

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	44/675	A1
FECHA DE PRESENTACION		
- 7 MAYO 1976		

## PATENTE DE INVENCION

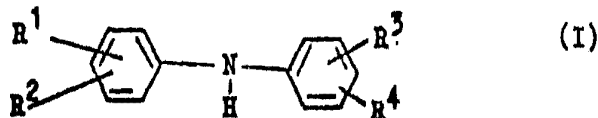
PROPIETARIO (1) NUMERO			FECHA			PAIS		
P 25 20 893.9			10.5.75			Alemania		
FECHA DE PUBLICIDAD			CLASIFICACION INTERNACIONAL			PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
			C07C					
TITULO DE LA INVENCION								
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIFENILAMINA.								
SOLICITANTE (S)								
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE								
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.								
INVENTOR (ES)								
Dr. Hermann-Dieter Krall, Dr. Oskar Weissel, Dr. Hans-Helmt Schwarz.								
TITULAR (ES)								
REPRESENTANTE								
GOMEZ-ACEBO.								

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de difenilamina y sus derivados por deshidrogenación de difenilamina total o parcialmente hidrogenada y de sus derivados en presencia de catalizadores de níquel-cromo.

5 La difenilamina posee considerable importancia industrial. Por la publicación alemana DOS 2 331 878 se conoce la obtención de la difenilamina y de sus derivados por deshidrogenación de N-ciclohexiliden-anilina y de sus derivados en presencia de un catalizador de níquel sobre óxido de aluminio o de un catalizador de  $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$  sobre  $\text{SiO}_2$ .  
10 Una desventaja de este procedimiento es la reducida resistencia de los catalizadores, por lo que el rendimiento en difenilamina disminuye en gran escala ya después de pocas horas.

15 Existe, por lo tanto, el problema de desarrollar un catalizador que sea más adecuado para la obtención de difenilamina y de sus derivados por deshidrogenación catalítica de N-ciclohexiliden-anilina y otras difenilaminas total o parcialmente hidrogenadas y de sus derivados.

20 Se ha descubierto ahora que en buen rendimiento y alta selectividad se obtienen difenilaminas de fórmula



25 donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  son iguales o diferentes y significan hidrógeno, restos alquilo con hasta 4 átomos de carbono o restos alcoxi con hasta 4 átomos de carbono, por deshidrogenación catalítica de las correspondientes difenilaminas

total o parcialmente hidrogenadas si se emplea un catalizador de níquel-cromo, que, además, contenga manganeso y/o aluminio y/o cobre y/o sulfatos de los metales alcalinos o alcalinotérreos.

5            Como restos alquilo sean mencionados los restos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, y terc.butilo, con preferencia metilo y etilo.

            Como restos alcoxi sean mencionados los restos metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi y  
10            terc.butoxi, con preferencia metoxi y etoxi.

            Los compuestos de partida de la presente invención son conocidos o se pueden obtener en analogía a los procedimientos conocidos por la literatura.

            Compuestos de partida preferentes para el procedimiento de la presente invención son N-ciclohexilidenanilina  
15            y otras difenilaminas total o parcialmente hidrogenadas.

            Como tales difenilaminas total o parcialmente hidrogenadas sean mencionadas como ejemplo la dicitclohexilamina, N-ciclohexiliden-ciclohexilamina y N-ciclohexilanilina;  
20            en especial sea mencionada la N-ciclohexiliden-anilina.

            Los compuestos de partida preferentes para el procedimiento de la presente invención se obtienen con facilidad; la N-ciclohexiliden-anilina y N-ciclohexiliden-ciclohexilamina se obtienen según métodos conocidos en buenos  
25            rendimientos de ciclohexanona y anilina o bien ciclohexilamina; la N-ciclohexil-anilina y dicitclohexilamina se obtienen, asimismo, fácilmente según procedimientos conocidos, por ejemplo, de los mismos compuestos de partida por alquilación hidratante.

30            Además, son adecuados como productos de partida

para el procedimiento de la presente invención las mezclas de los compuestos mencionados. También se puede emplear con ventaja en el procedimiento de la presente invención una  
5 mezcla de compuestos, que se obtiene especialmente en la realización continua del procedimiento de la presente invención con reacción no completa, que después de separar la difenilamina además de producto de partida sin reaccionar y reducidas cantidades de otros productos secundarios, corresponden a los compuestos anteriormente mencionados, conforme  
10 al producto de partida empleado.

Por lo general se efectúa el procedimiento de la presente invención en la zona de temperaturas entre unos 250 hasta unos 400°C, con preferencia entre unos 280 hasta unos 370°C, especialmente en la zona entre 300 y 350°C.

15 El procedimiento de la presente invención se efectúa, por lo general, a presión normal, pero también se puede trabajar, sin embargo, a presión más reducida o más elevada, especialmente en la zona entre 0,1 hasta 3,0 bar.

20 Especialmente esencial para el procedimiento de la presente invención es la selección de un catalizador de deshidrogenación.

