



Stefano Millefanti^a, Vito Tortelli^a,
Giuseppe Marchionni^a,
Stefania Albonetti^b,
Giuseppe Fornasari^b, Manuel Gregori^b
^aSolvay Specialty Polymers
R&D Centre, Bollate (MI)
^bDipartimento di Chimica Industriale
"Toso Montanari"
Università di Bologna
stefano.millefanti@solvay.com

NUOVO PROCESSO CATALITICO PER OTTENERE $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$

I perfluorovinil eteri sono un'importante classe di monomeri speciali che impartiscono ai polimeri fluorurati nuove proprietà collegate alla processabilità, alla temperatura di transizione vetrosa, al compression set, alla temperatura di fusione. Il vinil etere più importante per Solvay Specialty Polymers è indubbiamente il perfluorometil vinil etere (MVE), ottenuto dal precursore saturo $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{Cl}$ (AM) attraverso una reazione di dechlorurazione con zinco in polvere. Questo processo produce grandi quantità di ZnCl_2 , sale che deve essere smaltito tramite trattamento opportuno. Quest'ultimo trattamento rappresenta un costo importante nel bilancio economico ed ambientale dell'intero processo di sintesi. Un nuovo approccio sostenibile alla sintesi dell'MVE è basato sulla dechlorurazione catalitica, in fase gassosa, assistita da idrogeno, che produce come solo prodotto, oltre l'MVE, acido cloridrico gassoso.

La storia dei polimeri fluorurati a catena policarbonica inizia negli anni Trenta con la sintesi del policlorotrifluoroetilene (PCTFE) e la fortuita scoperta del politetrafluoroetilene (PTFE) [1]. Sin da quei tempi si cominciarono ad intuire alcune proprietà caratteristiche dei materiali fluorurati, ed in particolare altamente fluorurati, come la stabilità termica e chimica, la non infiammabilità, la bassa costante dielettrica, la bassa energia superficiale, l'oleo e l'idrorepellenza.

All'inizio la sintesi di materiali fluorurati si limitava agli omopolimeri dei pochi monomeri fluorurati disponibili: oltre il CTFE (clorotrifluoroetilene) e il TFE (tetrafluoroetilene), esisteva praticamente solo il VDF (fluoruro di vinilidene) che dava origine al PVDF. Tra gli anni Cinquanta e Settanta si introdussero vari comonomeri per migliorare o introdurre nuove caratteristiche e applicazioni agli omopolimeri standard: monomeri perfluorurati come l'HFP (esafluoropropene),

il PPVE (perfluoropropil vinil etere) e idrogenati come l'etilene (ET) furono introdotti nelle polimerizzazioni radicaliche, dando origine a nuovi materiali che sono poi diventati commerciali (copolimeri TFE-HFP, VDF-HFP, TFE-PPVE, TFE-ET). In particolare il PPVE in piccole quantità nella catena del PTFE rendeva la resina risultante (PFA) processabile in condizioni meno drastiche del PTFE, abbassandone la cristallinità e il punto di fusione [2].

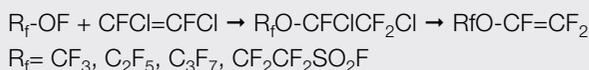
Il PPVE è stato il primo esempio di monomero vinil etereo utilizzato industrialmente [3].

In seguito tutte le grandi compagnie di materiali fluorurati (oltre DuPont, 3M, Asahi, Daikin, Solvay) hanno sviluppato la loro strategia di produzione ed utilizzo di monomeri 'speciali' per dare ai materiali fluorurati proprietà particolari che i mercati richiedevano nel campo dell'automobile, delle tubazioni per il trasporto di derivati petroliferi, delle coperture superficiali di vetro, metalli ecc., dell'energia.

Catalizzatore	Fase attiva	Composizione (% peso)	Area Sup (m ² /g)	
			Fresco	Usato
0.5-Ru/C	Ru	0.5	920	-
1-Ru/C	Ru	1	1041	795
1.5-Ru/C	Ru	1.5	990	-
1-Pd/C	Pd	1	1074	752
Pd ₁ -Ru ₄ /C	Pd and Ru	Pd=0.8; Ru= 3.2	-	-
Pd ₁ -Ru ₅ /C	Pd and Ru	Pd=0.4; Ru= 3.2	-	-
Pd ₁ -Cu ₂ /C	Pd and Cu	Pd=1; Cu=1.2	1012	-

Tab. 1 - Composizione dei catalizzatori e aree superficiali

Solvay Specialty Polymers, precedentemente Montefluos, poi Ausimont, poi Solvay Solexis, ha sviluppato il suo processo di sintesi di perfluoroalchil vinil eteri [4] che prevedeva l'aggiunta di perfluoroalchil ipofluoriti al 1,2-dicloro-1,2 difluoroetilene a formare un dicloroetil etere: lo stadio successivo della sintesi è una decolorazione per ottenere il vinil etere desiderato:



La reazione di eliminazione di cloro da due atomi di carbonio vicini viene effettuata normalmente utilizzando un metallo come zinco o rame, in polvere, in presenza di un solvente come l'isopropanolo, la dimetilformammide, il dimetilsolfossido ecc.

