**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

# CARTA PATENTE Nº PI 0501791-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0501791-2

(22) Data do Depósito: 13/05/2005

(43) Data da Publicação do Pedido: 24/01/2006

(51) Classificação Internacional: C07C 209/72

(30) Prioridade Unionista: 19/05/2004 US 10/848.766

(54) Título: PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE METILENODIANILINA ÀS SUAS CONTRAPARTES DE ANEL HIDROGENADO

(73) Titular: AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC., Sociedade Norte Americana. Endereço: 7201 Hamilton Boulevard, Allentown, Estado da Pensilvânia 18195-1501, Estados Unidos da América (US).

(72) Inventor: HAO DING; GAMINI ANANDA VEDAGE; WILLIAM R. MARTINE; VIPUL P. DHOLAKIA

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 26/05/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 26 de Maio de 2015.

Assinado digitalmente por:

**Júlio César Castelo Branco Reis Moreira**
Diretor de Patentes

# PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE METILENODIANILINA ÀS SUAS CONTRAPARTES DE ANEL HIDROGENADO

## Fundamentos da Invenção

A hidrogenação do anel de aminas aromáticas usando metais do Grupo 6 e do Grupo 8 carreados sobre um suporte é bem conhecida. Dois aspectos do processo de hidrogenação são problemáticos. Primeiro, os contaminantes no substrato amina aromática pode envenenar o catalisador impactando desse modo a atividade do catalisador e a vida do catalisador. Segundo, o atrito do catalisador pode ocorrer resultando desse modo em perda do catalisador e na obstrução do equipamento de filtração do catalisador.

Patentes representativas que ilustram os vários processos para a hidrogenação de aminas aromáticas, incluindo metilenodianilina são como a seguir:

As Patentes Norte-Americana U.S. Nos. 2.606.925 e 2.606.927 revela a hidrogenação de aminas nitroaromáticas e aromáticas. A Patente Norte-Americana U.S. No. '925 mostra o uso de óxido de rutênio como um catalisador enquanto que a '927 revela o uso de cobalto sobre alumina.

As Patentes Norte-Americanas U.S. Nos. 3.636.108 e 3.697.449 revela a hidrogenação de compostos aromáticos, em particular 4,4'-metilenodianilina, para produzir um produto

referido como PACM, usando um catalisador de rutênio moderado por metal alcalino. O catalisador é formado mediante depósito de um composto de rutênio sobre um suporte a partir de uma solução aquosa de bicarbonato de sódio ou de potássio, hidróxido de sódio ou de potássio, ou similar. Uma ampla variedade de portadores tais como carbonato de cálcio, óxidos de terras raras, alumina, sulfato de bário, kieselguhr e similares são mostrados como suportes candidatos. A patente '449 revela a moderação alcalina *in situ* do catalisador de rutênio suportado usando hidróxido de lítio.

A Patente Norte-Americana U.S. No. 3.959.376 revela um processo para a preparação de policicloexilpoliaminas isoméricas mistas providas de pontes metileno mediante hidrogenação dos suprimentos de metilenodianilina. Os donos das patentes reportam misturas de alimentação que possuem acima de 25% de diaminas metileno isoméricas; isto é, suprimentos possuindo uma funcionalidade média de a partir de 2,0 a 3,3 podem ser empregadas se for usado um pré-tratamento compreende efetuar uma hidrogenação inicial em presença de níquel seguida por hidrogenação com rutênio.

A Patente Norte-Americana U.S. No. 3.959.374 revela um processo para a hidrogenação direta de um suprimento de polifenilamina provida de pontes metileno que contém impurezas traços e oligômeros. Um suprimento de MDA em bruto

contendo essas impurezas e oligômeros é inicialmente tratado com hidrogênio em presença de um catalisador de níquel antes da hidrogenação em presença de um catalisador de rutênio.

A Patente Norte-Americana U.S. No. 4.754.070 revela um processo aperfeiçoado para a hidrogenação de metilenodianilina contaminada com impurezas envenenadoras de catalisador. Um catalisador compreendido de ródio e de rutênio foi descoberto ser eficaz na hidrogenação de uma metilenodianilina (MDA-85) em bruto; isto é, um contendo oligômeros em uma quantidade de até cerca de 15 a 20%. A moderação alcalina através da adição de ativação por hidróxido de lítio foi mostrada ser eficaz para o catalisador combinado. Portadores adequados para o catalisador ródio/rutênio incluíam alumina, carbonatos, etc.

