

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

47353	10 A1
FECHA DE PRESENTACION	21 SET. 1978



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
77-29399	22.9.77	Francia

64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, B01J	

67 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA DESHALOGENAR AMINAS AROMATICAS HALOGENADAS"

68 SOLICITANTE (S)

PHILAGRO

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

14-20, rue Pierre Baizet, 69009 Lyon, Francia

69 INVENTOR (ES)

Jean-Claude Daumas, Robert Tarolle y Georges Biola

70 TITULAR (ES)

71 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 69.702)

ifg

1           La presente invención se refiere a un procedimiento  
para fabricar compuestos amino o nitro aromáticos halogena-  
dos, por deshalogenación de derivados correspondientes que  
llevan mayor número de átomos de halógeno. Tiene más espe-  
5           cialmente por objeto la fabricación de cloroanilinas susti-  
tuidas en meta, sobre todo dicloro-3,5-anilina, a partir de  
anilinas más fuertemente cloradas.

          Es sabido que la dicloro-3,5-anilina se puede obte-  
ner según la solicitud de patente francesa 2.162.782, por  
10           un procedimiento de deshalogenación de compuestos aromáti-  
cos halogenados que conduce a la obtención preferente de de-  
rivados que llevan un número inferior de átomos de halóge-  
no, al menos uno de los cuales está situado en posición me-  
ta respecto a una agrupación funcional, en fase vapor, por  
15           acción de hidrógeno y en presencia de catalizadores en le-  
cho fijo o fluidizado, que está caracterizado porque se po-  
nen en contacto aminas aromáticas polihalogenadas con hi-  
drógeno, a una temperatura comprendida entre 280 y 420°C,  
en presencia de un catalizador de hidrogenación de acción  
20           acondicionadas, tal como una sal (cloruro, óxido, nitrato,  
sulfato o cromito) de cobre o plata.

          Este procedimiento se caracteriza por su selecti-  
vidad perfeccionada a derivados aromáticos sustituidos en  
posición meta. Sin embargo, la experiencia muestra que pre-  
25           senta el importante inconveniente, sobre todo cuando se  
utilizan compuestos de cobre sobre soporte de alúmina, de  
requerir frecuentes regeneraciones del catalizador, a conse-  
cuencia de la formación in situ de depósitos carbonosos, re-  
sultando estos productos carbonosos de la degradación total  
30           de una parte de los productos de partida.

1 La solicitante ha hallado ahora que estos depósitos carbonosos se pueden reducir considerablemente añadiendo al metal (cobre o plata) que constituye la fase activa del catalizador un metal hidrogenador perteneciente al grupo que comprende, sobre todo, paladio, platino, 5 rutenio, rodio e iridio, sea cual sea la naturaleza del compuesto (sal) de esos metales utilizada para preparar el catalizador.

10 Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para deshalogenar aminas aromáticas di- a penta-halogenadas, que conduce a la obtención preferente de derivados que llevan menor número de átomos de halógeno, al menos uno de los cuales está situado en posición meta en relación a la agrupación amino, en fase vapor, por acción de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación de acción acondicionada, a una temperatura comprendida entre 280 y 420°C, caracterizado porque la fase activa del catalizador contiene, además del metal catalizador principal, una cantidad secundaria de un catalizador 15 auxiliar de hidrogenación, constituido por otro metal diferente del primero.

20 Como metales hidrogenadores que pueden servir de catalizador auxiliar se pueden citar los del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, de preferencia los de número atómico comprendido entre 40 y 80, y 25 sobre todo el rutenio, rodio, iridio, con mención especial para el paladio y platino.

30 Según la invención, se obtiene un efecto suficiente utilizando como fase activa catalítica que contiene, además del catalizador principal (cobre, plata),

1 - 0,05 a 2% en peso de este catalizador del catalizador auxiliar. La cantidad de metal que constituye la fase activa del catalizador principal representa 1 a 20% en peso del conjunto del catalizador.

