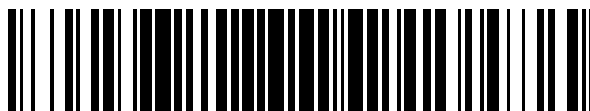


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 773**

51 Int. Cl.:  
**B01J 23/86** (2006.01)  
**B01J 37/03** (2006.01)  
**C07C 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04795588 .5**  
96 Fecha de presentación: **13.10.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1673165**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.06.2006**

54 Título: **Composiciones que contienen óxido de cromo, su preparación y su uso como catalizadores y precursores de catalizador**

30 Prioridad:  
**14.10.2003 US 511353 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2012**

73 Titular/es:  
**E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY  
(100.0%)  
1007 MARKET STREET  
WILMINGTON, DELAWARE 19898, US**

72 Inventor/es:  
**AMOS, TAMMY, GEORGETTE;  
RAO, VELLIYUR, NOTT, MALLIKARJUNA;  
SIEVERT, ALLEN, CAPRON y  
SUBRAMONEY, SHEKHAR**

74 Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 390 773 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones que contienen óxido de cromo, su preparación y su uso como catalizadores y precursores de catalizador

**Campo de la invención**

- 5 La invención se refiere a composiciones que contienen cromo, su preparación y su uso en el procesado catalítico de hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados.

**Antecedentes**

La patente de EE.UU. N°. 5.281.568 describe un catalizador de fluoración que contiene cromo y cinc. La cantidad de cinc puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 25 % en peso.

- 10 El documento de patente australiana N°. AU-A\_80340/94 describe catalizadores en bruto o sobre soporte basados en óxido de cromo (u óxidos de cromo) y al menos otro metal activo catalíticamente (por ejemplo, Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni ó Zn) en el que la mayor parte del(de los) óxido(s) se encuentra en estado cristalino (y cuando el catalizador es un catalizador en bruto, su superficie específica, tras la activación con HF, es de al menos 8 m<sup>2</sup>/g). Las fases cristalinas descritas incluyen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>, NiCrO<sub>3</sub>, NiCrO<sub>4</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgCrO<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y mezclas de estos óxidos.

- 15 La patente de EE.UU. N°. 3.878.257 describe la reacción catalizada de 1,1,2-triclorotrifluoropropeno con ácido fluorhídrico para formar 2-cloropentafluoropropeno en presencia de una combinación de catalizador de óxido de cromo (III) anhidro activado y compuesto de cinc divalente.

El documento de EE.UU. 2001/011061 describe un catalizador de fluoración basado en cromo y reacciones de hidrofluoración que usa el mismo.

- 20 El documento EP 0641598 describe reacciones de hidrofluoración que usan un catalizador de cromo.

El documento DE 69406525 (t2) también describe reacciones de hidrofluoración que usan varios catalizadores basados en cromo.

Existe necesidad de catalizadores que se puedan usar para procesos tales como desproporción de compuestos orgánicos fluorados y la desfluoración de hidrofluorocarbonos.

**25 Sumario de la invención**

La invención proporciona un proceso para modificar la distribución de flúor de un hidrocarburo halogenado en presencia de un catalizador que se caracteriza por:

usar como catalizador al menos una composición que se escoge entre el grupo que consiste en

- (i) una composición de catalizador que contiene cromo que comprende:

- 30 ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; y

óxido de α-cromo cristalino;

en la que ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> contiene entre 10 % de átomos y 67 % de átomos de cromo en la composición y al menos 70 % en átomos de cinc en la composición, y en el que al menos 90 % en átomos del cromo presente como óxido de cromo en la composición se encuentra presente como ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u óxido de α-cromo cristalino; y

- 35 (ii) composiciones de catalizador que contienen cromo preparadas mediante tratamiento de la composición de (i) con un agente de fluoración,

en las que la distribución de flúor en el hidrocarburo halogenado se modifica mediante desproporción de dicho compuesto de hidrocarburo halogenado en la fase de vapor en presencia de dicha composición de catalizador.

- 40 La invención también proporciona un proceso para modificar la distribución de flúor de un hidrocarburo halogenado en presencia de un catalizador que se caracteriza por:

usar como catalizador al menos una composición que se escoge entre el grupo que consiste en

- (i) una composición de catalizador que contiene cromo que comprende:

ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; y

- 45 óxido de α-cromo cristalino;

en la que  $ZnCr_2O_4$  contiene entre 10 % de átomos y 67 % de átomos de cromo en la composición y al menos 70 % en átomos de cinc en la composición, y en la que al menos 90 % en átomos de cromo presente como óxido de cromo en la composición se encuentra presente como  $ZnCr_2O_4$  u óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino; y

- 5 (ii) composiciones de catalizador que contienen cromo preparadas mediante tratamiento de la composición de (I) con un agente de fluoración,

en las que el contenido de flúor en el hidrocarburo halogenado disminuye mediante deshidrofluoración de dicho compuesto de hidrocarburo halogenado en la fase de vapor en presencia de dicha composición de catalizador.

### Breve descripción de los dibujos

- 10 La Figura 1 representa un espectro de espectroscopia dispersiva de energía de la fase de cromita de cinc presente en la composición de cinc/óxido de cromo que contiene de forma nominal 20 % de átomos de cinc.

La Figura 2 representa un espectro de espectroscopia dispersiva de energía de la fase de  $\alpha$ - $Cr_2O_3$  presente en la misma composición de cinc/óxido de cromo que contiene de forma nominal 20 % de átomos de cinc.

### Descripción detallada

- 15 Las composiciones usadas en los procesos de la invención son óxidos que contienen cinc y cromo que comprenden  $ZnCr_2O_4$  y óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino en las que  $ZnCr_2O_4$  contiene entre 10 % en átomos y 67 % en átomos de cromo en la composición y al menos 70 % en átomos de cinc en la composición.

- 20 Las composiciones usadas en los procesos de la presente invención se pueden preparar por medio de métodos descritos en el presente documento usando co-precipitación seguida de calcinación. Dichos métodos incluyen, pero sin limitarse a, precipitación a partir de disoluciones acuosas que contienen sales de cromo y de cinc en la proporción molar deseada.

