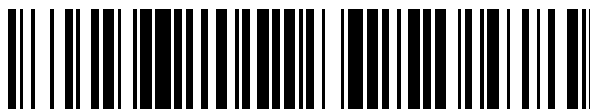


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 694**

51 Int. Cl.:

B01J 37/26 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 23/26 (2006.01)

B01J 27/132 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2007 E 07796773 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 2041054**

54 Título: **Procesos de producción catalítica para preparar 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno**

30 Prioridad:

13.07.2006 US 830939 P

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

28.11.2014

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**NAPPA, MARIO, JOSEPH y
RAO, VELLIYUR, NOTT, MALLIKARJUNA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 523 694 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

Procesos de producción catalítica para preparar 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno

Antecedentes

1. Campo de la Descripción.

5 La descripción de la presente memoria se refiere a procesos para la la deshidrofluoración catalizada por oxifluoruro de cromo de hidrocarburos para preparar hidrofluoroolefinas. Más particularmente, la descripción de la presente memoria se refiere a deshidrofluoración catalizada por oxifluoruro de cromo de hidrofluoropropanos para preparar hidrofluoropropenos.

2. Descripción de la Técnica Relacionada.

10 Como resultado del Protocolo de Montreal que elimina por etapas los clorofluorocarburos (CFCs) y los hidrofluorocarburos (HCFCs) que agotan el ozono, la industria ha venido trabajando durante las últimas décadas para encontrar refrigerantes de sustitución. La solución para la mayoría de los productores de refrigerantes ha sido la comercialización de refrigerantes de hidrofluorocarburos (HFC). Los nuevos refrigerantes de hidrofluorocarburos, siendo HFC-134a el más ampliamente usado en este momento, tienen un potencial nulo de agotamiento de ozono y, de este modo, no se ven afectados por la normativa actual de eliminación por etapas como resultado del Protocolo de Montreal. La producción de otros hidrofluorocarburos para su uso en aplicaciones tales como disolventes, agentes de soplado, agentes limpiadores, propulsores de aerosol, medios de transferencia de calor, dieléctricos, agentes de extinción de fuego y fluidos de trabajo de ciclos energéticos también ha sido objeto de considerable interés.

20 Existe también un interés considerable a la hora de desarrollar nuevos refrigerantes con un potencial reducido de calentamiento global para el mercado de acondicionamiento de aire móvil.

Los tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos, que presentan ambos un agotamiento de ozono nulo y un potencial bajo de calentamiento global, se han identificado como refrigerantes potenciales. La solicitud de patente europea EP 726 243 describe un proceso para la fabricación de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye) por medio de la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea). La deshidrofluoración se lleva a cabo en fase de vapor en presencia de un óxido de cromo trivalente o catalizador de óxido de cromo trivalente parcialmente fluorado.

La solicitud de patente europea EP 234 002 describe la conversión de 1,1,1-trifluoro-alcanos para dar lugar a 1,1-difluoroalcanos sobre un catalizador que puede incluir oxifluoruro de cromo.

30 La patente de EE.UU. Nº. US 5.396.000 describe una reacción de deshidrohalogenación catalítica en fase de vapor que produce $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ y HF, en la que el catalizador puede incluir cromo y/o ser un oxihaluro.

La patente de EE.UU. Nº. US 5.679.875 describe un método de preparación de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ que usa un óxido de cromo parcialmente fluorado.

La patente de EE.UU. Nº. US 2.461.523 describe la deshidrofluoración catalítica de polifluoroalcanos sobre trifluoruro de cromo.

35 Existe la necesidad de nuevos procesos de fabricación para la producción de tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos.

HFC-1225ye puede existir como uno de los dos isómeros configuraciones, E ó Z, que experimentan ebullición a temperaturas diferentes. Se ha identificado que el isómero Z es preferido como refrigerante. De este modo, son necesarios procesos de fabricación para las producciones de HFC-1225ye con una proporción elevada de Z/E.

