

(11) Número de Publicação: **PT 1499331 E**

(51) Classificação Internacional:

**A61K 33/42** (2007.10) **A61K 33/06** (2007.10)  
**A61K 33/00** (2007.10) **A61K 31/765** (2007.10)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

---

(22) Data de pedido: **2003.04.28**

(30) Prioridade(s): **2002.04.30 US 135857**

(43) Data de publicação do pedido: **2005.01.26**

(45) Data e BPI da concessão: **2010.02.10**  
**090/2010**

(73) Titular(es):

**BRAINTREE LABORATORIES, INC.**  
**60 COLUMBIAN STREET BRAINTREE, MA 02185**  
**US**

(72) Inventor(es):

**MARK VB. CLEVELAND** **US**  
**JOHN S. FORDTRAN** **US**

(74) Mandatário:

**ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA**  
**RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA** **PT**

(54) Epígrafe: **SOLUÇÃO DE SAL PARA LIMPEZA DO CÓOLON**

(57) Resumo:

**RESUMO**

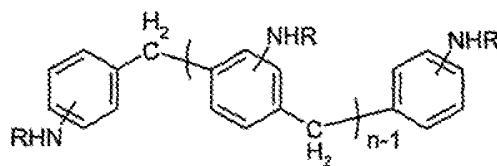
**"PROCESSO PARA A SÍNTSESE DE MISTURA DE DI(AMINOFENIL)METANO  
COM OS SEUS HOMÓLOGOS SUPERIORES, COM UMA DISTRIBUIÇÃO DE  
ISÓMEROS CONTROLADA"**

Um processo para se preparar di(aminofenil)metano (MDA) ou uma mistura de di(aminofenil)metano (MDA) com os seus homólogos superiores apresentando uma distribuição de isómeros controlada, utilizando um zeólito silanizado que tenha uma "selectividade à forma". A mistura contém compostos com a fórmula geral seguinte (I): em que R represente um átomo de hidrogénio ou um grupo (iso)alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , um grupo cicloalquilo  $C_4$  a  $C_{10}$  ou um grupo aromático  $C_6$  a  $C_{12}$  e n é um número inteiro maior ou igual a um, de modo a obter-se uma funcionalidade de entre 2 e 6.

DESCRIÇÃO

**"PROCESSO PARA A SÍNTSESE DE MISTURA DE DI(AMINOFENIL)METANO  
COM OS SEUS HOMÓLOGOS SUPERIORES, COM UMA DISTRIBUIÇÃO DE  
ISÓMEROS CONTROLADA"**

Esta invenção diz respeito a um processo para preparar di(aminofenil)metano (MDA) ou uma mistura de di(aminofenil)metano (MDA) com os seus homólogos superiores, com uma distribuição isomérica controlada. Mais especificamente, esta invenção diz respeito a um processo para a preparação de MDA ou de misturas de MDA com os seus homólogos superiores, em que a mistura referida contenha com postos com a fórmula geral (I) seguinte:



na qual R represente um átomo de hidrogénio ou grupo (isso)alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, um grupo cicloalquilo C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> ou um grupo aromático C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> e n seja um número inteiro maior ou igual a um, de modo a obter-se uma funcionalidade de entre 2 e 6, em que seja possível controlar a concentração de produtos diméricos, em especial a do isómero 4,4'-MDA em relação às dos isómeros 2,4'-MDA e 2,2'-MDA.

O di(aminofenil)metano ou as misturas de di(aminofenil)metanos são utilizadas a título de intermediários na preparação dos di(isocianato de fenilo)metano (MDI), que por sua vez são utilizados na síntese de diversos polímeros, por exemplo poliuretanos, polímeros termoplásticos e resinas epoxídicas.

O di(aminofenil)metano é normalmente produzido a partir de da anilina ou de um dos seus derivados, por condensação com formaldeído na presença de soluções de ácidos fortes, tais como o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, e o ácido fosfórico, tal como se descreveu, por exemplo, nas patentes US 2.683.730, 3.277.173, 3.344.162; 3.362.979, ou em H. Ulrich, "Chemistry and Technology of Isocyanates", John Wiley and Sons, USA, 1996. As condições operacionais, que são necessárias para se obter um produto com as características estruturais específicas sem que se formem quantidades indesejáveis de produtos secundários, obrigam à utilização de uma quantidade considerável de ácido forte, e por consequência à utilização de materiais e equipamento que sejam capazes de resistir a estes ácidos. Para além disto, depois de se haver sintetizado o MDA, é necessária uma quantidade correspondente de material básico (tipicamente soda cáustica), para se neutralizar o ácido que se utilizou, o que leva à formação de quantidades consistentes de sais contaminados com produtos aromáticos, de que é necessário dispor. Todas estas obrigatoriedades aumentam os custos de produção.

São conhecidos processos de produção baseados na utilização de ácidos fortes como catalisadores, nos quais por exemplo se leva a síntese na presença de solventes hidrofóbicos para se reciclar parcial ou totalmente o catalisador ácido num passo aquoso. Descrevem-se processos deste tipo, por exemplo, na US-A-4.924.028 e na US-A-4.914.236.

Para melhorar o processo, tem-se considerado a utilização de outros solventes (em geral clorados) diferentes do substrato inicial. No entanto os solventes clorados podem aumentar o risco de contaminações ambientais.

Nos US-A-4.039.580 e US-A-4.039.581 descreve-se a utilização de ácidos sólidos que podem ser utilizados de novo, em especial de argilas, na síntese de MDA a partir de anilina e formaldeído. Em especial, o processo do US-A-4.039.581 permite uma temperatura baixa de condensação prévia da anilina com o formaldeído, e a eliminação de água e de metanol. Também se obtêm aminais que contactam com o catalisador sólido ácido, a uma temperatura de entre 20 e 55°C, para se produzirem as benzilaminas correspondentes. Transformam-se então as benzilaminas nos produtos finais correspondentes.

O US-A-4.071.558 descreve uma metodologia análoga utilizando catalisadores ácidos do tipo do Superfiltrol™, mediante a qual se modula a distribuição dos produtos

diméricos, em especial do isómero 2,4'-MDA, com base na selectividade das condições operacionais de condensação.

Os processos dos US-A-4.039.580 e US-A-4.071.558 ilustram a desvantagem da utilização dos catalisadores sólidos ácidos uma vez que o conteúdo em água não é adequadamente superior a 3 %, em peso, e de preferência inferior a 0,15 %, em peso, para evitar a inactivação do catalisador. As argilas também apresentam problemas porque elas podem ser utilizadas de novo apenas um determinado número de vezes e, uma vez que a sua origem é natural e não sintética, não é possível reproduzir-se completamente um desempenho consistente, para os diferentes fabricos.

A EP 0 264.744 descreve a preparação de 4,4'-diaminodifenilmetano e dos seus derivados através da síntese e/ou da isomerização de produtos apropriados, com zeólitos que actuam a título de catalisadores; estes catalisadores, que são seleccionados de acordo com a reacção que se pretende levar a cabo, são zeólitos baseados em Si, Al e B; Si, Al e Ti; Ti e Fe; ZSM-5; ou zeólitos Y.