Catalizadores de deshidrogenación según la presente invención son los catalizadores que contienen níquel y cromo y además manganeso y/o aluminio y/o cobre y/o sulfatos de los metales alcalinos o alcalinotérreos.  
25

Un grupo de los catalizadores de la presente invención son los catalizadores de níquel-cromo, que además contienen aluminio, cobre y sulfatos de los metales alcalinos y/o alcalinotérreos, siendo las proporciones en peso de los metales níquel, cromo, aluminio, cobre y de los metales  
30

alcalinos y/o alcalinotérreos entre sí, tal como de 40 hasta 60 : 7,0 hasta 17,5 : 1,5 hasta 7,5 : 0,05 hasta 1,0 : 0,5 hasta 7,0.

5 Un grupo preferente de estos catalizadores de la presente invención se conoce por la publicación alemana DAS 2 049 809. Estos contienen níquel, cromo, aluminio, cobre y alcali en una proporción cuantitativa de los metales de 40 hasta 60 : 6,8 hasta 17,1 : 1,6 hasta 8,0 : 0,05 hasta 1,0 : 0,65 hasta 3,4 y se obtienen por mezcla de la masa  
10 básica conteniendo níquel, cromo, aluminio y cobre, obtenida por precipitación, con un compuesto de metal alcalino, a continuación secado y conformación, reducción a temperatura más elevada con hidrógeno y, en caso dado, ulterior tratamiento con  $CO_2$  bajo calor,  
15 a) impregnando la masa básica con sulfato alcalino como compuesto alcalino, en la cantidad correspondiente,  
b) conformando la masa de catalizador impregnada y secada a cuerpos con un peso a granel de 0,8 a 1,6 g/cc,  
c) reduciendo los cuerpos conformados de catalizador obtenidos a temperaturas entre  $350^{\circ}C$  y  $420^{\circ}C$  primeramente con  
20 aproximadamente la mitad hasta el doble de la cantidad de hidrógeno equivalente calculada para la reducción de los compuestos de níquel a níquel metálico y, en caso dado, de los compuestos del cromo(VI) a compuestos del cromo trivalente, en el plazo de 1 a 4 horas, y  
25 d) continuando la reducción como mínimo lo más pronto una semana después de la etapa de procedimiento o) las piezas conformadas de catalizador con aproximadamente 2 a 10 veces la cantidad de hidrógeno equivalente calculada para la reducción de los compuestos de níquel del catalizador a níquel  
30

metálico en el plazo de 1 a 4 horas a temperaturas entre 350°C y 420°C hasta un contenido en níquel metálico en el catalizador de aproximadamente un 10 a 35 % en peso, o inmunizando las piezas conformadas de catalizador después de la etapa de procedimiento c), molturándolos y de nuevo conformándolos a piezas conformadas con un peso a granel de 0,8 a 1,6 g/cc y después siguiendo la reducción con aproximadamente 2 a 10 veces la cantidad de hidrógeno equivalente calculada para la reducción de los compuestos de níquel del catalizador a níquel metálico, en el plazo de 1 a 4 horas, a temperaturas entre 350°C y 420°C hasta que el catalizador tenga un contenido en níquel metálico de aproximadamente un 10 hasta un 35 % en peso.

Otro grupo preferente de estos catalizadores de la presente invención se conoce por la publicación alemana DOS 2 146 052. Su obtención se realiza en forma correspondiente como la de los anteriormente descritos y de los catalizadores conocidos por la publicación alemana DAS 2 049 809, pero, sin embargo, con la diferencia de que la reducción se efectúa hasta que el catalizador tenga un contenido en níquel metálico de aproximadamente un 35 hasta 45, preferentemente hasta aproximadamente un 42 % en peso.

En forma igual se pueden obtener también los catalizadores según la presente invención que contengan sulfato alcalinotérreo en lugar de sulfato alcalino. Como metales alcalinotérreos sean mencionados el magnesio, calcio, estroncio y bario, con preferencia el magnesio.

Otro grupo de los catalizadores de la presente invención son los catalizadores mixtos de níquel-cromo con aditivos de manganeso y/o aluminio, en los cuales los metales

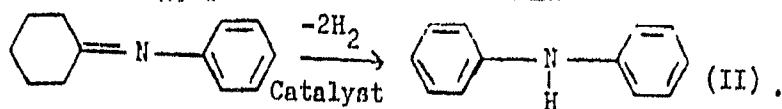
níquel, cromo, manganeso y aluminio están contenidos en una proporción cuantitativa de aproximadamente 10 a 50 : aproximadamente 4 hasta 15 : aproximadamente 1 a 30 : aproximadamente 0 a 5.

