fases líquidas sob condições em que existem duas fases líquidas, foram obtidas e analisadas para verificar as suas composições correspondentes.

Estas medições podem ser reduzidas para composições líquidas e de vapor em equilíbrio na célula por meio de modelo de equação de coeficiente de atividade, tal como a equação de Dois Líquidos Não Aleatórios (NRTL) para representar fases líquidas não ideais. O uso de equação de coeficiente de atividade, tal como a equação NRTL, é descrito com mais detalhes em *The Properties of Gases and Liquids*, quarta edição, editora McGraw Hill, escrito por Reid, Prausnitz e Poling, páginas. 241 a 387; e em *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, publicado por Butterworth Publishers, 1985, escrito por Stanley M. Walas, páginas. 165 a 244; em que as descrições completas de cada uma das referências identificadas acima são incorporadas ao presente como referência.

Sem desejar restrições por qualquer teoria ou explicação, acredita-se que a equação NRTL possa prever suficientemente se misturas de HF e HFC-1234yf comportam-se ou não de maneira ideal e possa prever suficientemente as volatilidades relativas dos componentes nessas misturas.

5 Desta forma, embora HF possua boa volatilidade relativa em comparação com HFC-1234yf sob baixas concentrações de HFC-1234yf, a volatilidade relativa torna-se cerca de 1,0 à medida que se aproximava de 75,6% molar de HFC-1234yf a 9,3 °C. Isso impossibilitaria a separação de HFC-1234yf de HF por meio de destilação convencional dessa mistura. Quando a volatilidade relativa
10 aproximar-se de 1,0, define-se o sistema como formando composição azeotrópica ou quase azeotrópica.

Revelou-se que azeotropos de HFC-1234yf e HF são formados em uma série de temperaturas e pressões. Composições azeotrópicas podem ser formadas entre 23,2 psi (160 kPa) sob temperatura de -20 °C e 453 psi
15 (3121 kPa) sob temperatura de 80 °C, em que as mencionadas composições consistem essencialmente de HFC-1234yf e faixa de HF de cerca de 19,3% molar de HF (e 80,7% molar de HFC-1234yf) a cerca de 31,1% molar de HF (e 68,9% molar de HFC-1234yf). Azeotropo de HF e HFC-1234yf foi encontrado a 9,3 °C e 67,6 psi (466 kPa), consistindo essencialmente de cerca de 24,4%
20 molar de HF e cerca de 75,6% molar de HFC-1234yf. Azeotropo de HF e HFC-1234yf também foi encontrado a 44,4 °C e 187 psi (1289 kPa), consistindo essencialmente de cerca de 28,0% molar de HF e cerca de 72,0% molar de HFC-1234yf. Com base nas revelações acima, composições azeotrópicas sob outras temperaturas e pressões podem ser calculadas. Calculou-se que
25 composição azeotrópica de cerca de 19,3% molar de HF e cerca de 80,7% molar de HFC-1234yf pode ser formada a -20 °C e 23,2 psi (160 kPa) e composição azeotrópica de cerca de 31,1% molar de HF e cerca de 68,9% molar de HFC-1234yf pode ser formada a 80 °C e 453 psi (3121 kPa).

Conseqüentemente, um aspecto fornece composição azeotrópica que consiste essencialmente de cerca de 19,3% molar a cerca de 31,1% molar de HF e cerca de 80,7% molar a cerca de 68,9% molar de HFC-1234yf, em que a mencionada composição possui ponto de ebulição de cerca de -20 °C a 23,2 psi (160 kPa) a cerca de 80 °C a 453 psi (3121 kPa).

Também se revelou que composições azeotrópicas ou quase azeotrópicas podem ser formadas entre cerca de 23,2 psi (160 kPa) e cerca de 453 psi (3121 kPa) sob temperaturas que variam de cerca de -20 °C a cerca de 80 °C, em que as mencionadas composições consistem essencialmente de cerca de 64,6% molar a cerca de 92,4% molar de HFC-1234yf e cerca de 35,4% molar a cerca de 7,6% molar de HF.

As composições azeotrópicas e quase azeotrópicas de HF e HFC-1234yf são úteis em processos de produção de HFC-1234yf e em processos de purificação de HFC-1234yf. De fato, composições azeotrópicas e quase azeotrópicas de HF e HFC-1234yf podem ser úteis em qualquer processo que crie composição que contém HFC-1234yf e HF.

Pode-se conduzir destilação azeotrópica para separar HFC-1234yf de HFC-245cb, que é o material de partida para a produção de HFC-1234yf, por meio de desidrofluoretação de fase de vapor. Destilação azeotrópica de duas colunas pode ser conduzida em seguida para separar o HF coproduzido do produto HFC-1234yf desejado. HF pode ser removido dos componentes de hidrocarboneto halogenados da mistura de produtos utilizando, por exemplo, métodos de lavagem com solução aquosa padrão. A produção de quantidades substanciais de descarga de lavagem, entretanto, pode criar preocupações com o descarte de resíduos aquosos. Permanece, portanto, a necessidade de processos que utilizam HF dessas misturas de produtos.

Embora a mistura inicial tratada de acordo com os processos descritos no presente possa ser obtida a partir de uma série de fontes,

incluindo mas sem limitar-se à adição de HFC-1234yf a composições que contêm HF, uso vantajoso dos processos do presente reside no tratamento das misturas efluentes da preparação de HFC-1234yf.

HFC-1234yf pode ser preparado por meio da desidrofluoretação
5 de HFC-245cb em fase de vapor, conforme descrito anteriormente no presente.