A EP 0 329.367 descreve um processo para se preparar 4,4'-metilenodianilina que inclui fazer-se reagir anilina com um agente metilante na presença de um catalisador que inclua um zeólito de tipo Y desaluminizado, um zeólito de tipo Y desaluminizado tratado com flúor, ou um produto de um zeólito de tipo Y desaluminizado tratado com ião metálico, que tenha um protão a título de catião permutado.

Os Solicitantes desenvolveram um processo para a preparação de MDA misturado com os seus homólogos superiores que permite variar a distribuição entre os principais produtos diméricos, e diminuir ou evitar desvantagens dos processos conhecidos. A capacidade de controlar a variação da distribuição permite obter-se uma gama de produtos derivados tal como isocianatos, obtidos pela reacção de MDA com fosgénio, apresentando aspectos característicos específicos, e que podem ser alterados consoante se pretenda.

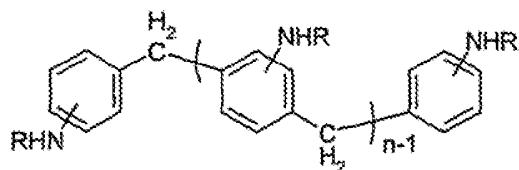
O processo, que é o objecto da invenção presente, baseia-se na silanização de um zeólito catalisador sob uma forma ácida, descrito adiante, com compostos alquilsilânicos, que podem ser lineares, ramificados ou cílicos. Crê-se que o agente de silanização reage com os locais ácidos e com os locais defeituosos da superfície externa da sílica do zeólito sofrendo uma hidrólise e também ligando-se à superfície, mas que devido às suas dimensões não entra nos poros. Em resultado da calcinação, a superfície do zeólito recobre-se, pelo menos parcialmente, com sílica, tal como havia sido confirmado anteriormente por R. W. Weber *et al.* em "The chemical vapour and liquid deposition of tetraethoxysilane on external surface of ZSM-5", *Microporous Materials* **23** (1998) 179-187.

O processo de silanização pode afectar a dimensão da abertura dos poros e proporcionar um efeito de

"selectividade à forma", influenciando deste modo a distribuição dos produtos de reacção.

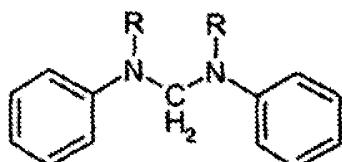
Verificou-se de forma surpreendente que este efeito de "selectividade à forma" também está presente na síntese catalisada por ácido dos diversos isómeros do MDA, proporcionando uma selectividade melhorada a favor de isómeros com menor impedimento estereoquímico, nomeadamente o 4,4'-MDA. Esta variação da distribuição dos isómeros pode ser modificada a intervalos não muito bem definidos, quer alterando o método de operação do tratamento de silanização, quer variando a quantidade de sílica ligada à superfície do zeólito, e também repetindo o tratamento ele próprio enquanto se mantiver uma actividade aceitável na vida do catalisador.

O objecto da invenção é proporcionar um processo para a preparação de MDA ou de uma mistura de MDA com os seus homólogos superiores com a fórmula geral (I):



em que R seja independentemente seleccionado de entre hidrogénio, um grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, um grupo cicloalquilo C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> e um grupo aromático C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> e n seja um número inteiro maior ou igual a um, adequadamente entre

1 e 5 para se obter uma funcionalidade de 2 a 6, que inclua levar-se a cabo a reacção de transposição do intermediário com a fórmula geral (II):



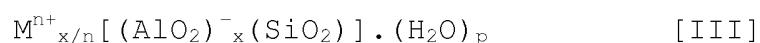
na presença de um zeólito sob forma ácida, com um "índice de volume disponível" de entre 2,5 e 19, modificado na sua superfície com um ou mais compostos de silício com a fórmula geral  $\text{Si(OX)}_4$  ou  $\text{SiX}_4$ , em que X represente independentemente um grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$ , um grupo cicloalquilo  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{20}$ , ou um grupo aromático ou alquilaramático  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{20}$ , substituído opcionalmente com um ou mais átomos de halogéneo, zeólito este que haja sido calcinado, preferivelmente a uma temperatura de pelo menos  $400^\circ\text{C}$  e particularmente  $500^\circ\text{C}$  ou mais.

Qualquer referência a "alquilo" neste documento deve ser interpretada como incluindo alquilo linear e alquilo ramificado ou "iso", a não ser aonde se declare especificamente o contrário.

O "índice de volume disponível" é um parâmetro que significa a dimensão verdadeira da espessura dos poros nos materiais porosos, tais como os zeólitos. O "índice de volume disponível" é um parâmetro tal como se encontra descrito na literatura, tal como, por exemplo, no US-A-

4.795.847 e em "Zeolites and Related Microporous Material: State of the Art 1994", Studies in Surface Science and Catalysis, **84**, 37, 1994, Elsevier Science B. V.; "Zeolite: Facts, Figures, Future", 1989, 1115, Elsevier Science Publishers, B. V.

De acordo com a invenção presente, os zeólitos com um "índice de volume disponível" preferido de entre 2,5 e 19 são, de uma forma adequada, materiais cristalinos com a composição



em que  $x$  seja inferior a 1,  $p$  seja um número inteiro maior ou igual a 1, preferivelmente entre 1 e 20,  $M$  seja um metal dos Grupos IA ou IIA, ou seja um lantanido,  $n$  é a valência de  $M$ , e em que  $M$  possa ser parcial ou totalmente permutado por  $H^+$ ,  $(NH_4)^+$ , ou por  $(NR'_4)^+$ , em que  $R'$  seja um grupo alquilo, por exemplo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , ou um grupo arilo.

Incluem-se nos exemplos de zeólitos que são conforme a fórmula geral (III) e que apresentam um "índice de volume disponível" de entre 2,5 e 19, zeólito beta, mordenite, ZSM-12, MCM-22 e ERB-1. O zeólito beta é especialmente preferido, por exemplo tal como descrito no US-A-3.308.069, com um "índice de volume disponível" de 19.

O tratamento de silanização dos zeólitos ácidos é

adequadamente levado a cabo proporcionando um contacto, e em particular mergulhando, pelo menos parcialmente, o zeólito sólido, por exemplo sob a forma de partículas, num líquido contendo um composto orgânico de silício com a fórmula  $\text{Si}(\text{OX})_4$  e/ou  $\text{SiX}_4$ , tal como se definiram neste documento, e de preferência compostos de silício tal como constam dos exemplos. O líquido pode estar puro ou diluído num solvente. De forma adequada, o processo de imersão é levado a cabo a uma temperatura de entre 20 e 80°C. No final do passo de imersão, o composto de silício que não reagiu é preferivelmente removido, pelo menos parcialmente, preferivelmente por destilação em vazio. De forma adequada calcina-se o sólido remanescente, preferivelmente a uma temperatura de 500 a 600°C. Pode repetir-se este tratamento de silanização duas ou mais vezes, por exemplo 3 a 5 vezes, sendo cada imersão seguida pela remoção do líquido correspondente e pelo passo de calcinação. Em cada tratamento pode utilizar-se o mesmo composto orgânico de silício, ou compostos diferentes.