5 El catalizador de fase activa modificada se puede preparar de manera conocida por sí misma, por impregnación de un soporte a base de alúmina o sílice con ayuda de una solución de una sal (cloruro, sulfato, cromo) o de un óxido de cada uno de los metales que constituyen la fase activa del catalizador.

10 Tras la impregnación, el catalizador se seca a una temperatura comprendida entre aproximadamente 110 y 200°C.

15 El soporte utilizable según la invención se presenta habitualmente en forma de granos de alúmina o de sílice, de granulometría fina, es decir, de diámetro medio que va de aproximadamente 60 a 200, y de preferencia de aproximadamente 80 a 100 micras, en el caso de lechos fluidizados, o de granulometría más gruesa, del orden de algunos mm, en el caso de lechos fijos. La superficie específica de los granos está comprendida generalmente entre aproximadamente 20 y 500 m<sup>2</sup>/g, y de preferencia 60 a 320 m<sup>2</sup>/g.

20 Se puede utilizar con la misma ventaja un soporte de alúmina tal como se ha descrito antes, y modificado por incorporación de un metal, ya sea por impregnación mediante una sal u óxido de metal alcalino, alcalinotérreo, o tal como hierro, níquel, cobalto, zinc, cobre, cromo, molibdeno o wolframio, o bien por mezcla

25 de una sal de un metal tal como antes y una sal

30

de aluminio, puesta en forma, y gelificación por neutralización del compuesto resultante, con dispersión en finas gotitas esferoidales en un hidrocarburo caliente. Esta incorporación está seguida por calcinación a una temperatura que va de aproximadamente 500 a 1000°C. Las otras condiciones generales de realización del procedimiento según la invención son las siguientes:

Las materias primas se eligen, evidentemente, en función de los productos finales buscados, en el sentido de que se parte de un compuesto aromático que lleve uno o dos átomos de halógeno en posición meta si se quiere fabricar preferentemente un producto que presente este (estos) sustituyente(s). La presencia de al menos un átomo de halógeno en posición orto es necesaria si se busca la fabricación de aminas sustituidas en meta y orto, aunque, según una característica de la invención, también se puedan eliminar totalmente, a voluntad, los sustituyentes en orto. La elección de la materia de partida no tiene más exigencias, es decir que, tenidas en cuenta estas condiciones, se puede recurrir igualmente a derivados cuyo núcleo esté total o parcialmente sustituido con átomos de halógeno. Una de las ventajas del procedimiento estriba, desde luego, en el hecho de que permite revalorizar ciertos compuestos polihalogenados, sobre todo policlorados, que no tienen aplicación extensa por sí mismos: por ejemplo así es como ciertos isómeros de tri- y tetra-clorobencenos, poco utilizados, y de bajo precio de coste, se pueden convertir en tri- y tetra-cloroanilinas que permiten llegar, según el procedimiento de la invención, a un compuesto tal como la dicloro-3,5-anilina; esta se fabrica enton-

ces en condiciones económicas mucho más ventajosas que cuando se prepara según el método conocido hasta hoy. Otro ejemplo interesante se refiere a ciertas dicloroanilinas uno de cuyos cloros está en posición meta, por ejemplo la dicloro-3,4-anilina, y que se pueden convertir en cloro-3-anilinas. Se pueden presentar igualmente casos análogos de valorización de compuestos aromáticos polibromados. Por último, no es necesario que el producto de partida sea puro; en el procedimiento de la invención se puede utilizar una carga que comprenda una proporción principal del compuesto elegido para la reacción, al lado de polihalogenoaminas diferentemente halogenadas, o incluso de subproductos. Se pueden utilizar igualmente mezclas de dos compuestos o más, destinados a la reacción.

