



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

(11) BR 112014011907-4 B1



(22) Data do Depósito: 06/11/2012

(45) Data de Concessão: 28/01/2020

(54) Título: PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE HIDROFLUOROLEFINAS

(51) Int.Cl.: C07C 17/00; C07C 17/20; C07C 21/20.

(30) Prioridade Unionista: 16/11/2011 US 13/297,557.

(73) Titular(es): ARKEMA INC..

(72) Inventor(es): MAHER Y. ELSHEIKH; PHILIPPE BONNET; BENJAMIN BIN CHEN.

(86) Pedido PCT: PCT US2012063649 de 06/11/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/074324 de 23/05/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/05/2014

(57) Resumo: RESUMO PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE HIDROFLUOROLEFINAS Trata-se de um processo para a síntese de hidroclorofluorolefinas (HCFO) e/ou hidrofluorolefinas (HFO). O processo é baseado nas etapas de fluoração de hidrocloropropenos ou hidrocloropropanos para formar hidroclorofluoropropenos e/ou hidrofluoropropenos, seguida pela fluoração catalítica em fase gasosa dos hidroclorofluoropropenos para formar hidrofluoropropenos. O processo produz 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) a partir de matéria-prima, como tetracloropropenos, 1,1,2,3 tetracloropropeno (HCO-1230xa) e/ou 1,1,1,2 tetracloropropeno (HCO-1230xf) ou pentacloropropanos, HCC-240db, HCC-240aa e/ou HCC-240ab que são precursores dos tetracloropropenos. O processo da presente invenção compreende as etapas de: a) fluoração em fase líquida ou gasosa de tetracloropropeno (o qual pode ser formado através de fluoração em fase gasosa de pentacloropropano), na presença ou ausência de catalisador homogêneo ou heterogêneo; para formar o produto intermediário HCFO-1233xf e, posteriormente, b) fluoração catalítica em fase gasosa do intermediário HCFO-1233xf para formar o produto de hidrofluoropropeno 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE HIDROFLUOROLEFINAS"**CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de um hidrofluoropropeno. Mais particularmente, a presente invenção se refere a um processo para fabricar o hidrofluoropropeno 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) e/ou seu isômero 1,1,1,2-tetracloropropeno (HCC-1230xf). Os materiais de partida para o processo podem ser o próprio tetracloropropeno(s) ou seus materiais precursores, como 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC-240aa) e/ou 1,1,1,2,2-pentacloropropano (HCC-240ab). O processo compreende duas etapas, em que a primeira etapa é uma fluoração em fase líquida ou gasosa na presença ou ausência de catalisador homogêneo ou heterogêneo a fim de formar o produto intermediário do hidroclorofluoropropeno 1,1,1-trifluoro-2-cloropropeno (HCFO-1233xf), sucedido por uma segunda etapa que compreende uma fluoração em fase gasosa catalisada do 1,1,1-trifluoro-2-cloropropeno (HCFO-1233xf) a fim de formar o produto desejado de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) e os coprodutos, primeiramente, de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb). Os coprodutos podem ser reciclados de volta para a segunda reação em fase gasosa. Preferencialmente, o catalisador da segunda etapa é um catalisador à base de cromo, como CrO_mF_n , com $1,5 < m < 3$ e $0 < n < 3$, suportado ou não suportado.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] O Protocolo de Montreal para a proteção da camada de ozônio, assinado em outubro de 1987, exige a

supressão gradual do uso de clorofluorocarbonos (CFCs). Os materiais mais "amigáveis" à camada de ozônio, como hidrofluorocarbonetos (HFCs), por exemplo, clorofluorocarbonos substituídos por HFC-134a. Esses compostos provaram ser gases de efeito estufa, os quais causam aquecimento global e foram regulados pelo Protocolo de Kyoto on Climate Change. Os materiais de substituição emergentes, hidrofluoropropenos, demonstraram ser ambientalmente aceitáveis, isto é, têm potencial de esgotamento de ozônio zero (ODP) e baixo GWP aceitável. A presente invenção é direcionada para um processo de fabricação de hidrofluorolefinas, como hidrofluoropropenos e/ou hidroclorofluorolefinas. O processo da presente invenção é baseado em um processo de reação com duas etapas que inclui uma fluoração em fase gasosa ou líquida, sucedida por uma fluoração em fase gasosa catalítica a fim de produzir as fluorolefinas desejáveis.