40 Sumario

Se proporciona un proceso para producir HFC-1225ye. El proceso comprende: (a) poner en contacto 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano con un catalizador de oxifluoruro de cromo que tiene un contenido de metal alcalino de 2000 ppm o menos en un reactor para obtener una mezcla de productos que comprende 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye) que incluye Z-HFC-1225ye y E-HFC-1225ye y (b) recuperar dicho 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno de dicha mezcla de productos.

La siguiente descripción general y la siguiente descripción detallada son explicativas de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada

50 Antes de abordar los detalles de las realizaciones que se describen a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

HFC-1225ye puede existir como uno de los dos isómeros configuracionales, E ó Z. HFC-1225ye según se usa en la presente memoria se refiere a los isómeros, E-HFC-1225ye (nº. de registro CAS 5595-10-8) o Z-HFC-1225ye (nº. de registro CAS 5528-43-8), así como también cualesquiera combinaciones o mezclas de dichos isómeros.

5 Se pretende que la expresión "un catalizador de oxifluoruro de cromo" signifique un oxifluoruro de cromo representado por medio de la fórmula $\text{Cr}_2\text{O}_x\text{F}_y$ en la que $x+y/2 = 3$.

Se pretende que el término "amorfo" signifique que no existe un pico sustancial en el patrón de difracción de rayos-x del sólido de referencia.

10 Los catalizadores de oxifluoruro de cromo se pueden preparar por medio de tratamiento de Cr_2O_3 con HF, CCl_3F o hidrofluorocarburos. En una realización de la presente invención, se prepara un catalizador de oxifluoruro de cromo por medio de tratamiento de Cr_2O_3 seco con un agente de fluoración tal como CCl_3F o HF. Este tratamiento se puede conseguir colocando el Cr_2O_3 en un recipiente apropiado (que puede ser el reactor a usar para llevar a cabo la reacción de deshidrofluoración) y posteriormente hacer pasar HF sobre Cr_2O_3 seco durante un período de tiempo apropiado (por ejemplo, aproximadamente de 15 a 300 minutos) a una temperatura apropiada (por ejemplo, de aproximadamente 200 °C a 450 °C), tal como se describe en el Ejemplo 1.

15 En otra realización de la presente invención, se prepara un catalizador de oxifluoruro de cromo por medio de tratamiento de Cr_2O_3 con hidrofluorocarburo a una temperatura elevada.

En otra realización de la presente invención, se prepara un catalizador de oxifluoruro de cromo in situ. Por ejemplo, el reaccionante HFC-236cb, HFC-236ea, HFC-245fa o HFC-245cb se pueden emplear en la formación de un catalizador de oxifluoruro de cromo por medio de calentamiento junto con Cr_2O_3 en el reactor.

20 Cr_2O_3 se encuentra disponible comercialmente en Engelhard Corporation (101 Wood Avenue, P.O. Box 770, Iselin, NJ 08830-70). Cr_2O_3 también se puede preparar por medio de pirólisis de dicromato de amonio como se describe en la patente de EE.UU. Nº. US 5.036.036.

Cr_2O_3 también se puede preparar por medio de la reacción de óxido de cromo (VI) con un disolvente reductor, tal como metanol, como se describe en la patente de EE.UU. Nº. 4.828.818.

25 Cr_2O_3 también se puede preparar por medio de reducción de óxido de cromo (VI) en agua con un agente reductor apropiado, tal como etanol, como se describe en la patente de EE.UU. Nº. US 3.258.500.

La cantidad de potasio y otros metales alcalinos en Cr_2O_3 se puede reducir por medio de una etapa de lavado con agua como se describe en la patente de EE.UU. Nº. US 5.036.036.

30 En una realización de la presente invención, el catalizador de oxifluoruro de cromo tiene áreas superficiales de 20 m^2/g a 500 m^2/g .

En otra realización de la presente invención, el catalizador de oxifluoruro de cromo tiene áreas superficiales de 40 m^2/g a 350 m^2/g .

En otra realización de la presente invención, el catalizador de oxifluoruro de cromo tiene áreas superficiales de 60 m^2/g a 300 m^2/g .