La reazione avviene, quindi, in fase liquida, in presenza di un solido

disperso (reazione eterogenea) con produzione di una quantità stechiometrica di $ZnCl_2$, che deve essere separato opportunamente e smaltito, con notevole dispendio di energia e di costi associati.

La reazione è inoltre difficilmente realizzabile in modalità continua: normalmente è in modalità discontinua. Se a questi oneri si aggiunge il fatto che solventi largamente utilizzati come la DMF e l'N-metilpirrolidone (classificazione di pericolo H360D), i migliori per la decolorazione di dicloro eteri, sono attualmente catalogati come tossici per la riproduzione, si capisce subito perché si renda necessaria, in prospettiva futura, la ricerca di un nuovo processo di decolorazione più sostenibile in termini di costi economici e ambientali.

I processi catalitici sono di grande importanza nell'industria chimica e tradizionalmente sono stati associati alla sintesi di intermedi chimici e nei processi di raffinazione. Oggi la catalisi è diventata anche una componente importante delle tecnologie 'green' e rappresenta un importante mezzo per lo sviluppo sostenibile.

La decolorazione di alcani clorurati in fase gassosa, clorofluorocarburi (CFC) e idroclorofluorocarburi (HCFC), assistita da idrogeno è stata ampiamente studiata in letteratura sia come metodo di trattamento di effluenti indesiderati sia per la sintesi di importanti composti insaturi [5, 6]. Molto poco, invece, si sa sulla idrodecolorazione di dicloro eteri per produrre vinil eteri.

In letteratura sono note idrodecolorazioni con catalizzatori di Ru, Pt e Pd di dicloroetano ad etilene, che viene però rapidamente convertito ad etano [7].

Catalizzatori di Cu e Sn sono usati per la decolorazione totale di idrocarburi clorurati sempre ad etilene, con più alte selettività ma in condizioni spinte [8]. Catalizzatori bimetallici come Pd/Ag, Pt/Cu, Pt/Sn, Pd/Cu and Pd/Ru risultano molto più selettivi verso l'etilene di quelli monometallici [9].

In questo lavoro riportiamo uno studio sulla decolorazione catalitica assistita da idrogeno del dicloroetere $CF_3OCFCICF_2Cl$ a perfluorometil vinil etere (MVE) $CF_3OCF=CF_2$ con catalizzatori metallici [10] e bimetallici [11] supportati su carbone.

La reazione avviene in fase gassosa, con alte selettività, e l'unico prodotto che deve essere separato dal MVE e che si forma costituzionalmente nella reazione è l'acido cloridrico, che può essere sia riutilizzato in altre produzioni sia facilmente abbattuto come sodio cloruro, ad esempio, per passaggio in una soluzione di soda acquosa.

La reazione, inoltre, ha tutte le caratteristiche per essere fatta in modalità continua.

Risultati

La decolorazione di $CF_3OCFCICF_2Cl$ (AM) in presenza di idrogeno è stata studiata utilizzando diversi catalizzatori metallici eterogenei (Ru, Pd, Pd/Ru, Pd/Cu) supportati su carbone attivo (Tab. 1).