- 25 En una técnica de co-precipitación típica, se prepara una disolución acuosa de sales de cinc y de cromo (III). Las concentraciones relativas de sales de cinc y de cromo (III) en la disolución acuosa vienen determinadas por el porcentaje atómico en bruto relativo al cromo deseado en el catalizador final. La concentración de cinc es de aproximadamente 5 % en moles a aproximadamente 25 % en moles de la concentración total de cinc y cromo en la disolución. La concentración de cromo (III) en la disolución acuosa se encuentra típicamente dentro del intervalo de 0,3 a 3 moles por litro, siendo de 0,75-1,5 moles por litro una concentración preferida. Al tiempo que se podrían emplear diferentes sales de cromo (III), las sales de cromo (III) más preferidas para la preparación de dicha disolución acuosa son nitrato de cromo (III) o sus formas hidratadas tales como  $[Cr(NO_3)_3(H_2O)_9]$ .

- 30 Al tiempo que se pueden emplear diferentes sales de cinc para la preparación de dichas disoluciones acuosas, las sales de cinc preferidas para la preparación de catalizadores para el proceso de la presente invención incluyen nitrato de cinc (II) y sus formas hidrogenadas tales como  $[Zn(NO_3)_2(H_2O)_6]$ .

Posteriormente, se puede evaporar la disolución acuosa de sales de cromo (III) y cinc, bien a vacío o bien a temperatura elevada, para dar lugar a un sólido que posteriormente se calcina.

- 35 Es preferible tratar la disolución acuosa de sales de cromo (III) y cinc con una base tal como hidróxido de amonio (amoníaco acuoso) con el fin de precipitar el cinc y el cromo en forma de hidróxidos. Se pueden usar bases que contienen metales alcalinos tales como hidróxido de sodio o de potasio o los carbonatos pero no resultan preferidas. Típicamente, la adición de hidróxido de amonio a la disolución acuosa de sales de cromo (III) y cinc se lleva a cabo de forma gradual durante un período de 1 a 12 horas. Se controla el pH de la disolución durante la adición de la base. Típicamente, el pH final se encuentra dentro del intervalo de 6,0 a 11,0, preferentemente de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 9,0 y del modo más preferido de aproximadamente 8,0 a 8,7. Típicamente, la precipitación de la mezcla de hidróxido de cromo y cinc se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 60 °C, preferentemente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 40 °C. Una vez que se ha añadido el hidróxido de amonio, típicamente se agita la mezcla durante hasta 24 horas. Los hidróxidos de cinc y cromo precipitados sirven como precursores para  $ZnCr_2O_4$  y óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino.

- 45 Tras completar la precipitación de la mezcla de hidróxido de cromo y cinc, se seca la mezcla. Esto se puede llevar a cabo mediante evaporación en una cazoleta abierta sobre una placa caliente o sobre un baño de vapor o en un horno a la temperatura apropiada. Temperaturas apropiadas incluyen temperaturas de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 130 °C (por ejemplo, de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 120 °C). De manera alternativa, la etapa de secado se puede llevar a cabo a vacío usando, por ejemplo, un evaporador rotatorio.

De manera opcional, se puede recoger la mezcla de hidróxido de cromo y cinc precipitados y, si se desea, se puede lavar con agua desionizada antes del secado. Preferentemente, la mezcla de hidróxido de cromo y cinc precipitados no se lava antes de la etapa de secado.