5           La obtención de estos catalizadores se puede realizar según métodos en sí conocidos. Ventajosamente se parte de una solución acuosa conteniendo níquel, cromo, manganeso y, en caso dado, aluminio en forma de sus sales hidrosolubles, por ejemplo, nitratos, y de esta mezcla se precipita por adición de hidróxido, hidrógenocarbonato o carbonato alcalino o amoníaco los correspondientes hidróxidos y/o carbonatos. Naturalmente se puede emplear para la precipitación también una mezcla de los mencionados agentes precipitadores. Preferentemente se emplean como hidróxidos, hidrógenocarbonatos y carbonatos alcalinos los correspondientes compuestos de potasio y, en especial, del sodio. Como sal crómica se puede emplear aquí también el compuesto del cromo hexavalente (véase, por ejemplo, Handbuch der Katalyse, tomo VII, 1ª mitad, página 674 (1943) y Houben-Weyl, tomo IV/2, páginas 137 y siguientes (1955). Para el empleo de lejía sódica, amoníaco, carbonatos alcalinos e hidrógenocarbonatos alcalinos se describe el estado de la técnica, por ejemplo, en Houben-Weyl, tomo IV/2, páginas 137 y siguientes (1955) y Handbuch der Katalyse, tomo V, Heterogene Katalyse II, 25    páginas 412 y siguientes (1943). Según las condiciones de precipitación, es decir, según el agente de precipitación empleado, pH de la solución y clase del compuesto de cromo empleado se obtiene el níquel, por ejemplo, como hidróxido, como carbonato básico (véase, por ejemplo, Gmelin, 8ª edición, parte B, suministro 3, sistema n° 57 (1966), páginas 30    846 hasta 853, o también como cromato de amonio-níquel

(véase Gmelin, 8ª edición, parte B, suministro 3, sistema nº 57, páginas 1215 hasta 1216 (1966)). Otra posible variante para la obtención del precipitado antes mencionado consiste, por ejemplo, también en precipitar de una solución de níquel-manganeso y, en caso dado, sal de aluminio con solución de carbonato alcalino una mezcla de hidróxido de carbonato y hacer reaccionar ésta después de lavar con agua en forma en sí conocida con dicromato amónico a temperatura más elevada.

El precipitado obtenido como masa básica de catalizador en forma en sí conocida, por ejemplo, como anteriormente descrito, se lava, seca, conforma y reduce a temperatura más elevada con hidrógeno como anteriormente descrito.

En el ejemplo de la deshidrogenación de la N-ciclohexiliden-anilina sea explicada la reacción de la presente invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Por lo general, se efectúa el procedimiento de la presente invención conduciendo el producto de partida, en caso dado con un diluyente gaseoso, dentro del margen de temperaturas anteriormente mencionado y bajo la presión anteriormente indicada sobre el catalizador.

Como diluyente gaseoso entran ventajosamente en consideración los gases pobres en agua o anhídros inertes bajo las condiciones de reacción, tales como hidrógeno, metano o gas natural, especialmente, sin embargo, nitrógeno

seco; aquí es conveniente emplear gases con un reducido contenido en agua o gases prácticamente anhídros para evitar la hidrólisis del producto de partida, por ejemplo, N-ciclohexiliden-anilina. Asimismo se trabaja ventajosamente bajo exclusión de oxígeno.

La cantidad del diluyente gaseoso o del gas portador asciende, por lo general, aproximadamente 0,1 hasta 10,0, preferentemente aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 5,0, en especial 1,5 hasta 2 moles por mol de compuesto de partida o de compuestos de partida.

Por lo general se realiza el procedimiento de la presente invención con una carga del catalizador de aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,5, preferentemente aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 0,4, especialmente de aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 0,3 (g de material de partida por cc de catalizador y hora).

El procedimiento de la presente invención se efectúa, por lo general, en forma continua, especialmente por razones de economía; la forma del desarrollo de los aparatos no es aquí esencial para la presente invención y se puede realizar en forma en sí conocida conforme al estado de la técnica; como reactor se puede emplear, por ejemplo, un tubo reactor o un horno de tubos.

Por ejemplo, el producto de partida a emplear se puede evaporar en una corriente de nitrógeno seco, calentar la corriente gaseosa a una temperatura de reacción de, por ejemplo, 320°C y conducir a esta temperatura con una carga del catalizador de, por ejemplo, 0,1 hasta 0,4 (g de producto de partida por cc de catalizador y hora) a través de un horno de tubos; a continuación se puede enfriar el

producto de reacción, por ejemplo, a una temperatura entre 100 y 250°C, alimentar a una instalación de destilación continua y separar destilativamente a presión normal o presión más reducida de, por ejemplo, 0,1 bar, extraer la difenilamina, por ejemplo, a través de la cabeza y extraer la mezcla del producto de partida sin reaccionar y los productos secundarios formados en la reacción así como el gas soporte, en caso dado después de separar el hidrógeno formado, y reciclar a la reacción.

