



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8303356**

Nederland

⑬ NL

⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van aniline en difenylamine.**

⑤1 Int.Cl³.: C07C 87/54, C07C 85/06, C07C 87/52.

⑦1 Aanvrager: The Halcon SD Group, Inc. te New York.

⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuyperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8303356.

②2 Ingediend 30 september 1983.

③2 Voorrang vanaf 30 september 1982.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 431532 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 april 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

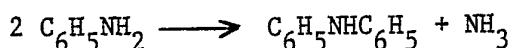
Werkwijze voor de bereiding van aniline en difenylamine.

Deze uitvinding betreft de bereiding van aniline en difenylamine, en meer in het bijzonder een geïntegreerde werkwijze voor de gezamenlijke bereiding van aniline en difenylamine uit fenol en ammoniak, met een maximum aan economisch en technisch voordeel.

Aniline is een belangrijk handelsprodukt en wordt toegepast bij de bereiding van rubber-versnellers, antioxydanten, kleurstoffen, kleurstof-voorlopers, voorlopers van geneesmiddelen, explosieven en brandstof. Gewoonlijk wordt aniline bereid door reductie van nitrobenzeen met ijzerkrullen of -vijlsel en 30 % zoutzuur, of door reactie van chloorbenzeen met waterige ammoniak bij 200°C en 50-60 atmosfeer, of door katalytische reductie van nitrobenzeen in de dampfase met waterstof:

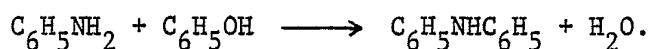
Ook is het bekend dat veel aniline uit fenol en ammoniak kan ontstaan door katalytische uitwisseling van hydroxy- en amino-groepen. Voor deze reactie is een vaste katalysator nodig, bij voorkeur Al_2O_3 of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.272.865, 3.578.714 en 3.860.650. In deze octrooischriften worden reactietemperaturen van 300°C tot 600°C genoemd en drukken liggen in het algemeen boven 7 atmosfeer.

Difenylamine is ook een bekend industrieel produkt met vele toepassingen, waaronder bij de bereiding van antioxydanten voor elastomeren en bij de bereiding van azokleurstoffen. Difenylamine wordt op technische schaal gewoonlijk bereid door zelfcondensatie van aniline volgens de reactie



zoals beschreven in het Britse octrooischrift 752.859 en de Amerikaanse octrooischriften 3.071.619, 2.447.044, 2.645.662 en 3.944.613.

Ook is het bekend difenylamine te bereiden door katalytische reactie van aniline met fenol volgens de reactie



5 Deze werkwijze is bijvoorbeeld beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.824.137 (titaan-katalysator), in het Britse octrooischrift 1.541.153 (fosforzuur als katalysator) en in de Japanse octrooipublikatie 75/07.061 (Al_2O_3 als katalysator). De beste resultaten worden verkregen door fenol in aanwezigheid
10 van een zure Al_2O_3 bevattende katalysator te laten reageren, vooral in aanwezigheid van $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dat 5-95 % SiO_2 bevat (zie het Amerikaanse octrooischrift 3.860.650).

Maar voor de bereiding van difenylamine uit aniline en fenol was het nodig eerst zuiver aniline te maken en
15 dat met fenol te laten reageren. Voor een efficiënte bereiding van zuiver aniline is het nodig een belangrijke overmaat ammoniak ten opzichte van fenol toe te passen want dat geeft een snelle en selectieve reactie. Voor het afscheiden van het ammo-
niak uit het effluent van de aniline-reactor en terugvoer van
20 die overmaat ammoniak naar de reactor zijn echter hoge investeringen en aanzienlijke produktiekosten nodig.

De werkwijze voor het bereiden van zuiver aniline brengt verder een destillatie van het ruwe effluent van de aniline-reactor, waaruit ammoniak en water al verwijderd
25 zijn, met zich mee, waarbij aniline overdestilleert en men een bodemprodukt krijgt dat een azeotroop van aniline en fenol met kleinere maar toch belangrijke hoeveelheden van het bijproduct difenylamine is. Dit laatste bijproduct wordt dan gedestilleerd waarbij fenol en aniline boven overgaan, welke naar de aniline-
30 reactor teruggaan, en een bodemstroom die difenylamine bevat.