- Una vez que se ha secado la mezcla de hidróxido de cromo y cinc, posteriormente se descomponen las sales de nitrato mediante calentamiento del sólido de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 350 °C. A continuación, se calcina el sólido resultante a temperaturas de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 1000 °C, preferentemente de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 900 °C. La calcinación se puede llevar a cabo en un crisol o cazoleta en un horno o un reactor tubular. La temperatura de calcinación puede afectar a la actividad de los catalizadores y a la distribución del producto. Temperaturas de calcinación bajas (es decir, por debajo de aproximadamente 500 °C) pueden dar lugar a la presencia de algunas impurezas de nitrato residual. Preferentemente, la calcinación se lleva a cabo en presencia de oxígeno, del modo más preferido en presencia de aire.
- 5 Es preciso mencionar las composiciones que comprenden  $ZnCr_2O_4$  y óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino en las que  $ZnCr_2O_4$  se forma durante la etapa de calcinación.
- Es preciso mencionar las composiciones de catalizador que contienen cromo que comprenden  $ZnCr_2O_4$  (cromita de cinc) y óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino en las que  $ZnCr_2O_4$  contiene entre aproximadamente 20 % en átomos y aproximadamente 50 % en átomos de cromo en la composición. También es preciso mencionar las composiciones de catalizador que contiene cromo que comprenden  $ZnCr_2O_4$  (cromita de cinc) y óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino en las que  $ZnCr_2O_4$  contiene al menos aproximadamente 90 % en átomos de cinc de la composición. También es preciso mencionar las composiciones que contiene cromo que comprenden cromita de cinc y óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino en las que más 95 % en átomos de cromo que no se encuentra presente en forma de cromita de cinc se encuentra presente en forma de óxido de  $\alpha$ -cristalino.
- 15
- 20 Las composiciones usadas en los procesos de la presente invención se pueden caracterizar por medio de técnicas analíticas bien establecidas que incluyen microscopias de electrones de transmisión (TEM), espectroscopia dispersiva de energía (EDS) y difracción de rayos-X. EDS es una herramienta analítica disponible junto con TEM analítica o de barrido.
- La presencia de cinc en las diferentes composiciones de óxido de cromo y cinc usadas en los procesos de la presente invención viene claramente indicada por medio del análisis elemental que usa EDS. Los análisis de EDS de varias muestras de óxido de Cr/Zn que presentan un contenido de Zn de 2, 5, 10 y 20 % en átomos calcinados a 900 °C indican la presencia de dos fases: una fase de cromita de cinc en la que el contenido relativo de Cr con respecto a Zn es de 2 a 1 y una fase de óxido de cromo sin evidencia alguna de que exista cinc en la estructura reticular (no se detecta Zn en el espectro de EDS de esta fase). Por ejemplo, la Figura 1 muestra el espectro de EDS de la fase de cromita de cinc presente en la composición de cinc/cromo que contiene de forma nominal 20 % de átomos de cinc. A modo de comparación, la Figura 2 muestra el espectro de EDS de la fase de  $\alpha$ - $Cr_2O_3$  presente en la misma composición de cinc/cromo que contiene de forma nominal 20 % de átomos de cinc. En cada una de las Figuras, se representa la intensidad de rayos-X, I, que indica miles de cuentas frente a la cantidad de energía, E, que indica miles de electrón voltios (keV). Los picos de cada diagrama se correlacionan con la presencia de determinados elementos. Los experimentos de calibración han mostrado que las alturas relativas de pico de  $K\alpha$  para los metales en las composiciones mixtas de óxido de cromo y cinc reflejan la proporción molar de cinc y cromo en las composiciones. De este modo, los espectros de EDS son válidos sobre la base cuantitativa para elementos cuyas masas atómicas son bastante similares. Estos resultados también son coherentes con los experimentos de análisis de difracción de rayos-X de ángulo ancho de las diferentes muestras, lo que indica que cada muestra consistía en dos fases: una fase de  $\alpha$ - $Cr_2O_3$  pura y una fase de espinela de  $ZnCr_2O_4$ . No existen cambios significativos en el volumen celular de la fase de  $Cr_2O_3$  en las muestras de Cr/Zn en comparación con el óxido de cromo libre de cinc. Esto indica que no existe sustitución detectable de Zn en la estructura reticular de  $Cr_2O_3$ . El porcentaje en peso de la fase  $ZnCr_2O_4$  aumenta al aumentar la concentración de cinc.
- 25
- 30
- 35
- 40
- Las composiciones usadas en los procesos de la presente invención pueden además comprender uno o más aditivos en forma de compuesto de metal que pueden alterar la selectividad y/o la actividad de las composiciones de catalizador que contienen  $\alpha$ - $Cr_2O_3$  y  $ZnCr_2O_4$  o  $\alpha$ - $Cr_2O_3$  fluorado y  $ZnCr_2O_4$ . Se pueden escoger los aditivos apropiados entre el grupo que consiste en fluoruros, óxidos o compuestos de oxifluoro de Mg, Ca, Zn, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au y Ce.
- 45
- El contenido total del(de los) aditivo(s) de las composiciones puede ser de aproximadamente 0,05 % en átomos a aproximadamente 15 % en átomos basado en el contenido total de metal de las composiciones con la condición de que cuando el aditivo es un compuesto de cinc, el aditivo comprende menos que 30 % en moles de cinc total en la composición final. Los aditivos se pueden incorporar en las composiciones por medio de procedimientos estándar tal como impregnación de una solución del aditivo seguido de secado o co-precipitación.
- 50
- La composiciones de óxido de  $\alpha$ -cromo/cromita de cinc calcinadas usadas en los procesos de la presente invención se puede someter a compresión para dar lugar a varias formas tales como pellas para su uso en reactores de empaquetado. También se pueden usar en forma de polvo.
- 55
- Típicamente, las composiciones calcinadas se pueden pre-tratar con un agente de fluoración antes de su uso como catalizadores para modificar el contenido de flúor de los compuestos de carbono halogenados. Típicamente, este agente de fluoración es HF, aunque se pueden usar otros materiales tales como tetrafluoruro de azufre, fluoruro de

carbonilo y compuestos de carbono fluorados tales como triclorofluorometano, diclorodifluorometano, clorodifluorometano, trifluorometano o 1,1,2-triclorofluorometano. Este pretratamiento se puede conseguir, por ejemplo, colocando el catalizador en un recipiente apropiado que puede ser el reactor a usar para llevar a cabo el proceso de la presente invención, y posteriormente, haciendo pasar HF sobre el catalizador seco y calcinado de manera que se sature parcialmente el catalizador con el HF. Esto se lleva a cabo de manera apropiada haciendo pasar HF sobre el catalizador durante un período de tiempo, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de, por ejemplo, aproximadamente 200 °C a aproximadamente 450 °C. No obstante, el presente pretratamiento no resulta esencial.

Los procesos de la presente invención se caracterizan por usar como catalizador al menos una composición escogida entre el grupo que consiste en composiciones de óxido de  $\alpha$ -cromo/ZnCr<sub>2</sub>O- y composiciones de óxido de  $\alpha$ -cromo/ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que han sido tratadas con un agente de fluoración. Es preciso mencionar que son procesos en los que se modifica la distribución de flúor en el compuesto de hidrocarburo halogenado mediante desproporción de dicho compuesto de hidrocarburo halogenado en fase de vapor en presencia de dicha composición de catalizador. Es preciso mencionar que son procesos en los que el contenido de flúor del compuesto de hidrocarburo halogenado se reduce mediante deshidrofluoración de dicho compuesto de hidrocarburo halogenado en presencia de dicha composición de catalizador.

Hidrocarburos halogenados saturados típicos para los procesos de desproporción y deshidrofluoración son los que presentan la fórmula C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>Br<sub>b</sub>Cl<sub>c</sub>F<sub>d</sub>, en los que n es un número entero de 1 a 6, a es un número entero de 0 a 12, b es un número entero de 0 a 4, c es un número entero de 0 a 13, d es un número entero de 0 a 13, la suma de b, c y d es de al menos 1 y la suma de a, b, c y d es igual a 2n + 2, con la condición de n se al menos 2, a+b+c sea de al menos 1, y d sea de al menos 1 y además con la condición de que a sea al menos uno b+c sea 0 para los procesos de deshidrofluoración. Hidrocarburos halogenados insaturados típicos apropiados para los procesos de desproporción son los que presentan la fórmula C<sub>p</sub>H<sub>e</sub>Br<sub>f</sub>Cl<sub>g</sub>F<sub>h</sub>, en los que p es un número entero entre 2 y 6, e es un número entero de 0 a 10, f es un número entero de 0 a 2, g es un número entero de 0 a 12, h es un número entero de 0 a 11, la suma de f, g y h es de al menos 1 y la suma de e, f, g y h es igual a 2p, con la condición de que e+f+g sea de al menos 1 y h sea de al menos 1.