10 Pero también puede ser ventajoso separar la mezcla de reacción después de enfriar en una fase líquida conteniendo esencialmente difenilamina y en una fase gaseosa que contiene esencialmente el gas soporte y el hidrógeno formado durante la reacción. De esta corriente de gas se puede separar además por enfriamiento a temperaturas de, por ejemplo, menos de 50°C los productos secundarios de alto punto de ebullición tales como anilina, N-ciclohexil-anilina y N-ciclohexiliden-anilina en forma líquida y reciclar a continuación a la reacción, o separar, por ejemplo, por 15 destilación y llevar los distintos compuestos a sus aplicaciones. El gas de salida que abandona el separador se puede reciclar, por ejemplo, como anteriormente descrito como gas soporte en circuito a la reacción o, ventajosamente debido a su alto valor calorífico, emplear directamente o 20 indirectamente para el calentamiento del reactor.

La elaboración del producto de reacción para la obtención de la difenilamina, que se obtiene después de separar el gas soporte y el hidrógeno formado, se puede efectuar, sin embargo, también en forma conocida por cristalización en un disolvente tal como metanol.

25  
30

Como productos secundarios se pueden formar en el procedimiento de la presente invención, además de las difenilaminas parcialmente hidrogenadas, que se forman por la deshidrogenación parcial del producto de partida, benceno, 5 anilina y carbasol, de los cuales la anilina se puede emplear de nuevo para la obtención del producto de partida para el procedimiento de la presente invención, mientras el benceno y el carbasol se pueden emplear como tales. El 4-aminodifenilo se forma según el procedimiento de la presente invención en una magnitud de 1 ppm. 10

El progreso técnico del procedimiento de la presente invención está justificado por lo siguiente.

Los catalizadores de la presente invención muestran una alta estabilidad y larga duración de vida.

Asimismo son altos el grado de transformación y 15 la selectividad durante la duración de vida de los catalizadores de la presente invención. Si bien éstos disminuyen algo con respecto al producto final deseado, la formación de productos secundarios no utilizables de nuevo como productos de partida es, en el procedimiento de la presente 20 invención, prácticamente independiente del tiempo, mientras aumenta la formación de productos secundarios utilizables de nuevo como producto de partida. Como estos productos secundarios se pueden retornar a la reacción deseada y, por 25 lo tanto, no se pierden, supera la ventaja de la larga duración de vida del catalizador con respecto a la reducida disminución de su actividad y selectividad. Por lo tanto, se puede contar con una selectividad del catalizador prácticamente continua superior a un 90 %.

Además, prácticamente no se presentan problemas 30

de corrosión, tal y como se conoce en la obtención usual de difenilamina a partir de anilina con catalizadores ácidos. Por lo tanto, como material para los aparatos empleados para la realización del procedimiento de la presente invención, especialmente para el reactor, se pueden emplear aceros usuales, por ejemplo, acero al carbono normal.

Ejemplo 1

Según las indicaciones en la publicación alemana DAS 2 049 809, se preparó una masa básica de catalizador conteniendo un 38,2 % en peso de níquel, 8,9 % en peso de cromo, 3,2 % en peso de aluminio y 0,2 % en peso de cobre, de la que 12.870 partes en peso se agitaron con una solución de 337,5 partes en peso de sulfato potásico en 11700 partes en peso de agua, se secó y molturó. La masa de catalizador así obtenida se mezcló con un 1,5 % de su peso de grafito y bajo fuerza de presión moderada se conformó a cilindros de 5 mm de diámetro y 5 mm de altura. Estas tabletas se trataron durante 2,5 horas a unos 390°C con 100 partes en volumen de hidrógeno por parte en peso de catalizador y hora. Después de enfriar a temperatura ambiente se trataron las tabletas con amoníaco y a continuación con dióxido de carbono hasta cesar el ligero aumento de calor que se presenta. A continuación se molturaron y con un 3 % de su peso en grafito se conformaron bajo mayor fuerza de presión de nuevo a cilindros del tamaño arriba mencionado. El contacto en forma de tabletas se trató a continuación durante 2,5 horas a unos 390°C con 725 partes en volumen de hidrógeno por parte en peso de catalizador y hora y después se trató térmicamente durante 30 horas a unos 100°C bajo corriente de dióxido de carbono. El catalizador así obtenido tiene un

peso a granel de 1,2 g por cc y contiene un 26,6 % en peso de níquel metálico con un contenido total en níquel de un 51,6 % en peso.

### Ejemplo 2

5                   En un tubo de reacción con un diámetro de 17 mm  
y una longitud de unos 500 mm, cuya parte superior se aprovecha como zona de evaporación y que en la parte inferior se llenó con 30 cc del catalizador obtenido según el ejemplo 1, se dosifican por hora las cantidades de producto de  
10 partida y volúmenes de gas inerte desde arriba indicados en los ejemplos a continuación. La mezcla de reacción abandona el tubo de reacción por el extremo inferior y después de enfriar y efectuar una separación de las fases gas-líquido se elabora en forma conocida por destilación o cristalización o se analiza cromatográficamente.  
15

Las cantidades y volúmenes indicados se midieron a temperatura ambiente; la medición de volumen se efectuó por rotámetro.