[003] Os métodos para preparar hidrofluoroalquenos são conhecidos. Por exemplo, o documento n° WO2007/079431 revela processos para a produção de olefinas fluoradas, incluindo hidrofluoropropenos. Os processos que são amplamente descritos como uma única reação ou duas ou mais reações envolvem fluoração de compostos da fórmula $C(X)_mC(Y)_n$ até pelo menos um composto da fórmula $CF_3CF=CHZ$, em que cada X, Y e Z é independentemente H, F, Cl, I ou Br e cada m é independentemente 1, 2 ou 3 e n é 0 ou 1. Os exemplos e as modalidades preferenciais revelam processos com múltiplas etapas, como sequência da reação, em que uma matéria-prima de 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa) é fluorada em uma reação em fase gasosa catalisada

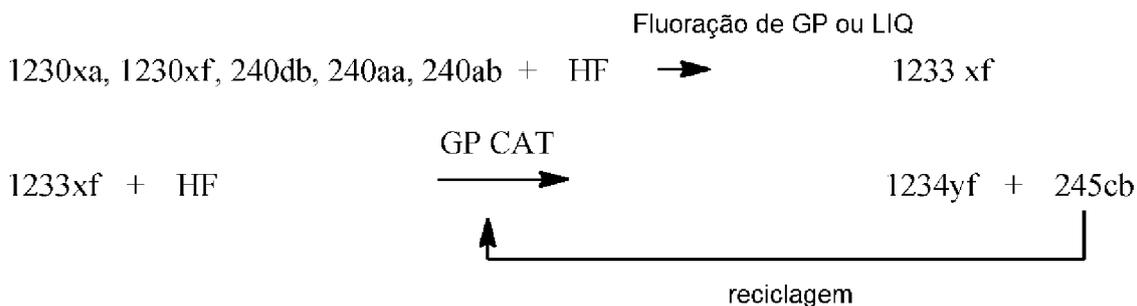
a fim de formar um composto como 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf). O 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno é, então, convertido em 2-cloro-2,3,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) através de uma reação em fase líquida catalisada. Seguida por desidrocloração do 2-cloro-2,3,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) através de uma reação em fase gasosa catalisada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[004] A presente invenção fornece um processo para produzir o hidrofluoropropeno 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) a partir de "matéria-prima", como tetracloropropenos, 1,1,2,3 tetracloropropeno (HCO-1230xa) e/ou 1,1,1,2 tetracloropropeno (HCO-1230xf) ou pentacloropropanos, HCC-240db, HCC-240aa e/ou HCC-240ab, os quais são precursores dos tetracloropropenos. O processo da presente invenção compreende as etapas de:

a) fluoração em fase líquida ou gasosa de tetracloropropeno (o qual pode ser formado através de fluoração em fase gasosa de pentacloropropano), na presença ou ausência de catalisador homogêneo ou heterogêneo; a fim de formar o produto intermediário de HCFO-1233xf e, posteriormente,

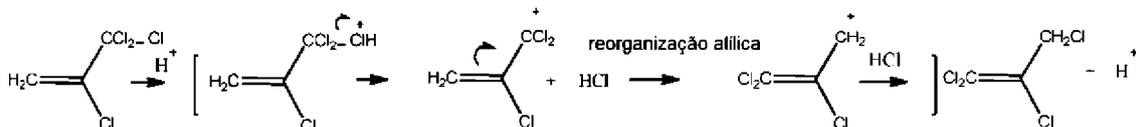
b) fluoração em fase gasosa catalítica do HCFO-1233xf intermediário a fim de formar o produto de hidrofluoropropeno 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). A sequência de reação pode ser resumida como:



DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

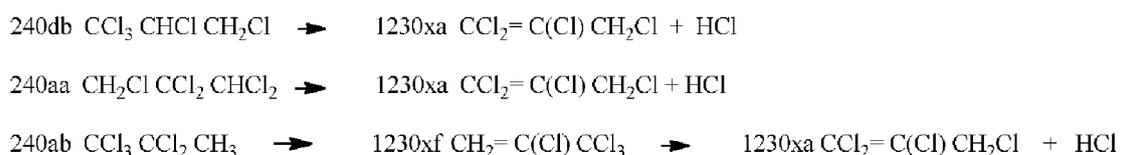
[005] A primeira etapa da presente invenção se refere à fluoração em fase líquida ou gasosa de um hidrocloropropeno, como HCO-1230xa ou HCO-1230xf, na ausência ou presença de um catalisador selecionado a partir de catalisadores homogêneo ou heterogêneo a fim de formar o hidroclorofluoropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf). O hidrocloropropeno pode ser formado através da fluoração em fase gasosa de um hidrocloropropano, como HCC-240db, HCC-240aa ou HCC-240ab. A fluoração do hidrocloropropano pode ser uma etapa separada ou pode ocorrer no local com a fluoração em fase gasosa do hidrocloropropeno.

[006] O HCO-1230xf pode ser isomerizado na presença de catalisador ácido a fim de produzir HCO-1230xa, conforme mostrado no Esquema 1



Esquema 1. Isomerização de 1230xf a 1230xa

[007] O HCO-1230xa ou seu isômero HCO-1230xf pode ser obtido mediante desidrocloração térmica de hidrocarbonetos, como HCC-240db, HCC-240aa e/ou HCC-240ab, conforme mostrado no Esquema 2.



Esquema 2. Desidrocloração de HCC-240db, HCC-240aa e/ ou HCC-240ab para HCO-1230xa.

[008] Em uma modalidade, a primeira etapa do processo da presente invenção compreende a fluoração em fase líquida de tetracloropropeno com HF, preferencialmente, sem utilização do catalisador. O HF para razão molar de tetracloropropeno é, preferencialmente, de cerca de 3 a 1 a cerca de 500 a 1, com mais preferência, de cerca de 10 a 1 a cerca de 200 a 1. As temperaturas de reação podem variar de cerca de 20 °C a cerca de 400 °C, preferencialmente, de cerca de 100 °C a cerca de 350 °C. As pressões de operação podem variar de cerca de 0,07 a cerca de 6,20 MPa (cerca de 10 a cerca de 900 psia), preferencialmente de cerca de pressão atmosférica a cerca de 4,83 MPa (700 psia). Geralmente, o tempo de permanência é de cerca de ¼ a 24 horas, preferencialmente de cerca de ½ de hora a cerca de 2 horas. Qualquer matéria-prima não reativa pode ser facilmente separada do produto desejado devido à grande diferença em seus pontos de ebulição. Preferencialmente, o vaso de reação é construído a partir de material resistente a HF, como aço inoxidável 316L, INCONEL® ou HASTELLOY®. A reação pode ser executada por um processo contínuo ou por batelada.

[009] O principal subproduto dessa reação é o cloreto de hidrogênio (HCl), o qual pode ser removido por meio convencional, conhecido na técnica como absorção ou destilação. Após a remoção do HCl, o fluxo do produto

contém o produto de hidroclorofluoropropeno desejado, HCFC-1233xf, e pode incluir coprodutos e materiais de partida não reativos, os quais incluem, mas sem limitação: HF, pentafluoropropanos, como 245cb, e clorotetrafluoropropanos, como 244bb. Esse fluxo com ou sem separação dos coprodutos fornece o fluxo de alimentação para a segunda etapa de reação.

[0010] Opcionalmente, a primeira etapa de fluoração em fase líquida pode ser executada na presença de um catalisador. O catalisador pode ser um catalisador de fluoração homogêneo selecionado a partir dos catalisadores como SbCl_5 , TiCl_4 e SnCl_4 . O nível do catalisador de fluoração homogêneo usado pode variar entre 0,1 e 10% em mol do orgânico presente. O catalisador de fluoração homogêneo é ativado primeiro com HF, em que o coproduto HCl é expelido. O processo de ativação pode ser executado a uma temperatura que varia entre a temperatura ambiente e 200 °C, preferencialmente entre a temperatura ambiente e 100 °C. A fluoração em fase líquida pode ser executada continuamente ou em condições de batelada. Quando o catalisador de antimônio for usado, um nível baixo de gás cloro que varia entre cerca de 1 e 10% em mol poderá ser fornecido a fim de prolongar a vida útil do catalisador.