En una realización de la presente invención, se modifica la distribución de flúor de un compuesto de hidrocarburo halogenado intercambiando al menos un sustituyente F de una molécula del material de partida del hidrocarburo halogenado con al menos un sustituyente de H, Br y/o Cl de otra molécula del material de partida de hidrocarburo halogenado de manera que dé lugar a la formación de uno o más compuestos de hidrocarburo halogenado que presentan un menor contenido de flúor en comparación con el material de partida de hidrocarburo halogenado y uno o más compuestos de hidrocarburo halogenado que presentan un contenido de flúor menor en comparación con el material de partida de hidrocarburo halogenado. Este proceso se denomina en el presente documento desproporción.

Si se lleva a cabo la desproporción, se puede modificar la distribución de flúor de los compuestos saturados de fórmula C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>Br<sub>b</sub>Cl<sub>c</sub>F<sub>d</sub> y/o de los compuestos insaturados de fórmula C<sub>p</sub>H<sub>e</sub>Br<sub>f</sub>Cl<sub>g</sub>F<sub>h</sub> en presencia de una composición de catalizador.

Típicamente, las reacciones de desproporción se llevan a cabo a temperaturas de aproximadamente 150 °C a 500 °C, preferentemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 400 °C. Típicamente, el tiempo de contacto en el reactor es de aproximadamente 1 a aproximadamente 120 segundos y preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 segundos. Las reacciones de desproporción se pueden llevar a cabo en presencia de un gas inerte tal como helio, argón o nitrógeno. Las reacciones de desproporción se pueden llevar a cabo en presencia de HF y HCl.

Ejemplos específicos de reacciones de desproporción en fase de vapor que se pueden llevar a cabo usando los catalizadores de la presente invención incluyen la conversión de CClF<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub> en una mezcla de CClF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, CCl<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> y CF<sub>3</sub>CClF<sub>2</sub> y la conversión de CHClFCF<sub>3</sub> en una mezcla de CHCl<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> y CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

Es preciso destacar un proceso para la conversión de una mezcla de 2-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (es decir, CHF<sub>2</sub>CClF<sub>2</sub> o HCFC-124a) y 2-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (es decir, CF<sub>3</sub>CHClF o HCFC-124) en una mezcla que comprende 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (es decir, CHCl<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> o HCFC-123) y 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (es decir, CF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub> o HFC-125) además de materiales de partida no convertidos. Se puede obtener la mezcla que comprende HFC-125 y HCFC-123 en fase de vapor mediante la puesta en contacto de una mezcla de HCFC-124a y HCFC-124 sobre los catalizadores de la presente invención, de manera opcional, en presencia de un diluyente que se escoge entre el grupo que consiste en HF, HCl, nitrógeno, helio, argón y dióxido de carbono. Preferentemente, la desproporción se lleva a cabo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 400 °C, más preferentemente de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 350 °C. Si se usa, el gas diluyente puede estar presente en una proporción molar de diluyente con respecto a haloetano de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. Tiempos de contacto preferidos son de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 segundos.

La presente invención incluye un proceso para reducir el contenido de flúor de un compuesto de hidrocarburo halogenado mediante deshidrofluoración de dicho compuesto de hidrocarburo halogenado en presencia del

catalizador. Compuestos de hidrocarburo halogenado apropiados como materiales de partida para los procesos de deshidrofluoración de la presente invención incluyen los de fórmula general  $C_nH_aF_d$ , en la que n es un número entero de 2 a 6, a es un número entero de 1 a 12, d es un número entero de 1 a 13, y la suma de a y d es igual a  $2n + 2$ .

5 Típicamente, las reacciones de deshidrofluoración se llevan a cabo a temperaturas de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 500 °C, preferentemente de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C. Típicamente el tiempo de contacto es de aproximadamente 1 a aproximadamente 360 segundos y preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 120 segundos. Las reacciones de deshidrofluoración también se pueden llevar a cabo en presencia de un gas inerte tal como helio, argón o nitrógeno para aumentar el alcance de la deshidrofluoración del compuesto de hidrocarburo halogenado.

10 El producto de las reacciones de deshidrofluoración consiste en HF y el compuesto de carbono fluorado insaturado procedente de la pérdida de HF del material de partida. Ejemplos específicos de reacciones de deshidrofluoración en fase de vapor que se pueden llevar a cabo usando los catalizadores de la invención incluyen la conversión de  $CH_3CHF_2$  en  $CH_2=CHF$ , la conversión de  $CH_3CF_3$  en  $CH_2=CF_2$ , la conversión de  $CF_3CH_2F$  en  $CH_2=CHF$ , la conversión de  $CHF_2CH_2CF_3$  en  $CHF=CHCF_3$  y la conversión de  $CF_3CH_2CF_3$  en  $CF_3CH=CF_2$ .

15 Es preciso mencionar un proceso catalítico para producir fluoroetileno (es decir,  $CH_2=CHF$  o fluoruro de vinilo) por medio de la deshidrofluoración de 1,1-difluoroetano (es decir,  $CHF_2CH_3$  o HFC -152a). Se puede obtener una mezcla que comprende fluoruro de vinilo y HFC-152a no convertido en fase de vapor mediante el contacto de HFC-152a sobre los catalizadores de la presente invención, de manera opcional en presencia de un diluyente que se escoge entre el grupo que consiste en HF, nitrógeno, helio, argón y dióxido de carbono. Preferentemente, la deshidrofluoración se lleva a cabo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 450 °C, más preferentemente de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 350 °C. Si se usa, el gas diluyente puede estar presente en una proporción molar de diluyente con respecto a haloetano de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. Tiempos de contacto preferidos son de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 segundos.

25 Es preciso mencionar un proceso catalítico para producir 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (es decir,  $CF_2=CHCF_3$  o HFC-1224zc) mediante deshidrofluoración de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (es decir,  $CF_3CH_2CF_3$  o HFC-236fa). Se puede obtener una mezcla que comprende HFC-1225zc y HFC-236fa no convertido en fase de vapor poniendo en contacto HFC-236fa sobre los catalizadores, de manera opcional en presencia de un diluyente que se escoge entre el grupo que consiste en HF, nitrógeno, helio, argón y dióxido de carbono. Preferentemente, la deshidrofluoración se lleva a cabo de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 450 °C, más preferentemente de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 400 °C. Si se usa, el gas diluyente puede estar presente en una proporción molar de diluyente con respecto a haloetano de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. Tiempos de contacto preferidos son de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 segundos.