De difenylamine-bereiding heeft meerdere dingen gemeen met de aniline-bereiding, waaronder de volgende: fenol is een uitgangsstof, de reactie is een evenwichtsreactie die niet volledig afloopt (men vindt fenol in het effluent),
35 in beide gevallen ontstaat ook difenylamine.

Deze gemeenschappelijke kenmerken lenen zich

6303330

voor een geïntegreerde werkwijze met belangrijke en ook onverwachte technische en financiële voordelen.

Deze uitvinding beoogt een werkwijze voor de gezamenlijke bereiding van aniline en difenylamine uit fenol en ammoniak in één enkele inrichting. Met die werkwijze wordt de kostprijs van het aniline lager doordat een kleinere overmaat ammoniak gebruikt wordt zodat er ook minder te recirculeren valt. Ook heeft men hierbij lagere investeringen en exploitatiekosten bij het terugwinnen en opnieuw gebruiken van niet omgezet fenol. Verder geeft het verwerken van het bijproduct difenylamine hier geen moeite. De gehele werkwijze is flexibel en technisch efficiënt.

Dit alles wordt bereikt met een werkwijze voor de gezamenlijke bereiding van aniline en difenylamine uit fenol en ammoniak in aanwezigheid van een katalysator en onder geëigende omstandigheden althans gedeeltelijk laat reageren tot een mengsel dat aniline en niet omgezet ammoniak en fenol bevat, waarbij men een deel van het ruwe aniline en het ruwe fenol tot difenylamine laat reageren en men aniline en difenylamine uit de respectievelijke reactiemengsels wint.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de hierbij behorende tekening die een vereenvoudigd stroomschema van de werkwijze is.

In deze tekening geeft cijfer 10 het aniline-deel van de bereiding en het cijfer 12 het difenylamine-gedeelte aan. Een uitgangsmengsel 14 gaat naar de aniline-reactor 16. Dit uitgangsmengsel 14 bestaat uit vers en teruggevoerd ammoniak 18 en 20 en vers en teruggevoerd fenol 22 en 24.

Het mengsel 14 gaat door aniline-reactor 16 en hieruit ontstaat althans gedeeltelijk aniline, zoals hierna nog meer in detail beschreven zal worden. Men krijgt daarbij het effluent 26 dat aniline, niet omgezet ammoniak, niet omgezet fenol, water en een klein beetje difenylamine bevat. Dit mengsel 26 gaat naar de ammoniak-kolom 28 waarin ammoniak uit het mengsel gestript wordt en via leiding 20 naar aniline-

reactor 16 teruggaat. Het bodemprodukt van ammoniak-ko-om 28 gaat via leiding 30 naar de water-kolom 32, waarin water uit het mengsel gestript wordt, dat via leiding 34 verdwijnt.

Het van ammoniak en water vrije bodemprodukt
 5 uit kolom 32 gaat via leiding 36 en leiding 38 naar aniline-kolom 40. Een ander deel van het van ammoniak en watervrije mengsel kan via leiding 42 naar de difenylamine-bereiding 12 gaan, zoals hierna nog beschreven zal worden. Het mengsel van aniline, fenol en klein beetje difenylamine wordt in kolom 40
 10 gesplitst in een overdestillerend deel van gezuiverd aniline en een bodemprodukt 46 dat een azeotroop mengsel van aniline, fenol en difenylamine is. Dit "azeotrope" mengsel heeft een overmaat aniline zodat de molverhouding van aniline tot fenol 3:1 tot 4:1 is. Met "azeotroop mengsel" wordt hier verder een
 15 dergelijk mengsel en niet het theoretische azeotrope mengsel bedoeld.

Het azeotrope en difenylamine bevattende mengsel gaat dan via leiding 48 naar de azeotroop-recirculatie-kolom 50. Een deel van het azeotrope mengsel kan via leiding
 20 52 naar de difenylamine-bereiding 12 gaan, zoals hierna nog toegelicht zal worden. Cijfer 54 geeft een halverwege uit de aniline-kolom 40 afgevoerde stroom aan die een mengsel van aniline en fenol bevat en eventueel ook naar de difenylamine-bereiding 12 kan gaan.