Aspecto adicional fornece processo de separação de HFC-1234yf de HFC-245cb que compreende: a) formação de mistura de HFC-1234yf, HFC-245cb e fluoreto de hidrogênio; e b) submissão da mencionada mistura a etapa de destilação formando composição destilada de coluna que compreende
10 composição azeotrópica ou quase azeotrópica de HF e HFC-1234yf essencialmente livre de HFC-245cb. O processo de acordo com a presente invenção pode opcionalmente compreender ainda a formação de composição de fundo de coluna que compreende HFC-245cb.

Conforme descrito no presente, por “essencialmente livre de HFC-
15 245cb”, indica-se que a composição contém menos de cerca de 100 ppm (em base molar), preferencialmente menos de cerca de 10 ppm e, de maior preferência, menos de cerca de 1 ppm, de HFC-245cb.

Esta composição azeotrópica utiliza-se da composição azeotrópica com baixo ponto de ebulição formada por HFC-1234yf e HF. A
20 composição azeotrópica entra em ebulição sob temperatura mais baixa que o ponto de ebulição de componente puro e também mais baixa que o ponto de ebulição de HFC-245cb.

Conforme indicado anteriormente, a mistura de HFC-1234yf, HFC-245cb e HF pode ser formada por qualquer meio prático. Geralmente, o
25 processo do presente é particularmente útil para a separação de HFC-1234yf da mistura de reação produzida pela desidrofluoretação de HFC-245cb. HF é coproduto formado nessa reação de desidrofluoretação. A mistura de reação produzida pode ser tratada em seguida por meio do presente processo para

remover HFC-245cb. HFC-1234yf é tomado superiormente como o destilado da coluna de destilação na forma de composição azeotrópica ou quase azeotrópica de HFC-1234yf com HF. O HFC-245cb pode ser retirado do fundo da coluna na forma de composição de fundo e pode também conter alguma

5 quantidade de HF. A quantidade de HF no HFC-245cb do fundo da coluna de destilação pode variar de cerca de 35% molar a menos de uma parte por milhão (ppm, base molar), dependendo da forma em que é conduzida a reação de desidrofluoretação. De fato, caso a reação de desidrofluoretação seja conduzida de forma a fornecer 50% de conversão do HFC-245cb e a mistura

10 de reação que deixa a zona de reação seja alimentada diretamente para a etapa de destilação, o HFC-245cb que deixa o fundo do processo de destilação conterá cerca de 43% molar de HF.

Em uma realização, a operação da destilação azeotrópica do presente envolve o fornecimento de HFC-1234yf em excesso para a coluna de

15 destilação. Caso a quantidade apropriada de HFC-1234yf seja alimentada para a coluna, todo o HF pode ser tomado superiormente na forma de composição azeotrópica que contém HFC-1234yf e HF. Desta forma, o HFC-245cb removido do fundo da coluna será essencialmente livre de HF.

Da forma descrita no presente, por “essencialmente livre de HF”,

20 indica-se que a composição contém menos de cerca de 100 ppm (base molar), preferencialmente menos de cerca de 10 ppm e, de maior preferência, menos de cerca de 1 ppm de HF.

Na etapa de destilação, o destilado que sai da parte superior da coluna de destilação e compreende HF e HFC-1234yf pode ser condensado

25 utilizando, por exemplo, condensadores de refluxo padrão. Pelo menos uma parte desse fluxo condensado pode retornar para o topo da coluna na forma de refluxo. A razão entre o material condensado, que é devolvido para o topo da coluna de destilação na forma de refluxo, e o material removido como destilado

é comumente denominada razão de refluxo. As condições específicas que podem ser utilizadas para a prática da etapa de destilação dependem de uma série de parâmetros, tais como o diâmetro da coluna de destilação, pontos de alimentação e o número de etapas de separação na coluna, entre outros. A

5 pressão de operação da coluna de destilação pode variar de cerca de 10 psi (69 kPa) a cerca de 200 psi (1380 kPa), normalmente cerca de 20 psi (138 kPa) a cerca de 50 psi (345 kPa). A coluna de destilação é tipicamente operada sob pressão de cerca de 25 psi (172 kPa) com temperatura de fundo de cerca de -3 °C e temperatura de topo de cerca de -17 °C. Normalmente, o aumento

10 da razão de refluxo resulta no aumento da pureza do fluxo de destilado, mas geralmente a razão de refluxo varia de 1/1 a 200/1. A temperatura do condensador, que está localizado ao lado do topo da coluna, normalmente é suficiente para condensar substancialmente todo o destilado que está saindo do topo da coluna, ou é a temperatura necessária para atingir a razão de

15 refluxo desejada por meio de condensação parcial.

A composição de destilado de coluna que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica de HF e HFC-1234yf, essencialmente livre de HFC-245cb, deve ser tratada para remover o HF e fornecer HFC-1234yf puro como produto. Isso pode ser conduzido, por

20 exemplo, por meio de neutralização ou de segundo processo de destilação, conforme descrito no presente.

Aspecto adicional fornece processo de separação de HFC-1234yf de mistura que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica de HFC-1234yf e HF, em que o mencionado processo compreende: a) submissão

25 da mencionada mistura a primeira etapa de destilação na qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) HFC-1234yf é removida como primeira composição de destilado com primeira composição de fundo que é enriquecida no outro dos mencionados componentes (i) ou (ii); e b) submissão

da mencionada primeira composição de destilado a segunda etapa de destilação conduzida sob pressão diferente da primeira etapa de destilação, na qual o componente enriquecido como primeira composição de fundo em (a) é removido em segunda composição de destilado com segunda composição de fundo enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na primeira composição de destilado.