La temperatura es un factor bastante importante, y se debe mantener en la gama de 280 a 420°C si se quiere trabajar en fase gaseosa de los derivados aromáticos halogenados de partida y obtener la selectividad buscada y una proporción conveniente de conversión, sin formación sensible de productos indeseables, sobre todo por degradación o craqueo. En el interior de estos límites, el campo de temperatura más especialmente adoptado es función de diversas variables. Primero, los catalizadores a base de plata requieren generalmente una gama relativamente elevada, del orden de 350 a 420°C, mientras que los que son a base de cobre admiten igualmente el campo inferior de temperatura, en los límites de la invención. También se puede jugar con este factor para modificar las proporciones relativas de productos acabados. Así es como, si se quiere aumentar la cantidad relativa de halógeno-3- y/o

dihalógeno-3,5-anilina formadas, respecto a la trihalógeno-2,3,5-anilina, es preferible adoptar una temperatura un poco mayor que si no se busca este efecto. Esta misma diferencia se puede volver a hallar cuando se parte de una material prima de grado de halogenación más o menos grande. Por ser la reacción fuertemente exotérmica, se recomienda evacuar las calorías con el fin de mantener el medio de reacción a una temperatura sensiblemente constante; para ello se recurre a los medios clásicos, tales como enfriamiento mediante fluidos térmicos u otros. Respecto a ello, la aplicación de la técnica del lecho fluidizado es interesante, ya que evita los sobrecalentamientos locales.

La cantidad de hidrógeno a utilizar en el procedimiento de la invención no constituye un factor determinante, y puede representar, a voluntad, la proporción estequiométrica en relación al número de átomos de halógenos a eliminar, o un exceso pequeño o grande. La reacción se realiza fácilmente y es muy rápida, como máximo del orden de algunos segundos o incluso fracciones de segundo, y se adapta perfectamente a la presión atmosférica, aunque no se excluya, evidentemente, la aplicación de una presión inferior o superior.

Según un aspecto facultativo, pero particularmente ventajoso, del procedimiento de la invención, se preparan in situ las aminas aromáticas polihalogenadas de partida, introduciendo en la zona de deshalogenación los compuestos aromáticos nitrados polihalogenados que sirven para obtener dichas aminas; la conversión de los derivados nitrados en anilinas es muy elevada, incluso

1 Cuantitativa. Así se pueden fabricar en una sola etapa las  
aminas buscadas, relativamente poco halogenadas, directamen  
te a partir de compuestos nitrados portadores de un número  
mayor de átomos de halógeno. Un ejemplo de tal modo de ope-  
5 ración es, sobre todo, la fabricación de dicloro-3,5-anili-  
na partiendo de nitro-1-tetracloro-2,3,4,5-benceno o de pen-  
tacloronitrobenceno, y la de 3-cloroanilina a partir de  
3,4-dicloroanilina o 3,4-dicloronitrobenceno.

10 En la práctica, un medio cómodo para realizar el pro-  
cedimiento según la invención consiste en introducir hidró-  
geno y la materia prima halogenada, previamente vaporizada,  
por la parte inferior de una zona de reacción que contiene  
un lecho catalítico constituido por partículas de soporte so-  
bre el que está depositado el catalizador, y llevado a la tem-  
15 peratura de reacción, que se mantiene sensiblemente constan-  
te. Regulando convenientemente el caudal de introducción de  
los gases se puede mantener el lecho catalítico en estado  
fluidizado. Es ventajoso retirar rápidamente de la zona de  
reacción los productos formados, con el fin de evitar reac-  
20 ciones secundarias y fenómenos de degradación. A la salida  
del reactor, el efluente gaseoso contiene el gas halógeno-hí-  
drico formado en el curso de la reacción, generalmente hidró-  
geno y materia prima no transformada, y los compuestos aromá-  
ticos resultantes de la deshalogenación, cuya proporción prin-  
25 cipal está representada por derivados portadores de halógeno  
en posición meta, mientras que las restantes comportan diver-  
sos isómeros halogenados y, en su caso, una pequeña proporción  
de producto no halogenado y de impurezas diversas; estas ami-  
nas están presentes al menos parcialmente en estado de haloge-  
30 nohidratos. Esta mezcla se trata, con vistas a la separación



