(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 540 865**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **83 15534**

(51) Int Cl³ : C 07 C 87/52, 85/06, 87/54.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 29 septembre 1983.

(30) **Priorité** US, 30 septembre 1982, n° 431532.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 33 du 17 août 1984.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite : THE HALCON SD GROUP, INC., constituée selon les lois de l'Etat de Delaware.* — US.

(72) **Inventeur(s) :** Nand Kumar Kochar et Brian John Ozero.

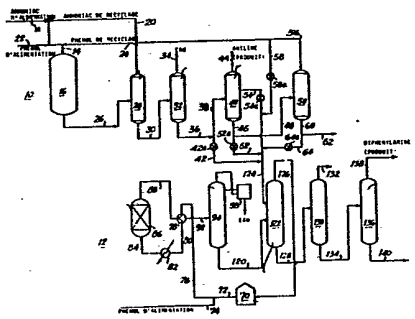
(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Simonnot.

(54) Procédé de coproduction d'aniline et de diphénylamine à partir de phénol et d'ammoniac.

(57) Procédé de coproduction d'aniline et de diphénylamine à partir de phénol et d'ammoniac.

On fait réagir 16 au moins partiellement un mélange contenant de l'ammoniac 18, 20 et du phénol 22, 24 pour former de l'aniline dont on élimine NH_3 28, 20 et l'eau 32, 34 et que l'on distille 40 pour former une aniline purifiée 44 et un produit brut de queue 46 contenant phénol et aniline. On combine ce dernier courant 124 avec l'effluent déshydraté 120 provenant du réacteur 86 de formation de diphénylamine à partir d'aniline et de phénol et l'on distille 122 pour séparer 130, 136 de la diphénylamine 138. On recycle les têtes (aniline et phénol; 126; 70) de la colonne 122 vers le réacteur 86.



FR 2 540 865 - A1

La présente invention concerne la préparation de l'aniline et de la diphénylamine. Plus particulièrement, elle concerne un procédé intégré de coproduction de l'aniline et de la diphénylamine à partir de phénol et d'ammoniac. Encore plus particulièrement, l'invention concerne un nouveau procédé dans lequel une installation de production d'aniline et une installation de production de diphénylamine sont intégrées afin d'obtenir le maximum d'avantages économiques et techniques.

L'aniline est un produit chimique vendu dans le commerce et a une grande importance industrielle. Ses utilisations sont variées et comprennent son application dans des accélérateurs pour la vulcanisation du caoutchouc, des antioxygènes, des colorants, des intermédiaires pour la préparation de colorants, des intermédiaires pour la préparation de produits pharmaceutiques, des explosifs et des combustibles. On prépare de façon classique l'aniline par la réduction du nitrobenzène avec de la limaille ou de la tournure de fer et de l'acide chlorhydrique à 30 % ; par réaction du chlorobenzène avec de l'ammoniaque aqueuse à 200°C sous 5,5 MPa ; et par réduction catalytique en phase vapeur du nitrobenzène par l'hydrogène.

On sait également que l'on peut obtenir des rendements élevés en aniline à partir du phénol par le remplacement catalytique du radical hydroxyle par le radical amino en présence d'ammoniac. Cette réaction exige un catalyseur solide, de préférence un catalyseur du type alumine ou silice-alumine, comme décrit dans les brevets US-A-3 272 865, US-A-3 578 714 et US-A-3 860 650. Les conditions de réaction que l'on utilise habituellement sont celles décrites dans les brevets précités et elles comprennent des températures se situant entre environ 300°C et 600°C. Les pressions de réaction sont supérieures à la pression atmosphérique et sont de préférence supérieures à 0,68 MPa.

La diphénylamine est également un produit industriel bien connu à utilisations multiples, par exemple dans la production des antioxygènes pour des élastomères et dans

la fabrication de colorants azoïques.

La diphénylamine est généralement préparée à l'échelle industrielle par élimination catalytique d'ammoniac ou autocondensation de l'aniline selon l'équation :

$$2\ C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NHC_6H_5 + NH_3$$

comme décrit, par exemple, dans le brevet GB 752 859 et dans les brevets US-A-3 071 619, US-A-2 447 044, US-A-2 645 662 et US-A-3 944 613.

