



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0912593-0 B1

(22) Data do Depósito: 14/08/2009

(45) Data de Concessão: 23/01/2018



(54) Título: "PROCESSO PARA PRODUZIR UMA METILENODIANILINA"

(51) Int.Cl.: C07C 209/78; B01J 21/12; B01J 37/00

(30) Prioridade Unionista: 14/08/2008 US 61/088,927, 21/01/2009 US 61/146,193

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

(72) Inventor(es): HEIKO WEINER; DAVID MOLZAHN; ROBERT J. GULOTTY JR.

"PROCESSO PARA PRODUZIR UMA METILENODIANILINA"

Campo da invenção

[001] A presente divulgação refere-se em geral a reações catalisadas por ácido usando catalisadores ácidos sólidos, incluindo catalisadores de óxido metálico-sílica.

Antecedentes da invenção

[002] Metilenodianilina (MDA) e/ou uma mistura de MDA e seus homólogos superiores poderá ser uma matéria-prima usada para produzir diisocianato de metileno difenila (MDI), que por sua vez poderá ser usado na síntese de uma série de polímeros, por exemplo, poliuretanos, polímeros termoplásticos, e resinas epóxi.

[003] A metilenodianilina poderá ser produzida a partir de anilina e um ou mais dos derivados por condensação com formaldeído na presença de soluções de ácidos fortes, tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, e/ou ácido fosfórico, para dar um sal de amina, que então poderá ser neutralizado com uma base (p.ex., uma base forte). Daí, as condições operacionais requeridas para produzir um produto com características estruturais desejadas e sem formar quantidades indesejáveis de sub-produtos, poderão requerer quantidades consideráveis de ácido forte. Adicionalmente, o uso de ácidos fortes poderá necessitar o uso de materiais resistentes à corrosão no equipamento. Tais materiais de construção são frequentemente caros. Ademais, a neutralização de ácidos fortes com bases fortes poderá conduzir à formação de quantidades consideráveis de sais, que deverão ser descartadas com segurança. Esses sais também poderão ser contaminados por produtos aromáticos, que necessitem ser descarregados, resultando em aumentos nos custos de produção.

Adicionalmente, quantidades substanciais de águas residuárias poderão ser geradas por este processo, requerendo considerável capacidade de processamento e tratamento.

Sumário da invenção

[004] Consequentemente, surgiu uma necessidade de composições, sistemas, e métodos para produzir aminas (p.ex., MDA e seus homólogos superiores) com segurança aumentada e/ou custo mais baixo.

[005] A presente divulgação refere-se, de acordo com algumas concretizações, a composições, métodos e sistemas para realizar uma reação catalisada por ácido incluindo, por exemplo, a isomerização de hidrocarbonetos, a formação de ésteres e éteres, a desidratação catalítica de álcoois e éteres de olefinas, alquilações e acilações de aromáticos, aminólises, polimerizações, e assemelhados. Por exemplo, a presente divulgação refere-se a composições, métodos, e sistemas para produzir uma ou mais aminas (p.ex., MDA e seus homólogos superiores) usando um ou mais catalisadores de sílica metálicos (p.ex., catalisadores de óxido metálico-sílica sólidos (MoSiO_2)) em algumas concretizações.

[006] Um processo para produzir uma metilenodianilina ou uma mistura de metilenodianilina e seus homólogos superiores, em algumas concretizações, poderá compreender uma composição de catalisador com anilina e formaldeído sob condições (i) para formar um amina e (ii) para rearranjar o amina de maneira a formar metilenodianilina, sendo que a composição de catalisador compreende um catalisador de óxido metálico-sílica sólido. De acordo com algumas concretizações, uma razão molar de óxido metálico para sílica poderá ser de mais que cerca de 0,01 a cerca de 0,5 (p.ex., cerca de 0,03 a

cerca de 0,5). Um catalisador ácido de sílica-óxido metálico poderá compreender um óxido metálico selecionado do grupo consistindo de Al_2O_3 , TiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , e combinações destes, em algumas concretizações. Um processo poderá ser realizado, de acordo com algumas concretizações, onde (a) o óxido metálico é Al_2O_3 e (b) o catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido (i) está substancialmente livre de um agente ligante e (ii) tem uma proporção em peso de Al_2O_3 de mais que cerca de 0 a cerca de 1. Em algumas concretizações, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá ter uma proporção em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de cerca de 0,05 a cerca de 0,7 e/ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,5. Uma composição de catalisador poderá compreender um agente ligante, de acordo com algumas concretizações.

[007] Um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá compreender, em algumas concretizações, de cerca de 5% p/p a cerca de 60% p/p, de cerca de 10% p/p a cerca de 50% p/p, e/ou de cerca de 30% p/p a cerca de 45% p/p de Al_2O_3 . De acordo com algumas concretizações, uma metilenodianilina formada poderá compreender 4,4'-metilenodianilina (p.ex., pelo menos 40 por cento em peso). As condições de reação para rearranjar o amina, para formar a metilenodianilina, poderão compreender uma temperatura de cerca de cerca de 40°C a cerca de 150°C em algumas concretizações. As condições de reação para rearranjar o amina, para formar a metilenodianilina, poderão compreender uma carga de catalisador de cerca de cerca de 5% p/p a cerca de 15% p/p em algumas concretizações. Em algumas concretizações, contatar a anilina e o formaldeído poderá

compreender contatar anilina e formaldeído a uma razão molar de anilina para formaldeído de cerca de 2/1 a cerca de 5/1. Contatar um amina e um catalisador poderá compreender contatar o amina e o catalisador em um reator de leito fixo, de acordo com algumas concretizações. Por exemplo, contatar um amina e um catalisador poderá compreender contatar um líquido compreendendo o amina com um reator de leito fixo compreendendo o catalisador. A velocidade espacial horária poderá ser de cerca de 0,02 a cerca de 10. Contatar um amina e um catalisador poderá compreender contatar o amina e o catalisador em uma atmosfera inerte substancialmente anidra de acordo com algumas concretizações. Uma atmosfera inerte anidra poderá compreender, em algumas concretizações, um gás selecionado do grupo consistindo de nitrogênio, argônio, hélio, criptônio, radônio, xenônio, e combinações destes. De acordo com algumas concretizações, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá compreender menos que cerca de 1 por cento em peso ou molar de água.

[008] Um catalisador sólido para produzir metilenodianilina, em algumas concretizações, poderá compreender um catalisador de óxido metálico tendo uma pluralidade de sítios ácidos, sendo que a razão de sítios de ácidos de Lewis fortes para sítios de ácidos de Lewis fracos é de menos que cerca de 0,55. Esta razão poderá ser expressa como uma fração de acidez com dessorção de piridina a mais que 300°C dividida pela fração de acidez com dessorção de piridina a menos que 300°C.

[009] Um processo para preparar um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido, em algumas concretizações, poderá compreender calcinar, a uma temperatura de pelo menos

500°C, um material de óxido metálico amorfo-sílica tendo uma razão de óxido metálico para sílica de mais que cerca de 0 a cerca de 1 e formar o catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido tendo uma pluralidade de sítios ácidos, sendo que a razão de sítios de ácido forte totais para os sítios de ácido fraco totais é de menos que cerca de 0,55. Esta razão poderá ser expressa como a fração de acidez com dessorção de piridina a mais que 300°C dividida pela fração de acidez com dessorção de piridina a menos que 300°C. De acordo com algumas concretizações, a temperatura de calcinação poderá ser de cerca de 500°C a cerca de 900°C e/ou de cerca de 650°C a cerca de 800°C. Um material de óxido metálico-sílica amorfo poderá compreender um material de alumina-sílica em algumas concretizações. Um material de alumina-sílica para preparar um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá estar, em algumas concretizações, substancialmente livre de um agente ligante. Em algumas concretizações, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá ter uma razão em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de cerca de 0,05 a cerca de 0,7 e/ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,5. Um processo para preparar um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá adicionalmente compreender adicionar um agente ligante de acordo com algumas concretizações. Um processo de calcinação poderá ser realizado, em algumas concretizações, para produzir um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido compreendendo de cerca de 5% p/p a cerca de 50% p/p de Al_2O_3 . De acordo com algumas concretizações, um processo de calcinação poderá incluir calcinar um material durante cerca de 1 hora a cerca de 24 horas e/ou de cerca de 3 horas a cerca de 8 horas. De acordo com algumas concretizações, um

catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá compreender de 1 por cento em peso ou molar de água. Um processo para preparar um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido, em algumas concretizações, poderá compreender calcinar o material de óxido-sílica metálico amorfo sob uma atmosfera inerte substancialmente anidra. Uma atmosfera inerte substancialmente anidra poderá compreender um gás selecionado do grupo consistindo de nitrogênio, argônio, hélio, criptônio, radônio, xenônio, e combinações destes, de acordo com algumas concretizações.