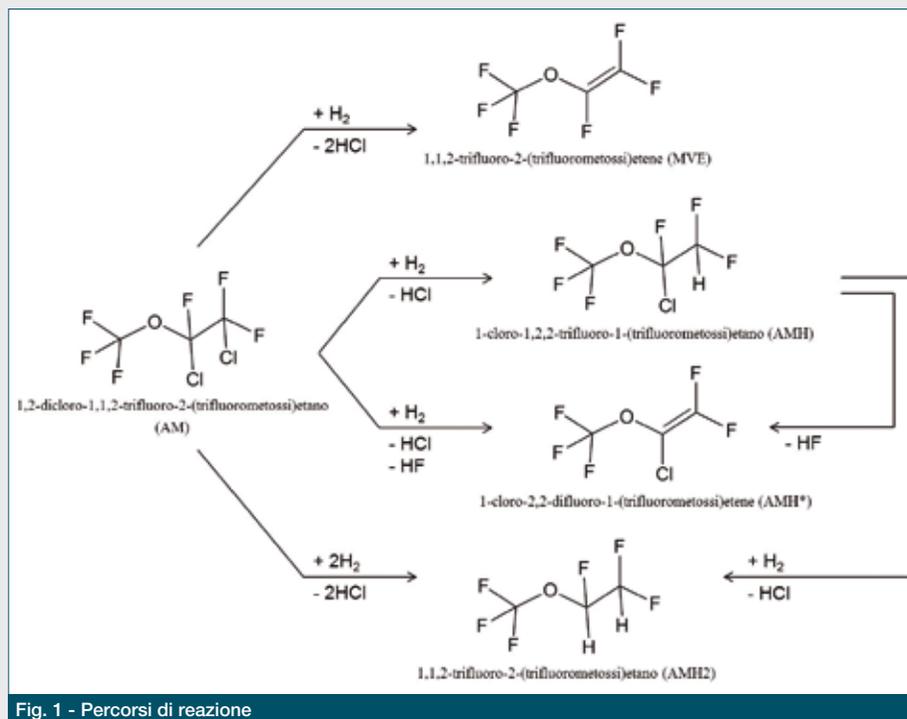


Fig. 1 - Percorsi di reazione

Catalizzatore	Conversione AM (%)		Selettività (%)			
	t=0	t=9 h	Tempo di marcia - 9h			
			CF ₃ OCF=CF ₂	CF ₃ OCFClCF ₂ H	CF ₃ OCCl=CF ₂	altro*
0.5-Ru/C	57	22	98	2	n.d.	n.d.
1.5-Ru/C	96	58	94	2	tracce	4
1-Ru/C (τ=5s)	57	30	98	2	n.d.	n.d.
1-Ru/C (τ=10s)	55	29	97	3	n.d.	n.d.
1-Ru/C (200°C)	30	19	98	2	n.d.	n.d.
1-Ru/C (220°C)	49	25	97	3	n.d.	n.d.
1-Ru/C (280°C)	70	39	97	3	n.d.	n.d.
1-Pd/C	63	77	50	32	10	8
Pd ₁ Ru ₉ /C	74	73	89	3	1	7
Pd ₁ Ru ₉ /C	74	73	89	3	1	7
Pd ₁ Cu ₂ /C	80	93	85	3	6	6

AM/H₂ rapporto molare = 1, se non riportato diversamente temperatura di reazione e tempo di contatto sono rispettivamente 250°C e 10 sec.

n.d. = non determinato

* Altri prodotti (CF₃OCFHCF₂H, CTFE e frammenti da cracking).

Tab. 2 - Conversione e selettività di CF₃OCFClCF₂Cl (AM) a CF₃OCF=CF₂ e sottoprodotti

Il prodotto principale della reazione è CF₃OCF=CF₂ (MVE). I sottoprodotti derivano principalmente da reazioni di sostituzione Cl/H (CF₃OCFHCF₂Cl e CF₃OCFClCF₂H, AMH), o da reazioni di deidrofluorurazione (CF₃OCCl=CF₂, AMH*), sono minoritari e si formano in quantità diverse a seconda del sistema catalitico utilizzato.

I percorsi di reazione che possono essere associati alla reazione di dechlorurazione idrogeno-assistita del CF₃OCFClCF₂Cl sono di diverso tipo, come mostrato nella Fig. 1.

La reazione viene condotta in continuo in un reattore tubolare a letto fisso. La temperatura tipica di reazione è di 250 °C.

Le attività dei vari catalizzatori sono riassunte in Tab. 2 in termini di conversione iniziale del CF₃OCFClCF₂Cl e di conversione e selettività a CF₃OCF=CF₂ dopo 9 ore di reazione.

Attività di catalizzatori a base di Ru

Le Fig. 2A e 2B mostrano l'attività dei catalizzatori a base di Ru in funzione del tempo di marcia. Tutti questi materiali hanno mostrato elevati valori iniziali di conversione di CF₃OCFClCF₂Cl e un'evidente perdita di attività all'aumentare del tempo di marcia.

Con i catalizzatori a contenuto metallico inferiore (0,5-Ru/C per esempio), il prodotto desiderato è stato formato con selettività molto elevata (98% dopo 9 ore), mentre è risultata modesta la produzione di specie derivanti dalle reazioni di sostituzione Cl/H.