### Ejemplo 2.1

20                   En el reactor descrito en el ejemplo 2 se dosificaron por hora 3,0 g de N-ciclohexiliden-anilina y 1,0 l de nitrógeno; la temperatura del catalizador se mantiene a unos 320°C. Después de un período de iniciación de algunos días se obtiene con un grado de transformación relativo  
25 de un 99 % un producto de reacción que se compone en un 89,6 % en peso de difenilamina.

Contiene además un 2,1 % en peso de benceno, 2,5 % en peso de anilina, 4,6 % en peso de N-ciclohexilanilina

y 0,3 % en peso de carbazol así como un 0,9 % en peso de otras impurezas; el contenido en 4-aminodifenilo en el producto en bruto asciende a 1 ppm.

5 El rendimiento en difenilamina corresponde, por lo tanto, aproximadamente a un 95 % de la teoría, referido a la cantidad de anilina, que se empleó para la transformación prácticamente cuantitativa a N-ciclohexiliden-anilina.

10 Después de un tiempo de trabajo del catalizador de 5000 horas contenía el producto de reacción un 85 % en peso de difenilamina, mientras que las cantidades de los productos secundarios benceno, anilina y carbazol prácticamente no habían variado. Por el contrario, la concentración del compuesto N-ciclohexilanilina que se puede volver a utilizar y de N-ciclohexiliden-anilina sin reaccionar aumentó  
15 aproximadamente en un 10 % en peso. La concentración del 4-aminodifenilo en el producto de reacción no se había variado.

#### Ejemplo 2.2

20 a) En el reactor descrito en el ejemplo 2 se dosificaron por hora a una temperatura del catalizador de 320°C 9,0 g de N-ciclohexiliden-anilina y 8,5 l de nitrógeno. Después de un período de reacción de 94 horas contenía el producto de reacción un 92,8 % en peso de difenilamina, un 0,3 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina, 0,3 % en peso de N-ciclohexil-anilina, 1,4 % en peso de benceno y 5,1 % en peso de  
25 anilina.

b) Después de un período de trabajo de catalizador de 286 horas se retiró la mezcla de alimentación a 6,0 g de N-ciclohexiliden-anilina y 5,5 l de nitrógeno, por hora. Después de

958 horas se componía el producto de reacción de un 91,1 % en peso de difenilamina, 3,0 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina, 1,0 % en peso de N-ciclohexil-anilina, 0,7 % en peso de benceno y 4,2 % en peso de anilina.

5 o) Después de 1507 horas de servicio del catalizador se cambió de nuevo la mezcla de alimentación, reduciéndose la cantidad de nitrógeno a 4,2 l por hora. Después de un período total de 1800 horas tenía la mezcla de reacción la siguiente composición:

10 91,2 % en peso de difenilamina,  
0,2 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina,  
1,2 % en peso de N-ciclohexil-anilina,  
1,5 % en peso de benceno y  
5,2 % en peso de anilina, así como  
15 0,7 % en peso de varias otras sustancias.

### Ejemplo 2.3

En el reactor descrito en el ejemplo 2 se dosifican 3,0 g de N-ciclohexiliden-anilina y 5,0 l de nitrógeno a la temperatura indicada en la tabla I a continuación.

20 La composición del producto de reacción está asimismo indicada en la tabla a continuación.

Tabla I

5	Tempe- ratura (°C)	Producto de reacción (% en peso)					Resto (va- rias sus- tan- cias)
		Difenil amina	N-ciclo- hexilid- en-anil- ina	N-ciclo- hexil- anilina	Anili- na	Carba- zol	
10	280	69	22	5	2	1	1
	300	88	5	2	4	1	-
	320	92	1	2	4	1	-
	350	89	0,2	-	4	5	1,8
	370	86	0,2	-	5	7	1,8
15	390	83	0,1	-	4	12	0,9

Ejemplo 2.4

En el reactor descrito en el ejemplo 2 se dosifi-  
can, por hora, las cantidades de N-ciclohexiliden-anilina  
indicadas en la tabla II a continuación y 5,0 l de nitróge-  
no a una temperatura de reacción de 325° C. La composición  
del producto de reacción obtenido en cada caso se encuentra  
asimismo en la tabla a continuación.

Tabla II

25	N-ciclohe- xiliden- anilina (g/h)	Producto de reacción (% en peso)				Resto (va- rias sus- tancias)
		Difenil amina	N-ciclo- hexil- anilina	Anili- na	Carbazol	
	5,1	93	-	4	2	-
30	5,7	94	-	3	-	1,0
	7,2	92	1	3	0,1	0,9
	8,4	88	3	4	-	1,0
	9,9	85	6	4	-	1,0

Ejemplo 2.5

En el reactor descrito en el ejemplo 2 se dosifican, por hora, 6,6 g de N-ciclohexiliden-anilina y la cantidad de nitrógeno indicada en la tabla III a continuación a una temperatura de reacción de 320°C. La composición del producto de reacción obtenido en cada caso se desprende asimismo de la tabla III a continuación.