25 In de azeotroop-recirculatiekolom 50 wordt het azeotrope mengsel van aniline en fenol gesplitst in een overdestillerende stroom 56 van fenol en aniline welke door leiding 24 naar de aniline-reactor teruggaat en daar gecombineerd wordt met het verse fenol uit leiding 22. Een deel van
 30 het terug te voeren mengsel van fenol en aniline kan echter door leiding 58 naar de difenylamine-bereiding 12 gaan. Het bodemprodukt uit de azeotroop-recirculatiekolom 50, die difenylamine bevat, gaat via leidingen 60 en 62 naar buiten. Ook van het bodemprodukt uit kolom 50 kan een deel via leiding
 35 64 naar de difenylamine-bereiding 12 gaan.

In de difenylamine-fabriek 12 geeft cijfer

70 een opslagvat voor het mengsel van aniline en fenol aan. Dit mengsel gaat via leiding 72 en vers fenol via leiding 74, en samen via leiding 76 naar de warmtewisselaar 78. Het daarin opgewarmde mengsel gaat door leiding 80 naar de met stoom
 5 gevoede voorverhitter 82 en dan via leiding 84 naar reactor 86. Hierin reageren aniline en fenol onder geschikte, en hierna nog nader toe te lichten omstandigheden tot difenylamine. Het hete effluent gaat via leiding 88 door warmtewisselaar 78 in tegen-
 10 stroom met de voeding van leiding 76, en vervolgens via leiding 92 naar droogkolom 94 waarin het daarin aanwezige water er uit gehaald wordt. Zowel in kolom 32 als in kolom 94 wordt het water op de gebruikelijke wijze door azeotrope destillatie met een niet met water mengbare meesleper zoals een koolwater-
 15 stof verwijderd. Bijzondere voorkeur geniet daarbij tolueen. Zoals bij kolom 94 aangegeven is wordt het water bevattende azeotroop in een scheider zoals onderdeel 95 ontmengd, waarbij het water onderuit afgetapt en weggedaan wordt en de meesleper als reflux naar de kolom teruggaat.

Het bodemprodukt van droogkolom 94, dat
 20 difenylamine en niet omgezet aniline en fenol bevat, gaat via leiding 120 naar recirculatiekolom 122. Een andere voeding van kolom 122 komt via leiding 124 naar binnen en is opgebouwd uit een of meer stromen 42, 52, 54, 58 en 64. Elk van deze
 25 stromen heeft zijn eigen regelkraan, resp. 42a, 52a, 54a, 58a en 64a, waarmee men de stroomsterkte kan regelen voor een optimale balans in de voeding 124 van difenylamine-fabriek 12 in het algemeen en recirculatiekolom 122 in het bijzonder.

Bij de bevoorkeurde uitvoeringsvorm van de
 30 uitvinding bestaat voeding 124 voor een belangrijk deel uit het via leiding 42 aankomende, water- en ammoniakvrije mengsel van aniline, fenol en difenylamine dat in droogkolom 32 ontstaat. Bij andere uitvoeringsvormen van de uitvinding bestaat een deel van voeding 124 uit het azeotrope difenylamine-mengsel dat in kolom 40 als bodemprodukt ontstaat of uit de zijstroom
 35 die bij 54 uit de kolom komt, en via leiding 54 doorgegeven wordt. Aanvullende hoeveelheden fenol en aniline kunnen via

leiding 58 en aanvullende hoeveelheden difenylamine uit het bodemprodukt van kolom 50 via leiding 64 aangevoerd worden. Deze laatste maatregel neemt de noodzaak weg ondergeschikte hoeveelheden difenylamine die in de anilinefabriek 10 ontstaan afzonderlijk te zuiveren. Combinaties van al deze stromen 42, 52, 54, 58 en 64 kunnen ook optreden, al naar de omstandigheden dat wenselijk maken.

De aanvoer van fenol, aniline en een beetje difenylamine uit anilinefabriek 10 naar difenylaminefabriek 12 via leiding 42 heeft het grote voordeel de belasting van aniline-kolom 40 en azeotroop-recirculatiekolom 50 te verminderen. Zo kunnen aniline, fenol en een klein beetje difenylamine direct naar de difenylaminefabriek gaan waar ze in recirculatiekolom 122 samenkomen met het watervrije aniline, fenol en difenylamine-mengsel uit leiding 120. Eveneens beperkt de aniline- en fenolaanvoer van difenylaminefabriek 12 via leiding 52 of via een combinatie van leidingen 54 en 52 de belasting van aniline-kolom 40 en de azeotroop-recirculatiekolom 50 en vermindert die de hoeveelheid fenol en aniline die anders via leiding 24 naar aniline-reactor 16 teruggevoerd zou moeten worden. Eventueel in aniline-reactor gevormd difenylamine wordt niet afzonderlijk opgewerkt maar gaat juist naar de difenylaminefabriek 12.