[0010] A presente divulgação, em algumas concretizações, refere-se a uma 4,4'-metilenodianilina e homólogos superiores feitos por um processo compreendendo (a) contatar uma anilina e formaldeído sob condições para formar um amina, e (b) contatar o amina com uma composição de catalisador para rearranjar o amina de maneira a formar a 4,4'-metilenodianilina e homólogos superiores, sendo que a composição de catalisador compreende um catalisador ácido de alumina-sílica calcinado. Adicionalmente, a divulgação se refere, de acordo com algumas concretizações, a um diisocianato de 4,4'-metileno difenila e homólogos superiores feito por um processo compreendendo (a) contatar uma anilina e formaldeído, sob condições para formar um amina, (b) contatar o amina com uma composição de catalisador para rearranjar o amina de maneira a formar 4,4'-metilenodianilina e homólogos superiores, sendo que a composição de catalisador compreende um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido, (c) contatar a 4,4'-metilenodianilina e homólogos superiores com fosgênio sob condições para formar um diisocianato de 4,4'-metileno

difenila e homólogos superiores, e (d) contatar o diisocianato de 4,4'-metileno difenila e homólogos superiores com um poliol sob condições para formar um poliuretano.

Breve descrição dos desenhos

[0011] Algumas concretizações da divulgação poderão ser compreendidas por referência, em parte à presente divulgação e aos desenhos em anexo, nos quais:

[0012] A figura 1 ilustra uma concretização exemplo específica de uma reação de condensação entre anilina e formaldeído na presença de um catalisador ácido incluindo um conjunto não limitativo de 4 produtos exemplo, 2,2'-MDA, 2,4''-MDA, 4,4'-MDA. E um produto de MDA de ordem superior (3 anéis) (estequiometria omitida);

[0013] A figura 2 ilustra a atividade catalítica a diferentes temperaturas de calcinação para um extrudado de alumina sílica contendo um ligante de acordo com uma concretização exemplo específica da divulgação;

[0014] A figura 3 ilustra a atividade catalítica a diferentes temperaturas de calcinação para um pó de alumina sílica sem um ligante de acordo com uma concretização exemplo específica da divulgação;

[0015] A figura 4 é um gráfico de barras ilustrando a absorbância (em unidades arbitrárias baseadas na altura pico de absorbância a 1455 cm^{-1} para a acidez de Lewis e 1540 cm^{-1} para acidez de Brönsted) por grama de materiais de catalisador expostos a vapores de piridina de acordo com concretizações exemplo específicas da divulgação;

[0016] A figura 5 é um gráfico de barras ilustrando a fração relativa de catalisador coordenado à piridina (p.ex., nos sítios de ácido de Lewis) a diversas temperaturas de

acordo com concretizações exemplo específicas da divulgação;

[0017] A figura 6 é um gráfico de barras ilustrando a fração relativa de catalisador coordenado com íons piridínio (p.ex., nos sítios de ácido de Brönsted) a diversas temperaturas de acordo com concretizações exemplo específicas da divulgação;

[0018] A figura 7 é um gráfico de barras ilustrando a atividade catalítica de diversos catalisadores calcinados ao ar operados sob condições menos que anidras e catalisador secos em forno de tubo operado sob condições anidras na reação de rearranjo do amina para metilenodiamina de acordo com concretizações exemplo específicas da divulgação; e

[0019] A figura 8 é um gráfico de barras ilustrando a atividade catalítica para SiAl-A27,5 na reação de rearranjo do amina para metilenodiamina como uma função da temperatura de calcinação (120°C-800°C), de acordo com concretizações exemplo específicas da divulgação, operado sob condições menos que anidras.

Descrição detalhada da invenção

[0020] A presente divulgação refere-se ao uso de composições de catalisador em reações catalisadas por ácido de acordo com algumas concretizações. A presente divulgação se refere, em algumas concretizações, a composições, métodos, e sistemas para produzir uma ou mais amina (p.ex., MDA e seus homólogos superiores) usando um ou mais catalisadores de metal sílica (p.ex., catalisadores de óxido metálico-sílica sólidos (Mo_xSiO_2)). Por exemplo, a presente divulgação refere-se, em algumas concretizações, a catalisadores de óxido metálico-sílica sólidos, Mo_xSiO_2 . Um catalisador de

óxido metálico-sílica sólido poderá ser anidro, de acordo com algumas concretizações.

[0021] Composições, sistemas, e/ou processos para a síntese de MDA e/ou uma mistura de MDA e seus homólogos superiores, de acordo com algumas concretizações da divulgação, poderão reduzir ou eliminar custos significativos, por exemplo, usando um catalisador ácido sólido ao invés de um ácido forte, tal como ácido clorídrico. Processos para produzir um catalisador de óxido metálico-sílica sólido e/ou processos para produzir MDA e/ou homólogos superiores poderão ser operados sob condições inertes, incluindo, por exemplo, uma atmosfera de vácuo anidra e/ou inerte. Em algumas concretizações, composições, sistemas, e/ou processos poderão produzir mais que um isômero de MDA (p.ex., 4,4'-metilenodianilina) que outro/outros. Em algumas concretizações, a presente divulgação refere-se a um processo para a produção de MDA e/ou uma mistura de MDA e seus homólogos superiores, contatando um catalisador de $\text{MO}_x.\text{SiO}_2$ ácido (p.ex., um catalisador de alumina-sílica calcinado a alta temperatura exibindo acidez de Lewis e/ou Brönsted) com anilina e formaldeído. Adicionalmente, algumas concretizações da divulgação referem-se à produção de (a) 4,4'-metilenodianilina, (b) diisocianato de 4,4'-metileno difenila (p.ex., contatando a 4,4'-metilenodianilina e homólogos superiores com fosgênio), e/ou (c) poliuretanos (p.ex., contatando o diisocianato de 4,4'-metileno difenila com polióis).

Calcinação do Catalisador

[0022] A divulgação adicionalmente se refere, de acordo com algumas concretizações, a catalisadores de óxido

metálico-sílica sólidos calcinados a altas temperaturas (p.ex., acima de cerca de 500°C) e processos para produzi-los. Em algumas concretizações, um aumento na atividade catalítica poderá ser observado, com temperaturas de calcinação crescentes.

[0023] Geralmente, catalisadores de óxido metálico-sílica, $\text{MO}_x.\text{SiO}_2$, poderão ser calcinados a baixas temperaturas. À medida que a temperatura cresce até cerca de 500°C ou acima, poder-se-á esperar observar uma redução na atividade catalítica. Por exemplo, um catalisador de $\text{MO}_x.\text{SiO}_2$ calcinado a 650°C poderá ter menos atividade em craquear neopentano que um catalisador de $\text{MO}_x.\text{SiO}_2$ calcinado a 500°C. Entretanto, de acordo com algumas concretizações da divulgação, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá ser preparado calcinando a matéria-prima a $\geq$ cerca de 500°C (p.ex., de cerca de 650°C a cerca de 750°C).