O processo descrito acima se utiliza da alteração da composição azeotrópica sob pressões diferentes para efetuar a separação de HFC-1234yf e HF. A primeira etapa de destilação pode ser conduzida sob alta pressão com relação à segunda etapa de destilação. Sob pressões mais altas, o azeotrope de HF/HFC-1234yf contém menos HFC-1234yf. Desta forma, essa etapa de destilação sob alta pressão produz HFC-1234yf em excesso que, em ebulição sob temperatura mais alta que o azeotrope, sairá da coluna como fundo na forma de HFC-1234yf puro. O primeiro destilado da coluna é alimentado em seguida a segunda etapa de destilação em operação sob pressão mais baixa. Sob pressão mais baixa, o azeotrope de HF/HFC-1234 alterna para concentrações mais baixas de HF. Nesta segunda etapa de destilação, portanto, existe HF em excesso. O HF em excesso, que possui ponto de ebulição mais alto que o azeotrope, sai da segunda coluna de destilação na forma de composição de fundo. O presente processo pode ser conduzido de maneira a produzir HFC-1234yf essencialmente livre de HF. Além disso, o presente processo pode ser conduzido de forma a produzir HF essencialmente livre de HFC-1234yf.

Alternativamente, a primeira etapa de destilação pode ser conduzida sob baixa pressão com relação à segunda etapa de destilação. Sob pressões mais baixas, o azeotrope de HF/HFC-1234yf contém menos HF. Desta forma, essa etapa de destilação sob baixa pressão produz excesso de HF que, em ebulição sob temperatura mais alta que o azeotrope, sairá da

coluna como fundo na forma de HF puro. O primeiro destilado de coluna é alimentado em seguida a segunda etapa de destilação em operação sob pressão mais alta. À pressão mais alta, o azeotrope de HF/HFC-1234yf alterna-se para concentrações mais baixas de HFC-1234yf. Nessa segunda etapa de destilação, portanto, existe excesso de HFC-1234yf. O excesso de HFC-1234yf, que possui ponto de ebulição mais alto que o azeotrope, sai da segunda coluna de destilação como composição de fundo. O presente processo pode ser conduzido de forma a produzir HFC-1234yf essencialmente livre de HF. Além disso, o presente processo pode ser conduzido de forma a produzir HF essencialmente livre de HFC-1234yf.

Conforme descrito no presente, “essencialmente livre de HFC-1234yf” indica que a composição contém menos de cerca de 100 ppm (base molar), preferencialmente menos de cerca de 10 ppm e, de maior preferência, menos de cerca de 1 ppm de HFC-1234yf.

A reação de desidrofluoretação endotérmica de HFC-245cb para produzir HFC-1234yf pode ser realizada, por exemplo, em reator tubular com catalisador nos tubos e com meio de aquecimento sobre o lado de cobertura do reator. Alternativamente, condutor de calor pode ser utilizado para permitir operação adiabática. HFC-245cb puro ou HFC-1234yf puro, ambos produzidos por meio dos processos de destilação descritos no presente, podem ser reciclados de volta para o reator para servir de condutor de calor. HFC-245cb seria condutor de calor preferido, pois a introdução de HFC-1234yf ao reator de desidrofluoretação resultará em redução da conversão de passagem única de HFC-245cb.

Nas primeira e segunda etapas de destilação, o destilado que sai da parte superior da coluna de destilação que compreende HF e HFC-1234yf pode ser condensado utilizando, por exemplo, condensadores de refluxo padrão. Pelo menos uma parte desse fluxo condensado pode ser devolvida para o topo da coluna na forma de refluxo. A razão entre o material

condensado, que é devolvido para o topo da coluna de destilação na forma de refluxo, e o material removido na forma de destilado é comumente denominada razão de refluxo. As condições específicas que podem ser utilizadas para a prática da etapa de destilação da presente invenção dependem de uma série de parâmetros, tais como o diâmetro da coluna de destilação, pontos de alimentação e o número de etapas de separação na coluna, entre outros. A pressão de operação da coluna de destilação sob alta pressão (seja alta pressão a primeira coluna de destilação ou a segunda coluna de destilação) pode variar de pressão de cerca de 200 psi (1380 kPa) a cerca de 500 psi (3450 kPa), normalmente cerca de 250 psi (1724 kPa) a cerca de 400 psi (2760 kPa). A primeira coluna de destilação é operada tipicamente sob pressão de cerca de 365 psi (2517 kPa) com temperatura de fundo de cerca de 80 °C e temperatura de topo de cerca de 71 °C. Normalmente, o aumento da razão de refluxo resulta em aumento da pureza do fluxo de destilado, mas geralmente a razão de refluxo varia de 0,1/1 a 100/1. A temperatura do condensador, que está localizada ao lado do topo da coluna, normalmente é suficiente para condensar substancialmente todo o destilado que está saindo do topo da coluna, ou é a temperatura necessária para atingir a razão de refluxo desejada por meio de condensação parcial.

A pressão de operação da coluna de destilação sob baixa pressão (seja pressão baixa a primeira coluna de destilação ou a segunda coluna de destilação) pode variar de pressão de cerca de 5 psi (34 kPa) a cerca de 52 psi (345 kPa), normalmente cerca de 5 psi (34 kPa) a cerca de 20 psi (138 kPa). A coluna de destilação sob baixa pressão é operada tipicamente sob pressão de cerca de 25 psi (172 kPa) com temperatura de fundo de cerca de 37 °C e temperatura superior de cerca de -18 °C. Normalmente, o aumento da razão de refluxo resulta em aumento da pureza de fluxo de destilado, mas geralmente a razão de refluxo varia de 0,1/1 a 50/1. A temperatura do condensador, que está

localizado ao lado do topo da coluna, normalmente é suficiente para condensar substancialmente todo o destilado que está saindo do topo da coluna, ou é a temperatura necessária para atingir a razão de refluxo desejada por meio de condensação parcial.