A Patente Norte-Americana U.S. No. 5.545.756 revela um processo para a hidrogenação de aminas aromáticas, seja mononuclear ou polinuclear, usando um catalisador de ródio carreado sobre um suporte de titânia. Exemplos de suportes de titânia incluem $TiAl_2O_5$, $TiSO_4$ e $TiSrO_3$. O suporte de titânia permitiu o uso do ródio sozinho como o metal ativo na hidrogenação de metilenodianilina em bruto. Ródio carreado sobre titânia em combinação com rutênio sobre alumina foi também adequado como um catalisador. A adição de hidróxido de lítio resultou em melhorada atividade.

A Patente Norte-Americana US 6.184.416 revela um processo para hidrogenar metilenodianilina e outras aminas aromáticas usando um catalisador compreendido de ródio e rutênio carreado sobre um suporte de aluminato de lítio. A hidrogenação dos suprimentos de metilenodianilina e de metilenodianilina carregada de impurezas (referida como MDA-85) onde o suprimento contém até cerca de 15 a 20% de uma função oligômero é descrita. Os oligômeros são produtos de três, quatro e cinco anéis.

## Breve Sumário da Invenção

Essa invenção se refere a um processo para a hidrogenação catalítica de suprimentos de metilenodianilina carregada de alto teor impurezas comumente referidos como MDA-50 e MDA-60. O processo para a hidrogenação de metilenodianilina contendo um teor de pelo menos 40% em peso de oligômero policíclico compreende:

contatar o suprimento com hidrogênio em presença de um sistema catalisador contendo ródio/rutênio carreado sobre um suporte de aluminato de lítio sob condições para efetuar a hidrogenação do anel.

O apresentado a seguir representa algumas das vantagens que podem ser obtidas através do uso do catalisador sob as condições especificadas; são elas:

uma capacidade para hidrogenar um suprimento de

metilenodianilina de baixo custo o qual está altamente contaminado com grandes quantidades de subprodutos oligômero e formamida;

uma capacidade para reutilizar o catalisador empregado na hidrogenação de um suprimento de baixo custo durante um período prolongado de tempo;

uma capacidade para minimizar as perdas de catalisador e de contaminação do produto em virtude da excelente resistência ao atrito; e

uma capacidade para conseguir uma produção melhorada através de excelentes taxas de reação.

## Descrição Detalhada da Invenção

A metilenodianilina é derivada do nitrobenzeno onde os grupos nitro são primeiramente convertidos à funcionalidade amina por meio de hidrogenação catalítica usando um catalisador de níquel ou cobalto. A metilenodianilina é formada mediante reagir formaldeído com a anilina assim formada em presença de um catalisador ácido resultando em um produto referido como MDA-50 e MDA-60. A metilenodianilina formada pela condensação da anilina com o formaldeído inclui uma grande porcentagem de oligômeros policíclicos na forma de 3, 4, e 5 anéis. Inicialmente, o produto metilenodianilina de 2 anéis é formado, mas a concentração de metilenodianilina, relativamente à anilina,

aumenta no produto de reação, o formaldeído reage com metilenodianilina e seus oligômeros estendendo desse modo a cadeia. Ainda naqueles casos onde a estequiometria da reação é controlada, aproximadamente 40 a 50% do produto de reação está na forma de oligômeros policíclicos. Também, presente no produto de reação estão níveis significativos de subprodutos formamida os quais são venenos para os catalisadores de hidrogenação do anel.

Até agora, na síntese de suprimentos de metilenodianilina adequados para a hidrogenação os produtos de reação MDA-50 e MDA-60 são ou destilados gerando um produto de 2 anéis ou a estequiometria da reação é controlada para remover ou minimizar a formação do oligômero. Em seguida, através do uso de um co-catalisador de ródio e rutênio carreado sobre um suporte de alumina e em seguida novamente com aluminado de lítio, foi descoberto que uma pequena quantidade de subprodutos oligômero e formamida poderia ser tolerada na hidrogenação de um suprimento de metilenodianilina em bruto. O suprimento foi referido como MDA-85 que continha 15-20% em peso de função oligômero policíclico.