de sus constituyentes, por aplicación de técnicas diversas. Un medio ventajoso consiste en poner primero el efluente gaseoso, que sale de la reacción, en contacto con un líquido o un vapor tal como un alcohol alifático, como el metanol, un hidrocarburo como el benceno, o agua, que se halle a una temperatura notablemente más baja que dicho efluente, por ejemplo a 100°C o menos, según el compuesto de que se trate, con el fin de condensar rápidamente las anilinas y/o sus halogenohidratos. Luego se separan los diversos compuestos aminados, por ejemplo por cristalización. Las aminas se pueden recuperar en estado libre si es necesario, por aplicación de métodos clásicos tales como tratamiento mediante un compuesto básico, como sosa, potasa, un carbonato alcalino, etc. También se puede liberar primero las aminas, y luego separarlas por cristalización o destilación. Si se utiliza agua en esta técnica, se aprovecha además el hecho de que ciertos halogenohidratos de amina son insolubles en medio acuoso, mientras que otros son solubles. Así, por ejemplo, los clorhidratos de tri- y tetra-cloroanilinas son prácticamente insolubles, mientras que los de las mono- y di-cloroanilinas son solubles. Se recoge entonces una solución acuosa en la que estén disueltos el gas halógeno-hídrico y ciertos halogenohidratos de anilinas, y que contiene, en suspensión o en forma de precipitados, los halogenohidratos insolubles. Por una simple operación física o mecánica, tal como filtración o centrifugación, se obtiene entonces una separación entre productos solubles e insolubles. Luego se tratan por separado la fase sólida y la solución, como se ha indicado antes, para aislar los compuestos aminados.

En su caso, la amina de partida no transformada, o las halogenoaminas que salen de la reacción, pero no especialmente buscadas - por ejemplo los derivados trihalogenados en el caso de una fabricación que busque esencialmente derivados dihalogenados- se pueden recircular ventajosamente en su totalidad o en parte, a la zona de reacción, donde se someten de nuevo al procedimiento de deshalogenación según la invención. La recirculación se puede efectuar con los halogenohidratos o con las aminas libres.

Está claro que no se sale del alcance de la invención, adoptando un modo de realización práctica del procedimiento diferente del antes expuesto, o efectuando el tratamiento del efluente que sale de la deshalogenación por cualquier otro medio distinto de los que se han descrito antes a título indicativo.

Los ejemplos siguientes, que se dan a título no limitativo, hacen resaltar los comportamientos y ventajas del procedimiento según la presente invención.

En estos ejemplos, las abreviaturas utilizadas son:

TTCNB: tetracloronitrobenceno

TTCA: tetracloroanilina

TCA: tricloroanilina

DCA: dicloroanilina

CA: cloroanilina

A: anilina

C: equivalente de TTCNB pirolizado en "carbono"

Ejemplo 1

Se utiliza un reactor tubular provisto de 100 g de granos de catalizador (tamaño 20 a 100 micras) en lecho fluido.

5 El catalizador se prepara por impregnación en cámara de una alúmina de superficie específica de aproximadamente  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , mediante un volumen de solución acuosa que representa aproximadamente el volumen de poros, y que contiene, por 100 g de catalizador terminado, 6 g de  
10 cobre en forma de cloruro cúprico ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y 0,5 g, respectivamente, de rodio en forma de tricloruro de rodio ( $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), de iridio en forma de ácido cloroirídico ( $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ), de rutenio en forma de tricloruro de rutenio ( $\text{RuCl}_3$ ), de paladio en forma de cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ )  
15 o de  $(\text{NO}_3)_2\text{Pd}$ , o de platino en forma de cloruro platinoso ( $\text{PtCl}_4$ ) o platínico ( $\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Se utiliza igualmente otro catalizador con cobre/paladio sobre alúmina, de  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ . Tras impregnación, cada uno de estos catalizadores se seca a una temperatura comprendida entre 150 y 180°C.  
20

En el reactor se introducen 62 g de tetracloro-2,3,4,5-nitrobenceno vaporizado y 75 litros de hidrógeno por hora, o sea una proporción molar hidrógeno/tetraclorobenceno de 14/1.