On sait également produire la diphénylamine par réaction catalytique de l'aniline avec du phénol par la réaction :

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5NHC_6H_5 + H_2O.$$

Un tel procédé est décrit, par exemple, dans le brevet US-A-2 824 137 qui utilise des catalyseurs au titane, dans le brevet GB-1 541 153 qui utilise de l'acide phosphorique comme catalyseur, et dans la publication de brevet japonais 75/07061, qui utilise un catalyseur à l'alumine. On obtient les meilleurs résultats en faisant réagir le phénol et l'aniline en présence d'un catalyseur contenant de l'alumine acide et en particulier des catalyseurs du type alumine-silice contenant 5 à 95 % de silice, comme décrit dans le brevet précité US-A-3 860 650.

Jusqu'à présent, pour produire la diphénylamine à partir de l'aniline et du phénol, il a été nécessaire de produire tout d'abord de l'aniline purifiée et de faire ensuite réagir l'aniline avec du phénol. Pour produire efficacement de l'aniline purifiée, il est nécessaire de maintenir un excès stoechiométrique important d'ammoniac par rapport au phénol dans l'étape de la réaction de préparation de l'aniline. L'excès d'ammoniac conduit à une réaction rapide et sélective de l'ammoniac avec le phénol. Il faut cependant prévoir d'importantes dépenses, en investissement en capital et en frais de traitement, pour la séparation par distillation de l'ammoniac de l'effluent provenant du réacteur de préparation d'aniline et pour le recyclage de l'excès d'ammoniac vers ce réacteur.

Le procédé pour préparer de l'aniline purifiée comprend

en outre la distillation de l'effluent brut provenant du réacteur de préparation d'aniline, effluent dont on retire l'ammoniac et l'eau, pour obtenir un produit de tête qui est de l'aniline et un produit de queue qui comprend un azéotrope de l'aniline et du phénol avec des quantités mineures mais importantes de diphénylamine obtenues comme sous-produit. Ce dernier courant de sous-produit est ensuite distillé pour séparer un courant de tête comportant du phénol et de l'aniline, qui est recyclé vers le réacteur de préparation d'aniline, et un courant de queue contenant de la diphénylamine.

Le procédé de préparation de diphénylamine comporte, en commun avec le procédé de préparation de l'aniline, un certain nombre de caractéristiques parmi lesquelles il y a le fait que le phénol est un corps mis en réaction dans chacun de ces procédés ; la réaction de préparation de la diphénylamine est, comme la réaction de préparation de l'aniline, une réaction équilibrée qui ne va pas à son terme, de sorte que l'on trouve du phénol inaltéré dans l'effluent provenant de chacun de ces réacteurs ; et l'on peut récupérer sous forme purifiée de la diphénylamine à partir de la production de l'installation de préparation d'aniline comme dans le cas de l'installation de préparation de diphénylamine, bien qu'en quantités sensiblement plus faibles.

Il a été trouvé que ces caractéristiques communes, et d'autres encore, des deux procédés peuvent inciter à une intégration globale des deux procédés, avec des avantages majeurs et inattendus, sur le plan technique et sur le plan du prix de revient, pour les installations de mise en oeuvre de chacun de ces procédés.

L'invention a notamment pour buts :

- de proposer un procédé pour la coproduction de l'aniline et de la diphénylamine à partir du phénol et de l'ammoniac, procédé dans lequel on obtient économiquement les deux produits à partir d'une seule installation de mise en oeuvre de ce procédé ;

- de diminuer les frais d'investissement et de fonctionnement d'une installation de préparation d'aniline, en

diminuant l'excès d'ammoniac utilisé dans la réaction de préparation de l'aniline et en diminuant la quantité d'ammoniac inaltéré qu'il faut récupérer et recycler vers la réaction de préparation d'aniline ;

- de diminuer les frais d'investissement et de fonctionnement liés à la récupération et au recyclage du phénol inaltéré dans une installation de préparation d'aniline ;

- de diminuer nettement les frais de récupération de la diphénylamine obtenue comme sous-produit dans une installation de préparation d'aniline ; et

- un procédé intégré pour la coproduction de l'aniline et de la diphénylamine à partir du phénol et de l'ammoniac, procédé qui est souple et techniquement efficace, c'est-à-dire rentable à l'échelle industrielle.