Wat uit de recirculatiekolom 122 overdestilleert bevat aniline en fenol. Die stroom gaat via leiding 126 naar voorraadvat 70. Het bodemprodukt uit recirculatiekolom 122, dat difenylamine en eventueel bijprodukten bevat gaat via leiding 128 naar een tussenprodukten-kolom 130. De tussenprodukten destilleren daar bovenuit en worden via leiding 132 afgevoerd. Het bodemprodukt, ruw difenylamine, gaat via leiding 134 naar de difenylamine-kolom 136 waarin het gescheiden wordt in een gezuiverd difenylamine 138 (het produkt) en een bodemprodukt 140 dat ook naar buiten weggaat.

Er zijn meerdere belangrijke en onverwachte voordelen aan het integreren van anilinefabriek 10 met difenylaminefabriek 12 via leidingen 42, 52, 54, 58 en/of 64. Naarmate

er ammoniak- en water-vrij effluent uit de aniline-reactor 16 via leiding 42 naar de difenylaminefabriek gaat is er een verlaging van de investeringen en van de kosten aan het werken met de aniline-kolom 40 en de azeotrope recirculatiekolom 50.

5 Een eventuele difenylamine-stroom 42 wordt direct benut in de difenylaminefabriek 12. De afmetingen van kolommen 40 en 50 en van de hulpstukken nodig om met deze kolommen te werken zijn aanzienlijk kleiner dan in een anilinefabriek waarin al het aniline dat voor een difenylaminefabriek bestemd is in een

10 aniline-kolom gezuiverd wordt en waarin al het in die anilinefabriek gebruikte fenol binnen die fabriek moet circuleren. Eveneens worden de constructie- en werkkosten van de azeotrope recirculatiekolom 50 aanzienlijk kleiner indien fenol en aniline via leiding 52 of via naar difenylaminefabriek 12 gaat.

15 Het afvoeren van het bodemprodukt uit de azeotroop-kolom 50 via leiding 64 neemt de noodzaak weg het in de anilinefabriek als bijprodukt ontstaande difenylamine afzonderlijk op te werken.

Een hoofdvoordeel van de in figuur 1 toegelichte gecombineerde werkwijze is dat het met deze integratie

20 mogelijk wordt een anilinefabriek onder omstandigheden te laten lopen die niet mogelijk zouden zijn als aniline het enige produkt was. Om de hoge efficiëntie van de reactor en de hoge selectiviteit voor aniline te handhaven is het nodig in

25 de aniline-reactor met een belangrijke overmaat ammoniak ten opzichte van fenol te werken. Dat is een kostbare stap voor zover het om reactor en ammoniak-kolom gaat. Met de geïntegreerde werkwijze van de uitvinding is het echter mogelijk aniline te bereiden met een veel kleinere overmaat ammoniak.

30 Hoewel dit tot een minder efficiënte bereiding van aniline en een hogere vorming van difenylamine leidt zijn die gevolgen in een geïntegreerde fabriek aanvaardbaar doordat een deel van het ruwe aniline en fenol direct naar de difenylaminefabriek gaan om daar verder verwerkt te worden en betekent het

35 ontstaan van difenylamine geen verlies. Een daaraan verwant voordeel is dat een bestaande aniline-fabriek die met een

nieuwe difenylaminefabriek volgens de uitvinding gecombineerd wordt van een knelpunt ontdaan wordt voor zover het om de aniline-reactor gaat. Eventueel niet omgezet fenol en difenylamine worden respectievelijk alsnog omgezet en opgevangen. Het totale voordeel van de gecombineerde werkwijze is een aanzienlijke beperking in investeringen en exploitatiekosten.

Gedetailleerde beschrijving van de aniline-vorming.

In de aniline-reactor 16 gebeurt de reactie in dampfase in aanwezigheid van een katalysator die Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, H_3PO_4 of WO_3 kan zijn waaronder ook $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ in de vorm van natuurlijke of synthetische zeolieten, molecuulzeven dus. Uitstekende resultaten worden bereikt met $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ als katalysator waarvan of het SiO_2 of het Al_2O_3 10 tot 20 gew.% uitmaakt. Deze katalysatoren zijn sterker zuur dan die met samenstellingen daarbuiten en heel geschikt voor de aniline vormende reactie. Een zeer effectieve katalysator is beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 3.860.650.