O zeólito que se utiliza para preparar o catalisador silanizado na invenção presente terá adequadamente uma forma ácida, isto é, uma forma na qual iões de hidrogénio ocupam a maior parte dos locais catiónicos. No tratamento de silanização pode utilizar-se o zeólito "tal e qual", ou pode ser modificado antes do tratamento através de uma substituição isomórfica parcial do alumínio por um metal seleccionado de entre boro, ferro e gálio. No final do tratamento de silanização, pode

utilizar-se o catalisador "tal e qual" ou em combinação com um aglomerante, por exemplo alumina. Pode enformar-se o catalisador em comprimidos extrudidos, por exemplo tal como se descreveu no EP-A-847.802, ou sob uma outra forma adequada qualquer.

De forma adequada, a reacção de transposição pode ser levada a cabo a uma temperatura de 50 a 250°C, preferivelmente a entre 120 e 200°C, na presença de um solvente. Incluem-se nos exemplos de solventes adequados os hidrocarbonetos aromáticos opcionalmente substituídos, os hidrocarbonetos aromáticos opcionalmente substituídos, os hidrocarbonetos aromáticos halogenados e a anilina.

São exemplos de solventes especialmente adequados a anilina e os hidrocarbonetos aromáticos clorados tais como o m-diclorobenzeno e o clorobenzeno.

O intermediário com a fórmula geral (II) é um produto a que é feita referência na literatura, em especial quando R é hidrogénio. Pode obter-se este intermediário condensando a anilina, ou derivados de anilina em que R não seja hidrogénio, com formaldeído, ou com um composto capaz de produzir formaldeído nas condições reaccionais. Em especial pode utilizar-se o formaldeído em soluções aquosas, tais como de formaldeído num estado oligomérico (por exemplo trioxano), dissolvido num solvente, de forma adequada assegurando razões molares de anilina/formaldeído de entre 2 e 10, preferivelmente entre 3 e 5. No final da

síntese, separa-se o intermediário com a fórmula (II) por métodos conhecidos, por exemplo por separação física e destilação. O produto que assim se obtém pode conter água, mas o conteúdo em água é adequadamente igual ou menos que 3 %, em peso, e preferivelmente 1,5 % ou menos.

De acordo com mais um aspecto, a invenção proporciona um processo para a preparação de di(fenilamino)metano com a fórmula geral (I), no qual a reacção de transposição pode ser levada a cabo proporcionando um contacto do zeólito catalisador com uma mistura reaccional que inclua anilina, ou um derivado de anilina, com formaldeído ou com um composto capaz de gerar formaldeído nas condições reacionais. Neste caso, a anilina ou o seu derivado, estará presente preferivelmente em excesso em relação à quantidade estequiométrica, e pode actuar tanto como reagente como a título de solvente reaccional, em simultâneo.

De acordo com a invenção presente, a reacção de transposição pode ser levada a cabo em descontínuo, continuamente ou semi-continuamente, à pressão ambiente ou sob uma pressão elevada, de modo a manter-se o sistema reaccional no estado líquido.

Numa concretização preferida, um processo de produção de um composto com a fórmula geral (I) inclui:

(a) fazer-se reagir anilina, ou um derivado de anilina com formaldeído, ou com um precursor do

formaldeído, de modo a formar-se uma amina com a fórmula (II), opcionalmente num solvente, preferivelmente em anilina ou no seu derivado, sendo nesse caso a anilina ou o seu derivado utilizados num excesso suficiente;

(b) remover-se água caso esteja presente, da amina (II), até uma concentração residual em água de 3 % ou menos, em peso, em relação ao peso de amina (II);

(c) diluir-se opcionalmente o produto do passo (b) num solvente;

(d) isomerisar-se a amina (II) alimentando-a a uma zona reacional, preferivelmente um ou mais reactores de leito fixo, contendo um zeólito sob forma ácida e com um "índice de volume disponível" de entre 2,5 e 19, modificado na sua superfície, preferivelmente por um processo de imersão, com um ou mais compostos orgânicos de silício com a fórmula geral  $Si(OX)_4$  e/ou  $SiX_4$ , em que X represente independentemente um grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , um grupo cicloalquilo  $C_4$  a  $C_{20}$ , ou um grupo aromático ou alquil-aromático  $C_6$  a  $C_{20}$ , substituído opcionalmente com um ou mais átomos de halogéneo, zeólito este que haja sido calcinado, preferivelmente a uma temperatura de pelo menos  $400^{\circ}C$  e em especial de  $500^{\circ}C$  ou mais, e em que a zona reacional no passo d) se encontre a uma pressão ambiente ou tal que se mantenha a mistura de reagentes no estado líquido e, preferivelmente, a uma temperatura de entre 50 e  $250^{\circ}C$ , mais preferivelmente entre 120 e  $200^{\circ}C$ ;

(e) recuperar-se o di(fenilamino)metano, e/ou os seus homólogos superiores, preferivelmente por um processo de purificação, por exemplo, de destilação.

De acordo com a invenção presente, podem alimentar-se à zona reaccional os reagentes no passo (a) de um modo descontínuo, contínuo ou semi-contínuo, iniciando-se adequadamente com anilina e formaldeído (ou os seus derivados ou precursores). O material previamente condensado é em seguida alimentado à zona reaccional, preferivelmente um reactor de leito fixo, contendo o catalisador sólido silanizado, depois de se haver removido a água.

No passo (a), utilizam-se adequadamente os reagentes em proporções de entre 2 e 15 moles de anilina ou de um seu derivado por mole de formaldeído. A reacção do passo (a) é preferivelmente levada a cabo a uma temperatura de entre 10 e 60°C e na ausência de um catalisador ácido.

A amina (II) previamente condensada pode ser alimentada à zona reaccional alternativamente, utilizando-se um reactor vertical equipado com duas ou mais entradas laterais.

De uma forma adequada, a separação da água da amina (II) é levada a cabo de acordo com técnicas convencionais tais como a decantação ou a destilação. Pode levar-se a cabo a separação a temperaturas ou a pressões

variadas de acordo com o grau de água residual que se pretende manter na solução da amina (III). A separação da água também se pode levar a cabo recorrendo a uma combinação das técnicas que se referiram, tal como, por exemplo, uma decantação seguida por uma destilação.

No fim da reacção de transposição da amina (II), a distribuição das componentes na composição da mistura que se obtém depois da isomerização pode ser subsequentemente modificada reciclando-se parcial ou totalmente a própria mistura sintética da amina (II) pela zona reaccional no passo (a) e/ou na zona de transposição ou de isomerização.