[0011] Em uma modalidade alternativa, a primeira etapa é executada na fase gasosa e um catalisador heterogêneo é usado. Esse catalisador pode ser selecionado a partir de um catalisador à base de cromo suportado ou não suportado. Um cocatalisador selecionado a partir do grupo níquel, zinco, cobalto ou magnésio pode ser usado. O nível de cocatalisador pode variar entre 1 e 50% em peso do

catalisador, preferencialmente entre 5 e 10% em peso. A incorporação do cocatalisador pode se dar através de processos conhecidos na técnica, como adsorção a partir de solução aquosa ou não aquosa, de mistura física íntima do cocatalisador e do catalisador ou de coprecipitação de soluções aquosas ou não aquosas. Quando um catalisador suportado é usado, o suporte pode ser selecionado a partir do grupo carbono ativado, grafite, grafite fluorado, alumina, alumina fluorada, óxido de cromo, óxido de cromo fluorado, magnésio e magnésio fluorado. A preparação do catalisador suportado pode se dar através de processos conhecidos na técnica como adsorção de soluções aquosas ou não aquosas, coprecipitação de solução aquosa ou não aquosa ou mediante mistura do suporte e mistura do catalisador/cocatalisador.

[0012] Quando um catalisador à base de cromo, como Cr_2O_3 , é usado na primeira etapa, o mesmo é submetido a uma ativação de HF na presença ou ausência de cocarregador, como nitrogênio ou ar. Em um processo de ativação típico, em uma primeira etapa, o catalisador é seco a uma temperatura entre 100° e 200°C , na presença de um gás transportador como nitrogênio. Após a secagem, o catalisador é ativado com HF na presença de gás transportador, como nitrogênio ou ar. Tipicamente, a etapa de ativação de HF pode ser iniciada a cerca de 100°C , com o uso de uma mistura diluída de HF em nitrogênio ou em mistura de ar, a qual é gradualmente aumentada de tal forma a fim de manter a temperatura do catalisador muito abaixo de 400°C . Então, o diluente do ar ou do nitrogênio é gradualmente diminuído. Depois, a pressão do reator é

aumentada até aproximadamente a pressão de reação desejada, por exemplo, 0,07 a 6,20 MPa (10 a 900 psia), e o HF puro é gradualmente adicionado por outras 18 horas. A etapa de ativação de HF é seguida por uma segunda etapa de ativação com ar, em que o catalisador é aquecido a aproximadamente 300 a 400 °C, preferencialmente entre 330 a 360 °C por aproximadamente 24 horas em um fluxo de ar seco. Preferencialmente, o HF e o catalisador ativado de ar resultantes têm a composição próxima de CrO_mF_n , com $1,5 < m < 3$ e $0 < n < 3$. Preferencialmente, o catalisador ativado tem um teor de flúor de cerca de 35 a 40% em peso, uma área de superfície está entre 10 e 100 m^2/g , volume de poro está entre 0,1 e 1 m^3/g , % de atrito está, preferencialmente, entre cerca de 1 e 5% e a força de compressão é de aproximadamente 0,14 a 0,69 MPa (20 a 100 psi).

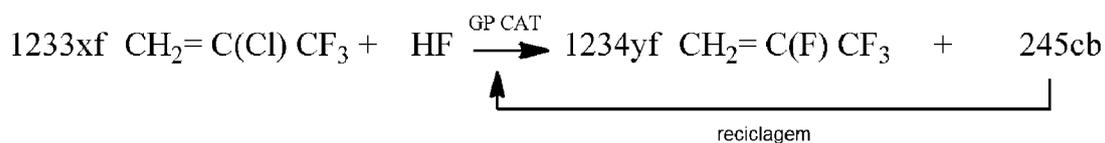
[0013] Em uma modalidade alternativa, a primeira etapa do processo pode compreender a fluoração em fase gasosa de tetracloropropeno com HF, preferencialmente, sem utilização de catalisador. As condições de processamento para a fluoração em fase gasosa, catalisada e não catalisada, são semelhantes à etapa de fase líquida descrita acima, por exemplo; a temperatura operacional pode variar entre 100 e 500 °C, preferencialmente entre 200 e 450 °C. É uma vantagem usar um tempo de contato entre 1 e 100 segundos, preferencialmente entre 5 e 20 segundos. Devido ao fato de o HCl ser gerado como um coproduto no processo, é preferível operar o processo sob pressão, entre 0,07 e 6,89 MPa (10 e 1.000 psi) e, com mais preferência, entre pressão atmosférica e 2,76 MPa (400 psi). É melhor que uma coalimentação de um oxigênio que contém gás, como