[0024] Um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido, em algumas concretizações, poderá ter uma atividade mais alta em uma ou mais reações catalisadas por ácido (p.ex., $\leq$ 500°C, $\leq$ 450°C, $\leq$ 400°C, $\leq$ 350°C, $\leq$ 300°C, e/ou $\leq$ 250°C). Em algumas concretizações, um catalisador de óxido metálico-sílica calcinado a alta temperatura (p.ex., um catalisador ácido de sílica-óxido metálico) poderá ser recuperado, e recuperado com pouca ou nenhuma redução na atividade comparativamente com material fresco. Um aumento na seletividade ao isômero 4,4'-metilenodianilina poderá ser observado na síntese de MDA a partir de anilina e formaldeído de acordo com algumas concretizações. Um aumento dobrado ou superior na atividade poderá ser observado, em algumas concretizações, aumentando a temperatura de calcinação de

cerca de 500°C para cerca de 750°C, sem nenhuma perda aparente na seletividade ao isômero 4,4'-metilenodianilina.

[0025] Sem se querer limitar nenhuma concretização particular a nenhum mecanismo de ação ou teoria particular, pode ser que temperaturas de calcinação mais altas tragam um equilíbrio desejável e/ou ótimo entre sítios ácidos de diversas afinidades de ligamento no catalisador. Por exemplo, temperaturas de calcinação mais baixas poderão produzir um catalisador com uma densidade mais alta de sítios de ácido fortes que possam ligar fortemente aminas e/ou poliaminas à superfície do catalisador. Isto poderá reduzir a atividade e/ou conduzir a reações secundárias indesejáveis. Novamente, sem se querer limitar nenhuma concretização particular a nenhum mecanismo de ação ou teoria particular, temperaturas de calcinação mais altas poderão produzir um catalisador com uma densidade mais baixa de sítios de ácido fortes permitindo que reagentes e/ou produtos se movam mais prontamente de e para o catalisador.

[0026] Um catalisador (p.ex., um catalisador ácido de óxido metálico-sílica sólido exibindo acidez de Lewis e/ou Brønsted) poderá ser preparado, em algumas concretizações, a uma temperatura constante ou variável de $\geq$ cerca de 500°C, cerca de 550°C, cerca de 600°C, cerca de 650°C, cerca de 700°C, cerca de 750°C, cerca de 800°C, cerca de 850°C, cerca de 900°C, ou cerca de 950°C. Em algumas concretizações, os catalisadores poderão ser calcinados a uma temperatura de cerca de 500°C a cerca de 900°C p.ex., de cerca de 500°C a cerca de 800°C e/ou de cerca de 650°C a cerca de 750°C). Um catalisador (p.ex., um catalisador de sílica-óxido metálico sólido) poderá ser calcinado por uma duração de cerca de 1

hora a cerca de 24 horas. Por exemplo, a duração da calcinação poderá ser de cerca de 3 horas a cerca de 8 horas. Em algumas concretizações, um catalisador poderá ser calcinado a uma temperatura de ou acima de cerca de 500°C. Um catalisador poderá ser calcinado, de acordo com algumas concretizações, sob condições inertes. Por exemplo, um catalisador poderá ser calcinado, de acordo com algumas concretizações, sob um gás inerte (p.ex., sob argônio, nitrogênio, hélio, neônio, e assemelhados).

[0027] De acordo com algumas concretizações, (a) calcinar um material baseado em sílica-alumina amorfo e/ou um material baseado em zeolito Y sob gás inerte em um forno de tubo e/ou (b) transferir os materiais anidros resultantes para uma caixa seca com Atmosferas de Vácuo ("Vacuum-Atmospheres dry box") para avaliação catalítica sob condições inertes (anidras) poderá melhorar a atividade catalítica (p.ex., $\geq 10\%$, $\geq 20\%$, $\geq 30\%$, e/ou $\geq 40\%$) relativamente a materiais preparados na presença de umidade ambiente. Uma atividade catalítica melhorada poderá ser observada, em algumas concretizações, substancialmente sem uma perda na mudança ou especificidade.

Composição de Catalisador

[0028] Um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá incluir, por exemplo, extrudados e pós. Um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido, em algumas concretizações, poderá estar substancialmente livre de um zeolito. Em algumas concretizações, um catalisador poderá incluir um zeolito de alumina-sílica tendo uma estrutura de faujasita (FAU) (p.ex., zeolito Y). Um catalisador, de acordo com algumas concretizações, poderá incluir um ácido sólido

baseado em polioxometalato (p.ex., $H_3PM_{12}O_{40}$ ($M = Mo, W$), $H_4SiM_{12}O_{40}$ ($M = Mo, W$), sais solúveis destes, sais insolúveis destes, e assemelhados, e combinações destes. Em algumas concretizações, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá compreender silício (p.ex., sílica), um ou mais metais (p.ex., como um óxido). Exemplos de óxidos metálicos poderão incluir, sem limitação, Al_2O_3 , TiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , e assemelhados.

[0029] Um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá ser preparado, em algumas concretizações, a partir de um ou mais materiais de sílica-alumina amorfos. Por exemplo, um material de sílica-alumina amorfo poderá incluir silicato de sódio, aluminato de sódio (p.ex., sólidos, soluções), sílica coloidal, sais de alumínio (p.ex., nitratos e sulfatos), silício e alcóxidos de alumínio e assemelhados. Um material de sílica alumina amorfo poderá ser usado para a preparação de materiais de sílica-alumina com diversas razões de Si/Al, de acordo com algumas concretizações. Por exemplo, em algumas concretizações, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá compreender e/ou poderá ser preparado a partir de um ou mais dos seguintes materiais de alumina-sílica amorfos:

{1} DAVICAT[®] SIAL 3111 (SiO_2 , 85,7%; Al_2O_3 , 11,3%, densidade, 0,35 g/cm³; volume de poros, 1,15 cm³/g; área superficial BET, 424 m²/g);

{2} DAVICAT[®] SIAL 3113 (SiO_2 , 84,9%; Al_2O_3 , 14,4%, densidade, 0,5 g/cm³; volume de poros, 0,76 cm³/g; área superficial BET, 573 m²/g);

{3} DAVICAT[®] SIAL 3125 (SiO_2 , 74,6%; Al_2O_3 , 24,1%, densidade, 0,49 g/cm³; volume de poros, 0,79 cm³/g; área superficial

BET, 552 m²/g);

Alcoa[®] Hi Q20 (Ligante) (Al₂O₃, 72%, densidade mássica 670–750 g/L; volume de poros, 0,4 – 0,5 cm³/g; área superficial BET, 424 m²/g);

(5) materiais compreendendo de cerca de 2 por cento em peso a cerca de 46 por cento em peso de Al₂O₃ com diversos volumes de poros e áreas superficiais (preparados com alcóxidos de silício e alumínio, p.ex., tetraoxissilano (TEOS), isopropóxido de alumínio, di-s-butoxialuminoxitrietoxissilano).

[0030] Em algumas concretizações, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá compreender sílica e um metal como um óxido a uma razão atômica de sílica para metal ("uma razão de Si:M") de cerca de 1 a cerca de 15. Por exemplo, uma razão de Si:M poderá ser de cerca de 2,3. Um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá ter uma razão de SiO₂:MO_x de mais que cerca de 2 a cerca de 10. As quantidades relativas de óxido metálico para sílica também poderão ser expressas em termos de pesos percentuais. Por exemplo, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido compreendendo Al₂O₃ e sílica poderá ter de cerca de 0 (p.ex., aproximando-se de 0) a cerca de 50 por cento em peso de Al₂O₃, de cerca de 2,5 a cerca de 40 por cento em peso de Al₂O₃, e/ou de cerca de 5 a cerca de 35 por cento em peso de Al₂O₃ e/ou de cerca de 100 (p.ex., aproximando-se de 100) a cerca de 50 por cento em peso de SiO₂, de cerca de 98 a cerca de 60 por cento em peso de SiO₂, e/ou poderá ter de cerca de 90 a cerca de 70 por cento em peso de SiO₂.