5 A Figura 1 ilustra uma realização da prática do processo de destilação de duas colunas do presente para a separação de HFC-1234yf e HF. Com referência à Figura 1, mistura de alimentação derivada de destilação azeotrópica anterior que compreende HF e HFC-1234yf, em que a razão molar de HF:HFC-1234yf é de cerca de 0,25:1 (ou inferior), passa por meio da linha
10 (540) para coluna de destilação de múltiplos estágios (510), em operação sob temperatura de cerca de 71 °C e pressão de cerca de 365 psi (2517 kPa). O fundo da coluna de destilação (510), que contém HFC-1234yf essencialmente puro sob temperatura de cerca de 80 °C e pressão de cerca de 367 psi (2530 kPa), é removido do fundo da coluna (510) por meio da linha (566). O destilado
15 da coluna (510) que contém o azeotrope de HF/HFC-1234yf (a razão molar de HF:HFC-1234yf é de cerca de 0,43:1) sob temperatura de cerca de 71 °C e pressão de cerca de 365 psi (2517 kPa) é removido do topo da coluna (510) e enviado por meio da linha (570) para coluna de destilação de múltiplos estágios (520). O destilado da coluna (520), que contém o azeotrope de HF/HFC-1234yf
20 (a razão molar é de cerca de 0,25:1) sob temperatura de cerca de -18 °C e pressão de cerca de 25 psi (172 kPa), é removido da coluna (520) por meio da linha (585) e é reciclada de volta para a coluna (510). O fundo da coluna (520) que contém HF essencialmente puro sob temperatura de cerca de 37 °C e pressão de cerca de 27 psi (186 kPa) é removido por meio da linha (586).

25 Aspecto adicional fornece processo de purificação de HFC-1234yf de mistura de HFC-1234yf, HFC-245cb e HF, em que o mencionado processo compreende: a) submissão da mencionada mistura a primeira etapa de destilação para formar primeiro destilado que compreende composição

azeotrópica ou quase azeotrópica que contém HFC-1234yf e primeiro fundo que compreende HFC-245cb; b) submissão do mencionado primeiro destilado a segunda etapa de destilação a partir da qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) HFC-1234yf é removida como segunda
5 composição de destilado com segunda composição de fundo que é enriquecida no outro dos mencionados componentes (i) ou (ii); e c) submissão da mencionada segunda composição de destilado a terceira etapa de destilação conduzida sob pressão diferente da segunda etapa de destilação na qual o componente enriquecido na segunda composição de fundo em (b) é removido
10 como segunda composição de destilado com a composição de fundo da segunda etapa de destilação enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na primeira composição de destilado.

Aspecto adicional fornece processo de produção de HFC-1234yf que compreende: a) alimentação de HFC-245cb a zona de reação para
15 desidrofluoretação para formar composição de produto de reação que compreende HFC-1234yf, HFC-245cb não reagido e fluoreto de hidrogênio; b) submissão da mencionada composição de produto de reação a primeira etapa de destilação para formar primeira composição de destilado que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica que contém HFC-1234yf e HF e
20 primeira composição de fundo que compreende HFC-245cb; c) submissão da mencionada primeira composição de destilado a segunda etapa de destilação a partir da qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) HFC-1234yf é removida como segunda composição de destilado com segunda composição de fundo que é enriquecida no outro dos mencionados
25 componentes (i) ou (ii); e d) submissão da mencionada segunda composição de destilado a terceira etapa de destilação conduzida sob pressão diferente da segunda etapa de destilação na qual o componente enriquecido na segunda composição de fundo em (c) é removido como terceira composição de

destilado com a composição de fundo da terceira etapa de destilação enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na segunda composição de destilado. Opcionalmente, o processo pode compreender adicionalmente a reciclagem de pelo menos alguma parte do mencionado primeiro fundo (HFC-245cb) para a mencionada zona de reação. Opcionalmente, o processo pode compreender adicionalmente a reciclagem de pelo menos alguma parte da segunda composição de fundo ou da mencionada terceira composição de fundo para a mencionada zona de reação. Opcionalmente, o processo pode compreender adicionalmente a reciclagem de pelo menos alguma parte da mencionada composição de fundo ou da mencionada terceira composição de fundo para a mencionada primeira etapa de destilação. Opcionalmente, o processo pode compreender ainda a recuperação de pelo menos alguma parte do mencionado HFC-1234yf essencialmente livre de HFC-245cb e HF.

Como descrito no presente, por “essencialmente livre de HFC-245cb e HF” significa que a composição contém menos que cerca de 100 ppm (em base molar), preferivelmente menos do que cerca de 10 ppm e mais preferivelmente menos que cerca de 1 ppm, de cada um de HFC-245cb e HF.

A zona de reação e as condições da reação de desidrofluoretação foram descritas anteriormente no presente.

A Figura 2 ilustra uma realização da prática do presente processo para a produção de HFC-1234yf. HFC-245cb é alimentado por meio da linha (360) para o reator (320). A mistura efluente do reator que compreende HF, HFC-245cb e HFC-1234yf sai do reator por meio da linha (450) e é alimentada para coluna de destilação de múltiplos estágios (410). O fundo da coluna de destilação (410), que contém HFC-245cb essencialmente puro, é removido do fundo da coluna (410) por meio da linha (466) e pode ser reciclado de volta

para o reator. O destilado da coluna (410), que contém o azeotropo de HF/HFC-1234yf, é removido do topo da coluna (410) e enviado por meio da linha (540) para segunda coluna de destilação de múltiplos estágios (510). O fundo da coluna (510), que é HFC-1234yf essencialmente puro, é removido da
5 coluna (510) por meio da linha (566) e pode ser reciclado de volta para o reator (320) na forma de condutor de calor. O destilado da coluna (510), que contém o azeotropo de HF/HFC-1234yf, é alimentado por meio da linha (570) para terceira coluna de destilação de múltiplos estágios (520). O destilado da coluna (520) que compreende HF/HFC-1234yf é removido por meio da linha (585) e
10 pode ser reciclado para a segunda coluna de destilação (510). A composição de fundo da coluna (520) é HF essencialmente puro e é removida da coluna (520) por meio da linha (586). O produto de HF essencialmente puro deste processo pode ser utilizado de qualquer forma apropriada tal como alimentação para reator de fluoretação para produção de composto fluoroquímico, ou pode
15 ser neutralizado para descarte.