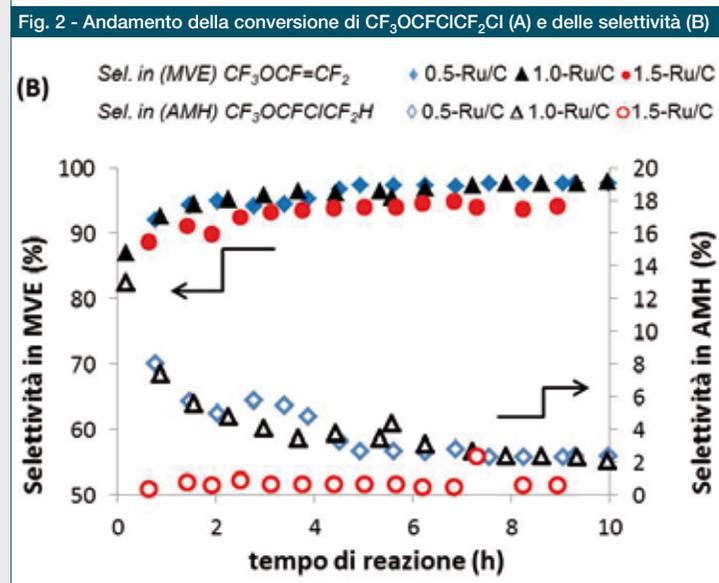
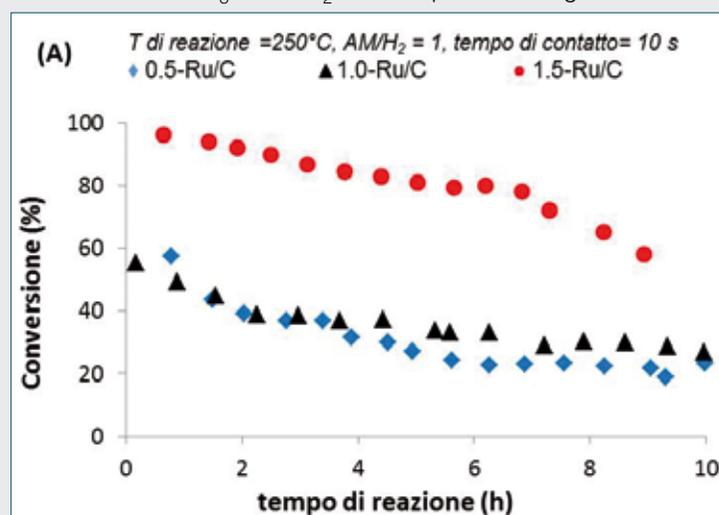
Per tutti i catalizzatori di rutenio supportati, un notevole aumento della selettività a perfluorometil vinil etere è stato osservato durante

le prime ore di reazione (Fig. 2B).

Questo comportamento è concomitante con la diminuzione della selettività dei prodotti da sostituzione Cl/H (CF₃OCFClCF₂H, AMH) e CF₃OCFHCF₂H, AMH2). La perdita di attività con il tempo di reazione può essere attribuita alla diminuzione del grado di ricoprimento della superficie del catalizzatore con idrogeno attivato, come riportato anche, per esempio, per la dechlorurazione idrogeno-assistita del tricloroetano [5].

Il grado di ricoprimento con idrogeno attivato risulterebbe, quindi, più alto nel periodo iniziale di reazione e diminuirebbe nel tempo a causa di adsorbimenti competitivi di atomi di cloro, formatosi per adsorbimento dissociativo del legame carbonio-cloro del reagente CF₃OCFClCF₂Cl. Tenendo conto di un meccanismo già suggerito in reazioni simili [6], è possibile ipotizzare l'esistenza sia di un sito attivo che di un intermedio comune per la formazione di CF₃OCF=CF₂ e del sottoprodotto CF₃OCFH-CF₂H.

La specie assorbita, molto probabilmente CF₃O-CF*-CF₂*, verrebbe desorbita come CF₃OCF=CF₂ o come prodotti idrogenati diversi a