Um outro processo para a produção de um composto com a fórmula geral (I) inclui fazer-se reagir anilina, ou um dos seus derivados, com formaldeído, ou com um dos seus precursores, num único passo reaccional, preferivelmente num reactor de mistura completa, na presença de um zeólito sob a sua forma ácida e com um "índice de volume disponível" de entre 2,5 e 19, modificado na sua superfície com um ou mais compostos orgânicos de silício com a fórmula geral  $\text{Si}(\text{OX})_4$  ou  $\text{SiX}_4$ , em que X represente independentemente um grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$ , um grupo cicloalquilo  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{20}$ , ou um grupo aromático ou alquilaromático  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{20}$ , substituído opcionalmente com um ou mais átomos de halogéneo, zeólito este que haja sido calcinado, preferivelmente a uma temperatura de pelo menos  $400^\circ\text{C}$  e em especial de  $500^\circ\text{C}$  ou mais, removendo-se continuamente, de preferência continuamente, por exemplo por destilação, a

água proveniente da reacção ou a água adicional de um ou mais dos reagentes.

De uma forma adequada, a ordem no processo de passo único baseia-se na utilização de reactores para suspensões, quer agitados quer borbulhando um gás. Ambos os reagentes, anilina (ou um dos seus derivados), e formaldeído, (ou um dos seus precursores), e o catalisador sólido ácido, opcionalmente na presença de um solvente que contém preferivelmente um excesso de anilina ou do seu derivado, são alimentados de preferência em simultâneo a um reactor para suspensões. Podem alimentar-se os reagentes em contínuo ou alternadamente em conjunto com uma ou mais componentes da mistura reaccional.

A razão molar adequada de anilina/formaldeído é de entre 2 e 15, e preferivelmente de entre 3 e 5. A temperatura adequada do reactor é de entre 50 e 250°C e preferivelmente de entre 120 e 200°C. A pressão adequada é gerada pela água com os reagentes, ou durante a reacção. A mistura reaccional é preferivelmente agitada continuamente por um sistema de destilação apropriado montado no reactor. Os períodos de residência da fase líquida são adequadamente de entre 0,5 e 10 horas e preferivelmente de entre 1 e 8 horas.

Caso o catalisador deva ser substituído, é adequado substituir por completo o catalisador durante um período de entre 5 horas e um período de 30 horas.

Preferivelmente, a taxa ponderal de catalisador/carga é de entre 1/20 e 1/300.

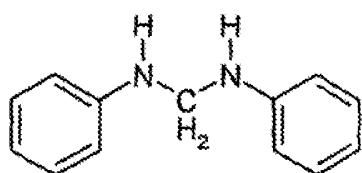
No final da reacção, separa-se adequadamente o catalisador por filtração, e separa-se qualquer excesso de anilina (e qualquer água e/ou solvente residuais que possam estar presentes) do produto pretendido por técnicas convencionais, por exemplo por destilação.

Pode transformar-se a mistura de di(fenilamino)-metano e/ou dos seus homólogos superiores sintetizada de acordo com o processo descrito acima, na mistura correspondente de isocianatos, de acordo com as técnicas a que se fez referência.

Para se entender a invenção presente melhor e para a por em prática, seguem-se alguns exemplos que têm como objectivos ilustrar a invenção e que não são exaustivos.

EXEMPLO 1-Síntese da amina (Intermediário reaccional)

O intermediário reaccional tem a fórmula:



e é preparado por condensação entre anilina e formaldeído. Em especial, alimenta-se uma solução aquosa com 37 % de formaldeído, enquanto se agita, a um vaso reaccional que contém anilina, para se conseguir uma razão molar de formaldeído/anilina igual a quatro: aumenta-se a temperatura lentamente até 50°C.

Depois de se adicionar a solução, continua-se a agitação durante uma hora, e depois separa-se numa ampola de decantação a fase orgânica constituída pela amina e pela anilina que não reagiu. Seca-se então a fase orgânica de modo a assegurar um conteúdo máximo em água de 1,25 %, conservando-se para utilização ulterior.

EXEMPLO 2- Síntese de zeólito beta silanizado com TEOS

Coloca-se dentro de um balão em vidro 5 g de zeólito beta, CP 806BL'PQ (estado amoniacal) com uma razão molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25, e com um índice de volume disponível de 19, previamente tratado a 550°C numa corrente de ar para se obter o estado ácido a partir do estado amónico, e 50 mL de uma solução de ortossilicato de tetraetilo (TEOS) a 5 % em hexano.

Agita-se esta suspensão durante 24 horas a uma temperatura ambiente, e separam-se em vazio o solvente e o TEOS que não reagiu.

Calcina-se a 550°C numa corrente de ar o material que desta forma se obteve, um pó branco, ao longo de 5 horas. Obtém-se assim um produto calcinado isento de resíduos de carbono, em que a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é igual a 55,41.

EXEMPLO 3- Síntese de zeólito beta silanizado com TPOS

Coloca-se dentro de um balão em vidro 5 g de zeólito beta, tal como se descreveu no exemplo 2, previamente tratado a 550°C numa corrente de ar para se obter o estado ácido a partir do estado amónico, e 50 mL de uma solução de ortossilicato de tetrapropilo (TPOS) a 5 % em hexano.

Agita-se esta suspensão durante 24 horas a uma temperatura ambiente, e separam-se em vazio o solvente e o TPOS que não reagiu.

Calcina-se a 550°C numa corrente de ar o material que desta forma se obteve, um pó branco, ao longo de 5 horas. Obtém-se assim um produto calcinado isento de resíduos de carbono, em que a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é igual a 50,30.

EXEMPLO 4- Síntese de zeólito beta silanizado com TBOS

Coloca-se dentro de um balão em vidro 5 g de

zeólito beta, tal como se descreveu no exemplo 2, previamente tratado a 550°C numa corrente de ar para se obter o estado ácido a partir do estado amónico, e 50 mL de uma solução de ortossilicato de tetrabutilo (TBOS) a 5 % em hexano.

Agita-se esta suspensão durante 24 horas a uma temperatura ambiente, e separam-se em vazio o solvente e o TBOS que não reagiu.

Calcina-se a 550°C numa corrente de ar o material que desta forma se obteve, um pó branco, ao longo de 5 horas. Obtém-se assim um produto calcinado isento de resíduos de carbono, em que a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é igual a 29,49.

EXEMPLO 5- Síntese de zeólito beta silanizado com OMTS

Coloca-se dentro de um balão em vidro 5 g de zeólito beta, tal como se descreveu no exemplo 2, previamente tratado a 550°C numa corrente de ar para se obter o estado ácido a partir do estado amónico, e 50 mL de uma solução de octametilciclotetra-siloxano (OMTS) a 5 % em hexano.

Agita-se esta suspensão durante 24 horas a uma temperatura ambiente, e separam-se em vazio o solvente e o OMTS que não reagiu.

Calcina-se a 550°C numa corrente de ar o material que desta forma se obteve, um pó branco, ao longo de 5 horas. Obtém-se assim um produto calcinado isento de resíduos de carbono, em que a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é igual a 28,67.

