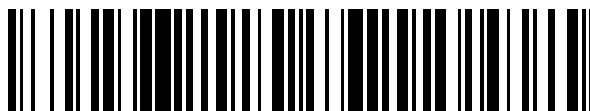


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 366**

51 Int. Cl.:

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 37/26 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

B01J 23/26 (2006.01)

C07C 17/06 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/23 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2008 E 08847767 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2217553**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano**

30 Prioridad:

09.11.2007 GB 0721991

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.03.2014

73 Titular/es:

**MEXICHEM AMANCO HOLDING S.A. DE C.V.
(100.0%)**

**Río San Javier No. 10, Fraccionamiento, Viveros
del Río, Tlalnepantla
Estado de México c.p. 54060, MX**

72 Inventor/es:

**SHARRATT, ANDREW PAUL y
MCCARTHY, JOHN CHARLES**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 447 366 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

Procedimiento para la preparación de 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de 2-cloro,1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-217ba) a partir de 2,2-diclorohexafluoropropano (HFC-216aa).

HFC-216aa es un haloalcano conocido. Particularmente, puede tener idoneidad industrial como precursor conocido de hexafluoropropeno en el que se convierte con facilidad mediante reacciones conocidas, por ejemplo mediante hidrodeshalogenación catalítica, por ejemplo a temperatura elevada en presencia de hidrógeno. El propio hexafluoropropeno es un compuesto útil y tiene diversos usos, incluyendo como copolímero en la producción de polímero de fluoroetileno y como precursor de HFC-227ea, y en óxido de hexafluoropropileno, y, por tanto, en hexafluoroacetona y sevoflurano. Además, se puede convertir fácilmente mediante procedimientos conocidos en 1,2,3,3,3,-pentafluoropropeno (HFC-1225ye), que en sí mismo tiene el uso potencial en mezclas refrigerantes, en particular para usar en aire acondicionado de automóviles.

A partir del documento US-A-5057634 (DuPont de Nemours) se sabe que HFC-216aa puede convertirse catalíticamente en HFC-217ba a temperatura elevada mediante un gran número de catalizadores, incluyendo diversos catalizadores de cromo.

Además, el documento US-A-5043491 (DuPont de Nemours) describe una síntesis de múltiples etapas de hexafluoropropileno a partir de propano, que describe una serie de catalizadores adecuados, incluyendo catalizadores de cromo para la clorofluoración de propano y/o propileno y para la hidrodeshalogenación del halopropano resultante.

El listado o debate de un documento aparentemente publicado antes en la presente memoria no necesariamente se tiene que tomar como reconocimiento de que el documento es parte de el estado de la técnica actual o es un conocimiento general habitual.

Los inventores han descubierto un procedimiento por el cual HFC-216aa se puede convertir catalíticamente en HFC-217ba usando un catalizador concreto que proporcione resultados particularmente satisfactorios, en particular en términos de selectividad del procedimiento, así como la capacidad para operar el procedimiento a una temperatura de funcionamiento menor, de modo que tienen como resultado potenciales ahorros de costes.

Por tanto, de acuerdo con un primer aspecto de la invención se proporciona un procedimiento de convertir catalíticamente el 2,2,-diclorohexafluoropropano (HFC-216aa) en 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-217ba) que incluye la etapa de exponer el 2,2,-diclorohexafluoropropano a un catalizador que contiene cromo que comprende un óxido de metal, un óxido de metal halogenado o un oxihaluro metálico, en el que el catalizador que contiene cromo comprende del 0,01 % al 5,0 % en peso de cinc o un compuesto de cinc.

El procedimiento se lleva a cabo de forma conveniente en presencia de HF. El procedimiento se lleva a cabo, preferentemente, en la fase de vapor.

El catalizador usado en el procedimiento de la invención generalmente se describe en el documento EP-A-666105 (Imperial Chemical Industries plc), cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia.