[0031] Um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá ter uma densidade mais baixa de sítios de ácido

fortes que um correspondente catalisador de óxido metálico-sílica calcinado a uma temperatura de $\leq 500^{\circ}\text{C}$, $\leq 450^{\circ}\text{C}$, $\leq 400^{\circ}\text{C}$, $\leq 350^{\circ}\text{C}$, $\leq 300^{\circ}\text{C}$, e/ou $\leq 250^{\circ}\text{C}$, em algumas concretizações. A acidez de um catalisador poderá ser determinada, de acordo com algumas concretizações, usando absorção de piridina e espectroscopia de infravermelho. A densidade de sítios ácidos de catalisadores de acordo com algumas concretizações da divulgação foi analisada por sorção de piridina. A redução na densidade de ácido com aumentos na temperatura de calcinação é demonstrada na figura 4, e exemplo 10. Em algumas concretizações, a acidez total de um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá ser de cerca de 25% a cerca de 50% mais baixa que aquela de um catalisador de óxido metálico-sílica amorfo não calcinado (p.ex., calcinado à temperatura ambiente).

[0032] Um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá ter uma razão mais baixa de sítios ácidos fortes que o catalisador de óxido metálico-sílica não calcinado (p.ex., calcinado à temperatura ambiente). Esta razão poderá ser expressa como uma fração de acidez com dessorção a mais que 300°C dividido pela fração de acidez com dessorção de piridina a menos que 300°C . Esta razão para um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá ser de menos que cerca de 0,6, menos que cerca de 0,5, menos que cerca de 0,4, menos que cerca de 0,3, e/ou menos que cerca de 0,25.

[0033] Em algumas concretizações, um catalisador (p.ex., um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido) que esteja substancialmente livre de um agente ligante poderá incluir Al_2O_3 em um peso por cento de cerca de 0 (p.ex.,

aproximando-se de 0) a cerca de 50 (p.ex., de cerca de 5% p/p a cerca de 40% p/p e/ou de cerca de 10% p/p a cerca de 35% p/p) e/ou SiO_2 a um peso por cento de cerca de 100 (p.ex., aproximando-se de 100) a cerca de 50 (p.ex., de cerca de 95% p/p a cerca de 60% p/p e/ou de cerca de 90% p/p a cerca de 65% p/p).

[0034] Em algumas concretizações, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá incluir um ligante (p.ex., um ligante baseado em alumina e/ou uma argila). Um exemplo não limitativo de um agente ligante comercialmente disponível é o Alcoa® Hi Q20. um catalisador de óxido metálico-sílica ácido de Lewis calcinado compreendendo um ligante poderá ser extrudado de maneira a formar um catalisador para reações heterogêneas (p.ex., reações nas quais o catalisador e o produto estão em diferentes fases físicas), de acordo com algumas concretizações. Um catalisador poderá ser pelotizado. Em algumas concretizações, um catalisador (p.ex., um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido) que inclua um agente ligante poderá incluir Al_2O_3 a um percentual em peso de cerca de 5 a cerca de 60 (p.ex., de cerca de 10% p/p a cerca de 50% p/p e/ou de cerca de 15% p/p a cerca de 45% p/p) e/ou SiO_2 a um peso percentual de cerca de 95 a cerca de 40 (p.ex., de cerca de 90% p/p a cerca de 50% p/p e/ou de cerca de 85% p/p a cerca de 70% p/p).

Propriedades Gerais de Catalisadores

[0035] De acordo com algumas concretizações, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá ter estabilidade de longo prazo. Por exemplo, um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido poderá manter sua

atividade catalítica por mais que 100 horas, mais que 200 horas, mais que 300 horas, e/ou mais que 800 horas. Calcinar um material de óxido metálico-sílica a altas temperaturas, em algumas concretizações, poderá produzir um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido com estabilidade e atividade de catalisador de longo prazo aumentadas relativamente a, por exemplo, materiais não tratados ou materiais calcinados a temperaturas mais baixas (p.ex., $\leq 500^{\circ}\text{C}$, $\leq 450^{\circ}\text{C}$, $\leq 400^{\circ}\text{C}$, $\leq 350^{\circ}\text{C}$, $\leq 300^{\circ}\text{C}$, e/ou $\leq 250^{\circ}\text{C}$).

[0036] Em algumas concretizações, um catalisador poderá ter pouca ou nenhuma água ligada e/ou ser desidroxilado até um grau maior por calcinação comparativamente com um catalisador que não tenha sido calcinado ou tenha sido re-hidroxilado em umidade ambiente. Por exemplo, um material de sílica alumina Davicat 135 que não tenha sido recentemente calcinado poderá conter um teor de 4 a 7% de umidade relativamente a uma sílica alumina Davicat 135 que tenha sido calcinada a 700°C e mantida em um ambiente anidro. O catalisador que tenha um teor de umidade semelhante ao catalisador que tenha sido calcinado a 700°C e mantido em um ambiente anidro poderá ter uma atividade de catalisador mais alta para a reação de MDA que tenha absorvido umidade e sido re-hidroxilado.

[0037] Um catalisador (p.ex., um extrudado de catalisador), de acordo com algumas concretizações, poderá ser usado em um reator de leito fixo. Um sistema para formar uma MDA poderá incluir, em algumas concretizações, um reator de leito fixo.

Reações Catalisadas por Ácido

[0038] Em algumas concretizações da divulgação, uma reação

(p.ex., uma reação de rearranjo de amina a MDA) poderá ser realizada como uma reação contínua ou em batelada. Em algumas concretizações, a divulgação provê um processo para produzir MDA e/ou uma mistura de MDA e seus homólogos superiores a partir de anilina e formaldeído. Os processos poderão incluir contatar catalisadores ácidos de sílica-óxido metálico sólidos com anilina e formaldeído sob condições tais que uma reação de condensação forme amina e uma reação de rearranjo de amina forme MDA e/ou uma mistura de MDA e seus homólogos superiores. Em algumas concretizações, as condições poderão incluir uma reação a uma temperatura de cerca de 40°C a cerca de 150°C. De acordo com algumas concretizações, uma reação poderá ser conduzida a uma temperatura de cerca de 40°C a cerca de 150°C (p.ex., de cerca de 40°C a cerca de 150°C, de cerca de 50°C a cerca de 140°C, e/ou de cerca de 60°C a cerca de 120°C). Uma reação catalítica (p.ex., uma reação homogênea para re-arranjar um amina a MDA) poderá ser conduzida, em algumas concretizações, a uma razão molar de anilina para formaldeído de cerca de 2/1 a cerca de 10/1 (p.ex., de cerca de 2/1 a cerca de 5/1, e/ou de cerca de 5/1 a cerca de 10/1). Uma reação catalítica (p.ex., uma reação homogênea para re-arranjar amina a MDA) poderá ser conduzida a um carregamento de catalisador (100 x (peso de catalisador/peso de solução reagente)) de cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 5,0 por cento em peso (p.ex., de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 3,0 por cento em peso e/ou de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 2,0 por cento em peso).