35 Se pueden separar los productos de reacción obtenidos por medio de los procesos de la presente invención por medio de técnicas convencionales, tales como con combinaciones que incluyen, pero sin limitarse a, limpieza, decantación o destilación. Algunos de los productos de varias realizaciones de la presente invención pueden formar uno o más azeótropos unos con otros o con HF.

40 El reactor, las columnas de destilación y sus tuberías de alimentación asociadas, tuberías de efluente y unidades asociadas que se usan en la aplicación del proceso de la presente invención deben estar formados por materiales resistentes a ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico. Materiales de construcción típicos, bien conocidos en el técnica de la fluoración, incluyen aceros inoxidables, en particular de tipo austenítico, las aleaciones de alto contenido de níquel bien conocidas, tales como aleaciones de níquel-cobre de Monel<sup>TM</sup>, aleaciones basadas en níquel de Hastelloy<sup>TM</sup>, aleaciones de níquel-cromo de Inconel<sup>TM</sup> y acero revestido de cobre.

Los procesos de la presente invención se pueden llevar a cabo de forma sencilla usando prácticas de ingeniería químicas bien conocidas.

#### 45 Utilidad

Varios de los productos de reacción obtenidos por medio del uso de los catalizadores descritos en el presente documento presentan las propiedades deseadas para el uso comercial directo. Por ejemplo,  $CH_2CF_2$  (HFC-32),  $CHF_2CF_3$  (HFC-125),  $CHF_2CF_3$  (HFC-125),  $CH_2FCHF_2$  (HFC-134),  $CF_3CH_2CF_3$  (HFC-236fa) y  $CF_3CH_2CHF_2$  (HFC-245fa) encuentran aplicación como refrigerantes,  $CH_2FCF_3$  (HFC-134a) y  $CF_3CHCF_3$  (HFC-227ea) encuentran aplicación como propelentes,  $CH_2FCHF_2$  (HFC-134) y  $CF_3CH_2CHF_2$  (HFC-245fa) encuentran aplicación como agentes de soplado y  $CHF_2CF_3$  (HFC-125),  $CF_3CH_2CF_3$  (HFC-236fa) y  $CF_3CHCF_3$  (HFC-227ea) encuentran aplicación como agentes de extinción de fuego.

Otros productos de reacción obtenidos por medio del uso de la presente invención se usan como intermedios químicos para preparar productos útiles. Por ejemplo,  $CCl_3CF_3$  (CFC-113a) se puede usar para preparar CFC-114a que posteriormente se puede convertir en  $CH_2FCF_3$  (HFC-134a) por medio de hidrodechloración. De manera similar,  $CF_3CCl_2CF_3$  (CFC-216aa) y  $CF_3CHClCF_3$  (HCFC-226da) se pueden usar para preparar  $CF_3CH_2CF_3$  (HFC-236fa) por medio de deshidrocloración. De igual forma, se pueden usar  $CF_3CCl=CF_2$  (CFC-1215xc) y  $CF_3CCl_2CClF_2$  (CFC-215aa) para preparar  $CF_3CH_2CHF_2$  (HFC-245fa) por medio de hidrogenación y se puede usar  $CF_3CClFCClF_2$  (CFC-

216ba) para preparar  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$  (HFP).

Las siguientes realizaciones específicas deben interpretarse como meramente ilustrativas, y no restringen el resto de la descripción en modo alguno.

### Ejemplos

#### 5 Leyenda

CFC-113 es $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$	CFC-114 es $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$
CFC-114a es $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$	HCFC-124 es $\text{CF}_3\text{CHClF}$
HCFC-124a es $\text{CClF}_2\text{CHF}_2$	HFC-125 es $\text{CF}_3\text{CHF}_2$
CFC-133a es $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	226da es $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$
227ea es $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$	236fa es $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$
HCC-1110 es $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	CFC-1111 es $\text{CClF}=\text{CCl}_2$
HCC-1120 es $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	HCFC-1121 es $\text{CHCl}=\text{CClF}$
1215xc es $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$	1225zc es $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$

### Caracterización del catalizador

Espectroscopia dispersiva de energía (EDS) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

10 En estos estudios, se analizaron los cristallitos usando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución CM-20 Philips operado a un voltaje de aceleración de 200 kV y configurado con un sistema EDS sin ventana de Oxford con un detector elemental de Si(Li). En los análisis EDS, se usaron secciones de muestra finas transparentes a los electrones para minimizar los efectos del espesor de muestra tales como la fluorescencia. De igual forma, debido a la similitud de sus masas atómicas, se asumió que los cortes transversales de absorción de rayos-X para Cr y Zn fueron los mismos (véase la discusión de Zalulec en las páginas 121 a 167 de *Introduction to Analytical Electron Microscopy* editado por J. J. Hren. J. I. Goldstein y D. C. Joy (Plenum Press, Nueva York, 1979). La presencia de cobre en EDS se debe a la polarización de TEM y al fondo del microscopio.

15 Difracción de rayos-X en forma de polvo (XRD)

Se tomaron medidas de difracción de rayos-X en forma de polvo con un difractómetro automatizado de Philips XPERT para polvo, Modelo 3040, usando radiación CuK (alfa) ( $\lambda = 1,5406$  angstrom). Estas mediciones implicaron un barrido entre  $2-90^\circ$  2-theta, con una etapa de  $0,03^\circ$  y un tiempo de conteo de 2 segundos. Se determinaron las dimensiones de volumen y los porcentajes en peso usando un soporte lógico de GSAS y un método de Rietveld. Se estimaron los tamaños medios en volumen de los cristallitos usando un soporte lógico de Materials Data Jade.