Em resumo, tem sido prática comum para gerar suprimentos de metilenodianilina cujos níveis tenham menos do que cerca de 20% de teor de oligômero e baixos níveis de

venenos de catalisador na forma de subprodutos formamida e empregar esses suprimentos tratados para a hidrogenação do anel. Suprimentos possuindo níveis significativamente maiores de venenos contaminantes foram destilados antes de efetuar a hidrogenação ou os processos de pré-tratamento foram desenvolvidos para decompor os venenos catalíticos e quantidades traço de impurezas que envenenam os catalisadores de metal ativos.

De modo surpreendente, foi descoberto que se pode ampliar eficazmente a hidrogenação de suprimentos de metilenodianilina que possuem aproximadamente de 85 a 90% do produto de 2 anéis e menos de cerca de 20% de função oligômero (MDA-85) usando um catalisador misto ródio/rutênio carreado sobre um suporte de aluminato de lítio para um suprimento de metilenodianilina que possui mais de 2 a 3 vezes o nível de impureza oligômero policíclico no MDA-85, para não mencionar os níveis significativamente mais elevados de outras impurezas catalíticas. Por exemplo, os subprodutos formamida no MDA-85 estão presentes em quantidades menores que 100 ppm enquanto que os subprodutos formamida presentes nos suprimentos de alto teor de oligômero podem ser de pelo menos 0,2% e se elevando até 0,6% em peso.

Os suprimentos de metilenodianilina empregados aqui são comumente referidos como MDA-50 e MDA-60 onde o teor de

metilenodianilina de 2 anéis se aproxima de 50% em peso e 60% em peso, respectivamente. Esses suprimentos possuem um nível significativamente mais alto de impurezas oligômeros; isto é, de pelo menos 40% e geralmente de pelo menos 50% de oligômero policíclico em peso. Esses suprimentos de metilenodianilina eram considerados ter impurezas oligômeros e venenos de catalisador em demasia para permitir quando à conversão para policicloexilpoliaminas providas de pontes metileno com qualquer expectativa de rendimento e de vida de catalisador adequados.

Em contraste aos sistemas catalisadores para a hidrogenação de metilenodianilina substancialmente pura e de suprimentos em bruto contaminados com uma pequena quantidade de função oligômero (MDA-85), o sistema catalisador é composto de metal ródio e rutênio carreado sobre um suporte de aluminato de lítio, como em oposto ao uso de ródio sozinho. Ródio carreado sobre aluminato de lítio é suficientemente por si só como um catalisador para hidrogenar MDA-85, mas ele, propriamente, não é adequado como um suprimento para hidrogenar suprimentos de alto teor oligômero tal como o MDA-50.

Como estabelecido, o sistema catalisador é composto de ródio e rutênio. Tipicamente, o sistema catalisador é composto de uma mistura física de dois componentes, embora

ambos os metais possam estar presentes sobre um único suporte. O ródio está presente no sistema catalisador em uma quantidade, com base em seu peso como metal, suficiente para prover de 0,1 a 25 partes em peso de ródio por 100 partes em peso do suporte mais metal, preferivelmente de 2 a 8 partes em peso de ródio por 100 partes em peso do suporte mais metal. Rutênio é acrescentado ao suporte em uma quantidade similar àquela do ródio. O sistema catalisador é formado tal que a relação em peso de ródio para rutênio é de a partir de cerca de 1 a 20 partes de ródio por parte de rutênio. Preferivelmente o sistema catalisador é composto de a partir de cerca de 6 a 15 partes em peso de ródio/partes em peso de rutênio sobre o suporte de aluminato de lítio.

Ródio e rutênio são acrescentados ao suporte mediante ou umedecimento incipiente ou co-precipitação em presença de uma base em água, bases preferidas são LiOH, $Li_2CO_3$ ou $Na_2CO_3$. O sistema catalisador composto de ródio e do suporte de aluminato de lítio é secado e aquecido até uma temperatura de <400 °C.

O suporte para o metal ródio e rutênio é espinélio $LiAl_5O_8$. O suporte é usualmente produzido através de um método de solução onde um sal aquoso de lítio é misturado como uma solução com alumina seguido por secagem e calcinação tipicamente em ar. A calcinação é efetuada em temperatura na

faixa de 500 a 1500 °C, preferivelmente de a partir de cerca de 700 a 1000 °C para assegurar a composição $LiAl_5O_8$. A calcinação típica requer pelo menos 5 horas, geralmente de 10 a 25 horas. Na formulação do suporte de lítio, o nível de sal de lítio é controlado para proporcionar uma relação atômica de lítio/alumínio de relação de a partir de cerca de 0,2 para 1,5 a 5.