EXEMPLO 6- Síntese de zeólito beta silanizado  
duas vezes com OMTS

Coloca-se dentro de um balão em vidro 5 g de zeólito beta, tal como se descreveu no exemplo 2, previamente tratado a 550°C numa corrente de ar para se obter o estado ácido a partir do estado amónico, e 50 mL de uma solução de octametilciclotetra-siloxano (OMTS) a 5 % em hexano.

Agita-se esta suspensão durante 24 horas a uma temperatura ambiente, e separam-se em vazio o solvente e o OMTS que não reagiu.

Calcina-se a 550°C numa corrente de ar o material que desta forma se obteve, um pó branco, ao longo de 5 horas.

Obtém-se assim um produto calcinado que se submete de novo ao processo de silanização. Obtém-se assim um produto isento de resíduos de carbono, em que a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é igual a 28,70.

EXEMPLO 7- Síntese de zeólito beta silanizado 3  
vezes com OMTS

Coloca-se dentro de um balão em vidro 5 g de zeólito beta, tal como se descreveu no exemplo 2, previamente tratado a 550°C numa corrente de ar para se obter o estado ácido a partir do estado amónico, e 50 mL de uma solução de octametilciclotetra-siloxano (OMTS) a 5 % em hexano.

Agita-se esta suspensão durante 24 horas a uma temperatura ambiente, e separam-se em vazio o solvente e o OMTS que não reagiu.

Calcina-se a 550°C numa corrente de ar o material que desta forma se obteve, um pó branco, ao longo de 5 horas.

Obtém-se assim um produto calcinado que se submete de novo, duas vezes, ao processo de silanização. Obtém-se assim um produto isento de resíduos de carbono, em que a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é igual a 29,55.

EXEMPLO 8- Síntese de zeólito beta silanizado a  
quente com OMTS

Coloca-se dentro de um balão em vidro 5 g de zeólito beta, tal como se descreveu no exemplo 2,

previamente tratado a 550°C numa corrente de ar para se obter o estado ácido a partir do estado amónico, e 50 mL de uma solução de octametilciclotetra-siloxano (OMTS) a 5 % em hexano.

Agita-se esta suspensão durante 6 horas a 60°C, e separam-se em vazio o solvente e o OMTS que não reagiu.

Calcina-se a 550°C numa corrente de ar o material que desta forma se obteve, um pó branco, ao longo de 5 horas. Obtém-se assim um produto calcinado isento de resíduos de carbono, em que a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é igual a 52,61.

EXEMPLO 9- Síntese de zeólito beta silanizado com OMTS puro

Coloca-se dentro de um balão em vidro 5 g de zeólito beta, tal como se descreveu no exemplo 2, previamente tratado a 550°C numa corrente de ar para se obter o estado ácido a partir do estado amónico, e 50 mL de octametilciclotetra-siloxano (OMTS) puro.

Agita-se esta suspensão durante 24 horas a uma temperatura ambiente, e separam-se em vazio o OMTS que não reagiu.

Calcina-se a 550°C numa corrente de ar o material que desta forma se obteve, um pó branco, ao longo de 5

horas. Obtém-se assim um produto calcinado isento de resíduos de carbono, em que a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é igual a 54,34.

EXEMPLO 10- Síntese de zeólito ZSM-12 silanizado com OMTS

Coloca-se dentro de um balão em vidro 5 g de zeólito ZSM-12, preparado de acordo com o US-A-3.832.449, da Mobil Oil Corporation, com uma razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$ , um índice de volume disponível de 3, e 50 mL de uma solução a 5 % de octametilciclotetra-siloxano (OMTS) em hexano.

Agita-se esta suspensão durante 24 horas a uma temperatura ambiente, e separam-se em vazio o solvente e o OMTS que não reagiu.

Calcina-se a 550°C numa corrente de ar o material que desta forma se obteve, um pó branco, ao longo de 5 horas. Obtém-se assim um produto calcinado isento de resíduos de carbono, em que a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é igual a 197,70.

EXEMPLO 11 (DE COMPARAÇÃO)- Teste catalítico com zeólito beta.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina, 10 g de anilina e 125 mg de zeólito beta, CP 806BL (sob a

sua forma amoniacial), com uma razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ , previamente tratado a  $550^\circ\text{C}$  em corrente de ar para se obter o zeólito na sua forma ácida.

Fecha-se a autoclave e agita-se a  $150^\circ\text{C}$  durante 6 horas. Arrefece-se então a massa até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reaccional por destilação a pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o 4,4'-MDA: 54,99 %; selectividade para os 2,4'+ 2,2'-MDA: 24,67 %; razão molar  $4,4'/(2,4'+2,2')$ : 2,2; trímeros: 11,95 %; partículas pesadas: 10,13 %.

EXEMPLO 12- Teste catalítico com zeólito beta tratado com TEOS.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina, 10 g de anilina e 125 mg de zeólito beta sob a sua forma ácida tratada com TEOS, tal como se descreveu no exemplo 2. Focha-se a autoclave e agita-se a  $150^\circ\text{C}$  durante 6 horas.

Arrefece-se então a mistura reaccional até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reaccional por destilação sob pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o 4,4'-MDA: 49,06 %; selectividade para 2,4'+ 2,2'-MDA: 18,62 %; razão molar de 4,4'/(2,4'+2,2'): 2,63; trímeros: 23,5 %; partículas pesadas: 8,55 %.

EXEMPLO 13- Teste catalítico com zeólito beta tratado com TPOS.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina, 10 g de anilina e 125 mg de zeólito beta sob a sua forma ácida tratada com TPOS, tal como se descreveu no exemplo 2. Fecha-se a autoclave e agita-se a 150°C durante 6 horas.

Arrefece-se então a mistura reaccional até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reaccional por destilação sob pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o 4,4'-MDA: 54,13 %; selectividade para 2,4'+ 2,2'-MDA: 20,14 %; razão molar de 4,4'/(2,4'+2,2'): 2,69; trímeros: 19,72 %; partículas pesadas: 5,69 %.

EXEMPLO 14- Teste catalítico com zeólito beta tratado com TBOS.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina, 10 g de anilina e 125 mg de zeólito beta sob a sua forma ácida tratada com TBOS, tal como se descreveu no exemplo 2. Fecha-se a autoclave e agita-se a 150°C durante 6 horas.

Arrefece-se então a mistura reaccional até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reaccional por destilação sob pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o 4,4'-MDA: 54,81 %; selectividade para 2,4'+ 2,2'-MDA: 19,99 %; razão molar de 4,4'/(2,4'+2,2'): 2,74; trímeros: 15,45 %; partículas pesadas: 8,55 %.

EXEMPLO 15- Teste catalítico com zeólito beta tratado com OMTS.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina, 10 g de anilina e 125 mg de zeólito beta sob a sua forma ácida tratada com OMTS, tal como se descreveu no exemplo 5. Fecha-se a autoclave e agita-se a 150°C durante 6 horas.

Arrefece-se então a mistura reaccional até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reaccional por destilação sob pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o 4,4'-MDA: 53,45 %; selectividade para 2,4'+ 2,2'-MDA: 11,90 %; razão molar de 4,4'/(2,4'+2,2'): 4,49; trímeros: 15,135 %; partículas pesadas: 16,63 %.