On peut résumer ces buts et objets de l'invention en disant que celle-ci concerne un procédé de coproduction de l'aniline et de la diphénylamine à partir du phénol et de l'ammoniac, procédé dans lequel on forme un mélange de réaction de préparation d'aniline contenant de l'ammoniac et du phénol, on fait au moins partiellement réagir ce mélange en présence d'un catalyseur et dans des conditions de formation d'aniline pour former un mélange contenant de l'aniline ainsi que de l'ammoniac et du phénol inaltérés, on fait réagir au moins une partie de l'aniline brute et du phénol inaltéré pour obtenir de la diphénylamine, et l'on récupère l'aniline et la diphénylamine constituant les produits, à partir de l'effluent de la réaction de préparation d'aniline et à partir de l'effluent de la réaction de préparation du diphénylamine, respectivement.

L'invention sera maintenant décrite plus en détail, à titre illustratif et nullement limitatif, en regard de la figure unique annexée, qui est un schéma simplifié montrant des formes représentatives de mise en oeuvre du procédé de coproduction de l'aniline et de la diphénylamine selon l'invention.

Sur la figure unique, l'indice 10 de référence identifie la partie du procédé consacrée plus particulièrement à

la préparation de l'aniline et l'indice 12 de référence identifie la partie du procédé consacrée plus particulièrement à la préparation de la diphénylamine. Un mélange 14 de réaction de préparation de l'aniline est envoyé vers un réacteur 16 de production d'aniline. Le mélange 14 est constitué des courants 18 d'ammoniac d'alimentation et 20 d'ammoniac de recyclage, et des courants 22 de phénol d'alimentation et 24 de phénol de recyclage.

Le mélange 14 de la réaction de préparation d'aniline passe dans le réacteur 16 dans lequel ce mélange réagit au moins partiellement, dans des conditions de formation d'aniline, comme décrit plus amplement ci-après. Un mélange 26 sortant comme effluent de la réaction de préparation d'aniline se forme ainsi. Le mélange 26 contient de l'aniline, de l'ammoniac et du phénol inaltérés, de l'eau obtenue comme sous-produit et des quantités mineures de diphénylamine. Le mélange effluent 26 est ensuite introduit dans une colonne 28 de séparation d'ammoniac, dans laquelle l'ammoniac est séparé par strippage du mélange et d'où il est recyclé par un conduit 20 vers le réacteur 16. Les queues de la colonne 28 passent par un conduit 30 dans une colonne 32 d'enlèvement d'eau, colonne dans laquelle l'eau est séparée par strippage du mélange et cette eau est enlevée par un conduit 34.

Les queues, sans ammoniac ni eau, de la colonne 32 passent par des conduits 36 et 38 dans une colonne 40 de purification de l'aniline. Une autre partie du mélange sans ammoniac ni eau peut passer par un conduit 42 pour parvenir à l'installation 12 de préparation de la diphénylamine, comme on le décrira plus complètement ci-après. Le mélange d'aniline, de phénol et de quantités mineures de diphénylamine, introduit dans la colonne 40, y est séparé en un courant de tête 44 comprenant, ou constitué par, de l'aniline purifiée constituant un produit, et en un courant 46 de queue comprenant un mélange azéotrope d'aniline et de phénol, ainsi que de la diphénylamine. Le mélange "azéotrope" contient un excès d'aniline, de sorte que le rapport pondéral de l'aniline au phénol est approximativement égal à 3-4:1. L'expression

mélange "azéotrope" servira donc ici à désigner un tel mélange plutôt qu'un mélange azéotrope vrai ou théorique.

Le mélange de l'azéotrope et de la diphénylamine passe ensuite par un conduit 48 dans une colonne 50 de recyclage de l'azéotrope. Une partie du mélange contenant l'azéotrope peut passer par un conduit 52 pour parvenir à l'installation 12 de préparation de diphénylamine, comme on l'étudiera plus amplement ci-après. L'indice 54 de référence identifie un courant intermédiaire prélevé sur la colonne 40 et contenant un mélange d'aniline et de phénol qui peut éventuellement aussi être envoyé à l'installation 12 de préparation de diphénylamine, comme on le décrira plus amplement ci-après.