[0039] De acordo com algumas concretizações, uma reação heterogênea (p.ex., para re-arranjar um amina a MDA) poderá ser conduzida a uma temperatura de cerca de 40°C a cerca de

150°C (p.ex., de cerca de 40°C a cerca de 150°C, de cerca de 50°C a cerca de 140°C, e/ou de cerca de 60°C a cerca de 120°C). Uma reação catalítica (p.ex., uma reação heterogênea para re-arranjar um amina a MDA) poderá ser conduzida, em algumas concretizações, a uma razão molar de anilina para formaldeído de cerca de 1/1 a cerca de 10/1 (p.ex., de cerca de cerca de 5/1 a cerca de 10/1, de cerca de 2/1 a cerca de 5/1, e/ou de cerca de 2/1 a cerca de 4/1). Uma reação catalítica (p.ex., uma reação homogênea para re-arranjar um amina a MDA) poderá ser conduzida a um carregamento de catalisador de cerca de 0,2 por cento em peso a cerca de 30 por cento em peso (p.ex., de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 30 por cento em peso, de cerca de 2 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso, e/ou de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 15 por cento em peso). Em algumas concretizações, uma reação catalítica poderá ser conduzida como um processo em leito fixo. A velocidade espacial horária em peso (p.ex., o peso de líquido por peso ou volume de catalisador por hora) poderá ser, por exemplo, menor que cerca de 10, maior que cerca de 0,1, e/ou maior que cerca de 0,02. Um processo poderá compreender, de acordo com algumas concretizações, condensar anilina e formaldeído de maneira a formar um amina substancialmente na ausência de um haleto.

[0040] Em algumas concretizações, a MDA formada poderá compreender 4,4'-metilenodianilina e seus homólogos superiores. Ademais, a MDA formada poderá compreender pelo menos 40 por cento em peso de 4,4'-metilenodianilina, pelo menos cerca de 45 por cento em peso de 4,4'-metilenodianilina, pelo menos cerca de 50 por cento em peso de 4,4'-metilenodianilina, pelo menos cerca de 65 por cento

em peso de 4,4'-metilenodianilina, e/ou pelo menos cerca de 70 por cento em peso de 4,4'-metilenodianilina. Adicionalmente, misturas de MDA e seus homólogos superiores formados poderão compreender pelo menos cerca de 40 por cento em peso de 4,4'-metilenodianilina. Da fração de MDA de dois anéis, o peso de 4,4'-metilenodianilina poderá ser superior a cerca de 80%.

[0041] Em algumas concretizações, a divulgação refere-se a um processo para produzir 4,4'-metilenodianilina e homólogos superiores condensando anilina e formaldeído de maneira a formar um amina, e contatando o amina com um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido sob condições que permitam a formação de 4,4'-metilenodianilina e homólogos superiores (p.ex., por uma reação de rearranjo de amina). Ademais, a divulgação se refere a um processo para a formação de diisocianato de 4,4'-metileno condensando anilina e formaldeído de maneira a formar um amina, contatando o amina com um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido sob condições que permitam a formação de 4,4'-metilenodianilina e homólogos superiores (p.ex., por reação de rearranjo de amina), e contatando a 4,4'-metilenodianilina e homólogos superiores com fosgênio de maneira a formar diisocianato de 4,4'-metileno e homólogos superiores.

[0042] A divulgação, de acordo com algumas concretizações, refere-se a um processo para a formação de um poliuretano contatando os catalisadores ácidos de sílica-óxido metálico sólidos com anilina e formaldeído sob condições tais que uma reação de condensação forme um amina, uma reação de rearranjo do amina forme 4,4'-metilenodianilina e homólogos

superiores, uma reação da 4,4'-metilenodianilina e homólogos superiores com fosgênio forme diisocianato de 4,4'-metileno e a reação do diisocianato de 4,4'-metileno com um poliol forme o poliuretano.

[0043] Em algumas concretizações, a divulgação se refere a processos para a recuperação e regeneração de catalisadores ácidos de sílica-óxido metálico sólidos usando um banho reagente quente, incluindo um banho de solvente quente (p.ex., banho de anilina quente), seguido de re-calcinação. A regeneração poderá incluir, por exemplo, contatar (p.ex., lavar) um catalisador (p.ex., um catalisador parcialmente esgotado) com um composto aromático (p.ex., fenol, uma amina aromática, anilina) em pelo menos uma fase parcialmente líquida. A temperatura de regeneração poderá ser mais alta que a temperatura de reação de condensação e/ou rearranjo que produz uma MDA opcionalmente substituída. Um composto aromático poderá compreender um substituinte tendo características ativadoras com relação à substituição eletrofílica comparativamente com o composto aromático sem o dito substituinte.

[0044] Um sistema para formar MDA poderá incluir (a) um catalisador ácido de Lewis de óxido metálico-sílica calcinado e (b) uma anilina, um formaldeído, e/ou um vaso de reação. Um vaso de reação poderá ser um recipiente aberto ou fechado e poderá compreender um sistema de aquecimento/resfriamento e/ou um termostato para manter uma desejada temperatura de reação. Um sistema para formar um diisocianato de metileno poderá compreender um sistema para formar MDA mais fosgênio. Um sistema para formar um poliuretano poderá compreender um sistema para formar um diisocianato de metileno mais um

poliol.

Exemplos

[0045] Algumas concretizações da divulgação poderão ser ilustradas por um ou mais dos seguintes exemplos.

[0046] Exemplo 1: Síntese de Catalisador: Extrudado de DSiAl-1(1/16)

[0047] 750 g de DAVICAT® SIAL 3113, 250 g de Alcoa Hi Q20 (agente ligante de alumina) e 959,14 g de H₂O foram misturados, moídos durante aproximadamente 15 minutos à temperatura ambiente e extrudados. Os extrudados de 1/16" foram secados em estufa da noite para o dia a 80°C ao ar. As pelotas secas foram repartidas em três bateladas de 300 g cada. A batelada um foi deixada conforme obtida, a batelada dois foi calcinada a 300°C e a batelada três foi calcinada a 500°C durante seis horas, todas ao ar.

[0048] Exemplo 2: Preparação de Aminoal (N,N'-Dianilinometano)

[0049] A preparação foi conduzida sob atmosfera inerte (argônio). 3000 g de anilina (destilada sobre pó de Zn) foram colocados em um frasco de fundo redondo de 5 L (três gargalos), equipado com um funil gotejador, um termômetro, e uma barra agitadora e resfriados até 5°C usando um banho de gelo. 525 g de solução de formalina (formaldeído a 37% em H₂O) foram então adicionados e agitados por mais que 30 minutos, mantendo a temperatura abaixo de 10°C.

[0050] A mistura foi então deixada esquentar até a temperatura ambiente e agitada durante mais quatro horas. A mistura foi então colocada em um funil separador sob argônio e deixada em repouso da noite para o dia à temperatura ambiente. A fase orgânica foi então separada e secada sobre

120 g de MgSO_4 anidro. O produto final, contendo o amina em excesso de anilina (razão molar total de anilina para formaldeído de 5:1), foi usado para avaliação de catalisador em reações em batelada.

[0051] Exemplo 3: Avaliação de Catalisador (reação em batelada): extrudado de DSiAl-1

[0052] 0,5 g de extrudado de DSiAl-1 (batelada 3 do exemplo 1, calcinado a 500°C) foi colocado em um frasco de 25 mL contendo uma barra de agitação magnética. Em seguida, 5,0 g da solução de amina/anilina (exemplo 2) foram adicionados. A mistura foi aquecida até 60°C e agitada durante 4 horas nesta temperatura. Após remover a alíquota de solução reagente para análise de GC, a mistura foi aquecida até 95°C e agitada durante mais duas horas a esta temperatura. A mistura reagente final foi avaliada por análise de GC.

[0053] Composição do Produto Final (95°C): 4,4'-MDA: 12,0% p/p; 2,4'-MDA: 1,3% p/p; N-o-aminobenzil anilina (OABA): 1,9% p/p; N-p-aminobenzil anilina (PABA): 10,2% p/p; trímeros e componentes pesados: 5,2% p/p.