35 En otra realización de la presente invención, el catalizador de oxifluoruro de cromo tiene áreas superficiales de 100 m^2/g a 300 m^2/g .

En otra realización de la presente invención, el catalizador de oxifluoruro de cromo incluye un contenido de metal alcalino de 300 ppm o menos.

40 En otra realización de la presente invención, el catalizador de oxifluoruro de cromo incluye un contenido de metal alcalino de 100 ppm o menos.

En una realización de la presente invención, el catalizador de oxifluoruro de cromo es amorfo.

En otra realización de la presente invención, se prepara el catalizador de oxifluoruro de cromo a partir de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ cristalino.

45 En otra realización de la presente invención, la proporción molar de Z-HFC-1225 ye con respecto a E-HFC-1225ye en la mezcla producto es de al menos 6,0.

En otra realización de la presente invención, la proporción molar de Z-HFC-1225ye con respecto a E-HFC-1225ye en la mezcla producto es de al menos 7,0.

En otra realización de la presente invención, la proporción molar de Z-HFC-1225ye con respecto a E-HFC-1225ye en la mezcla producto es de al menos 8,0.

- En una realización de la presente invención, HFC-1225ye presente en la mezcla producto se puede separar de los otros componentes de la mezcla producto y los materiales de partida que no han reaccionado por medio de destilación fraccionada. Cuando HF también está presente en la mezcla producto, esta separación también puede incluir el aislamiento de un HFC-1225ye azeótropo o casi azeótropo y HF y el procesamiento posterior para producir HFC-1225ye libre de HF por medio del uso de procedimientos similares a los descritos en la publicación de patente de EE.UU. US 2006/0106263 A1.
- La publicación de patente de EE.UU. US 2007/0100174A1 describe una composición de Z-H FC1225ye e HF azeótropa o casi azeótropa.
- El material de partida que no ha reaccionado se puede reciclar al reactor para la producción de HFC-1225ye adicional. En una realización de la presente invención, se recupera HFC-236cb a partir de la mezcla producto por medio de destilación fraccionada y se recicla al reactor.
- Se han descrito muchos aspectos y realizaciones anteriormente y son simplemente ejemplares y no limitantes. Tras la lectura de la presente memoria descriptiva, los artesanos expertos apreciarán que son posibles otros aspectos y realizaciones sin que ello suponga apartarse del alcance de la invención.
- Otras características y beneficios de una cualquiera o más de las realizaciones resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, y de las reivindicaciones.
- La temperatura empleada en los procesos de reacción anteriores normalmente varía de 200 °C a 500 °C. En una realización de la invención, la temperatura empleada en los procesos de reacción anteriores varía de 300 °C a 400 °C.
- El tiempo de reacción de los procesos anteriores no es crítico y normalmente varía de 1 segundo a 1000 segundos. En una realización de la invención, la temperatura de reacción varía de 5 segundos a 100 segundos.
- La presión de reacción para los procesos anteriores puede ser subatmosférica, atmosférica o por encima de presión atmosférica. En una realización de la invención, la presión de reacción es casi atmosférica.
- Opcionalmente, las reacciones de los procesos anteriores se pueden llevar a cabo en presencia de oxígeno. En una realización de la invención, las reacciones de los procesos anteriores se llevan a cabo en presencia de aire. En otra realización de la invención, se co-alimenta aire con el reaccionante en el interior del reactor.
- Opcionalmente, las reacciones de los procesos anteriores se pueden llevar a cabo en presencia de gases inertes tales como nitrógeno, helio, argón, o sus mezclas. En una realización de la invención, se co-alimenta el gas inerte con el reaccionante en el interior del reactor. En otra realización de la invención, el gas inerte es nitrógeno.
- Los reactores, columnas de destilación, y sus tuberías de alimentación asociadas, tuberías de efluentes, y unidades asociadas usados en la aplicación de los procesos de las realizaciones de la presente invención se deben limitar a materiales resistentes a la corrosión. Los materiales típicos de construcción incluyen aceros inoxidable, en particular del tipo austenítico, las bien denominadas aleaciones de alto contenido en níquel, tales como aleaciones de níquel-cobre de tipo MonelTM, aleaciones de base de níquel HastelloyTM y aleaciones de níquel-cromo InconelTM y acero con revestimiento de cobre.