Le mélange azéotrope d'aniline et de phénol envoyé à la colonne 50 y est séparé en un courant de tête 56, contenant du phénol et de l'aniline et qui rejoint le courant 22 de phénol d'alimentation, et en des queues. Une partie du mélange de phénol-aniline de recyclage peut passer par un conduit 58 pour parvenir à l'installation 12 de préparation de diphénylamine, comme on l'étudiera plus amplement ci-après. Les queues de la colonne 50 contiennent de la diphénylamine et passent par des conduits 60 et 62 pour parvenir à d'autres installations. Une partie des queues de la colonne 50 peut passer par un conduit 64 pour se diriger vers l'installation 12 de préparation de diphénylamine, comme on l'étudiera aussi plus amplement ci-après.

Dans la partie 12 de l'installation (préparation de diphénylamine), l'indice 70 de référence désigne un réservoir contenant de l'aniline et du phénol de recyclage. L'aniline et le phénol du réservoir 70 ainsi que du phénol frais d'alimentation passent par des conduits 72 et 74, respectivement, pour parvenir à un conduit 76 débouchant dans un préchauffeur 78. Le mélange chauffé emprunte ensuite un conduit 80 pour parvenir à un préchauffeur 82 puis, par un conduit 84, arriver dans un réacteur 86 de production de diphénylamine. L'aniline et le phénol du courant 84 réagissent au moins partiellement dans le réacteur 86, dans des conditions de production de diphénylamine, comme décrit plus amplement ci-après. L'efflu-

ent chaud passe par un conduit 88 pour traverser l'échangeur 78 de chaleur en relation d'échange de chaleur à contre-courant avec le courant 76 d'alimentation, puis par un conduit 92 ce mélange s'achemine vers une colonne 94 de déshydratation pour enlever l'eau contenue dans cet effluent. L'eau est enlevée aussi bien dans la colonne 32 que dans la colonne 94 par une distillation azéotropique classique utilisant un entraîneur non miscible à l'eau, par exemple un hydrocarbure. On préfère particulièrement faire appel à du toluène. Comme représenté dans le cas de la colonne 94, l'azéotrope entraînant l'eau subit une séparation des phases dans un séparateur, tel que l'unité 95, l'eau étant soutirée du bas et l'entraîneur étant renvoyé sous forme de reflux vers la colonne 94.

Les queues de la colonne 94 de déshydratation contiennent de la diphénylamine, ainsi que de l'aniline et du phénol inaltérés, et ces queues passent par un conduit 120 pour parvenir à une colonne 122 de séparation d'un mélange à recycler. Une alimentation supplémentaire de la colonne 122 emprunte un conduit 124. Le courant du conduit 124 est constitué par un ou plusieurs des courants acheminés par les conduits 42, 52, 54, 58 et 64. Chacun de ces conduits comporte une valve 42a, 52a, 54a, 58a et 64a, respectivement, permettant de régler l'écoulement dans le conduit respectif afin d'équilibrer au mieux l'alimentation globale 124 de l'installation 12 de préparation de diphénylamine, en général, et l'alimentation de la colonne 122, en particulier.

Dans une forme préférée de mise en oeuvre de l'invention, une partie majeure de l'alimentation 124 provenant de l'installation 10 de préparation d'aniline est constituée par le mélange, sans eau ni ammoniac, d'aniline, de phénol et de diphénylamine formé dans la colonne 32 de déshydratation et acheminé par le conduit 42. Dans d'autres formes de réalisation de l'invention, l'alimentation 124 est constituée par une partie du mélange azéotrope/diphénylamine formé comme produit de queue de la colonne 40 de purification de l'aniline par distillation et envoyé par le conduit 52, ou bien cette alimentation comporte, ou est constituée par, une coupe inter-

médiaire 54 prélevée sur la colonne 40 et acheminée par le conduit 54. D'autres quantités de phénol et d'aniline peuvent être acheminées par le conduit 58, et la diphénylamine se trouvant dans les queues de la colonne 50 est acheminée par le conduit 64. Cette dernière mesure évite la nécessité de purifier séparément les quantités mineures de diphénylamine formées dans l'installation 10 de préparation d'aniline. On peut, en fonction des conditions prédominantes, combiner au moins deux quelconques, ou l'ensemble, des courants 42, 52, 54, 58 et 64.