[0054] Exemplo 4: Avaliação de Catalisador (reação em batelada): DAVICAT[®] SIAL 3113

[0055] A avaliação do catalisador foi conduzida de acordo com o exemplo 3 usando 0,5 g de DAVICAT[®] SIAL 3113 (pó) como catalisador sólido.

[0056] Composição do Produto Final (95°C): 4,4'-MDA: 11,4% p/p; 2,4'-MDA: 1,4% p/p; N-o-aminobenzil anilina (OABA): 1,8% p/p; N-p-aminobenzil anilina (PABA): 15,9% p/p; trímeros e componentes pesados: 5,2% p/p.

[0057] Exemplo 5: Avaliação de Catalisador (reação em batelada): Alcoa Hi Q20

[0058] A atividade do material ligante usado para a preparação do extrudado DSiAl-1 no exemplo 1 foi avaliada separadamente. A avaliação do catalisador foi conduzida de acordo com o exemplo 3 usando 0,5 g de agente ligante Alcoa Hi Q20 (calcinado a 500°C) como o catalisador sólido. O material foi constatado inativo em ambas as temperaturas de reação de 60°C e 95°C.

[0059] Exemplo 6: Avaliação de Catalisador (reação em batelada): Extrudado DSiAl-1, estudo de temperatura de calcinação/atividade

[0060] Amostras de 5 g do extrudado DSi-Al-1 (batelada um do exemplo 1, temperatura ambiente), preparadas de acordo com o exemplo 1, foram calcinadas a diversas temperaturas entre temperatura ambiente até 800°C durante seis horas ao ar e pressão de uma atmosfera. A avaliação do catalisador foi conduzida conforme no exemplo 3 usando 0,5 g dos catalisadores em cada experimento. Um aumento significativo na atividade foi encontrado com temperaturas de calcinação crescentes. As atividades para a amostra de temperatura ambiente e as amostras calcinadas são mostradas na tabela 1 conforme ilustrado na figura 2 (Condições de reação: amina/anilina (preparação usando uma razão molar de anilina para formaldeído de 5:1), 5,0 mL; catalisador ácido sólido, malha 14/30, 0,5 g; (1) T=60°C/4h, (2) T=95°C/2h; 1 atm Ar).

Tabela 1

T/°C	Produtos/% p/p				
	4,4'-MDA	2,4'-MDA	OABA	PABA	Oligômeros
25	4,55	0,43	2,69	25,20	4,65
120	4,16	0,44	2,59	22,36	4,29
210	5,42	0,58	2,41	18,01	4,91
300	6,01	0,66	2,23	13,95	4,62
400	10,61	1,09	1,80	6,90	4,38
500	12,00	1,28	1,89	10,24	5,19
600	16,52	1,82	1,71	5,27	5,28
700	21,60	2,46	1,69	3,03	16,53
800	22,6	2,54	1,61	2,44	15,38

[0061] Exemplo 7: Avaliação de Catalisador (reação em batelada): DAVICAT® SIAL 3113, estudo de temperatura de calcinação/atividade

[0062] A atividade catalítica do *livre de ligante*, DAVICAT® SIAL 3113 (pó, usado na preparação do extrudado DSiAL-1 de acordo com o exemplo 1), foi avaliado contra a temperatura de calcinação. As medições de calcinação e atividade das amostras foram conduzidas de acordo com o exemplo 6 usando amostras calcinadas de DAVICAT® SIAL 3113 (pó) como os catalisadores sólidos. Um aumento significativo foi observado na atividade com o aumento da temperatura de calcinação. As atividades para a amostra à temperatura ambiente e a amostra calcinada a 800°C são mostradas abaixo e ilustradas na figura 3 (Condições de reação: amina/anilina (preparação usando razão molar de anilina para formaldeído de 5:1), 5,0 mL, catalisador ácido sólido, malha 14/30, 0,5 g ; (1) T=60°C/4h, (2) T=95°C/2h; 1 atm Ar).

[0063] Temperatura Ambiente: Composição do Produto (95°C): 4,4'-MDA: 3,8% p/p; 2,4'-MDA: 0,3% p/p; N-o-aminobenzil anilina (OABA): 2,6% p/p; N-p-aminobenzil anilina (PABA): 21,3% p/p; trímeros e componentes pesados: 11,8% p/p.

[0064] Calcinado a 800°C: Composição do Produto (95°C):

4,4'-MDA: 23,8% p/p; 2,4'-MDA: 2,1% p/p; N-o-aminobenzil anilina (OABA): 1,7% p/p; N-p-aminobenzil anilina (PABA): 7,1 p/p; trímeros e componentes pesados: 13,4% p/p.

[0065] Exemplo 8: Avaliação de Catalisador (reação em batelada): Catalisadores Ácidos de Lewis $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

[0066] A atividade catalítica de catalisadores ácidos de Lewis homogêneos foi avaliada usando diversos triflatos de lantanídeos, $\text{Ln}(\text{trif})_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Pr}$, trifl = sulfonato de trifluormetano, CF_3SO_3) como exemplos específicos, que são providos para fins ilustrativos e não como limitativos da abrangência desta divulgação. A avaliação do catalisador foi conduzida de acordo com o exemplo 3 usando 0,1 g (1% p/p) dos catalisadores de triflato e 10,0 g da solução de aminal/anilina (exemplo 2). Todos os materiais exibiram alta atividade catalítica, o sumário de dados sendo provido na tabela 2.

Tabela 2

Amostra n°	Catalisador ^a	PM (g/mol)	Composição do Produto (% p/p)				
			4,4'- MDA	2,4'- MDA	OABA	PABA	Poli- mérico
1	$\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	492,16	23,8	4,5	0,28	—	3,7
2	$\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	599,16	22,0	4,1	0,26	—	4,4
3	$\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	620,24	20,7	4,1	0,28	—	4,4
4	$\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	597,56	22,2	4,2	0,26	—	4,6
5	$\text{Pr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	588,11	22,1	4,1	0,26	—	4,6

^a Ácido de Lewis tolerante a água

[0067] Exemplo 9: Reação de condensação

[0068] Anilina e formaldeído a uma razão em peso de 5:1 poderão ser contatados com um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido sob condições que permitam a formação de MDA. Esta reação poderá ser deixada se desenvolver até a conclusão, no qual tempo a solução poderá compreender cerca de 59% em peso de anilina. Usando uma condição de reação de

60°C/95°C e conduzindo a plena conversão do amina a PABA, a solução de produto poderá incluir cerca de 28% em peso de 4,4'-MDA e cerca de 5% em peso de 2,4'-MDA + OABA. O saldo da solução de produto (~8% em peso) poderá incluir MDAs de ordem superior (p.ex., MDAs compreendendo 3, 4, 5, ou 6 anéis). A seletividade a 4,4'-MDA relativamente a 2,2'-MDA e 2,4'-MDA poderá ser além de 80% (p.ex., 83-87%).

[0069] Exemplo 10: Efeito da Temperatura na Acidez de Lewis e Brönsted

[0070] A absorbância em, 1455^{-1} corresponde ao número de moléculas de piridina coordenadamente ligadas (i.é, sítios ácidos de Lewis), enquanto que a absorbância em 1540^{-1} corresponde ao número de íons piridínio presentes (i.é, sítios ácidos de Brönsted).

[0071] Portanto, mudanças na absorbância como uma função da temperatura provêm uma indicação do número relativo e/ou da força dos sítios ácidos presentes no catalisador.