25 La temperatura en el reactor, mantenida sensiblemente constante gracias a enfriamiento con un fluido térmico, es del orden de 310°C.

El tiempo de contacto de la mezcla gaseosa con el catalizador es de 3 segundos, y el conjunto de la  
30 reacción dura 4 horas. Desde la parte superior de la zona

de deshalogenación, el efluente de reacción pasa a una columna de lavado con agua. Esta arrastra las anilinas y el HCl, mientras que el excedente de hidrógeno se expulsa a la atmósfera.

5                   Entonces se neutraliza con sosa la masa recuperada en la parte inferior de la columna de lavado, con el fin de liberar la parte orgánica, que se analiza por cromatografía en fase vapor y cromatografía en capa delgada.

10                   En esta tabla, los rendimientos se expresan en % en moles en relación al número de moles de TTCNB introducidos, tras unas series de ensayos de 4 horas. El de carbono (C) se expresa en % en moles de TTCNB pirolizados sobre el catalizador, y ha sido obtenido a partir de la dosificación de carbono depositado, cuyo valor, expresado en  
15 % en peso de catalizador tras el ensayo, se da en la última línea.

20                   A título de comparación se dan los resultados para una operación en las mismas condiciones, con un catalizador que solo contiene 6% de cobre, tal como se describe en la solicitud de patente francesa 2.162.782.

La tabla siguiente muestra claramente:

- 25                   - la importante disminución, del orden de 50%, de las proporciones de carbono depositado sobre el catalizador, cuando se utilizan catalizadores mixtos según la invención.
- un aumento sensible de la proporción de compuestos que llevan átomos de cloro en posición meta del núcleo, y sobre todo del 50% para la 3,5-dicloroanilina y de 250 a 450% para la 3-cloroanilina.

Efluentes	Catalizador clásico (Cu solo)	Catalizador según la invención: Cu +						
		Pd (1)	Pd (2)	Pt (2)	Rh (2)	Ir (2)	Ru (2)	
2.3.4.5. TPCNB	0,3	-	-	-	0,05	-	0,05	
2.3.4.5. TPQA	8,2	5,2	4,5	3,4	4,5	4,7	6,0	
3.4.5 TQA	1,0	-	-	-	-	0,5	0,5	
2.3.5. TQA	30,4	23,1	19,3	15,8	21,5	21,0	21,0	
3.5. DGA	37,3	45,3	55,4	52,3	56,8	56,1	55,7	
2.5. DGA	2,2	2,6	1,3	1,4	1,0	1,2	1,1	
3 CA	2,7	9,5	9,2	12,5	7,2	7,8	6,6	
A		8,7	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	
C	17,1	5,1	9,6	13,6	8,5	8,2	8,5	
Carbono sobre catalizador (%)	8,0	2,6	4,4	5,6	4,1	3,9	4,2	

(1) soporte, alúmina de 80 m<sup>2</sup>/g  
 (2) soporte, alúmina de 300 m<sup>2</sup>/g

Ejemplo 2

Se trabaja como en el ejemplo precedente, salvo que se introducen en el reactor un volumen igual de dicloro-3,4-anilina vaporizada e hidrógeno, en relación molar  $H_2/3,4\text{-DCA}$  igual a aproximadamente 5. La reacción se efectúa durante 3 horas a  $320^\circ C$ , con un tiempo de permanencia de 3 segundos.

En esas condiciones, los resultados, expresados siempre en tanto por ciento en moles, se consignan en la tabla siguiente:

Efluente	% en moles
3,4 DCA	1,4
3,5 DCA	0,49
3 CA	89,32
A	8,7
% de carbono sobre el catalizador	3,83

Esta tabla muestra claramente el interés del procedimiento, que permite una transformación casi completa de la 3,4-dicloroanilina en 3-cloroanilina.