EXEMPLO 16- Teste catalítico com zeólito beta tratado duas vezes com OMTS.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina, 10 g de anilina e 125 mg de zeólito beta sob a sua forma ácida tratada com OMTS, tal como se descreveu no exemplo 6. Fecha-se a autoclave e agita-se a 150°C durante 6 horas.

Arrefece-se então a mistura reaccional até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reaccional por destilação sob pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o 4,4'-DAD: 57,10 %; selectividade para 2,4'+ 2,2'-DAD: 10,15 %; razão molar de 4,4'/(2,4'+2,2'): 5,63; trímeros: 23,83 %; partículas pesadas: 8,38 %.

EXEMPLO 17- Teste catalítico com zeólito beta tratado três vezes com OMTS.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina, 10 g de anilina e 125 mg de zeólito beta sob a sua forma ácida tratada com OMTS, tal como se descreveu no exemplo 7. Fecha-se a autoclave e agita-se a 150°C durante 6 horas.

Arrefece-se então a mistura reacional até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reacional por destilação sob pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o 4,4'-MDA: 58,10 %; selectividade para 2,4'+ 2,2'-MDA: 10,07 %; razão molar de 4,4'/(2,4'+2,2'): 5,77; trímeros: 21,67 %; partículas pesadas: 9,35 %.

EXEMPLO 18- Teste catalítico com zeólito beta tratado a quente com OMTS.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina,

10 g de anilina e 125 mg de zeólito beta sob a sua forma ácida tratada com OMTS, tal como se descreveu no exemplo 8. Fecha-se a autoclave e agita-se a 150°C durante 6 horas.

Arrefece-se então a mistura reaccional até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reaccional por destilação sob pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o 4,4'-MDA: 57,73 %; selectividade para 2,4'+2,2'-MDA: 11,82 %; razão molar de 4,4'/(2,4'+2,2'): 4,88; trímeros: 15,06 %; partículas pesadas: 14,29 %.

EXEMPLO 19- Teste catalítico com zeólito beta tratado com OMTS puro.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina, 10 g de anilina e 125 mg de zeólito beta sob a sua forma ácida tratada com OMTS, tal como se descreveu no exemplo 9. Fecha-se a autoclave e agita-se a 150°C durante 6 horas.

Arrefece-se então a mistura reaccional até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reaccional por destilação sob pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o 4,4'-MDA: 59,37 %; selectividade para 2,4'+ 2,2'-MDA: 16,72 %; razão molar de 4,4'/(2,4'+2,2'): 3,55; trímeros: 14,07 %; partículas pesadas: 9,08 %.

EXEMPLO 20 (DE COMPARAÇÃO) - Teste catalítico com zeólito ZSM-12 não tratado.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina, 10 g de anilina e 500 mg de zeólito ZSM-12, preparado de acordo com a patente USA 3.832.449 (1974) da Mobil Oil Corporation, previamente tratado a 550°C em corrente de ar para se obter o zeólito sob a sua forma ácida. Fecha-se a autoclave e agita-se a 150°C durante 6 horas.

Arrefece-se então a mistura reaccional até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reaccional por destilação sob pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o 4,4'-MDA: 54,50 %; selectividade para 2,4'+ 2,2'-MDA: 30,36 %;

razão molar de  $4,4'/(2,4'+2,2')$ : 1,66; trímeros: 10,76 %; partículas pesadas: 2,87 %.

EXEMPLO 21- Teste catalítico com zeólito ZSM-12 tratado com OMTS.

Colocam-se numa autoclave em vidro 4 g de amina, 10 g de anilina e 500 mg de zeólito ZSM-12, sob forma ácida e tratado com OMTS tal como se descreveu no exemplo 10. Fecha-se a autoclave e agita-se a 150°C durante 6 horas.

Arrefece-se então a mistura reaccional até à temperatura ambiente e remove-se o solvente reaccional por destilação sob pressão reduzida.

Analisa-se o produto da reacção por H. P. L. C. seguindo o método descrito no Journal für Praktische Chemie, Band **328**, Heft 1, 1986, 142-148.

Transformação: 100 %; selectividade para o  $4,4'-MDA$ : 60,32 %; selectividade para  $2,4'+2,2'-MDA$ : 19,39 %; razão molar de  $4,4'/(2,4'+2,2')$ : 3,11; trímeros: 12,93 %; partículas pesadas: 7,36 %.

EXEMPLO 22 (DE COMPARAÇÃO) - Teste catalítico num reactor de leito fixo, com zeólito beta não tratado

Alimentam-se a um reactor tubular longo com 390 mm de comprimento e 12,5 mm de diâmetro, 5 cm<sup>3</sup> de zeólito beta, CP 806BL PQ (previamente calcinado a 550°C numa

corrente de ar que o transformou na sua forma ácida), apresentando uma razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ , comprimido a 20 toneladas e peneirado a 70-100 mesh. Alimenta-se-lhe então uma mistura de amina com 10 % de anilina, em volume, a uma temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , uma pressão de 4 bar, e a uma L. H. S. V. (Velocidade Espacial Horária do Líquido) de  $1\text{ h}^{-1}$ , relativamente ao local da reacção.

Obtêm-se amostras nos instantes correspondentes aos períodos listados na tabela 1 que, depois de se lhes retirar o solvente sob pressão reduzida, são analisadas de acordo com a metodologia descrita acima. A transformação da amina é completa em todas as amostras.

TABELA 1

t.o.s. (h)	Razão 4,4' / (2,4'+2,2')	% de MDA 4,4'	% de MDA 2,4'+2,2'	% de Trí- meros	% de partícu- las Pesadas
4	1,15	57,88	37,91	12,69	3,43
5	1,11	53,85	38,42	11,84	3,65
21	1,19	59,16	37,32	12,03	2,83

Passadas 21 horas de reacção, muda-se o caudal de alimentação ( $\text{LHSV} = 3,6\text{ h}^{-1}$ ) e alimenta-se a mistura reacional durante um t. o. s. (tempo em linha) total de 44 horas sem se tornar evidente qualquer fenómeno de desactivação. A transformação da amina permanece sempre total. Registam-se os resultados na tabela 2.

TABELA 2

t.o.s. (h)	Razão 4,4' / (2,4'+2,2')	% de MDA 4,4'	% de MDA 2,4'+2,2'	% de Trí- meros	% de partícu- las Pesadas
24	1,71	58,41	30,08	11,76	2,24
26	1,75	51,24	30,46	9,27	2,23
28	1,75	50,87	30,44	8,96	2,27
44	1,81	50,98	29	10,84	2,85

Passadas 44 horas de reacção, muda-se o caudal de alimentação ( $LHSV = 7,2 \text{ h}^{-1}$ ) e alimenta-se a mistura reaccional durante um t. o. s. (tempo em linha) total de 51 horas sem se tornar evidente qualquer fenómeno de desactivação. A transformação da amina permanece sempre total. Registam-se os resultados na tabela 3.