Tabla III

Nitrógeno (l/h)	Producto de reacción (% en peso)					
	Difenilamina	N-ciclohexiliden-anilina	N-ciclohexil-anilina	Anilina	Carbazol	Res- to (va- rias sus- tan- cias)
5	91	0,1	1	6	1	0,9
2	90	0,1	3	6	0,9	-
0	85	0,1	3	9	2,9	-

Ejemplo 2.6

En el reactor descrito en el ejemplo 2 se dosifican, por hora, 6,0 g de N-ciclohexiliden-anilina y 2,0 l de hidrógeno a una temperatura del catalizador de 350°C.

Bajo estas condiciones tiene el catalizador un tiempo de duración de más de 6000 horas. En la tabla IV a continuación se indican el grado de transformación relativo y los componentes esenciales de la mezcla de reacción obtenida en dependencia del tiempo de duración del catalizador.

Tabla IV

Tiempo de duración del catalizador (h)	Grado de transformación relativa (%)	Difenilamina	N-ciclohexiliden-anilina	N-ciclohexil-anilina	Anilina
3000	98,5	80	1,3	1,1	8,5
4000	98,0	80	0,9	4,4	8,2
5000	95,0	76	3,7	7,0	7,4
6000	88,0	73	6,4	6,5	9,2

Ejemplo 2.7

En el reactor descrito en el ejemplo 2 se alimentan por hora 3,0 g de N-ciclohexiliden-ciclohexilamina y 1,0 l de nitrógeno a una temperatura del catalizador de 320°C.

El producto de reacción contiene después de unas 100 horas 58,0 % en peso de difenilamina, 34,0 % en peso de N-ciclohexil-anilina y 1,0 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina así como un 7,0 % en peso de otros productos secundarios.

Ejemplo 2.8

En el reactor descrito en el ejemplo 2 se alimentan a 320°C de temperatura del catalizador por hora 2,0 l de nitrógeno y 3,0 g de una mezcla de la composición:  
 33,4 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina,  
 37,9 % en peso de N-ciclohexil-anilina,  
 3,8 % en peso de difenilamina y

24,9 % en peso de anilina,  
tal y como se puede obtener como destilado intermedio en la  
elaboración destilativa de una difenilamina en bruto.

La N-ciclohexiliden-anilina y N-ciclohexil-anilina  
5 se deshidrogenan en el catalizador con grados de transforma-  
ción relativos de un 98,5 % y 99 %, a un producto de reac-  
ción de la siguiente composición:  
47,5 % en peso de difenilamina,  
46,1 % en peso de anilina,  
10 3,2 % en peso de benceno,  
0,7 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina,  
0,4 % en peso de N-ciclohexil-anilina y  
0,5 % en peso de carbazol;  
las ulteriores cantidades de impurezas ascendieron a 1,6 %  
15 en peso.

#### Ejemplo 2.9

En el reactor descrito en el ejemplo 2 se dosifi-  
can por hora, en cada caso, 3,0 g de las sustancias mencio-  
nadas en la tabla V a continuación con 1,0 l de nitrógeno;  
20 la temperatura del catalizador se mantiene en unos 320°C.  
Después de un período de reacción de unas 200 horas se anali-  
zó el producto de reacción en cada caso por cromatografía  
de gas; en la tabla V a continuación se menciona su composi-  
ción, indicándose bajo "Resto" la suma de todos los produ-  
25 tos secundarios, es decir, tanto el producto nuevamente uti-  
lizable como material de partida para el producto deseado,  
como también el que no se puede volver a utilizar.

Tabla V

Mezcla de reacción obtenida						
Nº	Sustancia de partida	Producto de reacción (denominación)	%	Sustancia de partida sin reaccionar (%)	Resto (%)	
5	1	N-ciclohexilideneden-2-metil-anilina	2-metil-difenilamina	93,0	3,0	4,0
10	2	N-ciclohexilideneden-3-metil-anilina	3-metil-difenilamina	90,0		
15	3	N-ciclohexilideneden-4-metil-anilina	4-metil-difenilamina	85,0	7,5	7,5
20	4	N-ciclohexilideneden-2,3-dimetil-anilina	2,3-dimetil-difenilamina	90,0	1,4	8,6
25	5	N-ciclohexilideneden-3-metoxi-anilina	4-metoxi-difenilamina	85,3	1,7	13,0
30	6			75,0	9,4	15,6
	7	N-ciclohexilideneden-2-etoxi-anilina	2-etoxi-difenilamina	69,0	12,7	18,3
	8	N-ciclohexilideneden-4-etoxi-anilina	4-etoxi-difenilamina	64,7	11,3	24,0