ar, estenda a vida do catalisador ao minimizar a necessidade de encerrar o processo para remover depósitos de carbono. A razão molar de HF para orgânico pode variar entre 1/1 a 100/1 com a razão molar de HF/orgânico preferencialmente entre 5/1 a 40/1.

[0014] O material de partida de tetracloropropeno da presente invenção, HCO-1230xa ou HCO-1230xf, pode ser preparado mediante a desidrocloração em fase gasosa de pentacloropropanos, como HCC-240db, HCC-240aa e/ ou HCC-2240ab na fase gasosa na presença de um catalisador. Preferencialmente, o catalisador é um catalisador à base de Cr^3 suportado ou não suportado. Preferencialmente, o catalisador é ativado, conforme descrito acima. Um cocatalisador selecionado a partir do grupo níquel, zinco e magnésio pode ser usado. A temperatura da operação pode variar entre 200 e 500 °C e está, preferencialmente, entre 200 e 400 °C. A pressão da operação pode variar dentro da faixa de 0,69 e 6,89 MPa (100 a 1.000 psi), e está, preferencialmente, entre 1,38 e 2,76 MPa (200 e 400 psi). A razão molar de HF para alimento orgânico está, preferencialmente, entre 5/1 a 40/1, e o tempo de contato está entre 10 e 100 segundos. Para executar o processo por período estendido de tempo sem desativação de catalisador, é vantajoso usar uma razão molar de oxigênio para o alimento orgânico entre 1 e 10% em volume. O oxigênio pode ser alimentado, como oxigênio puro ou oxigênio que contém gás, como ar ou uma mistura de oxigênio e nitrogênio.

[0015] A segunda etapa de reação da presente invenção se refere a uma fluoração catalítica em fase gasosa do hidroclofluoropropeno HCFO-1233xf da primeira

etapa de reação para formar o hidrofluoropropeno 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) e os coprodutos, principalmente HCC-245cb. A sequência de reação da segunda etapa pode ser resumida como:



[0016] A segunda etapa envolve colocar o hidroclorofluoropropeno HFO-1233xf em contato com HF sob condições suficientes para produzir a hidrofluorolefina 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). O HF: a razão molar de hidroclorofluoropropeno é tipicamente de cerca de 0,5:1 para 40:1, e é preferencialmente de cerca de pelo menos 1:1 para melhorar a conversão e, preferencialmente, não mais que cerca de 10:1, para produzir baixos níveis de HF em excesso, os quais são recuperados a jusante. Tipicamente, as temperaturas de cerca de 250 °C a cerca de 600 °C são usadas, preferencialmente de cerca de 300 °C a cerca de 500 °C. Tipicamente, as pressões são de cerca de pressão atmosférica a cerca de 2,76 MPa (400 psi), preferencialmente de cerca de 0,34 a 1,38 MPa (50 a 200 psi). Preferencialmente, o processo é executado em um tempo de contato entre 1 e 100 segundos na presença de oxigênio ou de oxigênio que contém gás, como ar, com o uso de 1 a 200% em volume de oxigênio com base na alimentação de 1233xf. Os coprodutos formados, como 245cb e/ou 244bb, podem ser reciclados.

[0017] Vários catalisadores de fluoração podem ser usados, como catalisador à base de cromo, o qual é tanto não suportado quanto suportado. Quando suportado, o suporte

é selecionado a partir de alumina fluorada, de carbono ativado e similares. O catalisador de cromo é usado sozinho ou na presença de um cocatalisador, como zinco, magnésio, cobalto ou níquel. Três catalisadores de cromo preferenciais são: catalisador de óxido de cromo puro, de cromo/zinco com zinco, como um cocatalisador, cocatalisador de cromo/níquel com níquel e de cromo/níquel suportado em alumina fluorada. A preparação desse último catalisador é revelada, por exemplo, na Patente n° US 5,731,481. Preferencialmente, os catalisadores à base de cromo são ativados antes de serem usados, em um procedimento com duas etapas, conforme descrito acima.