Ejemplos

Ejemplo 1

- El Ejemplo1 demuestra un método para preparar un catalizador de oxifluoruro de cromo. El Ejemplo 1 también demuestra que se produjo HFC-1225ye con una proporción elevada de Z/E. El Ejemplo 1 también demuestra que la actividad del catalizador de oxifluoruro de cromo se puede recuperar por medio de tratamiento con aire.
- Se preparó óxido de cromo por medio de pirólisis de dicromato de amonio como se describe en la patente de EE.UU. N°. US 5.036.036. El óxido de cromo presente contenía menos que 100 ppm de metales alcalinos, tuvo una estructura de óxido de cromo alfa y un área superficial de 40-55 m²/g.
- Se llenó un tubo Inconel (diámetro externo de 5/8 de pulgada) con 5 cc (7,18 g) de pellas de óxido de cromo, machacadas y tamizadas hasta un tamaño de malla de 12/20. Se calentó el óxido de cromo hasta 200 °C durante 15 minutos bajo una purga de N₂ (50 sccm, 8,33 x 10⁻⁷ m³/s). Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 325 °C durante 10 minutos, hasta 400 °C durante 20 minutos, y se rebajó hasta 300 °C durante 35 minutos. Se elevó la temperatura hasta 325 °C durante 60 minutos al tiempo que se hacía fluir N₂ (35 sccm, 5,83 x 10⁻⁷ m³/s) y HF (12 sccm, 2,00 x 10⁻⁷ m³/s) durante 35 minutos. Al tiempo que se mantenía este flujo, se elevó la temperatura hasta 350 °C durante 60 minutos, hasta 375 °C durante 90 minutos, hasta 400 °C durante 30 minutos, y hasta 425 °C durante 40 minutos. Al tiempo que se mantenía la temperatura a 425 °C, se redujo el flujo de N₂ hasta 25 sccm (4,17 x 10⁻⁷ m³/s) y se elevó HF hasta 20 sccm (3,33 x 10⁻⁷ m³/s) durante 20 minutos. Posteriormente, se redujo el flujo de N₂ hasta 15 sccm (2,50 x 10⁻⁷ m³/s) y se elevó HF hasta 28 sccm (4,67 x 10⁻⁷ m³/s) durante 20 minutos. Posteriormente, se redujo el flujo de N₂ hasta 5 sccm (8,33 x 10⁻⁸ m³/s) y se elevó HF hasta 36 sccm (6,00 x 10⁻⁷ m³/s).

m³/s) durante 20 minutos.

Tras el tratamiento con HF, se rebajó la temperatura del tubo a 348 °C y se hizo fluir HFC-236cb a través del tubo a 21,1 sccm ($3,52 \times 10^{-7}$ m³/s) y N₂ a 5,0 sccm ($8,33 \times 10^{-8}$ m³/s). El tiempo de contacto de HFC-236cb con el catalizador es de 30 segundos. Se analizó la mezcla de producto por medio de GC-MS. Se proporcionaron los resultados analíticos en unidades de % de área de GC en la Tabla 1 siguiente. No se incluyeron pequeñas cantidades de otros productos, que tenían un % de área de GC menor que 0,5, en la Tabla 1. Tras 26 horas, hubo una degradación del rendimiento. El tratamiento del catalizador con aire devolvió la actividad del catalizador a su valor original. En la Tabla 1 siguiente, se trató el catalizador con aire en el tubo tras 26 horas de tiempo de operación. Posteriormente, se reactivó el catalizador con HF en el tubo. Se detuvo la cuenta del tiempo de operación durante el tratamiento de aire y se recuperó la reactivación de HF cuando comenzó de nuevo el flujo de HFC-236cb.