L'approvisionnement de l'installation 12 de préparation de diphénylamine par du phénol, de l'aniline et des quantités mineures de diphénylamine provenant, par le conduit 42, de l'installation 10 de préparation d'aniline, présente l'avantage majeur de diminuer la charge imposée à la colonne 40 de purification d'aniline et à la colonne 50 de recyclage d'un azéotrope. Ainsi, l'aniline, le phénol et les quantités mineures de diphénylamine peuvent être envoyés immédiatement dans l'installation de préparation de diphénylamine où ces matières entrent dans la colonne 122 dans laquelle elles sont rejointes par le mélange anhydre d'aniline, de phénol et de diphénylamine acheminé par le conduit 120. De même, en approvisionnant l'installation 12 de préparation de diphénylamine en aniline et en phénol acheminés par le conduit 52 ou par une combinaison des conduits 54 et 52, on diminue la charge imposée à la colonne 40 de purification de l'aniline et à la colonne 50 de recyclage de l'azéotrope et l'on diminue la quantité de phénol et d'aniline qu'il faudrait, sinon, recycler par le conduit 24 vers le réacteur 16 de production d'aniline. La diphénylamine éventuellement formée dans le réacteur 16 n'est pas traitée séparément en vue de son élaboration, mais elle est au contraire envoyée dans l'installation 12 de préparation de diphénylamine.

Le courant de tête de la colonne 122 comprend de l'aniline et du phénol. Ce courant passe par un conduit 126 qui l'achemine au réservoir 70 du mélange de recyclage. Les queues de la colonne 122 contiennent de la diphénylamine et tous les sous-produits intermédiaires éventuellement formés

et qui peuvent être présents, et ces queues passent par un conduit 128 pour parvenir à une colonne intermédiaire 130 de séparation de sous-produits. Le courant 132 des têtes de la colonne 130 comprend des sous-produits qui sont enlevés de l'installation. Le courant 134 de queue comprend de la diphénylamine brute et passe dans une colonne 136 dans laquelle ce courant est séparé en une diphénylamine purifiée 138 constituant un produit et en un courant 140 de produit de queue qui est retiré de l'installation.

On obtient plusieurs avantages importants et inattendus en intégrant l'installation 10 de préparation d'aniline et l'installation 12 de préparation de diphénylamine, par exemple à l'aide des conduits 42, 52, 54, 58 et/ou 64. Le passage, par le conduit 42, de l'effluent sans ammoniac ni eau sortant du réacteur 16 de production d'aniline pour parvenir à l'installation de préparation de diphénylamine entraîne une diminution des frais d'investissement financier et des frais de traitement liés au fonctionnement de la colonne 40 de purification de l'aniline et de la colonne 50 de séparation d'un azéotrope de recyclage. La diphénylamine obtenue comme sous-produit et acheminée dans le courant 42 est récupérée dans l'installation 12 de préparation de diphénylamine. La dimension des colonnes 40 et 50 et les appareillages auxiliaires ou "utilités" nécessaires pour faire fonctionner ces colonnes sont sensiblement diminués en comparaison du cas d'une installation de production d'aniline dans laquelle la totalité de l'aniline destinée à servir dans une installation de préparation de diphénylamine est purifiée dans une colonne de purification d'aniline et dans laquelle la totalité du phénol utilisé dans l'installation de préparation d'aniline est recyclée au sein de cette installation. De même, lorsque du phénol et de l'aniline sont envoyés par l'un des conduits 52 ou 54 à l'installation 12 de préparation de diphénylamine, les frais liés à la construction et au fonctionnement de la colonne 50 de séparation d'un azéotrope à recycler sont nettement diminués. L'acheminement par le conduit 64 des queues de la colonne 50 de séparation d'un azéotrope de recyclage évite la nécessité

d'un traitement séparé d'élaboration de la diphénylamine obtenue comme sous-produit dans l'installation de préparation d'aniline.