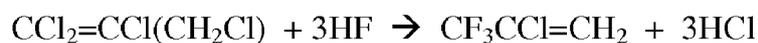
[0018] O produto de reação da segunda etapa de fluoração irá incluir, adicionalmente ao hidrofluoropropeno desejado, hidroclorofluoropropeno (HCFC-1233xf) não reativo, pentafluoropropano (HFC-245cb) e monoclorotetrafluoropropano (HCFC-244bb). Esses subprodutos podem ser separados do hidrofluoropropeno desejado em uma série de duas ou mais colunas de separação com o maior HFC-245cb subproduto que é reciclado para a segunda reação de fluoração em fase gasosa ou dehidroclorinados de modo catalítico para 1234yf em um reator em fase gasosa separado, com o uso da mesma formulação de catalisador usada na segunda etapa.

[0019] A matéria-prima de tetracloropropeno da presente invenção pode ser formada de várias formas, conforme será compreendido por uma pessoa versada na técnica.

EXEMPLOS

Exemplos 1

[0020] A fluoração não catalisada em fase líquida de 1,1,2,3 tetracloropropeno (HCO-1230xa) para 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCF0-1233xf).



[0021] 0,28 mol de HCO-1230xa pode ser carregado em uma autoclave do tipo Hastelloy C, de 300 ml, equipada com uma válvula de entrada de gás, um agitador mecânico e uma torre de resfriamento de saída. 3,5 moles de gás HF podem ser condensados na autoclave. A mistura da reação seria gradualmente aquecida a 120°C, com agitação contínua por aproximadamente ½ hora. A pressão de gás excedente resultante da formação de HCl poderia ser expelida através de uma válvula de alívio de pressão de 2,76 MPa (400 psi) na torre de resfriamento. O material com ponto de ebulição mais alto seria retido à temperatura ambiente. Os produtos orgânicos voláteis poderiam ser secos sobre sulfato de cálcio anidro e coletados em uma armadilha criogênica. Quase 0,28 mol do produto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno seriam encontrados na armadilha criogênica. Os exemplos 1, 2 e 3, resumidos na Tabela 1, foram calculados com base em reações comparáveis com materiais intimamente relacionados.

Tabela 1. Resumo dos resultados, fluoração em fase líquida não catalisada de 1230xa até 1233xf

Exemplo	1
Temperatura °C	100
Pressão MPa (psia)	2,07 (300)

Razão molar HF/1230za	166
Tempo de permanência, horas	5
% Conversão 1230xa	100
% 1234yf	0,25
% 245cb	0,16
% 1233xf	97,2
Outro	2,39

1234yf é $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

245cb é $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$

1233xf é $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$

244bb é $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$

Exemplos 2 a 4

[0022] Fluoração em fase gasosa de HCO-1233xf em alta temperatura.

[0023] Um catalisador ativado, de 15cc, poderia ser carregado em um reator de leito fixo vertical (Hastelloy C de 50,8 cm por 2,54 cm (20 polegadas por 1 polegada)). O HF poderia ser alimentado como um líquido e convertido para um gás com o uso de vaporizador. O HCO-1233xf poderia ser alimentado para o reator de leito fixo com o uso de uma bomba de seringa e aquecido até 365 °C. A reação poderia ser executada a uma pressão entre 0,29 e 1,12 MPa (42 e 162 psi). A Tabela 2 resume os cálculos dos resultados esperados com o uso de uma variedade de razão molar de HCO-1233xf/HF e tempos de contato com base em reações comparáveis com materiais intimamente relacionados.

Tabela 2. Resumo da fluoração de 1233xf até 1234yf, com o uso de catalisador de Cr₂O₃ não suportado.