[0072] A acidez de Lewis e Brönsted de catalisadores de alumina-sílica preparados a temperaturas de calcinação ambiente (controle), 500°C, e 700°C de acordo com o exemplo 1 (DSiAl-1) foram analisados por espectroscopia de infravermelho de piridina adsorvida. Foi preparado um wafer de catalisador adequado para análise por infravermelho. A amostra foi colocada em uma célula de medição e aquecida até 400°C para desidratar a amostra e então resfriada até 150°C sob fluxo de nitrogênio. 5 Microlitros de piridina foram injetados na corrente de gás passando através do catalisador. Após 5 minutos, um espectro de IR foi registrado. Então, outra injeção de 5 microlitros de piridina foi feita e após 5 minutos outro espectro de IR foi registrado. Caso espectros

sucessivos sejam substancialmente idênticos, então o experimento prossegue para etapa seguinte, caso contrário é feita outra injeção de piridina. Os espectros de IR foram então registrados como uma função da temperatura até uma temperatura final de 400°C. Os resultados são mostrados na tabela 3 e figura 4.

[0073] Na tabela 3, há um decréscimo na quantidade de piridina adsorvida à medida que a temperatura de tratamento era aumentada. Tanto os números de sítios de Lewis quanto de Brönsted decrescem, entretanto, o número de sítios de Lewis decresce mais, resultando em uma razão de Brönsted para Lewis mais alta para a amostra tratada na temperatura mais alta.

Tabela 3

Catalisador	Absorbância IR (acidez de Lewis, (~1455 cm ⁻¹))	Absorbância IR (acidez de Brönsted, (~1540 cm ⁻¹))	Razão sítios de Brönsted para Lewis
RT (controle)	0,258	0,054	0,209
500	0,185	0,042	0,227
700	0,132	0,032	0,242

[0074] Conforme ilustrado na figura 4, o catalisador de controle (calcinado à temperatura ambiente) exibiu a mais alta absorvância em 1455 cm⁻¹ dos três catalisadores indicando que ele tinha mais sítios ácidos de Lewis (fig. 4, lado esquerdo). O catalisador calcinado a 700°C exibiu a absorvância mais baixa em 1455 cm⁻¹ dos três catalisadores indicando que ele tinha o número menor de sítios ácidos de Lewis.

[0075] O catalisador calcinado à temperatura ambiente também exibiu a absorvância mais alta em 1540 cm⁻¹ por grama dos três catalisadores testados indicando que ele tinha maioria de sítios ácidos de Brönsted (fig. 4, lado direito).

O catalisador calcinado a 700°C exibiu a absorbância mais baixa em 1540 cm^{-1} dos três catalisadores indicando que ele tinha o número menor de sítios ácidos de Brönsted. Entretanto, conforme a figura 4 mostra, o grau de diferença entre a acidez de Brönsted dos três catalisadores foi menor que o grau de diferença entre a acidez de Lewis dos três catalisadores. Consequentemente, poderá ser que as temperaturas de calcinação tenham um impacto maior nos sítios ácidos de Lewis que nos sítios ácidos de Brönsted.

[0076] Exemplo 11: Dependência da Temperatura na Acidez Total

[0077] Para adicionalmente avaliar o efeito da temperatura de calcinação na acidez de Lewis e Brönsted, catalisadores de alumina-sílica preparados em temperaturas de calcinação de temperatura ambiente (controle), 500°C, e 700°C foram expostos a vapores de piridina conforme descrito no exemplo 10. Os catalisadores foram então expostos a temperaturas crescentes e espectros de infravermelho em 1455 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} foram registrados como uma função da temperatura. Um espectro final foi registrado em 400°C (i.é, ">400°C"). Para os picos de 1455 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} para cada catalisador, foi determinada a mudança na absorbância indo da temperatura 1 para a temperatura 2 como uma fração da absorbância total na temperatura inicial. Isto provê uma indicação do número relativo de sítios ácidos como uma função da força do ácido. Os resultados são mostrados nas tabelas 4 e 5 e nas figuras 5 e 6.

[0078] Neste ensaio, a temperatura provê uma aproximação da força de ligamento: quanto mais alta a temperatura, mais fortemente o sítio ácido liga à piridina. Conforme mostrado

na figura 5, o exemplo específico de catalisador calcinado a 700°C tinha uma fração mais alta dos seus sítios coordenadamente ligados à piridina à baixa temperatura (150–200°C) que outro catalisador exemplo específico ou o controle. Portanto, ele tinha uma fração mais alta de sítios ácidos de Lewis relativamente fracos. Da mesma maneira, uma vez que ele tinha uma fração mais baixa de seus sítios ácidos ligada à piridina em temperaturas mais altas (350–400°C e >400°C), o catalisador exemplo específico calcinado a 700°C tinha uma fração mais baixa de sítios ácidos de Lewis relativamente fortes.

Tabela 4: Distribuição de Força Ácida de Lewis Base Fracionária

Temperatura	LA-700	LA-500	LA-RT
150–200°C	0,382	0,272	0,247
200–250°C	0,181	0,161	0,172
250–300°C	0,121	0,136	0,140
300–350°C	0,111	0,101	0,102
350–400°C	0,055	0,064	0,008
400°C	0,151	0,266	0,266

[0079] Semelhantemente, o catalisador exemplo específico calcinado a 700°C tinha uma fração mais baixa de sítios ácidos fortes de Brönsted (350–400°C e >400°C) que o catalisador exemplo específico calcinado a 500°C ou o controle (figura 6).

Tabela 5: Distribuição de Força Ácida de Brönsted Base Fracionária

Temperatura	BR-700	BR-500	BR-RT
150–200°C	0,217	0,2030	0,224
200–250°C	0,348	0,263	0,224
250–300°C	0,248	0,255	0,192
300–350°C	0,143	0,159	0,155
350–400°C	0,043	0,100	0,102
400°C	0,000	0,020	0,102

[0080] Exemplo 12: Preparação de Sílica Alumina SiAl-A13, 13% p/p de Al_2O_3 Usando um Método de Sol-Gel

[0081] A preparação foi conduzida sob nitrogênio e exclusão de umidade. Um frasco de fundo redondo de 250 mL contendo uma barra de agitação magnética revestida com Teflon foi carregado com 50 mL de 2-propanol seco e 17,33 g (0,0832 mol) de tetraetoxissilano (TEOS, Aldrich). A mistura foi então aquecida até 80°C, e 2,99 g (0,0146 mol) de isopropóxido de alumínio sólido (Aldrich) foram adicionados em uma única etapa. A mistura límpida, homogênea, foi agitada durante duas horas a esta temperatura, resfriada até a temperatura ambiente e então colocada em um banho de gelo para resfriamento adicional até $\leq 5^\circ\text{C}$. Separadamente, 8 mL de água acidificada (1,25 mL de HNO_3 2M/100 mL) também foram resfriados até $\leq 5^\circ\text{C}$. Em seguida, a mistura reagente foi hidrolisada lentamente adicionando a H_2O acidificada, resultando em uma solução homogênea, límpida. A mistura foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada durante 30 min. adicionais antes de ser deixada em repouso da noite para o dia à temperatura ambiente. O gel homogêneo, límpido foi então removido, secado a 70°C durante oito horas, e então calcinado a 120°C (2 h), 550°C (4 h), e 700°C (10 h) sob ar fluente (5 L/min). Rendimento: 5,55 g de um material vítreo, branco.

[0082] Exemplo 13: Preparação de Sílica Alumina SiAl-A27,5, 27,5% p/p de Al_2O_3 Usando um Método de Sol-Gel

[0083] A preparação foi conduzida sob nitrogênio e exclusão de umidade. Um frasco de fundo redondo de 250 mL contendo uma barra de agitação magnética revestida com Teflon foi carregado com 50 mL de 2-propanol seco e 7,79 g (0,0374

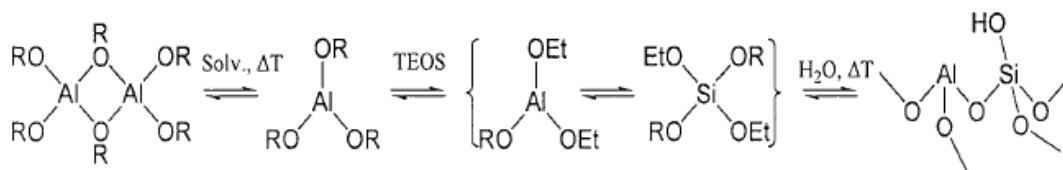
mol) de TEOS, e 10,64 g (0,0302 mol) de di-s-butoxialuminoxitrietoxissilano (Gelest, Inc.). A mistura homogênea, límpida foi então aquecida até 80°C, agitada durante duas horas adicionais a esta temperatura e então resfriada até a temperatura ambiente. A mistura foi então resfriada até $\leq 5^{\circ}\text{C}$, e hidrolisada adicionando 8 mL de H₂O acidificada (i.é, exemplo 1). Após ser deixado em repouso da noite para o dia à temperatura ambiente, o gel límpido foi então secado a 70°C durante oito horas, e então calcinado a 120°C (2 h), 550°C (4 h), e 700°C (10 h) sob ar fluente (5 L/min). Rendimento: 5,13 g de um material vítreo, branco.