Ejemplo 3

Se trabaja como en el ejemplo 1, utilizando por una parte el mismo catalizador que contiene como fase activa 6% de cobre y 0,5% en peso de paladio, y en paralelo otro catalizador de la misma fase activa, pero cuyo soporte está constituido por la misma alúmina ( $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que

antes, salvo que ha sido previamente impregnada mediante una solución acuosa de óxido de cromo, de manera que se obtenga un contenido final de cromo de 10%. El soporte impregnado se ha calcinado luego a 950°C durante 3 horas.

La tabla siguiente indica los rendimientos, expresados en tanto por ciento en moles respecto al 2,3,4,5-tetracloronitrobenzeno de partida, con el catalizador ilustrado en el ejemplo 1 y el catalizador con soporte modificado

Tipo de catalizador	Sobre soporte sin modificar	Sobre soporte modificado
Soporte	Alúmina 300 m <sup>2</sup> /g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 300 m <sup>2</sup> /g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% de Cr)
Fase activa	6% de Cu +	0,5% de Pd
2 3 4 5 T T C N B	0,0	0,0
2 3 4 5 T T C A	4,0	9,9
3 4 5 T C A		1,0
2 3 4 T C A		0,4
2 3 5 T C A	19,8	27,6
3 5 D C A	55,8	39,9
2 5 D C A	1,2	2,7
3 C A	8,6	9,9
A	0,3	1,4
T T C N B "pirolizado"	9,9	5,4
% de C sobre el catalizador	4,5	3,1

Esta tabla muestra que la modificación del

soporte como se ha descrito antes disminuye aún la proporción de carbono sobre el catalizador, lo que aumenta la duración de vida de manera importante, conservando una selectividad aceptable a dicloro-3,5-anilina.