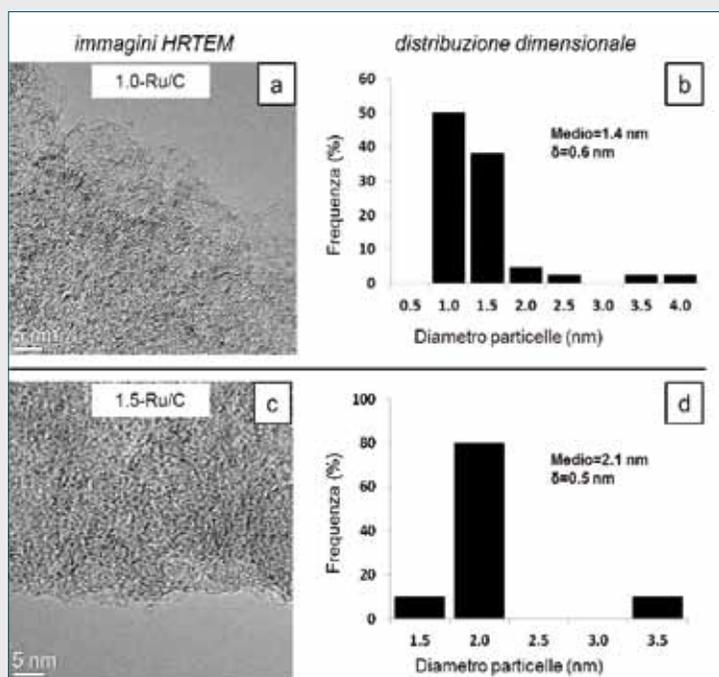


Fig. 3 - Immagini HR-TEM

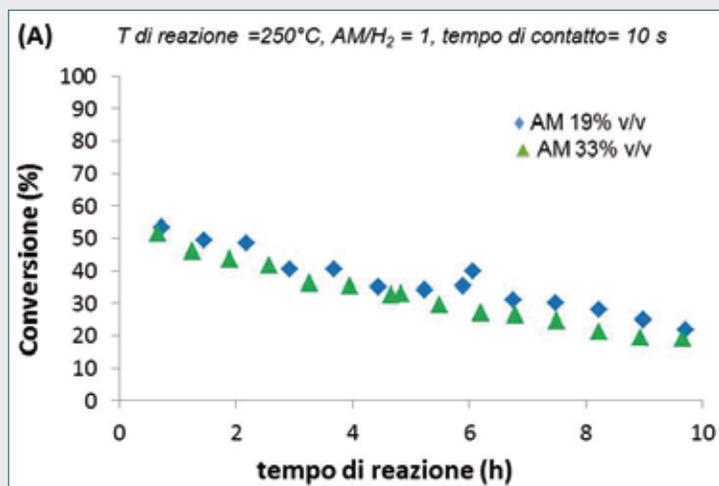
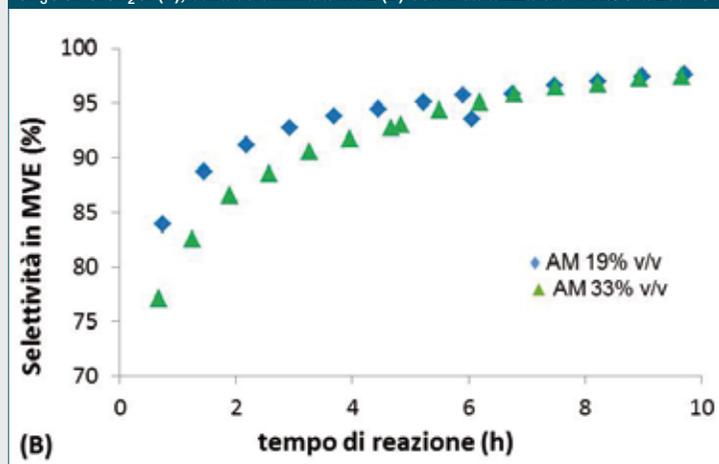


Fig. 4 - Effetto delle condizioni di alimentazione sulla conversione di CF₃OCFCICF₂Cl (A), sulla selettività a MVE (B) con il catalizzatore 1-Ru/C a 250 °C



seconda dell'idrogeno attivo disponibile sulla superficie del catalizzatore.

Al contrario, le molecole mono-idrogenate CF₃OCFCI-CF₂H e CF₃OCFH-CF₂Cl verrebbero probabilmente generate su siti attivi differenti dai precedenti.

L'andamento della selettività in funzione del tempo di marcia può essere spiegato con l'ipotesi che la produzione di specie AMH richieda un sito singolo sulla superficie del Ru.

Questo singolo sito attivo è probabilmente in grado di interagire con il CF₃OCFCICF₂Cl estraendo un atomo di cloro e generando intermedi come CF₃OCF*-CF₂Cl o CF₃OCCIF-CF₂*. Questo sito, d'altronde, sembrerebbe trattenere l'intermedio troppo fortemente limitandone il desorbimento e causando una veloce variazione della selettività in funzione del tempo.

L'effetto è più pronunciato tanto più la disponibilità di idrogeno attivo sulla superficie decresce. La selettività ad AMH risulta, infatti, significativamente più alta con i catalizzatori 0,5-Ru/C e 1-Ru/C, che hanno mostrato una dispersione del metallo più elevata e particelle di rutenio di piccole dimensioni.

L'analisi TEM è riportata in Fig. 3.

Al fine di trovare condizioni di reazione ottimali, test catalitici sono stati condotti utilizzando diverse temperature, tempi di contatto (5 e 10 secondi) e alimentazioni di CF₃OCFCICF₂Cl con il catalizzatore 1-Ru/C. L'effetto della temperatura sulla conversione e selettività per il prodotto di dechlorurazione idrogeno-assistita è riportata in Tab. 2. I valori di conversione e selettività non cambiano significativamente quando si utilizza il catalizzatore con differenti tempi di contatto e i test catalitici hanno mostrato la stessa tendenza di disattivazione del catalizzatore (Tab. 2). I test eseguiti a diverse portate in alimentazione di CF₃OCFCICF₂Cl non hanno dato significative differenze nel comportamento catalitico (Fig. 4).