De toe te passen reactietemperaturen liggen in het algemeen tussen 300° en 600°C , bij voorkeur tussen 350° en 500°C en het beste tussen 400° en 480°C . Een breed traject van drukken kan toegepast worden, in het algemeen zal men verhoogde druk toepassen, veelal boven 7 atmosfeer.

Van het ammoniak gebruikt men een overmaat ten opzichte van het fenol. Ruim gesproken neemt men per mol fenol 1 tot 40 mol ammoniak, bij voorkeur 10 tot 25 mol ammoniak.

Verdere details betreffende de bereiding van katalysator-materialen en het regenereren daarvan na gebruik kan men vinden in de Amerikaanse octrooischriften 3.272.865, 3.578.714 en 3.860.650.

Beschrijving van de difenylamine-reactie.

De difenylaminereactor 86 heeft een vast bed van zure heterogene katalysator, bij voorkeur zuur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ met 5 tot 95 % SiO_2 . De reactie vindt plaats in vloeistof-

fase bij een temperatuur tussen 300° en 425°C , bij voorkeur tussen 320° en 400°C , en het allerbeste tussen 330° en 385°C . Terwijl lagere temperaturen toegepast kunnen worden heeft de reactie dan de neiging oneconomisch langzaam te verlopen terwijl hogere temperaturen ook wel gebruikt kunnen worden maar tot meer bijprodukt leiden.

Om de temperatuur binnen het genoemde traject te houden wordt de druk in het algemeen tussen 20 at en 60 at gehouden. De druk is in feite niet belangrijk, maar moet hoog genoeg zijn om de vloeistoffase in stand te houden.

Fenol en aniline kunnen in de stoichiometrische verhouding van 1:1 aanwezig zijn, maar ook kan van beide een overmaat aanwezig zijn. In het algemeen ligt de overmaat niet boven 2:1.

De voeding gaat opwaarts en continu door het katalysatorbed. Het debiet kan over een breed traject variëren maar de ruimtesnelheid ligt bij voorkeur tussen 0,1 en 5 per uur. Een belangrijke mate van omzetting gaat gepaard met selectiviteiten van wel 98 % of hoger.

In reactor 86 voor het ontstaan van difenylamine geschikte katalysatoren kunnen op in de techniek bekende wijzen bereid worden. Bijvoorbeeld kan het bevoorkeurde $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bereid worden zoals beschreven is in hoofdstuk 7 van deel 1 van "Catalysis" onder redactie van Paul H. Emmet (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954), vooral blz. 341-342. De wenselijke verhouding van SiO_2 tot Al_2O_3 in de katalysator wordt, zoals de vakman duidelijk zal zijn, gemakkelijk met de hoeveelheden uitgangsstof ingesteld. Andere zure heterogene katalysatoren die in de difenylamine-reactor gebruikt kunnen worden zijn $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dat met CeO_2 of met V_2O_5 bekleed is, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ en $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Het zal duidelijk zijn dat diverse wijzigingen in de voorafgaande beschrijving van een mogelijke uitvoeringsvorm van de uitvinding aangebracht kunnen worden zonder buiten het kader van de uitvinding te treden. Bijvoorbeeld kunnen de produkten van de aniline-reactor en de difenylamine-