Un avantage majeur du fonctionnement combiné représenté sur la figure unique consiste en la possibilité, par une telle intégration, de faire fonctionner l'installation de préparation d'aniline dans des conditions qui ne seraient pas possibles si le seul produit à obtenir était l'aniline. Pour maintenir une valeur élevée du rendement du réacteur et de la sélectivité de la réaction d'obtention de l'aniline, il est nécessaire de faire fonctionner un réacteur de production d'aniline avec un excès important d'ammoniac par rapport au phénol. Cela constitue une étape onéreuse aussi bien en ce qui concerne le réacteur que la colonne de séparation d'ammoniac. Au contraire, le procédé intégré selon l'invention permet de conduire la réaction de préparation d'aniline en présence d'excès nettement moindres d'ammoniac par rapport au phénol. Cela entraîne une production moins efficace d'aniline et une plus forte production de diphénylamine mais ces deux conséquences sont acceptables dans l'installation intégrée, car une partie de l'aniline brute et du phénol passe directement à l'installation de préparation de diphénylamine pour y être traitée, et la diphénylamine que ce courant contient n'est pas perdue et elle n'exige pas non plus d'être récupérée séparément. Un avantage apparenté consiste, lorsqu'on combine une installation existante de préparation d'aniline avec une nouvelle installation de préparation de diphénylamine selon l'invention, en ce qu'il n'y a plus de "bouchon d'étranglement" en ce qui concerne le réacteur de préparation d'aniline. Le phénol et la diphénylamine inaltérés sont mis en réaction et récupérés, respectivement, dans l'installation de préparation de diphénylamine. Un avantage global important du procédé combiné consiste en une diminution importante de l'investissement en capital et des frais de fonctionnement des installations auxiliaires ou "utilités" servant à la bonne marche de l'installation.

On va maintenant décrire plus en détail les réactions

de préparation d'aniline, d'une part, et de diphénylamine, d'autre part.

Dans le réacteur 16 de production d'aniline, la réaction se produit en phase vapeur en présence d'un catalyseur qui peut être une alumine, de la silice-alumine, de l'oxyde de titane-alumine, de l'oxyde de zirconium-alumine, de l'acide phosphorique ou de l'oxyde de tungstène, ce qui comprend la forme acide des zéolites silice/alumine, naturelles ou synthétiques, comme par exemple des tamis moléculaires. On obtient des résultats remarquables avec des catalyseurs de type silice-alumine dans lesquels la silice ou l'alumine constitue de 10 à 20 % du poids du catalyseur. Ces catalyseurs sont plus fortement acides que des catalyseurs sortant de ces gammes de compositions et ils sont plus efficaces pour la réaction de production d'aniline. Un catalyseur hautement efficace est celui décrit dans le brevet US-A-3 860 650 précité (Becker et al.).

Les températures que l'on utilise pour la réaction se situent en gros entre 300° à 600°C, de préférence entre 350 et 500°C et encore mieux entre 400 et 480°C. On peut utiliser une large gamme de pressions. De préférence, on utilise des pressions supérieures à la pression atmosphérique, et qui excèdent 0,68 MPa.

On utilise l'ammoniac en un excès stoechiométrique par rapport au phénol. En gros, on utilise 1 à 40 moles d'ammoniac par mole de phénol, et de préférence 10 à 25 moles d'ammoniac par mole de phénol.

On peut trouver dans les brevets précités US-A-3 272 865, US-A-3 578 714 et US-A-3 860 650 d'autres détails concernant la préparation des catalyseurs et leur régénération a après utilisation.

Le réacteur 86 de production de diphénylamine est un réacteur à lit fixe contenant un catalyseur hétérogène solide acide, de préférence un catalyseur de type alumine-silice acide contenant 5 à 95 % de silice. La réaction se produit en phase liquide à une température se situant en gros entre 300 et 425°C et de préférence entre 320 et 400°C. On

obtient les meilleurs résultats lorsque la température se situe entre 330 et 385°C. On peut utiliser des températures inférieures, mais elles tendent à abaisser la vitesse de réaction jusqu'à une valeur correspondant à une non-rentabilité; on peut aussi utiliser des températures plus élevées, mais elles s'accompagnent d'une plus grande formation de sous-produits.