O suporte de aluminato de lítio pode ser também constituído mediante uma reação em estado sólido entre um sal de lítio e alumina. Com o método de solução, a mistura é secada e em seguida calcinada em essencialmente as mesmas altas temperaturas durante períodos prolongados de tempo. Sais de lítio incluem LiCl, LiBr, LiF, $Li_2O$, $Li_2SO_4$, $LiNO_3$, LiOH, $Li_2CO_3$, $CH_3COOLi$, e HCOOLi com uma preferência dada para $Li_2CO_3$, $LiNO_3$, e $CH_3COOLi$. A fonte de alumina pode ser chi-alumina, gama-alumina, eta-alumina, kappa-alumina, delta-alumina, teta-alumina, e alfa-alumina. Por razões econômicas, precursores alumina de custo mais baixo tais como gibbsita, boemita, baierita, diaspório, podem ser também usados.

A moderação alcalina do catalisador é um modo preferido de operação. Todavia, o suporte de aluminato de lítio aparentemente não necessita de significativa moderação por hidróxido de metal alcalino ainda que com suprimentos que possuem elevados níveis de função oligômero. Uma quantidade

de hidróxido de metal alcalino, por ex., hidróxido de lítio, de 0,1 a 15% (preferido a 0,5% ou abaixo com base nos metais do catalisador) pode ser empregada para o controle efetivo da seletividade da hidrogenação.

Como com processos convencionais, a hidrogenação de metilenodianilina é realizada sob condições de fase líquida. As condições de fase líquida são mantidas tipicamente mediante realizar a hidrogenação em presença de um solvente. Embora como reportado na arte, seja possível efetuar a reação em ausência de um solvente, o processamento usualmente é muito mais simplificado quando um solvente é empregado. Solventes representativos adequados para efetuar a hidrogenação de aminas aromáticas incluem hidrocarbonetos tais como cicloexano, hexano, e ciclooctano; álcoois de baixo peso molecular, tais como metanol, etanol, isopropanol; e éteres de hidrocarboneto alifático e alicíclico, tais como éter n-propílico, éter isopropílico, éter n-butílico, éter amílico, tetraidrofurano, dioxano, e dicicloexiléter. O tetraidrofurano é o solvente preferido.

Quando um solvente é usado, ele pode ser usado em concentrações tão baixas quanto 50% em peso com base na amina aromática introduzida dentro da reação e tipicamente o solvente é usado em níveis de a partir de cerca de 75 até cerca de 200% em peso do composto de partida. Sob algumas

circunstâncias quantidades de solvente tão elevadas quanto 1000 a 2000% com base no peso da amina aromática são usadas.

A faixa de variação da temperatura de reação está entre 130-210 °C, preferivelmente entre 170-200 °C. A pressão de reação está entre 3,447 MPa e 27,579 MPa (500 psig e 4000 psig), preferivelmente entre 4,826 MPa e 6,550 MPa (700 psig e 950 psig). O tempo de reação varia dependendo da quantidade de impurezas no MDA bruto, mas varia na faixa de a partir de uma hora até vários dias. Os níveis de catalisador podem variar na faixa de a partir de 0,5 a 5% em peso do suprimento a ser hidrogenado.

Os exemplos a seguir são pretendidos a ilustrar as várias modalidades da invenção e todas as partes e porcentagens são dadas em partes em peso ou percentuais em peso a menos que de outro modo especificado.

Procedimento Geral

Suprimento

Um suprimento de MDA-60 foi analisado através de percentual de área de GC usando uma coluna HP25, de 25 m de comprimento com uma espessura de filme de 0,17 mícron.

Uma típica amostra de MDA-60 bruta empregada para avaliação continha, numa base percentual de área, 61,3% de metilenodianilina de dois anéis, 27,6% de polifenilamina provida de pontes metileno de três anéis, e 10,5% de

polifenilaminas providas de pontes metileno de quatro anéis (e maiores). Em adição à metilenodianilina e oligômeros, havia 0,6% (incluindo 0,2% MDA-formamida) de quantidades menores de polifenilamina formamidas providas de pontes metileno de três ou mais anéis.