Mezcla de reacción obtenida						
Nº	Sustancia de partida	Producto de reacción (denominación)	%	Sustancia de partida sin reaccionar (%)	Resto (%)	
5						
	9	N-(3-metil-ciclohexiliden)-anilina	3-metil-difenilamina	76,0	12,0	12,0
10						
	10	N-(3-metil-ciclohexiliden)-3-metil-anilina	3,3'-dimetil-difenilamina	30,8	58,2	11,0
15						
	11	N-(3-metil-ciclohexiliden)-4-metil-anilina	3,4'-dimetil-difenilamina	55,3	28,2	17,0
20						

Ejemplo 3

Una solución acuosa de 2,7 g de sulfato de manganeso y 12,0 g de sulfato de níquel en 250 cc de agua se mezcla a unos 80° C con una solución acuosa aproximadamente al 25 12 % en peso de carbonato sódico hasta obtener un pH de 8,2. Después de extraer la solución se separa el precipitado obtenido, se lava con agua hasta estar libre de sulfato y se suspende en 120 cc de agua y a unos 85° C se mezcla con una 30 solución de 35,0 g de dicromato amónico en 120 cc de agua y se agita durante 2 horas.

Después de enfriar la suspensión a temperatura ambiente se separa de nuevo el precipitado por filtración, se seca a 120° C y se prensa a tabletas de 5 mm de diámetro y 5 mm de altura. El catalizador así obtenido contiene 41,0 % en peso de níquel, 11,5 % en peso de cromo y 1,5 % en peso

de manganeso, en cada caso calculado como metal. Antes de su utilización se trata durante 2 horas a 250°C con hidrógeno.

Ejemplo 4

5 En el tubo de reacción descrito en el ejemplo 2 se introducen 30 cc del catalizador obtenido según el ejemplo 3 y el reactor se alimenta en la forma descrita en el ejemplo 2 por hora con 3,0 g de N-ciclohexiliden-anilina y 1,0 l de nitrógeno; la temperatura del catalizador se mantiene en unos 320°C.

10 Durante el período de iniciación de algunos días contiene el producto de reacción en promedio un 82 % en peso de difenilamina. A continuación aumenta el contenido en difenilamina del producto de reacción a un 84,5 % en peso. Además, el producto de reacción contiene:

15 2,1 % en peso de benceno,  
9,4 % en peso de anilina,  
2,9 % en peso de N-ciclohexil-anilina,  
1,0 % en peso de carbazol y  
2 ppm de 4-aminodifenilo.

20 Ejemplo 5

Una solución de 250,0 g de sulfato de níquel, 350,0 g de sulfato de manganeso y 140,0 g de sulfato de aluminio en 1000 cc de agua se mezcla a unos 80°C con una solución acuosa al 12 % en peso de carbonato sódico hasta un pH de 8,2. El precipitado obtenido se separa por filtración después de enfriar, se lava con agua hasta estar libre de sulfato, se suspende en 1500 cc de agua y a unos 85°C se mezcla bajo agitación con una solución acuosa de 100,0 g de dicroma-

to amónico. Después de agitar durante unas 2 horas a esta temperatura se separa el precipitado por filtración, se seca y se prensa a tabletas de 5 mm de altura y 5 mm de diámetro.

5 El catalizador así obtenido contiene un 11,8 % en peso de níquel, 27,4 % en peso de manganeso, 5,8 % en peso de cromo y 4,1 % en peso de aluminio, en cada caso calculado como metal.

10 Antes de su empleo se trata el catalizador durante 2 horas a unos 390°C con hidrógeno.

#### Ejemplo 6

15 En el tubo reactor descrito en el ejemplo 2 se introducen 30 cc del catalizador obtenido según el ejemplo 5 y el reactor se alimenta en la forma descrita en el ejemplo 2 por hora con 3,0 g de N-ciclohexiliden-anilina y 1,0 l de nitrógeno; la temperatura del catalizador se mantiene en unos 320°C.

20 El producto de reacción contiene 90,3 % en peso de difenilamina, 8,0 % en peso de anilina, 2,4 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina, 0,7 % en peso de benceno, 1,1 % en peso de carbazol y 2 ppm de 4-aminodifenilo.

#### Ejemplo 7.1 (Ejemplo comparativo según la publicación alemana DOS 2 331 878).

25 En el tubo de reacción descrito en el ejemplo 2 se introducen 30 cc de un catalizador de  $Al_2O_3$  conteniendo un 14 % en peso de níquel, obtenido en forma conocida por impregnación de pelets de óxido de aluminio con la cantidad calculada de una solución amoniacal de formiato de níquel,

secado ulterior y, en cada caso, tratamiento durante una hora cada vez con 30 l de hidrógeno a 200 y 380<sup>o</sup>C. Por hora se dosifican, en la forma descrita en el ejemplo 2, a una temperatura del catalizador de 370<sup>o</sup>C, 12,9 g de N-ciclohexiliden-anilina, 83,0 l de nitrógeno y 13,8 l de hidrógeno.

La proporción molar entre N-ciclohexiliden-anilina y nitrógeno e hidrógeno asciende a 1,0 : 46,4 : 7,7, el tiempo de residencia en el contacto a 0,5 segundos.