### Preparación del catalizador

#### Ejemplo de Preparación 1

Preparación de catalizador de 95 % de cromo / 5 % de cinc ( $450^\circ\text{C}$ )

25 Se preparó una disolución de 380,14 g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$  (0,950 mol) y 14,87 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$  (0,050 mol) en 1000 ml de agua desionizada. Se trató la disolución con 450 ml de hidróxido de amonio acuoso 7,4 M durante el curso de una hora; el pH aumentó desde 1,7 hasta pH 8,4. Se agitó la suspensión a temperatura ambiente durante la noche y posteriormente se secó a  $120^\circ$  en un horno en presencia de aire. A continuación se calcinó el sólido seco en aire a  $450^\circ\text{C}$  durante 20 horas; el sólido resultante pesó 76,72 g.

#### 30 Ejemplo de Preparación 2

Preparación de catalizador de 90 % de cromo / 10 % de cinc ( $900^\circ\text{C}$ )

35 Se preparó una disolución de 360,13 g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$  (0,900 mol) y 29,75 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$  (0,100 mol) en 1000 ml de agua desionizada. Se trató la disolución con 450 ml de hidróxido de amonio acuoso 7,4 M durante el curso de 1,4 horas; el pH aumentó desde 1,9 hasta pH 8,4. Se agitó la suspensión a temperatura ambiente durante la noche y posteriormente se secó a  $120^\circ$  en un horno en presencia de aire. A continuación se calcinó el sólido seco en aire a  $900^\circ\text{C}$  durante 20 horas; el sólido resultante pesó 75,42 g.

El análisis de rayos-X en forma de polvo indicó la presencia de tres fases: el estándar interno de silicio,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (escolaita) y  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (cromita de cinc). Se determinó que el % en peso de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  fue de 23,9 %. No hubo cambio

significativo en el volumen celular de la muestra de Cr/Zn ( $0,2896 \text{ nm}^3$ ) en comparación con la muestra de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  calcinada a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  que había sido precipitada en ausencia de cinc ( $0,2895 \text{ nm}^3$ ). Esto indica que el cinc no había sido sustituido en la estructura reticular de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El tamaño estimado del dominio coherente de las fases de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  fue de 814 angstrom y 712 angstrom, respectivamente.

- 5 El análisis de la muestra por medio de TEM y EDS indicó la presencia de fases de óxido de cromo que contenían cinc que presentaban una proporción de Cr/Zn de 2 y una fase de óxido de cromo que no contenía cinc.

### Ejemplo de Preparación 3

Preparación de catalizador de 95 % de cromo / 5 % de cinc ( $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

- 10 Se preparó una disolución de 380,14 g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$  (0,950 mol) y 14,87 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$  (0,050 mol) en 1000 ml de agua desionizada. Se trató la disolución con 450 ml de hidróxido de amonio acuoso 7,4 M durante el curso de una hora; el pH aumentó desde 1,7 hasta pH 8,4. Se agitó la suspensión a temperatura ambiente durante la noche y posteriormente se secó a  $120^\circ$  en un horno en presencia de aire. A continuación se calcinó el sólido seco en aire a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 horas; el sólido resultante pesó 70,06 g.

- 15 El análisis de rayos-X en forma de polvo indicó la presencia de tres fases: el estándar interno de silicio,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (escolaita) y  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (cromita de cinc). Se determinó que el % en peso de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  fue de 12,1 %. No hubo cambio significativo en el volumen celular de la muestra de Cr/Zn ( $0,2894 \text{ nm}^3$ ) en comparación con la muestra de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  calcinada a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  que había sido precipitada en ausencia de cinc ( $0,2895 \text{ nm}^3$ ). Esto indica que el cinc no había sido sustituido en la estructura reticular de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El tamaño estimado del dominio coherente de las fases de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  fue de 962 angstrom y 913 angstrom, respectivamente.

- 20 El análisis de la muestra por medio de TEM y EDS indicó la presencia de fases de óxido de cromo que contenían cinc que presentaban una proporción de Cr/Zn de 2 y una fase de óxido de cromo que no contenía cinc.

### Ejemplo de Preparación 4

Preparación de catalizador de 80 % de cromo / 20 % de cinc ( $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

- 25 Se preparó una disolución de 320,12 g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$  (0,800 mol) y 59,49 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$  (0,200 mol) en 1000 ml de agua desionizada. Se trató la disolución con 450 ml de hidróxido de amonio acuoso 7,4 M durante el curso de una hora; el pH aumentó desde 1,7 hasta pH 8,4. Se agitó la suspensión a temperatura ambiente durante la noche y posteriormente se secó a  $120^\circ$  en un horno en presencia de aire. A continuación se calcinó el sólido seco en aire a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 22 horas; el sólido resultante pesó 75,80 g.

- 30 El análisis de rayos-X en forma de polvo indicó la presencia de tres fases: el estándar interno de silicio,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (escolaita) y  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (cromita de cinc). Se determinó que el % en peso de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  fue de 60,9 %. No hubo cambio significativo en el volumen celular de la muestra de Cr/Zn ( $0,2896 \text{ nm}^3$ ) en comparación con la muestra de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  calcinada a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  que había sido precipitada en ausencia de cinc ( $0,2895 \text{ nm}^3$ ). Esto indica que el cinc no había sido sustituido en la estructura reticular de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El tamaño estimado del dominio coherente de las fases de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  fue de 779 angstrom y 679 angstrom, respectivamente.

- 35 El análisis de la muestra por medio de TEM y EDS indicó la presencia de fases de óxido de cromo que contenían cinc que presentaban una proporción de Cr/Zn de 2 y una fase de óxido de cromo que no contenía cinc.