Un fattore chiave per le prestazioni dei catalizzatori Ru/C studiati è, quindi, la loro bassa stabilità. In letteratura la disattivazione dei ca-

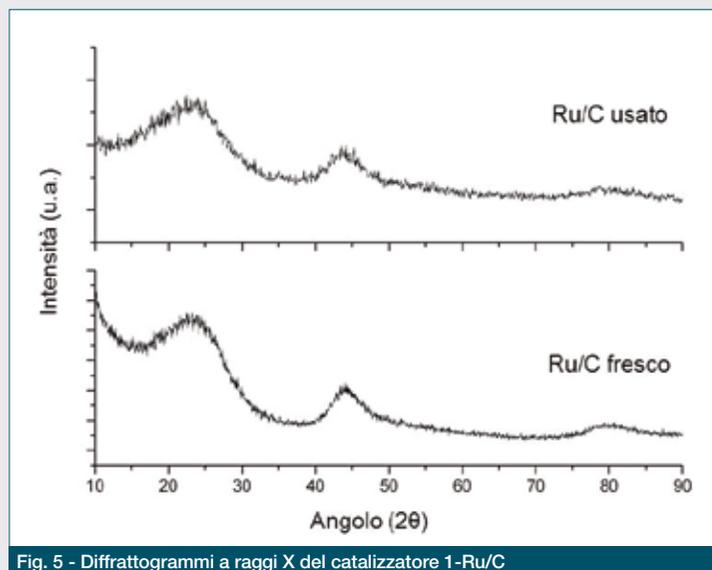


Fig. 5 - Diffratogrammi a raggi X del catalizzatore 1-Ru/C

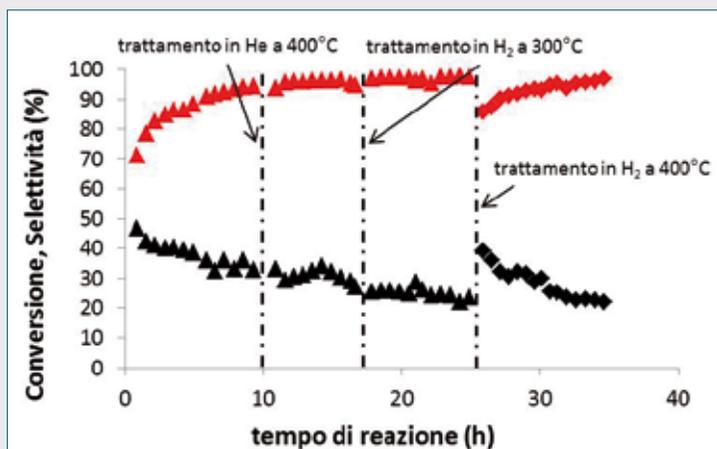


Fig. 6 - Effetto del trattamento con He a 300 °C (A), H₂ a 300 °C (B), H₂ a 400 °C (C) sulla conversione di CF₃OCFCICF₂Cl (▲) e sulla selettività a CF₃OCF=CF₂ (●) con il catalizzatore 1-Ru/C

talizzatori utilizzati nei processi di dechlorurazione idrogeno-assistita è attribuita a fenomeni differenti quali: i) deposizione/occlusione dei siti attivi metallici; ii) avvelenamento della superficie da parte di HCl e iii) sinterizzazione del metallo [12-13]. In generale, tali catalizzatori mostrano uno stato instabile iniziale con una diminuzione significativa della loro attività prima che venga raggiunto lo stato stazionario. Per questo motivo lo sviluppo di catalizzatori altamente stabili per le reazioni di dechlorurazione idrogeno-assistita ha ricevuto nel tempo una sempre crescente attenzione.

I diffrattogrammi a raggi X (Fig. 5) hanno mostrato una notevole somiglianza tra catalizzatori freschi e usati suggerendo che la disattivazione osservata non sia dovuta alla sinterizzazione del metallo o al cambiamento strutturale della specie Ru.

Le analisi BET evidenziano una riduzione dell'area superficiale (da 1.041 m²/g a 795 m²/g) legata alla parziale occlusione dei micropori. Tuttavia, la correlazione tra questa riduzione di area superficiale e la disattivazione del catalizzatore non è confermata per tutti i sistemi catalitici considerati (Tab. 1). La riattivazione dei catalizzatori di rutenio supportato è stata studiata sottoponendo il catalizzatore esausto a trattamenti in H₂ e He a 300 °C e 400 °C. I risultati sono mostrati in Fig. 6, dove viene riportato l'andamento della conversione di CF₃OCFCICF₂Cl e la selettività prima e dopo i diversi trattamenti termici. I dati indicano che il recupero dell'attività è possibile solo dopo trattamento del catalizzatore esausto a 400 °C in H₂.

Questo studio sembra suggerire che la disattivazione dei catalizzatori a base di Ru può essere attribuita alle specie carboniose accumulate sulla superficie del metallo durante la reazione.

Attività di catalizzatori a base di Pd

Lavori descritti in letteratura [14, 5] identificano il Pd come il metallo nobile più attivo nella dechlorurazione idrogeno-assistita di CCl₂FC-CIF₂ (CFC 113).

La Fig. 7A mostra che, quando i campioni a base di palladio sono stati qui impiegati, la conversione iniziale è risultata superiore a quel-

la ottenuta con i catalizzatori a base di rutenio.