TABELA 3

t.o.s. (h)	Razão 4,4' / (2,4'+2,2')	% de MDA 4,4'	% de MDA 2,4'+2,2'	% de Trí- meros	% de partícu- las Pesadas
47	1,82	48,15	29,04	10,16	3,15
49	1,85	51,45	28,88	10,01	2,872,87
50	1,85	48,23	29,31	8,75	2,61
51	1,84	52,32	27,36	12,5	2,98

Passadas 51 horas de reacção, altera-se a concentração da alimentação mantendo o caudal (ao mesmo  $LHSV = 7,2 \text{ h}^{-1}$ ) e alimenta-se a mistura reaccional com 20 % de amina durante um t. o. s. total de 71 horas sem se tornar evidente qualquer fenómeno de desactivação. A

transformação da amina permanece sempre total. Registam-se os resultados na tabela 4.

TABELA 4

t.o.s. (h)	Razão 4,4' / (2,4'+2,2')	% de MDA 4,4'	% de MDA 2,4'+2,2'	% de Trí- meros	% de particu- las Pesadas
52	1,92	59,22	27,82	10,87	2,08
56	1,98	59,84	27,18	10,55	2,78
71	1,98	58,07	26,22	11,92	3,79

Passadas 71 horas de reacção, altera-se a concentração da alimentação mantendo o caudal (ao mesmo  $LHSV = 7,2\text{ h}^{-1}$ ) e alimenta-se a mistura reacional com 30 % de amina durante um t. o. s. total de 71 horas sem se tornar evidente qualquer fenómeno de desactivação. A transformação da amina permanece sempre total. Registam-se os resultados na tabela 5.

TABELA 5

t.o.s. (h)	Razão 4,4' / (2,4'+2,2')	% de MDA 4,4'	% de MDA 2,4'+2,2'	% de Trí- meros	% de particu- las Pesadas
74	1,98	60,03	27,04	11,19	1,73
76	2,05	60,23	26,13	11,23	2,41
78	2,07	59,31	25,36	12,7	2,63
92	2,09	60,3	25,47	12,01	2,22
96	2,11	60,47	24,6	12,59	2,34

EXEMPLO 23- Teste catalítico num reactor de leito fixo com zeólito beta tratado com OMTS

Alimentam-se 5 cm<sup>3</sup> de zeólito beta sob forma ácida, tratado com OMTS tal como se descreveu no exemplo 5, comprimido a 20 toneladas e peneirado através de 70-100 mesh, a um reactor tubular com 390 mm e com um diâmetro de 12,5 mm. Alimenta-se então uma mistura de amina com 10 % de anilina, em volume, ao reactor, a uma temperatura de 180°C, sob uma pressão de 4 bar e um L. H. S. V. (Velocidade Horária Espacial do Líquido) de 1 h<sup>-1</sup>, em relação à zona activa.

Tomam-se amostras nos períodos listados na tabela 6 que, depois de se lhes remover o solvente a pressão reduzida, são analisadas de acordo com a metodologia descrita acima. A transformação da amina é completa em todas as amostras.

TABELA 6

t.o.s. (h)	Razão 4,4' / (2,4'+2,2')	% de MDA 4,4'	% de MDA 2,4'+2,2'	% de Trí- meros	% de partícu- las Pesadas
4	1,82	53,05	31,51	8,53	6,63
5	1,75	45,9	29,3	11,84	12,2
21	1,81	55,9	32,01	6,93	5,05

Ao fim de 21 horas de reacção, o caudal da alimentação é variado (LHSV = 3,6 h<sup>-1</sup>) e alimenta-se a

mistura reaccional durante um t. o. s. total de 44 horas sem se notar qualquer fenómeno de desactivação. A conversão de amina permanece sempre total. Registam-se os resultados na tabela 7.

TABELA 7

t.o.s. (h)	Razão 4,4' / (2,4'+2,2')	% de MDA 4,4'	% de MDA 2,4'+2,2'	% de Trí- meros	% de partícu- las Pesadas
24	2,8	69,24	24,7	2,56	3,45
26	2,6	63,62	24,49	7,97	3,74
28	2,75	67,57	24,58	4,9	2,86
44	2,85	68,47	24,02	3,83	3,53

Ao fim de 44 horas de reacção, o caudal da alimentação é variado ( $LHSV = 7,2\text{ h}^{-1}$ ) e alimenta-se a mistura reaccional durante um t. o. s. total de 51 horas sem se notar qualquer fenómeno de desactivação. A conversão de amina permanece sempre total. Registam-se os resultados na tabela 8.

TABELA 8

t.o.s. (h)	Razão 4,4' / (2,4'+2,2')	% de MDA 4,4'	% de MDA 2,4'+2,2'	% de Trí- meros	% de partícu- las Pesadas
47	3,3	70,35	21,33	5,26	3,01
49	3,16	71,99	21,35	3,44	2,94
50	3,22	70,66	22,32	4,87	2,02
51	3,22	66,29	20,15	3,59	9,89

Ao fim de 51 horas de reacção, a concentração da alimentação (a um valor constante de  $LHSV = 7,2 \text{ h}^{-1}$ ) é variado e alimenta-se uma mistura reaccional com 20 % de amina durante um t. o. s. total de 71 horas sem se notar qualquer fenómeno de desactivação. A conversão de amina permanece sempre total.

Registam-se os resultados na tabela 9.

TABELA 9

t.o.s. (h)	Razão 4,4' / (2,4'+2,2')	% de MDA 4,4'	% de MDA 2,4'+2,2'	% de Trí- meros	% de partícu- las Pesadas
52	3,2	68,87	20,76	7,19	3,01
56	3,49	69,66	19,55	8,02	2,19
71	3,44	65,52	19,03	9,7	5,64

Ao fim de 71 horas de reacção, a concentração da alimentação (a um valor constante de  $LHSV = 7,2 \text{ h}^{-1}$ ) é variado e alimenta-se uma mistura reaccional com 30 % de amina durante um t. o. s. total de 71 horas sem se notar qualquer fenómeno de desactivação. A conversão de amina permanece sempre total. Registam-se os resultados na tabela 10.