Afin de maintenir les conditions précitées de température, on applique typiquement des pressions manométriques de l'ordre de 2 à 5,5 MPa. La pression n'est pas fondamentale, mais elle doit être maintenue à un niveau suffisant pour maintenir l'existence de la phase liquide.

Le phénol et l'aniline peuvent tous deux être présents selon un rapport stoechiométrique de 1:1 ou bien l'un ou l'autre peut être présent en un excès molaire. Ordinairement, l'excès molaire n'excède pas 2:1.

Le courant d'alimentation est envoyé pour traverser continuellement et dans un sens ascendant le lit du catalyseur. Le débit peut varier dans une large gamme, mais de façon souhaitable la pseudo-vitesse spatiale correspond à 0,1 à 5 h^{-1}. On obtient des sélectivités aussi élevées que 98 % ou même davantage, avec des taux importants de transformation des corps mis en réaction.

Les catalyseurs destinés à servir dans le réacteur 86 de production de diphénylamine peuvent être préparés par des procédés bien connus en pratique. Par exemple, on peut préparer le catalyseur préféré, de type silice-alumine, par les modes opératoires décrits au chapitre 7 du volume 1 de "Catalysis" publié par Paul H. Emmet chez Reinhold Publishing Corporation, New York (1954), notamment par les modes opératoires décrits aux pages 341-342. On obtient facilement le rapport voulu de la silice à l'alumine dans le catalyseur en faisant varier de façon appropriée la quantité des corps siliceux et alumineux que l'on fait réagir dans le mode opératoire décrit, ainsi que cela apparaîtra à l'homme du métier. D'autres catalyseurs hétérogènes acides que l'on peut utliser dans le réacteur de production de diphénylamine sont de l'oxyde

de titane-alumine, de la silice-alumine revêtue d'oxyde de cérium, de la silice-alumine revêtue de V_2O_5, de l'oxyde de zirconium/silice et de l'oxyde de zirconium/alumine.

Il va de soi que le procédé n'a été décrit ci-dessus qu'à titre illustratif et nullement limitatif, et qu'il est susceptible de recevoir diverses variantes entrant dans son cadre et dans son esprit. Par exemple, on pourrait combiner les produits provenant du réacteur de production d'aniline et du réacteur de production de diphénylamine et les traiter ensemble pour récupérer de l'aniline pure et de la diphénylamine pure comme produits et séparer l'eau, le phénol et l'ammoniac inaltérés et tous les éventuels sous-produits pour les recycler ou les éliminer, selon les désirs. Dans une telle façon d'opérer, on pourrait remplacer dans l'appareillage représenté sur la figure unique annexée les deux colonnes 32 et 94 de séparation d'eau par une seule colonne de distillation. De même, la colonne 50 de séparation d'un azéotrope à recycler ne serait plus indispensable.

REVENDICATIONS

1. Procédé de coproduction de l'aniline et de la diphénylamine à partir de phénol et d'ammoniac, procédé caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(a) former un mélange contenant de l'ammoniac et du phénol pour une réaction de production d'aniline ;

(b) faire réagir au moins partiellement le mélange de production d'aniline en présence d'un catalyseur et dans des conditions de formation d'aniline, en formant ainsi un mélange sortant comme effluent de la réaction de production d'aniline et contenant de l'aniline, de l'eau et de l'ammoniac et du phénol inaltérés ;

(c) séparer au moins une partie du phénol et de l'aniline inaltérés formés à l'étape (b) et les faire réagir au moins partiellement dans les conditions de formation de la diphénylamine, pour former un mélange contenant de la diphénylamine et de l'aniline et du phénol inaltérés ;

(d) récupérer, à partir de ce mélange sortant comme effluent de la réaction de production d'aniline, l'aniline comme produit ; et

(e) récupérer, à partir du mélange formé à l'étape (c), la diphénylamine comme produit.