Embora não ilustrado nas figuras, compreende-se que certas peças de equipamento de processo podem ser utilizadas nos processos descritos no presente, para otimização. Bombas, aquecedores ou refrigeradores, por exemplo, podem ser utilizados quando apropriados. É
20 desejável, por exemplo, ter a alimentação para coluna de destilação à mesma temperatura do ponto da coluna que é alimentado. Aquecimento ou resfriamento do fluxo de processo pode ser necessário, portanto, para atingir a temperatura.

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

EXEMPLOS**EXEMPLO 1****SÍNTESE DE HFC-1234yf POR MEIO DE DESIDROFLUORETAÇÃO COM CATALISADOR
DE ALUMINA FLUORETADA**

5 Reator de tubo Hastelloy (diâmetro externo de 2,5 cm x diâmetro interno de 2,1 cm x comprimento de 24 cm) foi preenchido com 25 cm³ de gama-alumina moída até 12-20 mesh. A parte embalada do reator foi aquecida por aquecedor de faixa cerâmica de 25,4 cm x 2,5 cm grampeado ao lado externo do reator. Termopar, posicionado entre a parede do reator e o aquecedor, mediu a

10 temperatura do reator. O catalisador foi seco por meio de aquecimento a 200 °C por quinze minutos sob purga de nitrogênio e reagiu em seguida com mistura de HF e N₂ aquecida até 425 °C para gerar 16,7 g de alumina fluoretada ativada.

Sob temperatura de 350 °C, 10 sccm de nitrogênio ($1,7 \times 10^{-7}$ m³/s) e 15 sccm ($2,5 \times 10^{-7}$ m³/s) de HFC-245cb (CF₃CF₂CH₃) foram

15 misturados e fluíram através do reator. A temperatura foi elevada em seguida para 400 °C e as velocidades de fluxo foram mantidas constantes. O efluente para as duas temperaturas foi amostrado e analisado por meio de NMR ¹⁹F. Além disso, o efluente foi analisado por meio de GC/FID para determinar concentrações conforme relacionado na Tabela 1.

20

TABELA 1

Temp., °C	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de HFC- 245cb (sccm)	Concentrações (GC/FID % área)		
			HFC-1234yf	HFC-245cb	Desconhecidos
350	10	15	84,2	12,8	3,0
400	10	15	91,3	1,9	6,8

EXEMPLO 2**SÍNTESE DE HFC-1234yf COM CATALISADOR DE CARBONO**

A reator de liga de níquel Hastelloy (diâmetro externo de 2,5 cm, diâmetro interno de 2,1 cm x comprimento de 24 cm), foram carregados 14,5 g

(25 ml) de material carbonáceo poroso com matriz tridimensional esférico (8 mesh) preparado substancialmente conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 4.978.649, incorporada ao presente como referência. A parte embalada do reator foi aquecida por aquecedor de faixa cerâmica de 12,7 cm x 2,5 cm grampeado ao lado externo do reator. Termopar, posicionado entre a

5 parede do reator e o aquecedor, mediu a temperatura do reator.

Sob temperatura de 400 °C, 10 sccm ($1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) de nitrogênio e 15 sccm ($2,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) de HFC-245cb ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$) foram misturados e fluíram através do reator, gerando tempo de contato de sessenta segundos. Os fluxos foram

10 reduzidos em seguida para 5 sccm de nitrogênio ($8,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$) e 7,5 sccm ($1,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) de HFC-245cb ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$), gerando tempo de contato de 120 segundos. O efluente foi amostrado sob os dois conjuntos de condições e analisado por meio de NMR ^{19}F . Além disso, o efluente foi analisado por meio de GC/FID para determinar concentrações conforme relacionado na Tabela 2.

TABELA 2

Temp., °C	Fluxo de N_2 (sccm)	Fluxo de HFC-245cb (sccm)	Concentrações (GC/FID % área)		
			HFC-1234yf	HFC-245cb	Desconhecidos
400	10	15	6,0	93,9	0,1
400	5	7,5	22,8	76,4	0,8

EXEMPLO 3

ESTUDOS DE FASE DE MISTURAS DE HF E HFC-1234YF

Estudo de fase foi realizado para composição que consiste essencialmente de HFC-1234yf e HF, em que a composição variou e as pressões de

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

A Tabela 3 fornece compilação de composições azeotrópicas experimentais e calculadas para HF e HFC-1234yf sob temperaturas e pressões especificadas.

TABELA 3

Temperatura, °C	Pressão, psi (kPa)	% molar HF	% molar HFC-1234yf
-20	23,2 (160)	19,3	80,7
-18,5	24,7 (170)	19,7	80,3
0	49,5 (341)	23,0	77,0
9,3	67,6 (466)	24,4	75,6
20	94,6 (652)	25,7	74,3
40	167 (1151)	27,7	72,3
44,4	187 (1289)	28,0	72,0
60	278 (1917)	29,5	70,5
70	354 (2441)	30,3	69,7
71,2	365 (2517)	30,4	69,6
75	400 (2758)	30,7	69,3
80	453 (3123)	31,1	68,9

EXEMPLO 4**PRESSÕES DE PONTO DE ORVALHO E PONTO DE VAPOR PARA HFC-1234YF**

As pressões de vapor de ponto de orvalho e ponto de vapor para composições descritas no presente foram calculadas a partir de propriedades termodinâmicas medidas e calculadas. A faixa quase azeotrópica é indicada pela concentração mínima e máxima de HFC-1234yf (percentual molar, % mol) para a qual a diferença de pressões de ponto de orvalho e ponto de vapor é menor ou igual a 3% (com base na pressão de ponto de vapor). Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 4.