Inoltre, nessuna evidenza di disattivazione è stata vista in funzione del tempo di marcia. Tuttavia i materiali a base di palladio hanno mostrato un'attività molto elevata nella sostituzione Cl/H, formando il prodotto di dechlorurazione CF₃OCF=CF₂ con più bassa selettività (Fig. 7B).

Attività di catalizzatori bimetallici

In questi ultimi anni è stato pubblicato un numero crescente di studi relativi alla dechlorurazione idrogeno-assistita di clorofluorocarburi, con catalizzatori a base di diversi metalli e supporti [15, 16]. Elementi dell'VIII gruppo sono stati testati come fasi attive e la diversa reattività è stata classificata in base alla loro struttura elettronica e alle loro proprietà fisico-chimiche.

I catalizzatori a base di Pd sono ben noti nella idrodechlorurazione dei clorofluorocarburi per la loro elevata attività e selettività a prodotti non clorurati, principalmente saturi [17]. Al contrario, per i catalizzatori a base di Ru è spesso riportata la tendenza alla disattivazione. L'aggiunta di un secondo metallo al Pd potrebbe cambiarne fortemente le prestazioni catalitiche modificandone l'intorno elettronico, ma non è chiaro come questa proprietà intervenga per incrementare la selettività ad olefine o meno [18, 19].

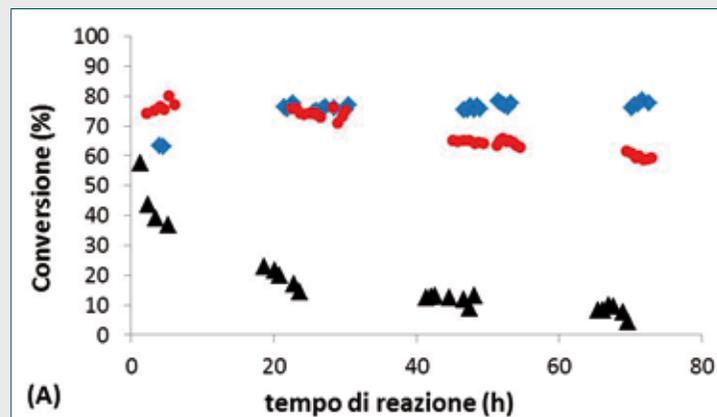
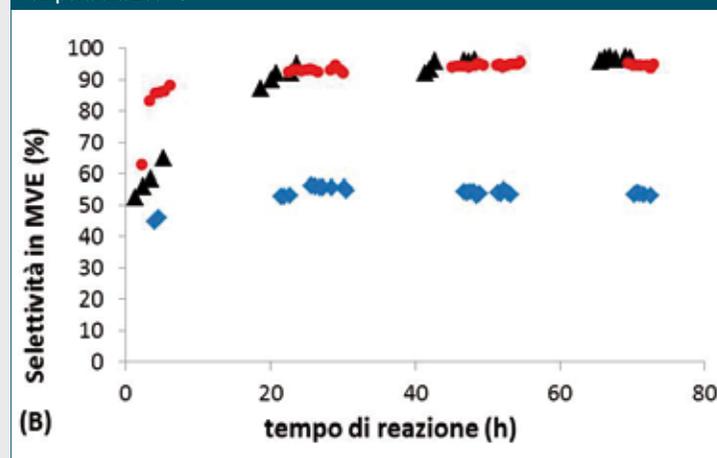


Fig. 7 - Andamento della conversione di CF₃OCFCICF₂Cl (A) e selettività a CF₃OCF=CF₂ (B) su catalizzatori 1-Pd/C (●), 1-Ru/C (▲), Pd1Ru8/C (●) Temperatura 250 °C



Sulla base di queste considerazioni sono stati preparati e testati vari catalizzatori a base Pd. La Fig. 7 mostra i dati ottenuti con il catalizzatore Pd1Ru8/C (Pd/Ru =1/8 in rapporto molare).

Con questi catalizzatori la selettività a prodotti di sostituzione Cl/H è risultata molto bassa mentre la selettività a $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ è molto alta.

Dopo questo studio preliminare, sono stati utilizzati diversi metalli in combinazione con Pd come componenti della fase attiva. In particolare, i catalizzatori Pd/Cu hanno mostrato sia un'attività che una selettività molto elevata, superiore sia ai sistemi monometallici con Pd sia a quelli con Ru (Tab. 2).