5

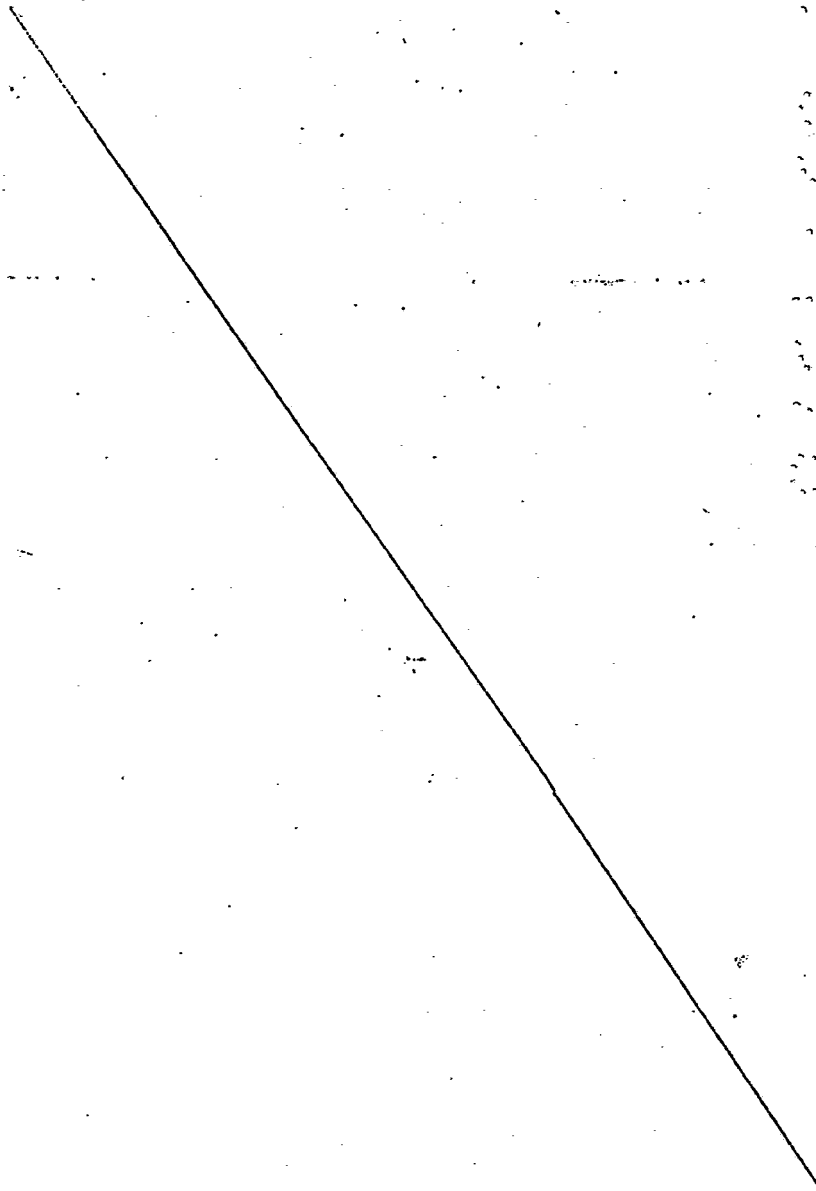
10

15

20

25

30





REIVINDICACIONES

5                    1ª.- Procedimiento para deshalogenar aminas  
aromáticas halogenadas que conduce a la obtención prefe-  
rente de derivados que llevan menor número de átomos de  
halógeno, al menos uno de los cuales está situado en posi-  
10                    ción meta respecto a la agrupación amino, en fase vapor,  
por acción de hidrógeno en presencia de un catalizador de  
hidrogenación de acción acondicionada, a una temperatura  
comprendida entre 280 y 420°C, caracterizado porque la fa-  
se activa del catalizador contiene, además del metal cata-  
15                    lizador principal, una cantidad secundaria de un cataliza-  
dor auxiliar de hidrogenación constituido por otro metal  
diferente del primero.

                    2ª.- Procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque el catalizador auxiliar es un me-  
tal elegido del grupo VIII de la tabla periódica de los  
20                    elementos.

                    3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,  
caracterizado porque el catalizador auxiliar es un metal  
elegido del grupo que comprende rutenio, rodio y paladio.

                    4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,  
25                    caracterizado porque el catalizador auxiliar es un metal  
elegido del grupo que comprende iridio y platino.

                    5ª.- Procedimiento según cualquiera de las  
reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la cantidad  
de metal del catalizador auxiliar representa aproxima-  
30                    damente 0,01 a 2% en peso del conjunto del catalizador.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque la fase activa del catalizador principal es el cobre.

5 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque la fase activa del catalizador principal es plata.

10 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>; caracterizado porque la cantidad total de metal aportado sobre el soporte representa de 1 a 20% en peso del soporte.

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado porque el soporte es una alúmina.

15 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado porque el soporte es una alúmina modificada por incorporación de un metal, seguida por calcinación a una temperatura de 500 a 1000°C.

20 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque la incorporación del metal se efectúa por impregnación de la alúmina mediante una sal u óxido de este metal.

25 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque la incorporación del metal se efectúa por mezcla de una sal de aluminio y una sal metálica, puesta en forma, gelificación por neutralización del compuesto resultante, con dispersión en finas gotitas esféricas en un hidrocarburo caliente.

30 13<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado porque el soporte es una sílice.

14<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizado porque la amina de partida está di-, tri- o tetra-halogenada en un núcleo fenilo.

5 15<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 14<sup>a</sup>, caracterizado porque los átomos de halógeno son átomos de cloro.

10 16<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 15<sup>a</sup>, caracterizado porque se preparan in situ las aminas aromáticas polihalogenadas de partida, introduciendo en la zona de deshalogenación los compuestos aromáticos nitrados polihalogenados que sirven para obtener dichas aminas.

15 17<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 16<sup>a</sup>, caracterizado porque la amina de partida no transformada, o halogenoaminas salidas de la reacción, se recirculan total o parcialmente a la zona de reacción.

20 18<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 17<sup>a</sup>, caracterizado porque el efluente gaseoso que sale de la reacción se pone en contacto con un líquido o un vapor que se halla a una temperatura notablemente más baja que dicho efluente.

25 19<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 18<sup>a</sup>, caracterizado porque el líquido o el vapor es agua.

20ª.- Procedimiento para deshalogenar aminas aromáticas halogenadas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 21. SET. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