Procedimento

As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator Parr de 1 L padrão equipado com um filtro interno de 0,5 mícron para a separação catalisador/produto.

Exemplo 1

Hidrogenação de MDA-50 usando Rh/Ru sobre aluminato de lítio

Um sistema catalisador consistindo de uma mistura física de ródio 4% em peso sobre um suporte de aluminato de lítio (3,4 g) e de rutênio 5% em peso sobre aluminato de lítio (0,45 g) é carregado é carregada para o interior do reator com 200 g de tetraidrofurano. 0,7 g de uma solução 15% de hidróxido de lítio monoidratado é acrescentado, e os metais catalisadores são reduzidos por agitação a 1000 rpm sob 5,860 MPa (850 psig) de hidrogênio a 190 °C por 4 horas. O tetraidrofurano é removido por filtração, e 400 g do suprimento MDA-60 contendo aproximadamente 65% do MDA de 2 anéis em THF são introduzidas ao reator. O MDA é hidrogenado a 185 °C e 5,515 MPa (800 psig) de hidrogênio, agitado a 1500

rpm até que a captação de hidrogênio pare.

Após a reação estar completa, os conteúdos foram removidos e o catalisador lavado e recarregado ao reator. Cinco usos foram realizados para determinar o efeito das impurezas na vida útil do catalisador.

O tempo de indução é registrado separadamente a partir do tempo de reação. Ele representa o momento onde existe pouca ou nenhuma captação de hidrogênio associada com a hidrogenação do anel. O registro em separado do tempo de indução e do tempo de reação serve como um importante indicador no caso do respectivo sistema catalisador ser capaz de superar a alta concentração de impureza oligômero e formamida tais como estão presentes no suprimento de MDA-60.

Com base na análise por GC a hidrogenação de MDA gera PACM parcialmente e completamente desaminadas, PACM, policicloexilálcoois providos de pontes metileno, policicloexilaminas providas de pontes metileno N-metilada, policicloexilaminas providas de pontes metileno de 3 e 4 anéis, e aminas secundárias PACM (pesados).

Exemplo Comparativo 2

Hidrogenação de MDA-50 usando Rh/Ru em suporte alumina

Um experimento comparativo àquele do Exemplo 1 foi realizado usado ródio e rutênio sobre alumina, um catalisador comercial que possui rutênio equivalente, mas teor de ródio

ligeiramente superior e adequado para a hidrogenação de metilenodianilina bruta; isto é, MDA-85. O experimento foi realizado seguindo o mesmo procedimento e usando as mesmas condições de reação exceto que o catalisador consistiu de uma mistura de 4% ródio sobre alumina (4,5 g) e 5% rutênio sobre alumina (0,45 g). Os resultados comparativos para os Exemplos 1 e 2 são listados nas Tabela 1 e 2.

Tabela 1

Hidrogenação de MDA-50 usando catalisadores de ródio e rutênio suportados sobre aluminato de lítio

| Tempo de indução (min) | Tempo de reação (min) | Rendimento PACM (%) |
|---|---|---|
| 40 | 137 | 61,5 |
| 75 | 225 | 60,0 |
| 132 | 303 | 54,9 |
| 112 | 280 | 51,0 |
| 128 | 348 | 51,3 |

Tabela 2

Hidrogenação de MDA-50 usando catalisadores de ródio e rutênio suportados sobre alumina

| Tempo de indução (min) | Tempo de reação (min) | Rendimento PACM (%) |
|---|---|---|
| 72 | 247 | 54,8 |
| 240 | 450 | 50,9 |
| 247 | 495 | 46,4 |

Nota: os significativamente mais curtos tempos de indução e de reação dos resultados de utilização na Tabela 1 comparados aos da Tabela 2. Por exemplo, o segundo uso do sistema catalisador do Exemplo 1 teve um tempo de indução e de reação combinados mais curtos que aquele do primeiro uso do catalisador de ródio/rutênio sobre alumina. Em adição, o rendimento foi aproximadamente 8% maior.