Una clave para la presente invención reside en controlar cuidadosamente la cantidad de compuesto de cinc o que contiene cinc en el catalizador que contiene cromo. De forma conveniente, el nivel de cinc usado en el catalizador que contiene cromo es tal que actúa como estimulador de la actividad en la conversión de HFC-216aa en HFC-217ba.

Preferentemente, el catalizador que contiene cromo contiene cromo en forma de óxido de cromo (III), óxido de cromo (III) halogenado u oxifluoruro de cromo. Como alternativa, el catalizador que contiene cromo puede contener el propio cromo. No obstante, habitualmente durante la operación del catalizador en el procedimiento de fluoración en el que se usa o durante un tratamiento de prefluoración del catalizador como se describe a continuación en el presente documento, el cromo en cualquier forma en el catalizador inicial se convierte en óxido de cromo (III), óxido de cromo (III) halogenado u oxifluoruro de cromo.

Además, el catalizador que contiene cromo también puede comprender óxidos de metal, óxidos de metal halogenado u oxifluoruros de metal aparte de óxido de cromo (III), óxido de cromo (III) halogenado u oxifluoruro de cromo, que pueden estar presentes además de o en lugar de óxido de cromo (III), óxido de cromo (III) halogenado u oxifluoruro de cromo. El óxido de metal puede ser, por ejemplo, alúmina, magnesia o circonia y, en particular, magnesia y alúmina, que durante la operación del catalizador se puede convertir al menos en parte en fluoruro de aluminio y fluoruro de magnesio, respectivamente. Por tanto, el catalizador que contiene cromo también puede comprender fluoruros de metal, por ejemplo fluoruro de aluminio y fluoruro de magnesio.

Por tanto, el catalizador que contiene cromo puede comprender una cantidad de cinc o de un compuesto de cinc en y/o sobre un soporte, tal como un soporte de óxido de metal mixto, por ejemplo óxido de cromo (III)/magnesia o un compuesto de cinc en y/o sobre un soporte de óxido de metal que también comprende cromo, por ejemplo cinc sobre alúmina o magnesia que contienen cromo. En el último caso, el cromo se puede convertir en óxido de cromo (III), óxido de cromo (III) halogenado u oxifluoruro de cromo durante la operación del procedimiento que emplea el catalizador. Además, el catalizador que contiene cromo puede comprender una cantidad de cinc en y/o sobre un soporte de óxido/fluoruro de metal mixto, por ejemplo fluoruro de alúmina/cromo o fluoruro de óxido de cromo (III)/magnesio; o una cantidad de cinc sobre un fluoruro de metal, por ejemplo fluoruro de cromo, fluoruro de magnesio o fluoruro de aluminio, o soporte de fluoruro de metal mixto, por ejemplo fluoruro de cromo/fluoruro de aluminio o fluoruro de cromo/fluoruro de magnesio, siempre que en todos estos casos el catalizador comprenda cromo en una forma u otra.

Además, el catalizador que contiene cromo puede comprender un soporte de carbono activado.

La cantidad de cinc presente en el catalizador es importante, ya que la introducción de demasiado cinc puede tener como resultado resultados subóptimos. No obstante, se puede mostrar que el uso de niveles muy bajos de cinc proporciona beneficios sobre la inclusión de nada de cinc. El contenido de cinc del catalizador es, preferentemente, del 0,01 % al 5,0 % y es, preferentemente, al menos el 0,1 % en peso del catalizador. En determinadas realizaciones preferidas, el cinc está presente a un nivel de al menos el 0,5 % en peso del catalizador. Debe entenderse que las cantidades de cinc proporcionadas en el presente documento hacen referencia a la cantidad de cinc, presente como cinc elemental o como un compuesto de cinc, pero que cuando el cinc está presente como compuesto de cinc, la cantidad hace referencia únicamente a la cantidad de cinc y no a la cantidad del compuesto de cinc.