### Ejemplo de Preparación 5

Preparación de catalizador de 98,1 % de cromo / 1,9 % de cinc ( $550 \text{ }^\circ\text{C}$ )

- 40 Se preparó una disolución de 516,46 g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$  (1,29 mol) y 7,31 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$  (0,0246 mol) en 500 ml de agua destilada en un vaso de precipitados de 1 l sobre una placa caliente. A continuación se transfirió la mezcla a un recipiente de Pyrex™ y se colocó el recipiente en un horno. Se calentó el recipiente desde temperatura ambiente hasta  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y posteriormente se mantuvo a  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  durante seis horas. Se calentó el recipiente desde  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y posteriormente se mantuvo a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durante seis horas. Se calentó el recipiente desde  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y se mantuvo a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

### 45 Ejemplo 1

Deshidrofluoración de  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$

- 50 Se sometió a formación de pellas una muestra del catalizador preparado en el Ejemplo de Preparación 5 (tamaño de malla de -12 a +20, (de 1,68 a 0,84 mm)); 29,86 g (20 ml) y se tamizó y se colocó en un tubo de reactor de aleación de níquel Inconel™ de diámetro de 5/8" (1,58 cm) calentado en un baño de arena fluidizado. Se purgó el catalizador con nitrógeno a aproximadamente  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  antes de su uso. Además, se sometió a fluorado el catalizador que se había usado previamente en las reacciones de clorofluoración, usando una proporción de 1:1 de HF y nitrógeno ( $50 \text{ cc}/\text{min}$  ( $8,3(10)^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) cada uno) a  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente se trató el catalizador con una proporción de 4:1 de HF y



5 nitrógeno (caudal de flujo de nitrógeno: 20 cc/min ( $3,3(10)^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ); caudal de HF: 80 cc/min ( $1,3(10)^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ) a medida que la temperatura del reactor aumentó de forma gradual desde 175 °C hasta 400 °C durante varias horas. Se alimentaron HFC-236fa y nitrógeno en el reactor con una proporción molar de 1:4 con un tiempo de contacto del catalizador de 15 segundos a una presión nominal de una atmósfera. Los análisis de GC-MS del efluente del reactor a 300 °C y 400 °C se aportan a continuación.

Componente	% en moles	
	300 °C	400 °C
HFC-236fa	92,3	59,7
HFC-1225zc	6,8	36,2
HFC-227ea	0,6	3,1

Los productos menores incluyeron  $\text{CH}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{C}_4\text{HF}_7$ ,  $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$  y  $\text{C}_3\text{HClF}_4$ .

### Ejemplo 2

10 Deshidrofluoración de una mezcla de  $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$

Se sometió a formación de pellas una muestra del catalizador preparado en el Ejemplo de Preparación 2 (tamaño de malla de -12 a +20, (de 1,68 a 0,84 mm)); 26,64 g (15 ml) y se tamizó y se colocó en un tubo de reactor de aleación de níquel Inconel™ de diámetro de 5/8" (1,58 cm) calentado en un baño de arena fluidizado. Se purgó el catalizador con nitrógeno a aproximadamente 250 °C antes de su uso. Además, se sometió originalmente a fluorado el catalizador que se había usado previamente en las reacciones de clorofluoración siguiendo un procedimiento similar al del Ejemplo 1. Se co-alimentaron nitrógeno y una mezcla que comprendía HCFC-226da (73,9 %), HFC-236fa (25,5 %), HFC-1225zc (0,2 %) y CFC-216aa (0,1 %) en el reactor con un tiempo de contacto del catalizador de 30 segundos a una presión nominal de una atmósfera. La proporción molar de nitrógeno con respecto a la mezcla de fluoropropano fue de 4:1. Los análisis de GC-MS del efluente del reactor a 300 °C y 400 °C se aportan a continuación.

20

Componente	% de área de GC	
	300 °C	400 °C
HFC-226da	73,2	51,4
HFC-236fa	24,7	15,3
HFC-1225zc	1,5	11,3
CFC-1215xc	0,2	17,0

Los productos menores incluyeron  $\text{CH}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ,  $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ ,  $\text{C}_3\text{HClF}_4$ ,  $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$  y  $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$ .

### Ejemplo 5

25 Desproporción de una mezcla de  $\text{CF}_3\text{CHClF}/\text{CClF}_2\text{CHF}_2$

Se co-alimentaron nitrógeno y una mezcla que comprendía HCFC-124a (97,1 % en moles), HCFC-124 (2,4 % en moles) y CFC-114 (0,4 % en moles) en el reactor que contenía el catalizador usado en el Ejemplo 2. La proporción molar de nitrógeno con respecto a la mezcla 124/124a fue de 2:1 y el tiempo de contacto fue de 30 segundos. Los análisis de GC-MS del efluente del reactor a 300 °C y 400 °C se proporcionan a continuación.

30

# ES 2 390 773 T3

Componente	% en moles	
	300 °C	400 °C
HFC-125	1,5	21,4
HFC-124	2,1	3,7
HCFC-124a	94,9	61,9
CFC-133a	-	2,1
Isómeros C <sub>2</sub> HCl <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	0,7	3,3
HCC-1110	-	0,5
HCC-1120	-	1,4
CFC-1111	0,03	2,2
Isómeros C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,06	1,7
HCFC-1121	0,02	0,7
CFC-114a	-	2,1
CFC-114	0,4	0,4
CFC-113	-	0,3

Los productos menores incluyeron CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>3</sub>HF<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>CHClCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub> y C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

**REIVINDICACIONES**

1.- Un proceso para modificar la distribución de flúor de un hidrocarburo halogenado en presencia de un catalizador que se caracteriza por:

usar como catalizador al menos una composición que se escoge entre el grupo que consiste en

5 (I) una composición de catalizador que contiene cromo que comprende

$ZnCr_2O_4$ ; y

óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino;

10 en la que  $ZnCr_2O_4$  contiene entre 10 % de átomos y 67 % de átomos de cromo en la composición y al menos 70 % de átomos de cinc en la composición, y en la que al menos 90 % de átomos de cromo presente como óxido de cromo en la composición se encuentra presente como  $ZnCr_2O_4$  u óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino; y

(ii) composiciones de catalizador que contienen cromo preparadas mediante tratamiento de la composición de (i) con un agente de fluoración,

15 en la que la distribución de flúor en el hidrocarburo halogenado se modifica mediante desproporción de dicho compuesto de hidrocarburo halogenado en la fase de vapor en presencia de dicha composición de catalizador.