reactor gecombineerd en samen opgewerkt worden om daar zuiver aniline en zuiver difenylamine uit te halen, waarbij niet omgezet fenol en ammoniak naar wens afgedankt en/of teruggevoerd kunnen worden. Een dergelijke wijziging zou in figuur 1
5 overeenkomen met het vervangen van de twee water-kolommen 32 en 94 door één enkele destillatiekolom. Evenzo zou de azeotrope recirculatiekolom 50 dan niet nodig zijn.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor de gelijktijdige be-
reiding van aniline en difenylamine uit fenol en ammoniak,
5 bestaande uit
(a) het aannemen van een uitgangsmengsel dat ammoniak en
fenol bevat,
(b) het althans gedeeltelijk onder geschikte omstandigheden
en in aanwezigheid van een katalysator laten reageren van dat
10 uitgangsmengsel zodat een reactiemengsel ontstaat dat aniline,
water en niet omgezet ammoniak en fenol ontstaat,
(c) het afscheiden van althans een deel van het bij (b) ver-
kregen niet omgezette fenol en aniline onder geëigende omstan-
digheden zodat een reactiemengsel ontstaat dat difenylamine
15 en niet omgezet aniline en fenol bevat,
(d) het winnen van het produkt aniline uit het bij (b) ge-
noemde reactiemengsel en
(e) het winnen van het produkt difenylamine uit het bij (c)
genoemde reactiemengsel.
- 20 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het
kenmerk, dat men uit het bij (b) verkregen reactiemengsel am-
moniak verwijdt en naar het bij (b) te gebruiken uitgangs-
mengsel terugvoert, en dat men (d) althans een deel van het
overgehouden mengsel destilleert zodat men (1) gezuiverd aniline
25 en (2) een mengsel van fenol en aniline verkrijgt,
dat men (e) een uitgangsmengsel voor de difenylamine-vorming
aarmaakt uit ten minste een deel van het ammoniakvrije effluent
van de aniline-vorming en het bij (d) ontstane mengsel van
aniline en fenol (2) dat die stoffen bevat en dat men dat meng-
30 sel onder geëigende omstandigheden laat reageren tot een reac-
tiemengsel dat difenylamine en niet omgezet aniline en fenol
bevat,
dat men (f) het difenylamine en het niet omgezette aniline en
fenol uit het bij (e) ontstane mengsel destilleert zodat men
35 (1) ruw difenylamine en (2) een mengsel van niet omgezet aniline
en fenol verkrijgt,

0307553

dat men (g) dat mengsel van niet omgezet aniline en fenol naar de difenylamine-vorming recirculeert,
 en dat men (h) dat ruwe difenylamine zuivert.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het
 5 kenmerk, dat een deel van het bij (d) teruggewonnen fenol (2) naar de aniline-vorming gerecirculeerd wordt en dat een deel naar de difenylamine-bereiding gaat.

4. Werkwijze voor de gezamenlijke bereiding van aniline en difenylamine uit fenol en ammoniak, bestaande
 10 uit
 (a) het vormen van een uitgangsmengsel uit ammoniak en fenol en het althans gedeeltelijk laten reageren van dit mengsel in aanwezigheid van een katalysator en onder geëigende omstandigheden zodat een reactiemengsel ontstaat dat aniline, water,
 15 difenylamine en niet omgezet ammoniak en fenol bevat,
 (b) het verwijderen van ammoniak uit dit reactiemengsel en het terugvoeren daarvan naar het uitgangsmengsel van (a) en het verwijderen van het water uit dit reactiemengsel,
 (c) het althans ten dele destilleren van het reactiemengsel
 20 dat aniline, niet omgezet fenol en difenylamine bevat zodat (1) gezuiverd aniline, (2) een mengsel van fenol en aniline en (3) geconcentreerd difenylamine ontstaan,
 (d) uit althans een der ammoniak- en water-vrije stromen van (b) aanmaken van een aniline en fenol bevattend mengsel en het
 25 althans ten dele laten reageren daarvan zodat een reactiemengsel ontstaat dat difenylamine en niet omgezet aniline en fenol bevat,
 (e) het destilleren van het difenylamine bevattende reactiemengsel uit stap (d) zodat (1) ruw difenylamine en (2) een
 30 mengsel van niet omgezet aniline en fenol verkregen worden,
 (f) het recirculeren van dat mengsel van niet omgezet aniline en fenol naar de difenylamine-vorming, en
 (g) het zuiveren van dat ruwe difenylamine.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het
 35 kenmerk, dat het bij (c) verkregen mengsel van aniline en fenol een azeotroop mengsel is dat men bij destillatie van aniline

verkrijgt.

5 6. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het bij (c) verkregen mengsel van aniline en fenol een ruw mengsel van die stoffen is dat bij de destillatie van aniline ergens midden uit de kolom afgevoerd is.

10 7. Werkwijze volgens conclusie 4, 5 of 6, met het kenmerk, dat het bij (c) verkregen mengsel van fenol en aniline met het effluent van de difenylamine-vorming gecombineerd wordt en dat deze gecombineerde stroom gedestilleerd wordt, zoals aangegeven voor stap (e), zodat men daaruit (1) ruw difenylamine en (2) een mengsel van aniline en fenol verkrijgt.

15 8. Werkwijze in hoofdzaak volgens beschrijving en/of voorbeelden.