El cinc se puede introducir en y/o sobre el catalizador en forma de un compuesto, por ejemplo un haluro, oxihaluro, óxido o hidróxido dependiendo, al menos en cierta medida, de la técnica de preparación del catalizador usada. En el caso en el que la preparación del catalizador sea mediante impregnación de un óxido de cromo (III), óxido de cromo (III) halogenado u oxihaluro de cromo, el compuesto es, preferentemente, una sal hidrosoluble, por ejemplo un haluro, nitrato o carbonato, y se usa como solución acuosa o pasta. Como alternativa, los hidróxidos del estimulador y el cromo se pueden coprecipitar y, después, convertir en los óxidos para preparar los catalizadores, por ejemplo un catalizador que comprende un óxido mixto o cinc y cromo. El mezclado y molturación de un compuesto de cinc insoluble con el catalizador básico proporciona un procedimiento adicional de preparar el catalizador. Un procedimiento para fabricar catalizadores basados en oxihaluro de cromo comprende añadir un compuesto del estimulador en haluro de cromo hidratado y calcinar la mezcla.

Otros procedimientos para preparar el catalizador incluyen, por ejemplo, reducción de un compuesto de cromo (VI), por ejemplo un cromato, dicromato, en particular dicromato amónico, en cromo (III), mediante metal de cinc, seguido de coprecipitación, lavado y calcinación; o mezclar un sólido, un compuesto de cromo (VI) y un compuesto de cinc oxidable, por ejemplo acetato de cinc u oxalato de cinc, y calentar la mezcla a temperatura alta con el fin de efectuar la reducción del compuesto de cromo (VI) en óxido de cromo (III) y la sal de cinc en óxido de cinc.

Cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente u otros procedimientos se puede usar para la preparación de los catalizadores estimulados con cinc que contienen cromo de la presente invención.

La cantidad de cinc introducida en el catalizador depende de la preparación de catalizador usada. Se cree que el catalizador de trabajo tenga una superficie que contiene los cationes de cinc localizados en un catalizador que contiene cromo, por ejemplo óxido de cromo, oxihaluro o matriz de haluro y es la cantidad de dicha superficie con cinc que determina la actividad del catalizador. Por tanto, la cantidad del cinc que se requiere puede ser menor para los catalizadores elaborados mediante impregnación que para los catalizadores elaborados mediante otros procedimientos y que contienen el estimulador en localizaciones no superficiales.

Los catalizadores de cinc/óxido de cromo (III) usados en la presente invención pueden ser amorfos. Con esto, los presentes inventores quieren decir que el catalizador no demuestra características cristalinas sustanciales cuando se analizan mediante, por ejemplo, difracción por rayos x.

Como alternativa, los catalizadores pueden ser parcialmente cristalinos. Por esto, los presentes inventores quieren decir que del 0,1 al 50 % en peso del catalizador están en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de cinc. Si se usa un catalizador parcialmente cristalino, preferentemente contiene del 0,1 al 25 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 10 % en peso, todavía más preferentemente del 0,4 al 5 % en peso del catalizador en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de cinc.

Durante el uso de una reacción de deshidrohalogenación, el grado de cristalinidad puede cambiar. Por tanto, es posible que un catalizador de la invención que tenga un grado de cristalinidad como se ha definido anteriormente antes de usar en una reacción de deshidrohalogenación y tendrá un grado de cristalinidad fuera de estos intervalos durante o después del uso en una reacción de deshidrohalogenación.

5 El porcentaje de material cristalino e los catalizadores de la invención se puede determinar por cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica. Procedimientos adecuados incluyen técnicas de difracción de rayos X (XRD). Cuando se usa difracción de rayos X, la cantidad de material cristalino, tal como la cantidad de óxido de cromo cristalino, se puede determinar con referencia a una cantidad conocida de grafito presente en el catalizador (p. ej., el grafito usado en la producción de las pellas de catalizador) o, más preferentemente, mediante comparación de la intensidad de los patrones de XRD de los materiales de muestra con los materiales de referencia preparados a partir de patrones adecuados reconocidos internacionalmente, por ejemplo materiales de referencia del NIST (National Institute of Standards and Technology).