2.- Un proceso para modificar la distribución de flúor de un hidrocarburo halogenado en presencia de un catalizador que se caracteriza por:

usar como catalizador al menos una composición que se escoge entre el grupo que consiste en

(i) una composición de catalizador que contiene cromo que comprende:

20  $ZnCr_2O_4$ ; y

óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino;

en la que  $ZnCr_2O_4$  contiene entre 10 % de átomos y 67 % de átomos de cromo en la composición y al menos 70 % de átomos de cinc en la composición, y en la que al menos 90 % de átomos de cromo presente como óxido de cromo en la composición se encuentra presente como  $ZnCr_2O_4$  u óxido de  $\alpha$ -cromo cristalino; y

25 (ii) composiciones de catalizador que contienen cromo preparadas mediante tratamiento de la composición de (i) con un agente de fluoración,

en la que la el contenido de flúor en el hidrocarburo halogenado disminuye mediante deshidrofluoración de dicho compuesto de hidrocarburo halogenado en la fase de vapor en presencia de dicha composición de catalizador.

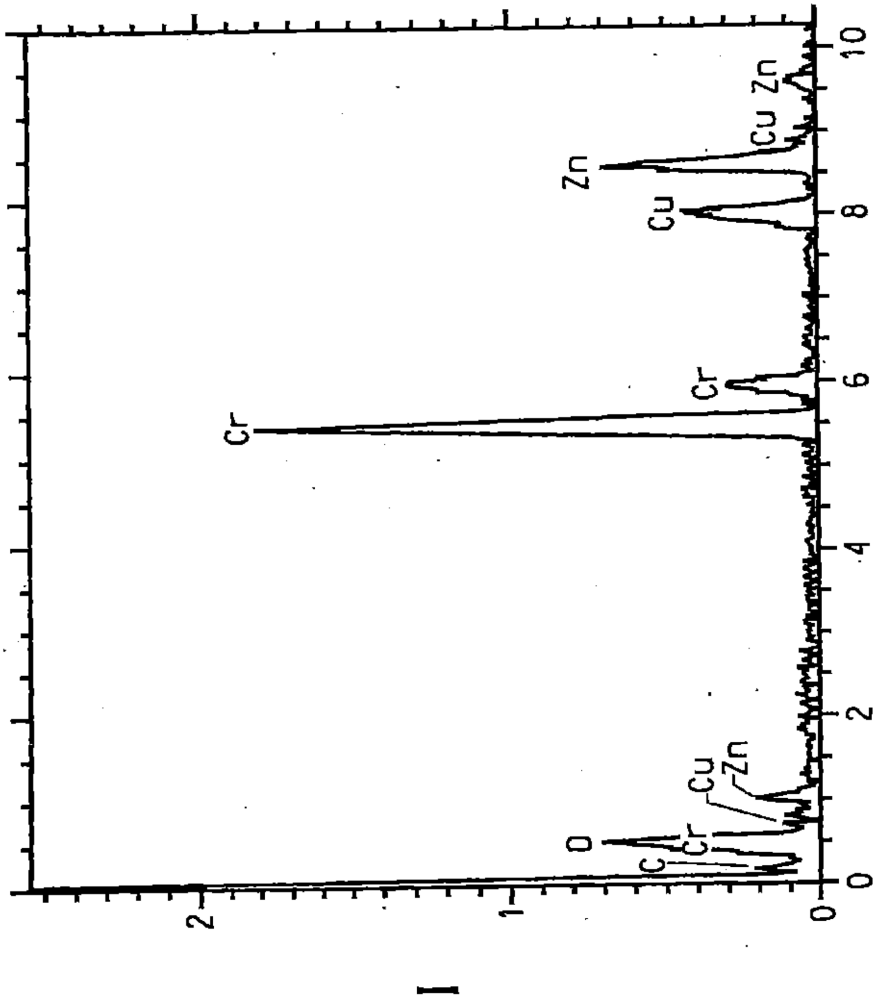


FIG. 1

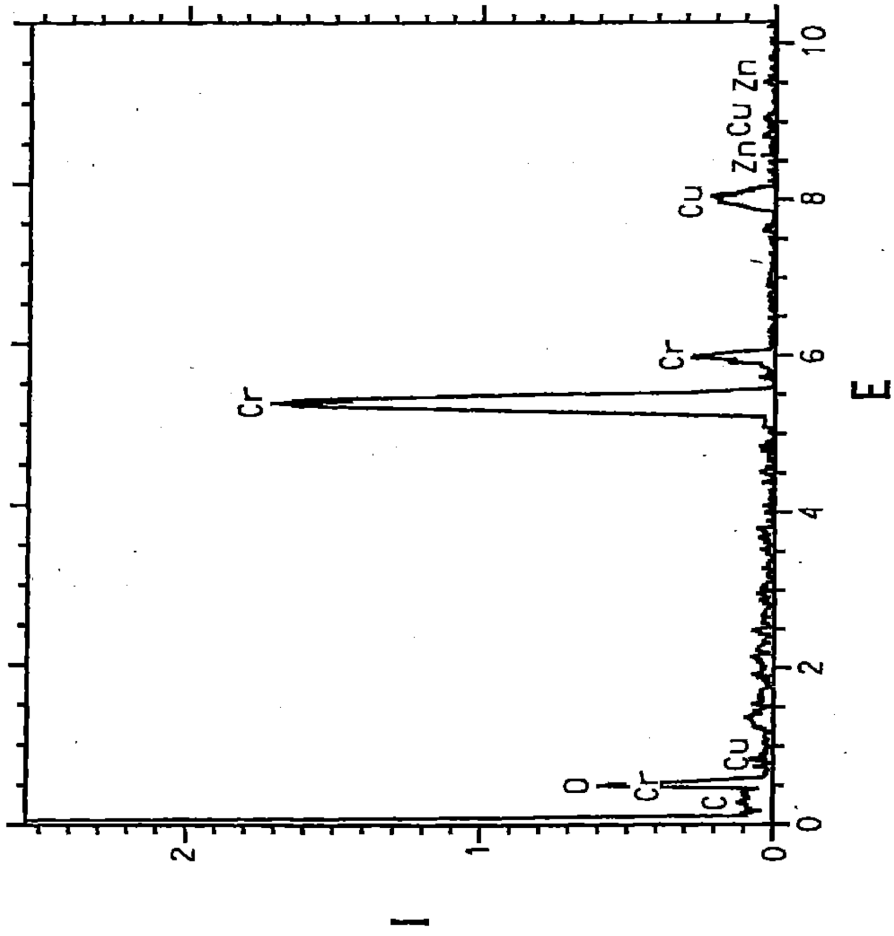


FIG. 2