Os dados também mostram que o rendimento médio de PACM usando catalisador de metais ródio/rutênio suportado sobre aluminato de lítio durante 3 usos foi de 58,8% comparado a 55,7% para o catalisador de ródio/rutênio sobre alumina. Durante 5 usos o rendimento foi de aproximadamente 5% mais que a média para ródio/rutênio suportado em alumina cujo rendimento para 3 usos foi de 50,7%. Todavia, a atividade e a robustez do catalisador baseado em aluminado de lítio são significativamente melhores, indicados pelos tempos de indução/reação mais curtos e números de reutilizações maiores.

Exemplo Comparativo 3

Hidrogenação de MDA destilado

Experimentos comparativos de acordo com o procedimento do Exemplo 2 foi feito com suprimento de MDA destilado, onde foi empregado catalisador suportado em aluminato de lítio e suportado em alumina. A Tabela 3 mostra

os resultados.

Tabela 3

Hidrogenação de MDA destilado usando catalisadores de ródio e rutênio suportado sobre ou alumina ou aluminato de lítio

| uso | Rh/alumina + rutênio/alumina | | | Rh/aluminato de Li + rutênio/aluminato de Li | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tempo de indução (min) | Tempo de reação (min) | Rendimento PACM (%) | Tempo de indução (min) | Tempo de reação (min) | Rendimento PACM (%) |
| 1 | 0 | 238 | 71,1 | 0 | 189 | 75,2 |
| 2 | 0 | 160 | 76,0 | 6 | 170 | 76,3 |
| 3 | 0 | 120 | 83,1 | 6 | 160 | 78,0 |

Os resultados mostram que não existe diferença substancial com respeito à performance do catalisador em hidrogenar MDA destilado, no caso dos metais serem suportados sobre aluminato de lítio ou alumina em termos da atividade e tempo de indução. Em contraste, o Exemplo 1mostra que o suporte e aluminato de lítio proporciona uma inesperada diferença na performance do catalisador quando hidrogenando um suprimento de alto teor oligômero; isto é, MDA-60.

Nota: essa comparação indica claramente que existe uma pequena diferença na atividade/seletividade entre os catalisadores suportados em alumina e suportados em aluminato

de lítio para a hidrogenação do MDA livre de oligômero (destilado).

A diferença na atividade desses dois catalisadores, indicada pelo tempo de indução e tempo de reação com respeito à hidrogenação do MDA-60 como demonstrado na Tabela 1 e Tabela 2 é inesperada.

Exemplo 4

Hidrogenação de MDA-60 Pré-tratado com catalisador de rutênio/aluminato de lítio

Esse exemplo mostra uma reação em duas etapas onde o suprimento de MDA-60 foi primeiramente pré-tratado com um catalisador rutênio/aluminato de lítio, e em seguida o suprimento pré-tratado hidrogenado na presença do sistema catalisador do Exemplo 1 consistindo de uma mistura física de ródio/aluminato de lítio com rutênio/aluminato de lítio.

Mais especificamente, o pré-tratamento da Etapa 1 foi realizado usando um suprimento de MDA-60 em THF (65/35, p/p). 500 g do suprimento foram agitados em presença de 1,0 g de rutênio (5%)/aluminato de lítio a 185 °C e 5,515 MPa (800 psig) de $H_2$ por 100 minutos. Esse suprimento pré-tratado foi em seguida usado como o suprimento na etapa 2.

Etapa 2: A hidrogenação do suprimento de MDA pré-tratado foi realizada usando um catalisador consistindo de Rh (4%)/aluminato de Li (4,3 g) e rutênio/aluminato de Li (0,48

g).

A temperatura de reação foi de 185 °C e a pressão de hidrogênio foi de 5,515 MPa (800 psig). Os resultados para 5 usos consecutivos do mesmo catalisador estão listados na Tabela 4.

Tabela 4

Hidrogenação de suprimento de MDA pré-tratado com catalisadores de ródio e de rutênio suportados sobre aluminato de lítio

| Uso | Tempo de pré-tratamento (min) | Tempo de reação (min) | Rendimento PCACM (%) |
|---|---|---|---|
| 1 | 100 | 250 | 68,6 |
| 2 | 100 | 227 | 65,1 |
| 3 | 100 | 177 | 67,1 |
| 4 | 100 | 174 | 65,7 |
| 5 | 100 | 201 | 65,0 |

Nota: esses resultados demonstram a inesperada robustez do sistema catalisador ródio/rutênio suportado em aluminato de lítio na hidrogenação do anel de um suprimento de MDA com alto nível de oligômeros e de venenos. Esse processo em duas etapas irá permitir ainda melhor vida útil do catalisador e maiores rendimentos. Também, a excelente estabilidade contra venenos no suprimento foi observada durante os cinco usos.