TABELA 4

Temperatura, °C	Composição azeotrópica, % molar HFC-1234yf	Composições quase azeotrópicas, % molar HFC-1234yf	
		Mínimo	Máximo
20	80,7	75,0	92,4
40	72,4	66,4	83,4
80	69,0	64,6	80,6

EXEMPLO 5**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA SEPARAÇÃO DE HFC-1234YF DE HFC-245CB**

Mistura de HF, HFC-1234yf e HFC-245cb é alimentada para coluna de destilação para o propósito de purificação de HFC-1234yf. Os dados da Tabela 5 foram obtidos por meio de cálculo, utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas.

TABELA 5

Componente ou variável	Alimentação de coluna	Parte superior da coluna (destilado)	Fundo da coluna
HFC-245cb, % molar	33,4	10 ppm	57,0
HFC-1234yf, % molar	33,3	80,3	280 ppm
HF, % molar	33,3	19,7	43,0
Temp., °C	-	-18,5	-6,0
Pressão, psi (kPa)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

EXEMPLO 6**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA SEPARAÇÃO DE HFC-1234YF DE HFC-245CB**

Mistura de HF, HFC-1234yf e HFC-245cb é alimentada para coluna de destilação para o propósito de purificação de HFC-1234yf. Os dados da Tabela 6 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas.

TABELA 6

Componente ou variável	Alimentação de coluna	Parte superior da coluna (destilado)	Fundo da coluna
HFC-245cb, % molar	16,3	10 ppm	100
HFC-1234yf, % molar	67,4	80,5	50 ppm
HF, % molar	16,3	19,5	-
Temp., °C	-	-17,4	-2,7
Pressão, psi (kPa)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

EXEMPLO 7**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA SEPARAÇÃO DE HFC-1234YF DE HFC-245CB**

Mistura de HF, HFC-1234yf e HFC-245cb é alimentada para coluna de destilação para o propósito de purificação de HFC-1234yf. Os dados da Tabela 7 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas.

TABELA 7

Componente ou variável	Alimentação de coluna	Parte superior da coluna (destilado)	Fundo da coluna
HFC-245cb, % molar	27,3	10 ppm	100
HFC-1234yf, % molar	63,6	87,5	27 ppm
HF, % molar	9,1	12,5	-
Temp., °C	-	-17,2	-2,7
Pressão, psi (kPa)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

EXEMPLO 8**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA PARA SEPARAÇÃO DE HFC-1234YF DE HFC-245CB**

Mistura de HF, HFC-1234yf e HFC-245cb é alimentada para coluna de destilação para o propósito de purificação de HFC-1243yf. Os dados da Tabela 8 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas.

TABELA 8

Componente ou variável	Alimentação de coluna	Parte superior da coluna (destilado)	Fundo da coluna
HFC-245cb, % molar	17,6	10 ppm	100
HFC-1234yf, % molar	76,5	92,9	47 ppm
HF, % molar	5,9	7,1	-
Temp., °C	-	-17,1	-2,7
Pressão, psi (kPa)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

EXEMPLO 9**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE DUAS COLUNAS PARA SEPARAÇÃO DE HFC-1234yf DE HF**

Mistura de HF e HFC-1234yf é alimentada para processo de destilação para o propósito de purificação do HFC-1234yf. Os dados da Tabela 9 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas. Os números no topo das colunas referem-se à Figura 1.

TABELA 9

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Coluna (510) Destilado	566 Produto HFC-1234yf	585 Coluna (520) Destilado	586 Produto HF
HF, % molar	19,8	30,0	-	20,0	100
HFC-1234yf, % molar	80,2	70,0	100	80,0	-
Temp., °C	-	71,2	80,2	-18,4	36,8
Pressão, psi (kPa)	-	364,7 (2515)	366,7 (2528)	24,7 (170)	26,7 (184)

EXEMPLO 10**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE DUAS COLUNAS PARA SEPARAÇÃO DE HFC-1234yf DE HF**

Mistura de HF e HFC-1234yf é alimentada para processo de destilação para o propósito de purificação do HFC-1234yf. Os dados da Tabela 10 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas medidas e calculadas. Os números no topo das colunas referem-se à Figura 1.

TABELA 10

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Coluna (510) Destilado	566 Produto HFC-1234yf	585 Coluna (520) Destilado	586 Produto HF
HF, % molar	16,0	30,0	-	20,0	100
HFC-1234yf, % molar	84,0	70,0	100	80,0	-
Temp., °C	-	71,2	80,2	-18,4	36,9
Pressão, psi (kPa)	-	364,7 (2515)	366,7 (2528)	24,7 (170)	26,7 (184)

EXEMPLO 11**DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE DUAS COLUNAS PARA SEPARAÇÃO DE HFC-1234YF
DE HF**

Mistura de HF e HFC-1234yf é alimentada para processo de
5 destilação para o propósito de purificação do HFC-1234yf. Os dados da Tabela
11 foram obtidos por meio de cálculo utilizando propriedades termodinâmicas
medidas e calculadas. Os números no topo das colunas referem-se à Figura 1.