2. Procédé de coproduction de l'aniline et de la diphénylamine à partir du phénol et de l'ammoniac, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(a) former un mélange contenant de l'ammoniac et du phénol pour la réaction de production d'aniline ;

(b) faire réagir au moins partiellement ce mélange de la réaction de production d'aniline, en présence d'un catalyseur et dans les conditions de formation d'aniline, et former ainsi un mélange sortant comme effluent de la réaction de production d'aniline et qui contient de l'aniline et de l'ammoniac et du phénol inaltérés ;

(c) enlever l'ammoniac de ce mélange d'effluent de la réaction de production d'aniline et recycler cet ammoniac vers l'étape (b) de la réaction de formation d'aniline ;

(d) distiller au moins une partie de l'aniline et

du phénol inaltérés pour former(A) une aniline purifiée constituant un produit, et (B) un mélange de phénol et d'aniline;

(e) former un mélange destiné à la réaction de production de diphénylamine et constitué d'aniline et de phénol provenant comme effluents, sans ammoniac, de la réaction de production d'aniline et, éventuellement ou en variante, provenant du mélange d'aniline et de phénol formés à l'étape (d, B) et faire réagir au moins partiellement ce mélange de réaction de production de diphénylamine, dans des conditions de formation de diphénylamine, pour former un mélange sortant comme effluent de la réaction et contenant de la diphénylamine et de l'aniline et du phénol inaltérés ;

(f) distiller la diphénylamine et l'aniline et le phénol inaltérés provenant de l'étape (e) pour former (C) de la diphénylamine brute, et (D) un mélange d'aniline et de phénol inaltérés ;

(g) recycler ce mélange d'aniline et de phénol inaltérés vers l'étape (e) de réaction de production de diphénylamine ; et

(h) purifier la diphénylamine brute.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on recycle une partie du phénol, récupérée à l'étape (d, A), vers l'étape de formation de l'aniline et l'on utilise une partie de ce phénol pour former le mélange de la réaction de production de diphénylamine.

4. Procédé de coproduction de l'aniline et de la diphénylamine à partir du phénol et de l'ammoniac, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(a) former un mélange d'ammoniac et de phénol destiné à la réaction de production d'aniline et faire réagir au moins partiellement ce mélange en présence d'un catalyseur et dans des conditions de formation d'aniline, et former ainsi un mélange sortant comme effluent de la réaction de production d'aniline et contenant de l'aniline, de l'eau, de la diphénylamine et de l'ammoniac et du phénol inaltérés ;

(b) enlever l'ammoniac de ce mélange sortant comme effluent de la réaction et recycler cet ammoniac vers la réac-

tion de formation d'aniline dans l'étape (a) et enlever l'eau de ce mélange sortant comme effluent de la réaction ;

(c) distiller au moins une partie du mélange restant, contenant de l'aniline ainsi que du phénol et de la diphénylamine inaltérés, pour former (1) une aniline purifiée comme produit (2) un mélange de phénol et d'aniline, et (3) un courant de diphénylamine concentrée ;

(d) former un mélange de réaction de production de diphénylamine, comprenant de l'aniline et du phénol provenant du courant sans eau ni ammoniac formé à l'étape (b) et, éventuellement ou en variante, provenant du mélange formé à l'étape (c,2) et (c, 3) et faire réagir au moins partiellement ce mélange dans des conditions de formation de diphénylamine pour former un mélange sortant comme effluent de la réaction de formation de diphénylamine et contenant de la diphénylamine et de l'aniline et du phénol inaltérés.

(e) distiller le mélange sortant comme effluent de la réaction de formation de diphénylamine, qui provient de l'étape (d) pour former (1) de la diphénylamine brute, et (2) un mélange d'aniline et de phénol inaltérés ;

(f) recycler le mélange d'aniline et de phénol inaltérés vers l'étape de réaction de production de diphénylamine; et

(g) purifier la diphénylamine brute.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le mélange d'aniline et de phénol provenant de l'étape (c, 2) est un mélange azéotrope formé comme produit de distillation au cours de la distillation de l'aniline.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le mélange d'aniline et de phénol provenant de l'étape (c, 2) est un mélange brut de ces constituants, formés à titre de produits intermédiaires au cours de la distillation de l'aniline.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on combine le mélange de phénol et d'aniline, formé à l'étape (c,2) avec l'effluent de la réaction de production de diphénylamine, et l'on distille ce courant combiné, comme

à l'étape (e), pour former (1) de la diphénylamine brute, et (2) un mélange d'aniline et de phénol à recycler vers l'étape de la réaction de production de diphénylamine.

PLANCHE UNIQUE