10 Los catalizadores de la invención normalmente tienen una superficie específica de al menos 50 m²/g, preferentemente de 70 a 250 m²/g y, lo más preferentemente, de 100 a 250 m²/g antes de someter al pretratamiento con una especie que contiene flúor tal como fluoruro de hidrógeno o un hidrocarburo fluorado. Durante este pretratamiento, al menos algunos de los átomos de oxígeno en el catalizador se sustituyen por átomos de flúor.

15 El catalizador de la fluoración normalmente se someterá a un tratamiento de prefluoración con fluoruro de hidrógeno y, opcionalmente, un diluyente inerte, antes de usar en la catálisis de las reacciones de fluoración. Un pretratamiento típico comprende calentar el catalizador a de 250 °C a 450 °C en contacto con fluoruro de hidrógeno, preferentemente una mezcla de fluoruro de hidrógeno y nitrógeno o fluoruro de hidrógeno puro. El catalizador de trabajo puede comprender, en consecuencia, al menos parte de fluoruro de cinc en y/o sobre un catalizador que
20 contiene cromo fluorado, por ejemplo óxido de cromo (III) fluorado u oxifluoruro de cromo.

25 El catalizador puede estar en forma de pellas o gránulos del tamaño adecuado para usar en un lecho fijo o un lecho fluidizado. Se puede regenerar o reactivar periódicamente calentando en aire a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. El aire se puede usar como una mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno o con fluoruro de hidrógeno que emerge caliente del procedimiento de tratamiento del catalizador y se puede usar directamente en procedimientos de fluoración que usan el catalizador reactivado.

30 Si se desea, el catalizador puede contener uno o más metales aparte de cinc, por ejemplo níquel o cobalto, o puede contener, por ejemplo, otros metales divalentes, aunque generalmente los inventores prefieren que el catalizador no comprenda otros metales tales como níquel, cobalto u otros metales divalentes.

35 Las condiciones de fluoración usadas pueden ser aquéllas conocidas que son utilizables cuando se usan catalizadores que contiene cromo, por ejemplo presión atmosférica o superatmosférica, fluoruro de hidrógeno y temperaturas en el intervalo de 180 °C a aproximadamente 500 °C en función de la reacción de fluoración concreta que se está llevando a cabo.

40 El uso de los catalizadores indicados en el presente documento en el procedimiento de la invención permite el procedimiento que se va a llevar a cabo a una temperatura relativamente bajo en comparación con aquellos con diferentes catalizadores; como alternativa, si se usa la misma temperatura del procedimiento se requiere un tiempo de contacto más corto usando los catalizadores descritos.

El procedimiento de la invención puede ser parte de un procedimiento de múltiples etapas, por ejemplo puede ser la segunda etapa de un procedimiento más general indicado más adelante:

45 (a) $C_3H_6 + Cl_2$ (exceso) + HF (exceso) $\rightarrow CF_3CCl_2CF_3$
(b) $CF_3CCl_2CF_3 + HF \rightarrow CF_3CClFCF_3$
(c) $CF_3CClFCF_3 + H_2 \rightarrow CF_3CF = CF_2$

50 El $CF_3CF = CF_2$ resultante tiene un número de posibles utilidades, pero puede, en una realización preferida, estar hidrogenado para producir $CF_3CHFCHF_2$, y, después, deshidrofluorar para proporcionar 1,2,3,3,3 pentafluoropropeno (HFC-1225ye).

55 En el procedimiento preferido de la invención, normalmente se usa al menos una cantidad estequiométrica de fluoruro de hidrógeno. Cantidades típicas incluyen de 1 a 10 moles, convenientemente de 1 a 6 moles de fluoruro de hidrógeno por mol de HFC-216aa. De acuerdo con esto, los productos de la reacción normalmente contendrán fluoruro de hidrógeno sin reaccionar además de HFC-217ba y subproductos.

60 De forma conveniente, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 350 °C a 500 °C, preferentemente, de 400 °C a 460 °C.

Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 0,1 a 30 barg, preferentemente de 5 a 25 barg, de forma conveniente de 10 a 20 barg.

65 Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo durante un tiempo de reacción de 1 segundo a 60 minutos, preferentemente de 1 segundo a 10 minutos, preferentemente de 10 segundos a 5 minutos.

ES 2 447 366 T3

La reacción y cualquier etapa de separación usada que conforman la invención se pueden realizar usando equipo y técnicas convencionales.

5 Se prefiere que el procedimiento de acuerdo con la invención funcione de forma continua. No obstante, en la práctica, la desactivación del catalizador, que requiere regeneración o reactivación periódica del catalizador, puede interrumpir la operación continua del procedimiento.

10 La alimentación del aire al catalizador durante la operación del procedimiento puede contar la desactivación del catalizador y reducir la frecuencia de la interrupción del procedimiento para la regeneración o reactivación del catalizador.

15 En la producción de HFC-217ba se ha descubierto que el uso del procedimiento de la invención produce un beneficio de 20 °C o más en la temperatura de operación y una selectividad mejorada. Además, beneficiosamente se descubrió que la mayoría de los subproductos producidos se podría reciclar, de modo que hace que la selectividad (aunque beneficiosa) no es crucial.

Ejemplos

Ejemplo 1

20 Se analizaron varias muestras de catalizadores de diferente formulación. Después de cargar (2-6 g), el catalizador se secó (250 °C durante 1 hora) y se prefluoró (N₂:HF de 6 durante 1 hora a 240 °C, la temperatura se subió a 380 °C, el diluyente del nitrógeno se cambió y se dejó durante la noche). También se analizó una muestra de catalizador prefluorada comercialmente. En este caso, el catalizador solo se sometió a la etapa de secado del procedimiento de prefluoración antes de usar. Tras la prefluoración, el reactor se enfrió y los flujos de alimentación (HF y HFC-216aa) se establecieron y fijaron. Ambas alimentaciones se liberaron rociando líquido con nitrógeno. Cuando están estables, las alimentaciones se desviaron al reactor y se realizó un experimento de barrido de temperaturas. Las muestras de efluentes gaseosos tomadas a cada temperatura y se analizaron mediante CG y CG-EM.

30 Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Catalizador		Alimentación de HF (ml/min)	Flujo de 216aa (ml/min)	Temperatura (°C)	Tiempo de contacto (S)	Conversión (%)	Selectividad (%)
Tipo	Carga (g)						
5,2 % Zn	2	6,4	1,5	360	6,0	1,4	59,0
		6,4	1,5	380	5,8	2,1	81,9
		6,4	1,5	400	5,6	4,1	82,6
		6,4	1,5	420	5,4	10,1	74,9
		6,4	1,5	440	5,3	19,1	68,8
		6,4	1,5	460	5,1	20,0	82,7
		6,4	1,5	460	5,1	19,7	85,4
0 % de Zn (Prefluorado comercialmente)	2	8,5	1,5	250	5,7	0,8	3,2
		8,5	1,5	300	5,2	0,8	6,0
		8,5	1,5	400	4,4	5,9	89,8
		8,5	1,5	420	4,3	12,7	90,3
		8,5	1,5	420	4,3	12,1	89,9
		8,5	1,5	440	4,2	19,2	90,0
		8,5	1,5	460	4,1	28,0	89,3
	6	8,5	1,5	300	15,6	0,9	8,2
		8,5	1,5	360	14,1	2,1	30,0
		8,5	1,5	380	13,7	5,0	26,6
		8,5	1,5	400	13,3	16,6	52,8
		8,5	1,5	420	12,9	40,0	64,3
		8,5	1,5	440	12,5	63,0	60,7