TABELA 11

Composto ou variável	540 Mistura de alimentação	570 Coluna (510) Destilado	566 Produto HFC-1234yf	585 Coluna (520) Destilado	586 Produto HF
HF, % molar	11,4	30,0	-	20,0	100
HFC-1234yf, % molar	88,6	70,0	100	80,0	-
Temp., °C	-	71,2	80,2	-18,4	36,9
Pressão, psi (kPa)	-	364,7 (2515)	366,7 (2528)	24,7 (170)	26,7 (184)

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO AZEOTRÓPICA OU QUASE AZEOTRÓPICA, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 64,6% molar a cerca de 92,4% molar de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) e fluoreto de hidrogênio.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 64,6% molar a cerca de 92,4% molar de HFC-1234yf e de cerca de 35,4% molar a cerca de 7,6% molar de fluoreto de hidrogênio.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 64,6% molar a cerca de 92,4% molar de HFC-1234yf e de cerca de 35,4% molar a cerca de 7,6% molar de fluoreto de hidrogênio, em que a pressão de vapor é de cerca de 23,2 psi (160 kPa) a cerca de 453 psi (3123 kPa) sob temperatura de cerca de -20 °C a cerca de 80 °C.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a mencionada composição consiste essencialmente de cerca de 64,6% molar a cerca de 92,4% molar de HFC-1234yf e de cerca de 35,4% molar a cerca de 7,6% molar de fluoreto de hidrogênio, em que a pressão de vapor é de cerca de 23,2 psi (160 kPa) a cerca de 453 psi (3123 kPa) sob temperatura de cerca de -20 °C a cerca de 80 °C.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 68,9% molar a cerca de 80,7% molar de HFC-1234yf e de cerca de 31,1% molar a cerca de 19,3% molar de fluoreto de hidrogênio, em que a pressão de vapor é de cerca de 23,2 psi (160 kPa) a cerca de 453 psi (3123 kPa) sob temperatura de cerca de -20 °C a cerca de 80 °C.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a mencionada composição consiste

essencialmente de cerca de 68,9% molar a cerca de 80,7% molar de HFC-1234yf e de cerca de 31,1% molar a cerca de 19,3% molar de fluoreto de hidrogênio, em que a pressão de vapor é de cerca de 23,2 psi (160 kPa) a cerca de 453 psi (3123 kPa) sob temperatura de cerca de -20 °C a cerca de 80 °C.

5 7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a mencionada composição é caracterizada por diferença entre a pressão de ponto de orvalho e a pressão de ponto de vapor que é menor ou igual a 3%, com base na pressão do ponto de vapor.

10 8. PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENO (HFC-1234yf) DE 1,1,1,2,2-PENTAFLUOROPROPANO (HFC-245cb), caracterizado pelo fato de que compreende:

- a. formação de mistura de HFC-1234yf, HFC-245cb e fluoreto de hidrogênio; e
- 15 b. submissão da mencionada mistura a etapa de destilação a partir da qual é formada composição de destilado de coluna que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica de fluoreto de hidrogênio e HFC-1234yf essencialmente livre de HFC-245cb.

20 9. PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENO (HFC-1234yf), de mistura que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica de HFC-1234yf e fluoreto de hidrogênio, caracterizado pelo fato de que o mencionado processo compreende:

- a. submissão da mencionada mistura à primeira etapa de
- 25 destilação na qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) HFC-1234yf é removida como primeira composição de destilado com primeira composição de fundo que é enriquecida no outro dos mencionados componentes (i) ou (ii); e

b. submissão da mencionada primeira composição de destilado a segunda etapa de destilação conduzida sob pressão diferente na qual o componente enriquecido como primeira composição de fundo em (a) é removido em segunda composição de destilado com segunda composição de fundo enriquecida no mesmo componente que foi enriquecido na primeira composição de destilado.

10. PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENO (HFC-1234yf), a partir de mistura de HFC-1234yf, HFC-245cb e fluoreto de hidrogênio, caracterizado pelo fato de que o mencionado processo compreende:

a. submissão da mencionada mistura à primeira etapa de destilação para formar primeiro destilado que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica que contém HFC-1234yf e fluoreto de hidrogênio e primeira composição de fundo que compreende HFC-245cb;

b. submissão do mencionado primeiro destilado à segunda etapa de destilação a partir da qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) HFC-1234yf é removida como segunda composição de destilado com segunda composição de fundo que é enriquecida no outro dos mencionados componentes (i) ou (ii); e

c. submissão da mencionada segunda composição de destilado à terceira etapa de destilação conduzida sob pressão diferente da segunda etapa de destilação na qual o componente enriquecido na segunda composição de fundo em (b) é removido como terceira composição de destilado com terceira composição de fundo enriquecida com mesmo componente que foi enriquecido na segunda composição de destilado.

11. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENO (HFC-1234yf), caracterizado pelo fato de que compreende:

a. alimentação de HFC-245cb à zona de reação para desidrofluoretação para formar composição de produto de reação que compreende HFC-1234yf, HFC-245cb não reagido e fluoreto de hidrogênio;

b. submissão da mencionada composição de produto de reação à primeira etapa de destilação para formar primeira composição de destilado que compreende composição azeotrópica ou quase azeotrópica que contém HFC-1234yf e fluoreto de hidrogênio e primeira composição de fundo que compreende HFC-245cb;

c. submissão da mencionada primeira composição de destilado à segunda etapa de destilação a partir da qual composição enriquecida em (i) fluoreto de hidrogênio ou (ii) HFC-1234yf é removida como segunda composição de destilado com segunda composição de fundo que é enriquecida no outro dos mencionados componentes (i) ou (ii); e

d. submissão da mencionada segunda composição de destilado à terceira etapa de destilação conduzida em pressão diferente da segunda etapa de destilação na qual o componente enriquecido na segunda composição de fundo em (c) é removido como terceira composição de destilado com terceira composição de fundo enriquecida com mesmo componente que foi enriquecido na segunda composição de destilado.

12. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), caracterizado pelo fato de que compreende a alimentação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) à zona de reação de desidrofluoretação para produzir mistura de reação que compreende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) e fluoreto de hidrogênio.

13. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), caracterizado pelo fato de que compreende a alimentação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) à zona de reação de desidrofluoretação na presença de catalisador para produzir mistura de reação que compreende $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf).