TABLA 1

Tiempo de Operación (horas)	HFC-236cb que no ha reaccionado	Z-HFC-1225ye	E-HFC-1225ye	HFC-236ea
2	59,5	32,7	4,2	3,5
26	76,2	19,7	2,6	1,5
Tratamiento con aire, posteriormente HF				
29	59,9	32,2	3,9	3,6

La Tabla 2 muestra el tratamiento de aire. Los flujos de aire y nitrógeno están en sccm.

TABLA 2

Tiempo de operación (minutos)	Aire	Nitrógeno	Temperatura de Tratamiento
0	0,0	50,0	240
1	0,0	45,0	425
15	5,0	45,0	425
75	0,0	45,0	425
105	2,5	45,0	425
165	5,0	45,0	425
195	10,0	40,0	425
225	20,0	30,0	425
315	30,0	0,0	425
405	0,0	50,0	240

Tras el tratamiento de aire anterior, se reactivó el catalizador con HF como se ha descrito anteriormente.

Se calentó el catalizador hasta 200 °C durante 15 minutos bajo una purga de N₂ (50 sccm, $8,33 \times 10^{-7}$ m³/s). Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 325 °C durante 10 minutos, hasta 400 °C durante 20 minutos, y se rebajó hasta 300 °C durante 35 minutos. A continuación, se elevó la temperatura hasta 325 °C durante 60 minutos al tiempo que se hacía fluir N₂ (35 sccm, $5,83 \times 10^{-7}$ m³/s) y HF (12 sccm, $2,00 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 35 minutos. Al tiempo que se mantenía este flujo, se elevó la temperatura hasta 350 °C durante 60 minutos, 375 °C durante 90 minutos, 400 °C durante 30 minutos y 425 °C durante 40 minutos. Se redujo el flujo de N₂ hasta 25 sccm ($4,17 \times 10^{-7}$ m³/s) y se elevó HF hasta 20 sccm ($3,33 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. Posteriormente, se redujo el flujo de N₂ hasta 15 sccm ($2,50 \times 10^{-7}$ m³/s) y se elevó HF hasta 28 sccm ($4,67 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. Posteriormente, se redujo el flujo de N₂ hasta 5 sccm ($8,33 \times 10^{-8}$ m³/s) y se elevó HF hasta 36 sccm ($6,00 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos.

Ejemplo 2 (Comparativo)

El Ejemplo 2 demuestra que el catalizador de óxido de cromo preparado como se ha descrito anteriormente no es tan eficaz como el del Ejemplo 1.

Cr₂O₃ en el presente Ejemplo fue una forma hidratada de óxido de cromo hexagonal conocida como Verde de Guignet. Contenía niveles elevados de metales alcalinos (Na, 3400 ppm; K, 150 ppm), y B (1,4 %), Ca (0,5 %), Fe (0,2 %), Mg (0,1 %), así como también Ba, Mn, V y Zn. El área superficial de este Cr₂O₃ fue de 100-150 m²/g.

Se llenó un tubo Inconel (diámetro externo de 5/8 pulgadas) con 13 cc (10,32 g) de pellas de óxido de cromo, machadas y tamizadas hasta un tamaño de malla metálica de 12/20. Se calentó el catalizador hasta 200 °C durante 15 minutos bajo una purga de N₂ (50 sccm, $8,33 \times 10^{-7}$ m³/s). Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 325 °C durante 10 minutos, hasta 400 °C durante 20 minutos y se rebajó hasta 300 °C durante 35 minutos. A continuación, se elevó la temperatura hasta 325 °C durante 60 minutos al tiempo que se hacía fluir N₂ (35 sccm, $5,83 \times 10^{-7}$ m³/s) y HF (12 sccm, $2,00 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 35 minutos. Al tiempo que se mantenía este flujo, se elevó la temperatura hasta 350 °C durante 60 minutos, 375 °C durante 90 minutos, 400 °C durante 30 minutos, y 425 °C durante 40 minutos. Se redujo el flujo de N₂ hasta 25 sccm ($4,17 \times 10^{-7}$ m³/s) y se elevó HF hasta 20 sccm ($3,33 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. Posteriormente, se redujo el flujo de N₂ hasta 15 sccm ($2,50 \times 10^{-7}$ m³/s) y se elevó HF hasta 28 sccm ($4,67 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. Posteriormente, se redujo el flujo de N₂ hasta 5 sccm ($8,33 \times 10^{-8}$ m³/s) y se elevó HF hasta 36 sccm ($6,00 \times 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos.