En las primeras 70 horas se obtiene una mezcla de reacción que se compone de:

- 86,8 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina,
- 5,2 % en peso de difenilamina,
- 4,5 % en peso de N-ciclohexil-anilina,
- 2,6 % en peso de anilina,
- 0,5 % en peso de carbazol y
- 0,4 % en peso de ciclohexanona.

En las siguientes 18 horas se obtiene una mezcla de reacción de la siguiente composición:

- 91,9 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina,
- 2,0 % en peso de difenilamina,
- 2,5 % en peso de N-ciclohexil-anilina,
- 2,2 % en peso de anilina,
- 1,0 % en peso de carbazol y
- 0,4 % en peso de ciclohexanona.

#### 25 Ejemplo 7.2 (Ejemplo comparativo)

A través del catalizador mencionado en el ejemplo 7.1 se conducen en el tubo de reacción descrito en el ejemplo 2 con una temperatura del catalizador de unos 320<sup>o</sup>C por hora 3,0 g de N-ciclohexiliden-anilina y 1,0 l de nitrógeno.

30 La proporción molar entre N-ciclohexiliden-anilina y nitrógeno-

no asciende aquí a 1 : 2,6.

En las primeras 44 horas se obtiene una mezcla de reacción que contiene

69,0 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina,

5 4,0 % en peso de difenilamina

1,8 % en peso de N-ciclohexil-anilina,

16,6 % en peso de anilina,

0,1 % en peso de carbazol,

4,1 % en peso de ciclohexanona y

10 2,7 % en peso de benceno.

En las siguientes 72 horas se obtiene una mezcla de reacción que contiene

78,5 % en peso de N-ciclohexiliden-anilina,

2,9 % en peso de difenilamina,

15 4,3 % en peso de N-ciclohexil-anilina,

8,4 % en peso de anilina,

0,1 % en peso de carbazol,

3,4 % en peso de ciclohexanona y

0,3 % en peso de benceno.

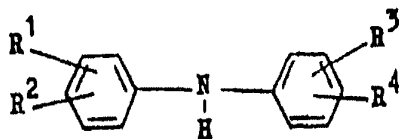
20 NOTA .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

25

#### REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de difenilaminas de fórmula



donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son iguales o diferentes y significan hidrógeno, restos alquilo con hasta 4 átomos de carbono o restos alcoxi con hasta 4 átomos de carbono,

5 por deshidrogenación catalítica de las difenilaminas total o parcialmente hidrogenadas correspondientes, caracterizado porque la reacción se realiza en un catalizador de níquel-cromo, que además contiene manganeso y/o aluminio y/o cobre y/o sulfatos de los metales alcalinos o alcalinotérreos.

10

2.- Procedimiento para la obtención de difenilaminas según la reivindicación 1, caracterizado porque se deshidrogenan catalíticamente N-ciclohexiliden-anilina y/u otras difenilaminas total o parcialmente hidrogenadas.

15

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador de níquel-cromo contiene además aluminio, cobre y sulfatos de los metales alcalinos y/o alcalinotérreos, comportándose las proporciones en peso de los metales níquel, cromo, aluminio, cobre y de los metales alcalinos y/o alcalinotérreos entre sí como aproximadamente 40 hasta 60 : 7,0 hasta 17,5 : 1,5 hasta 7,5 : 0,05 hasta 1,0 : 0,5 hasta 7,0.

20

25

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador de deshidrogenación contiene níquel, cromo, aluminio, cobre y alcali en una proporción cuantitativa de los metales de 40 hasta 60 : 6,8 hasta 17,1 : 1,6 hasta 8,0 : 0,05 hasta 1,0 : 0,65 hasta 3,4.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador mixto conteniendo níquel y cromo contiene aditivos de manganeso y/o aluminio, en los cuales los metales níquel, cromo, manganeso y aluminio están contenidos en una proporción cuantitativa de aproximadamente 10 a 50 : aproximadamente 4 hasta 15 : aproximadamente 1 hasta 30 : aproximadamente 0 hasta 5.

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se trabaja dentro de un margen de temperaturas entre 250 hasta 400°C.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trabaja con márgenes de presión desde 0,1 hasta 3,0 bar, preferentemente a presión normal.

15 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se trabaja en presencia de un diluyente gaseoso.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como diluyente gaseoso se emplea hidrógeno, metano, gas natural, preferentemente nitrógeno seco.

20 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el diluyente gaseoso se emplea en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 moles por mol de compuesto de partida.

25 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se trabaja con una carga del catalizador de aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,4 (g de producto de partida por cc de catalizador y hora).

12.- Procedimiento para la obtención de difenilamina, tal y como queda sustancialmente descrito en la pre-

ente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, ... MAYO 1976  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

EL DIRECTOR GENERAL Y PRESIDENTE  
DE LA COMPAÑIA DE BAYER AG  