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a mencionada zona de reação é mantida sob temperatura na faixa de cerca de 200 °C a cerca de 500 °C.

15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a mencionada zona de reação é mantida sob temperatura na faixa de cerca de 300°C a cerca de 450°C.

16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o mencionado catalisador de desidrofluoretação é selecionado a partir do grupo que consiste de: fluoreto de alumínio; alumina fluoretada; metais sobre fluoreto de alumínio; metais sobre alumina fluoretada; óxidos, fluoretos e oxifluoretos de magnésio, zinco e misturas de magnésio e zinco e/ou alumínio; óxido de lantânio e óxido de lantânio fluoretado; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluoretados e trifluoreto de cromo cúbico; carvão, carvão lavado com ácido, carvão ativado, materiais carbonáceos de matriz tridimensional; e compostos metálicos sustentados sobre carbono.

17. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que os mencionados compostos metálicos sustentados sobre carbono são compostos de pelo menos um metal selecionado a partir do grupo que consiste de sódio, potássio, rubídio, cério, ítrio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, cromo, ferro, cobalto, ródio, níquel, cobre, zinco e suas misturas.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que os mencionados compostos metálicos sustentados sobre carbono são selecionados a partir do grupo que consiste de óxidos, fluoretos e oxifluoretos.

19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o mencionado catalisador de desidrofluoretação é alumina fluoretada.

20. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o mencionado catalisador de desidrofluoretação é material carbonáceo poroso de matriz tridimensional.

21. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), caracterizado pelo fato de que compreende a alimentação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) à zona de reação de desidrofluoretação sob temperatura elevada na ausência de catalisador para produzir mistura de reação que compreende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) e fluoreto de hidrogênio.

22. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a mencionada temperatura elevada é de cerca de 350 °C a cerca de 900 °C.

23. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a mencionada temperatura elevada é de cerca de 450 °C a cerca de 900 °C.

24. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 12, 13 ou 21, caracterizado pelo fato de que a mencionada mistura de reação compreende adicionalmente $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ não reagido (HFC-245cb).

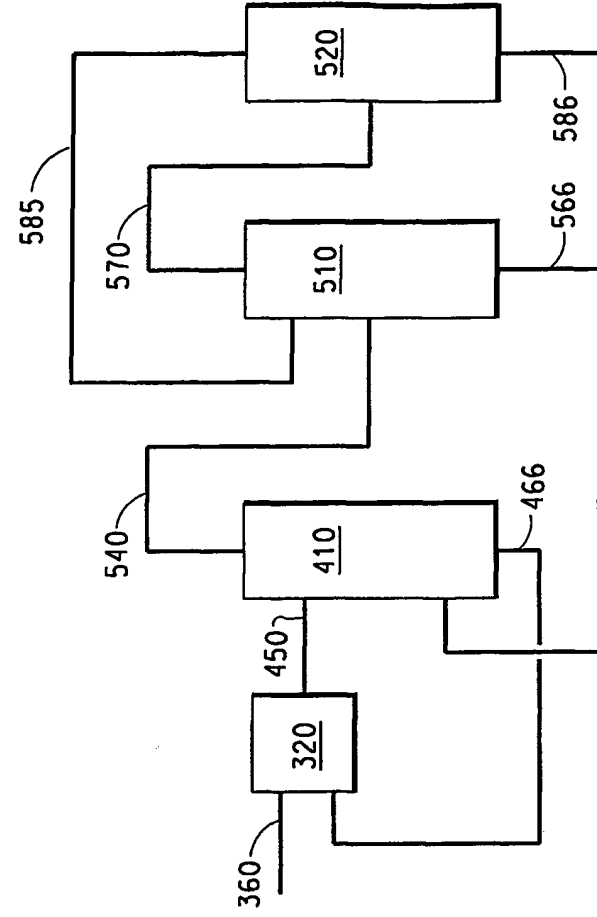


Fig. 2

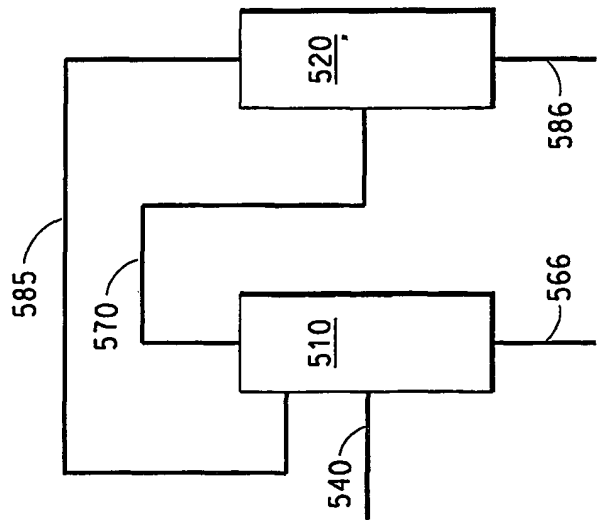


Fig. 1

R-0619121-3

RESUMO

**"COMPOSIÇÃO AZEOTRÓPICA OU QUASE AZEOTRÓPICA, PROCESSO
DE SEPARAÇÃO DE 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENO (HFC-1234yf) DE
1,1,1,2,2-PENTAFLUOROPROPANO (HFC-245cb) E PROCESSOS DE
5 SEPARAÇÃO, DE PURIFICAÇÃO E DE PRODUÇÃO DE HFC-1234yf"**

A presente invenção se refere a composições azeotrópicas ou
quase azeotrópicas que compreendem 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-
1234yf) e fluoreto de hidrogênio (HF). Estas composições são úteis em
processos de produção e purificação de HFC-1234yf. Além disso, são descritos
10 na presente invenção processos de fabricação de HFC-1234yf.