Tras el tratamiento con HF, se rebajó la temperatura del tubo hasta 373 °C y se hizo fluir HFC-236cb a través del tubo a 13,0 sccm ($2,17 \times 10^{-7}$ m³/s). El tiempo de contacto de HFC-236cb con el catalizador es de 60 segundos. Se analizó la mezcla de producto por medio de GC-MS. Los resultados analíticos se proporcionaron en unidades de % de área de GC en la Tabla 3 siguiente. Pequeñas cantidades de otros productos, que tenían un % de área de GC menor que 0,5, no se incluyeron en la Tabla 3.

TABLA 3

Tiempo de Operación (horas)	HFC-236cb que no ha reaccionado	Z-HFC-1225ye	E-HFC-1225ye	HFC-236ea
6	98,4	1,3	0	0

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un proceso que comprende: (a) poner en contacto 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano con un catalizador de oxifluoruro de cromo que tiene un contenido de metal alcalino de 2000 ppm o menos en un reactor para obtener una mezcla producto que comprende 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye) que incluye Z-HFC-1225ye y E-HFC-1225ye y (b) recuperar dicho 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno a partir de dicha mezcla producto.
2. El proceso de la Reivindicación 1, en el que la proporción molar de Z-HFC-1225ye con respecto a E-HFC-1225ye en dicha mezcla producto es de al menos 6,0.
- 10 3. El proceso de la Reivindicación 1, en el que la proporción molar de Z-HFC-1225ye con respecto a E-HFC-1225ye en dicha mezcla producto es de al menos 7,0.
- 15 4. El proceso de la Reivindicación 1, en el que la proporción molar de Z-HFC-1225ye con respecto a E-HFC-1225ye en dicha mezcla producto es de al menos 8,0.
5. El proceso de la Reivindicación 1, en el que dicho catalizador tiene un área superficial de 20 m²/g a 500 m²/g.
6. El proceso de la Reivindicación 1, en el que dicho catalizador tiene un área superficial de 40 m²/g a 350 m²/g.
- 20 7. El proceso de la Reivindicación 1, en el que dicho catalizador tiene un área superficial de 60 m²/g a 300 m²/g.
8. El proceso de la Reivindicación 1, en el que dicho catalizador tiene un área superficial de 100 m²/g a 300 m²/g.
- 25 9. El proceso de la Reivindicación 1, en el que dicho catalizador incluye un contenido de metal alcalino de 300 ppm o menos.
10. El proceso de la Reivindicación 1, en el que el dicho catalizador incluye un contenido de metal alcalino de 100 ppm o menos.
- 30 11. El proceso de la Reivindicación 1, en el que dicho contacto se lleva a cabo a una temperatura de 200 °C a 500 °C.
12. El proceso de la Reivindicación 1, en el que dicho contacto se lleva a cabo a una temperatura de 300 °C a 400 °C.
- 35 13. El proceso de la Reivindicación 1, en el que dicho catalizador es amorfo.
14. El proceso de la Reivindicación 1, en el que dicho catalizador se prepara a partir de α -Cr₂O₃ cristalino.
- 40 15. El proceso de la Reivindicación 1, en el que dicho catalizador se produce in situ.
16. El proceso de la Reivindicación 1, en el que un gas inerte también se alimenta en dicho reactor.
- 45 17. El proceso de la Reivindicación 16, en el que dicho gas inerte es nitrógeno.
18. El proceso de la Reivindicación 1, en el que también se alimenta un gas que comprende oxígeno en dicho reactor.
19. El proceso de la Reivindicación 18, en el que dicho gas es aire.