ES 2 447 366 T3

		8,5	1,5	460	12,2	69,2	87,1
0,137 % Zn	6	8,6	1,5	340	14,4	1,3	52,4
		8,6	1,5	360	14,0	2,7	66,3
		8,6	1,5	380	13,5	21,7	71,1
		8,6	1,5	400	13,1	37,9	71,0
		8,6	1,5	420	12,8	56,2	65,5
		8,6	1,5	440	12,4	69,8	74,2
		8,6	1,5	460	12,1	79,8	69,4
0,537 % Zn	6	8,6	1,5	340	14,4	1,2	63,3
		8,6	1,5	360	14,0	2,3	83,6
		8,6	1,5	380	13,5	5,9	83,7
		8,6	1,5	400	13,1	39,5	81,4
		8,6	1,5	420	12,8	68,7	77,2
		8,6	1,5	440	12,4	82,4	70,0
		8,6	1,5	460	12,1	79,2	79,8
0 % de Zn	6	10	1,5	340	12,7	1,1	67,7
		10	1,5	360	12,3	1,5	74,6
		10	1,5	380	11,9	0,7	27,8
		10	1,5	400	11,5	2,3	86,4
		10	1,5	420	11,2	45,7	88,8
		10	1,5	440	10,9	71,0	79,7
		10	1,5	460	10,6	84,0	63,2

En los primeros dos experimentos, un 5,2 % de Zn/óxido de cromo (III) preparado mediante coprecipitación y prefluorado in situ se comparó con un óxido de cromo (III) puro comercialmente prefluorado. Para estos experimentos solo se usaron 2 g de catalizador y, por tanto, los tiempos de contacto fueron relativamente bajos. No se observó una conversión significativa de HFC-216aa en HFC-217ba hasta 400 °C. Después, la conversión aumentó con la temperatura, pero el rendimiento de ambos catalizadores pareció muy similar, lo que indica que el Zn no estaba actuando como estimulador. El análisis de los efluentes gaseosos del reactor mediante CG-EM identificó los siguientes subproductos:

- 5
- 10 HFC-115 (cloropentafluoroetano), hexafluoropropileno, HFC-1215's y clorofluoropropenos, incluyendo HFC-1214 y HFC-1213.

Con la excepción de HFC-115, todos estos compuestos son fácilmente reciclables.

- 15 A partir de los resultados se puede ver que los dos catalizadores que contienen Zn (0,137 % de cinc y 0,537 % de cinc) eran marcadamente mejores que los catalizadores que comprenden óxido de cromo (III) neto (es decir, sin cinc), comprendiendo el catalizador 5,2 % de cinc/óxido de cromo (III). Con los dos catalizadores de cinc bajos, fue posible alcanzar aproximadamente un 40 % de conversión de HFC-216aa a 400 °C en lugar de 420 °C, y con una selectividad mejorada (70-80 %, en lugar de aproximadamente 65 %).

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de convertir catalíticamente el 2,2,-diclorohexafluoropropano (HFC-216aa) en 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-217ba) que incluye la etapa de exponer el 2,2,-diclorohexafluoropropano a un catalizador que contiene cromo que comprende un óxido de metal, un óxido de metal halogenado o un oxihaluro metálico, en el que el catalizador que contiene cromo comprende del 0,01 % al 5,0 % en peso de cinc o de un compuesto de cinc.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el procedimiento se lleva a cabo en presencia de HF.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el procedimiento se lleva a cabo en la fase de vapor.
- 15 4. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador que contiene cromo contiene cromo en forma de óxido de cromo (III), óxido de cromo (III) halogenado u oxifluoruro de cromo.
- 20 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador que contiene cromo comprende un soporte.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nivel de cinc en el catalizador es de al menos el 0,1 %, preferentemente al menos el 0,5 % en peso del catalizador.
- 25 7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador es amorfo.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador es parcialmente cristalino.
- 30 9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador tiene una superficie específica en el intervalo de 70 a 250 m²/g.
- 35 10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se prefluora antes de la reacción.
11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 350 a 500 °C.
- 40 12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 400 a 460 °C.
13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo a una presión de 0,1 a 30 barg.
- 45 14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo durante un periodo de 1 segundo a sesenta minutos.
15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo de forma continua.