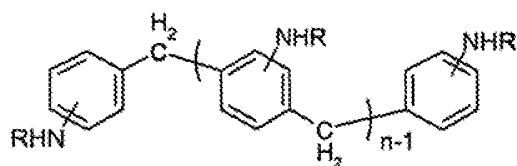
TABELA 10

t.o.s. (h)	Razão 4,4' / (2,4'+2,2')	% de MDA 4,4'	% de MDA 2,4'+2,2'	% de Trí- meros	% de partícu- las Pesadas
74	3,47	65,15	18,02	8,98	7,53
76	3,65	65,22	17,88	9,65	7,12
78	3,61	69,41	19,79	7,93	2,72
92	3,66	64,23	17,5	9,56	8,56
96	3,66	63,3	17,31	11,87	7,44

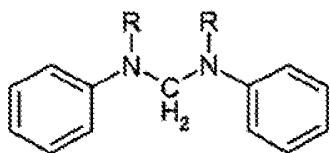
Lisboa, 5 de Maio de 2010

## REIVINDICAÇÕES

1. Um processo para a preparação de di(amino-fenil)metano ou de uma mistura de di(aminofenil)metano com os seus homólogos superiores com a fórmula geral (I):



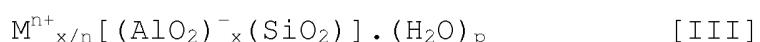
em que R seja independentemente seleccionado de entre hidrogénio, um grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, um grupo cicloalquilo C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> e um grupo aromático C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> e n seja um número inteiro maior ou igual a um, adequadamente de entre 1 e 5, para se obter uma funcionalidade de entre 2 e 6, que inclua levar-se a cabo a reacção de transposição do intermediário com a fórmula geral (II):



na presença de um zeólito sob forma ácida que apresente um "índice de volume disponível" de entre 2,5 e 19, cuja superfície haja sido modificada com um ou mais compostos de silício com a fórmula geral Si(OX)<sub>4</sub> ou SiX<sub>4</sub>, em que X represente independentemente um grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, um grupo cicloalquilo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, ou um grupo aromático

ou alquilaromático C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, substituído opcionalmente com um ou mais átomos de halogéneo, zeólito este que tenha sido calcinado.

2. Um processo de acordo com a reivindicação 1, no qual o zeólito inclua um material cristalino sintético com a composição (III):



em que x seja inferior a 1, p seja um número inteiro maior ou igual a 1, M seja um metal dos Grupos IA ou IIA, ou seja um lantanido, n seja a valência de M, e em que M possa ser parcial ou completamente permutado com H<sup>+</sup>, (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, ou com (NR'<sub>4</sub>)<sup>+</sup> em que R' seja um grupo alquilo ou um grupo arilo.

3. Um processo de acordo com a reivindicação 2, no qual o zeólito apresente um "índice de volume disponível" de entre 2,5 e 19.

4. Um processo de acordo com a reivindicação 3, no qual o zeólito seja seleccionado de entre zeólito beta, mordenite, ZSM-12, MCM-22 e ERB-1.

5. Um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual o tratamento de silanização dos zeólitos ácidos seja levado a cabo pondo em contacto o zeólito com um líquido que inclua um composto

orgânico de silício com a fórmula  $\text{Si}(\text{OX})_4$  e/ou  $\text{SiX}_4$ , tal como se definiram na reivindicação 1, a uma temperatura de entre 20 e 80°C.

6. Um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual o zeólito seja modificado pela substituição isomórfica parcial do alumínio por um metal seleccionado de entre boro, ferro e gálio, e depois seja silanizado.

7. Um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual o zeólito seja misturado com um aglomerante.

8. Um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual a reacção de transposição do zeólito seja levada a cabo a uma temperatura de 50 a 250°C.

9. Um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual a reacção de transposição ocorra na presença de um solvente, seleccionado de entre hidrocarbonetos alifáticos opcionalmente substituídos, hidrocarbonetos aromáticos opcionalmente substituídos, hidrocarbonetos aromáticos halogenados e anilina.

10. Um processo de acordo com a reivindicação 10, no qual o solvente seja seleccionado de entre anilina e um solvente aromático clorado.

11. Um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual o intermediário com a fórmula geral (II) contenha água, numa quantidade menor ou igual a 3 %, em peso.

12. Um processo tal como se reivindicou na reivindicação 1, para a preparação de di(aminofenil)metano com a fórmula geral (I), no qual se leva a cabo uma reacção de transposição que decorre do contacto de um zeólito sob forma ácida, com um "índice de volume disponível" de entre 2,5 e 19, modificado na sua superfície com um ou mais compostos orgânicos de silício com a fórmula geral  $Si(OX)_4$  ou  $SiX_4$ , em que X represente independentemente um grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , um grupo cicloalquilo  $C_4$  a  $C_{20}$ , ou um grupo aromático ou alquilaromático  $C_6$  a  $C_{20}$ , substituído opcionalmente com um ou mais átomos de halogéneo, zeólito este que tenha sido calcinado, com uma mistura reacional que inclua anilina, ou um derivado de anilina, e formaldeído, ou um composto capaz de originar formaldeído nas condições reaccionais.

13. Um processo de acordo com a reivindicação 12, no qual a reacção seja levada a cabo com um excesso de anilina, ou do seu derivado, que actue como um reagente e como um solvente.

14. Um processo tal como se reivindicou na reivindicação 1, para a produção de um composto com a fórmula geral (I), que inclua:

(a) fazer-se reagir anilina, ou um derivado de anilina, com formaldeído, ou com um precursor de formaldeído, de modo a formar-se uma amina com a fórmula (II), opcionalmente num solvente;

(b) remover-se a água caso esteja presente, da amina (II), a uma concentração residual de água de 3 %, em peso, ou menos, em relação à amina (I);

(c) diluir-se opcionalmente o produto do passo (b) num solvente;

(d) isomerizar-se a amina (II) alimentando-a a uma zona reacional que contenha um zeólito sob a forma ácida e com um "índice de volume disponível" de entre 2,5 e 19, modificado na sua superfície, com um ou mais compostos orgânicos de silício com a fórmula geral  $Si(OX)_4$  e/ou  $SiX_4$ , em que X represente independentemente um grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , um grupo cicloalquilo  $C_4$  a  $C_{10}$ , ou um grupo aromático ou alquilaromático  $C_6$  a  $C_{20}$ , substituído opcionalmente com um ou mais átomos de halogéneo, zeólito este que haja sido calcinado, e estando a zona reacional do passo d) a uma pressão ambiente ou tal que mantenha a mistura de reagentes num estado líquido a uma temperatura de entre 50 e 250°C;

(e) recuperar-se ao di(aminofenil)metano, e/ou os seus homólogos superiores.

15. Um processo de acordo com a reivindicação 14, no qual a amina (II) seja alimentada à zona reaccional alternadamente, utilizando um reactor vertical ao qual se hajam adaptado duas ou mais entradas laterais.

16. Um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 ou 15, no qual a mistura obtida após isomerização seja total ou parcialmente reciclada ao passo a) ou ao passo d).

17. Um processo tal como se reivindicou na reivindicação 1, para a produção de um composto com a fórmula geral (I) que inclua fazer-se reagir anilina, ou um dos seus derivados, com formaldeído, ou um dos seus precursores, num processo de um único passo, na presença de um zeólito sob forma ácida e que apresente um "índice de volume disponível" de 2,5 a 19, modificado na sua superfície com um ou mais compostos orgânicos de silício com a fórmula geral  $Si(OX)_4$  ou  $SiX_4$ , em que X represente independentemente um grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , um grupo cicloalquilo  $C_4$  a  $C_{19}$ , ou um grupo aromático ou alquilaromático  $C_6$  a  $C_{12}$ , substituído opcionalmente com um ou mais átomos de halogéneo, zeólito esse que haja sido calcinado.