Exemplo	2	3	4
Temp °C	365	365	365
Pressão MPa (psia)	0,33 (48,5)	0,33 (48,5)	1,16 (169)
Razão molar O ₂ /1233xf	0,5	0,5	0,5
Razão molar HF/1233xa	10,6	21,1	21,1
Tempo de contato seg	3,9	4	14
% Conversão	54,8	64,1	73,6
% 1234yf	58,3	56,4	40,6
% 245cb	36,6	36,5	59,4
% 244bb	5,1	7,1	0

1234yf é CF₃CF=CH₂

245cb é CF₃CF₂CH₃

244bb é CF₃CFClCH₃

[0024] Embora a presente invenção tenha sido descrita em relação a modalidades particulares da mesma, é evidente que várias outras formas e modificações desta invenção serão óbvias para aqueles versados na técnica. Em geral, as reivindicações anexas e esta invenção devem ser interpretadas como abrangendo todas essas formas e modificações óbvias que estão dentro do verdadeiro espírito e escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir 1,1,1,2-tetrafluoropropeno caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

a) fluorar tetracloropropeno para formar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno e HCl e primeiros coprodutos e, posteriormente,

b) fluorar o dito 2-cloro-3,3,3-tri-fluoropropeno, em uma fase gasosa, na presença de um catalisador selecionado a partir do grupo que consiste em catalisador de cromo suportado, catalisador de cromo não suportado e misturas dos mesmos, sendo que o dito catalisador de cromo compreende, ainda, opcionalmente, um cocatalisador selecionado a partir do grupo que consiste em níquel, cobalto e magnésio, para formar 1,1,1,2-tetrafluoropropeno e segundos coprodutos.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa a) de fluorar um tetracloropropeno compreende colocar o tetracloropropeno em contato com fluoreto de hidrogênio na fase gasosa ou líquida.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a etapa a) é executada na presença de um catalisador.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador é selecionado a partir do grupo que consiste em catalisador de fluoração homogêneo e catalisador heterogêneo.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador de

fluoração homogêneo é selecionado a partir do grupo que consiste em SbCl_5 , TiCl_4 , SnCl_4 .

6. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador heterogêneo é um catalisador de cromo suportado ou não suportado que compreende, ainda, opcionalmente, um cocatalisador selecionado a partir do grupo que consiste em níquel, zinco, cobalto e magnésio.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende, ainda, a etapa de separar HCl do dito 2-cloro-3,3,3-tri-fluoropropeno e HCl e primeiros coprodutos antes da fluoração do 2-cloro-3,3,3-tri-fluoropropeno.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos primeiros coprodutos compreendem pentafluoropropano e clorotetrafluoropropano.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o dito pentafluoropropano compreende 1,1,1,2,2-pentafluoropropano e o dito clorotetrafluoropropano compreende 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende, ainda, a etapa de separar os ditos segundos coprodutos do dito 1,1,1,2-tetrafluoropropano.

11. Processo, de acordo a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que compreende, ainda, a etapa de reciclar os ditos segundos coprodutos separados para a etapa b.

12. Processo, de acordo a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ditos segundos coprodutos compreendem pentafluoropropano e clorotetrafluoropropano.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o dito pentafluoropropano compreende 1,1,1,2,2-pentafluoropropano e o dito clorotetrafluoropropano compreende 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a razão de tetracloropropeno para fluoreto de hidrogênio varia de cerca de 1 a 3 a cerca de 1 a 500.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão de tetracloropropeno para fluoreto de hidrogênio varia de cerca de 1 a 10 a cerca de 1 a 200.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de fluoração do 2-cloro-3,3,3-tri-fluoropropeno em uma fase gasosa, na presença de um catalisador, compreende colocar o dito 2-cloro-3,3,3-tri-fluoropropeno em contato com fluoreto de hidrogênio.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador é ativado antes do uso.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador é ativado a uma temperatura entre 200 e 400 °C em um processo de duas etapas que compreende, primeiro, o contato com HF, em

seguida, o contato com ar a fim de produzir o catalisador da fórmula tal como CrO_mF_n , com $1,5 < m < 3$ e $0 < n < 3$.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende, ainda, a etapa de isomerizar 1,1,1,2-tetracloropropeno, na presença de um catalisador ácido, para produzir 1,1,2,3-tetracloropropeno.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito tetracloropropeno é preparado através de fluoração em fase gasosa de um ou mais pentacloropropanos.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita etapa de fluoração de tetracloropropeno é executada na fase líquida na presença de um catalisador homogêneo.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita etapa de fluoração do dito tetracloropropeno é executada na fase gasosa na presença de um catalisador heterogêneo.