I prodotti da scambio Cl/H vengono generati in quantità molto basse mentre la selettività a $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ è comparabile a quella ottenuta con catalizzatori a base di Ru, senza evidenziare disattivazione nel tempo. Questi sistemi bimetallici, oltre a mantenere una buona capacità di attivazione dell'idrogeno derivante dal palladio, dimostrano elevata affinità anche per gli atomi di cloro a causa della presenza di rame. Una possibile spiegazione di tale effetto sinergico si basa su un precedente studio della reazione con altre molecole [20]: la dechlorurazione idrogeno-assistita procederebbe per rottura del legame carbonio-cloro sui siti attivi del rame che vengono poi rigenerati dall'idrogeno attivato dai metalli nobili (in questo caso Pd) presenti nella fase attiva, modificando le energie di chemisorbimento degli intermedi e dei prodotti conseguentemente formati [21, 22]. Ulteriori

studi sono in corso per comprendere meglio l'effetto di diverse fasi attive e dei meccanismi di reazione correlati.

Conclusioni

I catalizzatori monometallici a base di Ru e Pd si sono dimostrati attivi nella dechlorurazione idrogeno-assistita di $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{Cl}$ a $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$. Tuttavia, i catalizzatori a base di Ru hanno mostrato scarsa stabilità indipendentemente dal contenuto della fase attiva presente sul supporto: la disattivazione può essere attribuita alla deposizione di specie organiche difficilmente desorbibili dai siti attivi. D'altra parte, i catalizzatori contenenti Pd hanno mostrato alta stabilità nel tempo pur con selettività a $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ inferiori, a causa delle ben note proprietà del Pd quale elemento ad elevata capacità di idrogenazione.

I sistemi bimetallici Pd/Ru e Pd/Cu, invece, garantiscono elevata selettività e stabilità nel tempo. I dati presentati mostrano che questi catalizzatori possono essere impiegati nella dechlorurazione idrogeno-assistita, in fase gassosa, di $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{Cl}$. L'unico co-prodotto stechiometrico di questo processo, HCl, può essere facilmente recuperato ed eventualmente riutilizzato.

L'impatto ambientale e gestionale del processo di dechlorurazione tradizionale viene così minimizzato: attraverso lo sviluppo di questo nuovo processo catalitico si procede in una sicura ottica di sostenibilità ambientale ed energetica.

Bibliografia

- [1] T. Hiyama, *Organofluorine Compounds, Chemistry and Applications*, Springer, 2000, chapter 6 and references cited herein.
- [2] G. Hougam *et al.*, *Fluoropolymers 1, Synthesis, Topics in Applied Chemistry*, Kluwer Academic Pub., 1999.
- [3] A.E. Feiring, in *Organofluorine Chemistry: Principles and Application*, Plenum Press (NY), 1994, chapter 15.
- [4] W. Navarrini *et al.*, *Rec. Res. Dev. Org. Chem.*, 2004, **8**, 281.
- [5] T. Mori *et al.*, *Catalysis Today*, 2004, **88**, 111.
- [6] B.T. Meshesh *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 2013, **453**, 130.
- [7] S. Lambert *et al.*, *Catalysis Today*, 2005, **100**, 283.
- [8] X. Wei *et al.*, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2012, **121**, 105.
- [9] J.W. Bae *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **217**, 79.
- [10] S. Millefanti *et al.*, Brevetto WO 2009/15291 (Solvay Specialty Polymers).

- [11] S. Albonetti *et al.*, Brevetto WO 2012/104365 (Solvay Specialty Polymers).
- [12] T. Janiak, J. Okal, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2009, **92**, 384.
- [13] T. Lopez *et al.*, *Langmuir*, 1990, **6**, 1343.
- [14] R. Ohnishi *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 1994, **113**, 29.
- [15] M.A. Alvarez-Montero *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2010, **162**, 599.
- [16] M. Legawiec-Jarzyna *et al.*, *React. Kinet. Catal. L.*, 2006, **87**, 291.
- [17] M. Martin-Martinez *et al.*, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2013, **132-133**, 256.
- [18] B. Coq, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2001, **173**, 117.
- [19] V.I. Kovalchuk, J.L. d'Itri, *Appl. Catal. A: General*, 2004, **271**, 13.
- [20] N. Barrabes, F. Medina, *J. Catal.*, 2009, **263**, 239.
- [21] B.T. Meshesha *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 2013, **453**, 130.
- [22] N. Mårtensson *et al.*, *Physical Review B*, 1981, **24**, 1725.

ABSTRACT

New Catalytic Process to Synthesize $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$

Perfluorovinyl ethers (PFVEs) are an important class of special monomers that give to the fluorinated polymers new properties related to processability, glass transition temperature, compression set, melting point.... The most important vinyl ether for Solvay Specialty Polymers is undoubtedly the perfluorinated methyl vinyl ether $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ (MVE) generated from the saturated precursor $\text{CF}_3\text{OCFCICF}_2\text{Cl}$ (AM) by dechlorination with zinc powder. This process produces large amount of ZnCl_2 , a salt that has to be disposed of after the proper work up. This represents an important cost on the economic and environmental balance. A new approach, based on H_2 assisted gas-phase dechlorination over noble metal supported catalysts, can lead to a new sustainable process and to produce as the only other product besides MVE gaseous chloridric acid.