- REIVINDICAÇÕES -

1. PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE METILENODIANILINA ÀS SUAS CONTRAPARTES DE ANEL HIDROGENADO, mediante contato da metilenodianilina com hidrogênio em presença de um sistema catalisador de ródio e rutênio carreados sobre um suporte, o aperfeiçoamento caracterizado por compreender:

utilizar um suprimento de metilenodianilina possuindo pelo menos 40% em peso de impurezas oligômero policíclico e pelo menos 0,2% a 0,6% em peso de subprodutos de formamida, e,

efetuar a hidrogenação em presença de um sistema catalisador compreendido de ródio e rutênio carreados sobre um suporte de aluminato de lítio;

no qual a relação em peso de ródio para rutênio no sistema catalisador é de a partir de 1 a 20 partes em peso de ródio por parte em peso de rutênio; o peso de ródio para o suporte de aluminato de lítio é de a partir de 2 a 8 partes em peso por 100 partes em peso de suporte de aluminato de lítio mais metal; e o peso de rutênio para o aluminato de lítio é de a partir de 2 a 8 partes em peso por 100 partes em peso de suporte de aluminato de lítio.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o sistema catalisador ser uma mistura

física de ródio sobre aluminato de lítio e de rutênio sobre aluminato de lítio.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por a relação em peso de ródio para rutênio no sistema catalisador ser de a partir de 6 a 15 partes de ródio por parte em peso de rutênio.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o suprimento ser selecionado a partir do grupo que consiste de MDA-50(possuindo dois anéis de metilenodianilina a 50% em peso) e MDA-60 (possuindo dois anéis de metilenodianilina a 60% em peso).

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a pressão de hidrogenação ser de a partir de 1,379 a 27,579 MPa (200 a 4000 psig).

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1 compreendendo um processo aperfeiçoado para a hidrogenação catalítica de metilenodianilina às suas contrapartes de anel hidrogenado, mediante contato da metilenodianilina com hidrogênio em presença de um sistema catalisador de ródio e rutênio carreados sobre um suporte, o aperfeiçoamento caracterizado por compreender:

utilizar um suprimento de metilenodianilina possuindo pelo menos 40% em peso de impurezas oligômero policíclico e pelo menos 0,2% em peso de subprodutos formamida,

pré-aquecer o suprimento de metilenodianilina em presença de um composto compreendido de rutênio carreado sobre um suporte de aluminato de lítio; e

efetuar a hidrogenação do pré-aquecido suprimento de metilenodianilina em presença de um sistema catalisador compreendido de ródio e rutênio carreados sobre um suporte de aluminato de lítio.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o peso de ródio para o suporte de aluminato de lítio ser de a partir de 2 a 8 partes em peso por 100 partes em peso de suporte de aluminato de lítio mais metal.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o peso de rutênio para o aluminato de lítio ser de a partir de 2 a 8 partes em peso por 100 partes em peso de suporte de aluminato de lítio.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o sistema catalisador ser uma mistura física de ródio sobre aluminato de lítio e de rutênio sobre aluminato de lítio.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por a relação em peso de ródio para rutênio no sistema catalisador ser de a partir de 6 a 15 partes de ródio por parte em peso de rutênio.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10,

caracterizado por o suprimento ser selecionado a partir do grupo que consiste de MDA-50(possuindo dois anéis de metilenodianilina a 50% em peso) e MDA-60 (possuindo dois anéis de metilenodianilina a 60% em peso).

- RESUMO -

PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE METILENODIANILINA ÀS SUAS CONTRAPARTES DE ANEL HIDROGENADO

A invenção se refere a um processo para a hidrogenação catalítica de suprimentos de metilenodianilina carregados de impurezas comumente referidos como MDA-50 e MDA-60. O processo para a hidrogenação de metilenodianilina contendo pelo menos 40% em peso de função oligômero compreende:

contatar o suprimento com hidrogênio em presença de um sistema catalisador contendo ródio/rutênio carreado sobre um suporte de aluminato de lítio sob condições para efetuar a hidrogenação do anel.