[0084] Exemplo 14: Atividade Catalítica

[0085] Condições de Reação: 5,0 g de amina (5:1); 0,5 g catalisador; 60°C/4 h; 95°C/2 h. Análise do produto (cromatografia gasosa) em % p/p. **SiAl-A13**, Si/Al = 5,68 913% P/P DE Al₂O₃); anilina, 60,39; OABA, 1,68; 2,4'-MDA, 3,45; PABA, 3,33; 4,4'-MDA, 24,54, **SiAl-A27,5**, Si/Al = 2,24 (27,5% p/p Al₂O₃); anilina, 60,39; OABA, 1,57; 2,4'-MDA, 3,34; PABA, 0,34; 4,4'-MDA, 28,95.

[0086] Exemplo 15: Preparação de Sílica Alumina SiAl-A27,5 Usando um Método de Sol-Gel

[0087] Uma variedade de catalisadores de alumina-sílica amorfos com teores de Al₂O₃ varando de 0% p/p a 46% p/p foi preparada a partir de alcóxidos de silício e alumínio seguindo o procedimento geral descrito abaixo para SiAl-A27,5 (SiO₂Al₂O₃(27,5); 27,5% p/p de Al₂O₃, Si/Al = 2,24, SiO₂/Al₂)₃ = 4,48), esquema 1.



Esquema 1

[0088] A preparação da mistura pré-hidrólise é conduzida sob argônio e exclusão de umidade. Uma preparação típica é conduzida em 50 mL de 2-propanol usando uma concentração equimolar ($\text{Si} + \text{Al} = 97,8 \text{ mmoles}$). O procedimento descrito abaixo permite a preparação de 5-6 g de material final (calcinado). Um frasco de 350 mL de fundo redondo contendo uma barra de agitação magnética revestida de Teflon é purgado com argônio durante 15 min. Em seguida, 50 mL de 2-propanol são adicionados ao frasco à temperatura ambiente. Separadamente, 7,79 g (0,0374 mol) de TEOS, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, e 10,64 g (0,0302 mol) de di-s-butoxialuminoxitrietoossilano, $(\text{s-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlO-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, são misturados em um frasco de amostra de 40 mL e adicionados ao frasco de fundo redondo com agitação. O frasco é então adaptado com um condensador de refluxo, conectado a um borbulhador, e abaixado para dentro do banho de óleo. A mistura é deixada aquecer até 80°C e agitada durante 2 h a esta temperatura, então resfriada até a temperatura ambiente com agitação (~30 min). Em seguida, a mistura é transferida para um copo plástico com uma tampa e colocada em um banho de gelo e resfriada até $\leq 5^\circ\text{C}$ com agitação. Separadamente, 8 mL de solução de $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ (1,25 mL de HNO_3 2M diluído a 100 mL) são colocados em um segundo frasco de amostra e também resfriados a $\leq 5^\circ\text{C}$. A solução de $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ fria é então adicionada lentamente à mistura reagente no copo plástico usando uma pipeta plástica descartável. A solução deverá estar límpida e incolor após a

adição. A mistura reagente é então removida do banho de gelo e deixada se aquecer até a temperatura ambiente com agitação, e a mistura homogênea, límpida é deixada repousar da noite para o dia à temperatura ambiente. O gel límpido, sólido é então transferido para um prato de porcelana e secado a 75°C durante 24 horas sob ar circulante. O gel seco é então esmagado e homogeneizado, e calcinado sob ar fluente (5,0 L/min); 2 h/240°C, 2 h/350°C, 4 h/550°C; da noite para o dia/700°C. O processo produz 5,50 g (sólido branco).

[0089] Exemplo 16: Davicat 135 (Lote #0109, SIAL 3113)

[0090] O material (DAVICAT SIAL 3113), SiO₂, 84,9%; Al₂O₃, 14,4%; densidade = 0,5 g/cm³; volume de poros, 0,76 cm³/g; área superficial BET, 573 m²/g, foi obtido da W.R.GRACE & CO. Ele foi calcinado a 700°C sob ar fluente (5 l/min) antes da avaliação catalítica.

[0091] Exemplo 17: Zeolitos LZ20 (Lote #5228-65, SiO₂/Al₂O₃ ~6); e LZ20M (LZ20 desaluminizado, Lote #7313-33, SiO₂/Al₂O₃ ~20)

[0092] Descobriu-se que zeolito Y desaluminizado preparado na presença de umidade é ativo para rearranjo de amina, mas aparentou desativar-se de maneira relativamente rápida. Os materiais zeolíticos LZ20 e LZ20M (FAU) foram testados para determinar que impacto condições de pré-tratamento e reação anidras possam ter sobre a atividade.

[0093] Exemplo 18: Secagem em forno tubular ("tube furnace") dos materiais pré-calcinados (700°C)

[0094] A atividade catalítica dos materiais descritos nos exemplos 15-17 foi testada na ausência de ar e umidade. Especificamente, amostras de 2-3 g de cada material foram secadas sob nitrogênio fluente (100 mL/min) a 700°C durante

16 horas. Os materiais foram resfriados até a temperatura ambiente sob nitrogênio fluente, e então transferidos para uma caixa seca com Atmosferas de Vácuo.

[0095] Exemplo 19: Preparação de Aminoal (N,N'-Dianilino, 2:1)

[0096] A preparação foi conduzida sob atmosfera de gás inerte (argônio). 3000 g de anilina (destilada sobre pó de Zn) foram colocados em um frasco de fundo redondo de 5 L (três gargalos), equipado com um funil goteador, um termômetro, e uma barra agitadora e resfriado até 5°C usando um banho de gelo. 525 g de solução de formalina (formaldeído a 37% em H₂O) foram então adicionados e agitados por mais que 30 minutos, mantendo a temperatura abaixo de 10°C.

[0097] A mistura foi então deixada esquentar até a temperatura ambiente e agitada durante mais quatro horas. A mistura foi então colocada em um funil separador sob argônio e deixada em repouso da noite para o dia à temperatura ambiente. A fase orgânica foi então separada e secada sobre 120 g de MgSO₄ anidro. O produto final, contendo o aminoal em excesso de anilina (razão molar total de anilina para formaldeído de 5:1), foi usado para avaliação de catalisador em reações em batelada. Uma porção do aminoal/anilina foi transferida para uma caixa seca com Atmosferas de Vácuo para ensaios catalíticos sob exclusão de ar e umidade.

[0098] Exemplo 20: Preparação de PABA (N-(p-aminobenzil)anilina) Solução de Síntese para Avaliação de Catalisador

[0099] Um frasco de fundo redondo de 500 mL, equipado com um condensador de refluxo e termômetro foi carregado com 233 g de solução de amina;/anilina (razão molar de 5:1 de anilina

para formaldeído), e 12,0 g de zeolito Y (LZ20M) foram adicionados com agitação. A mistura foi aquecida até 45°C e mantida nesta temperatura durante 4-5 horas, dependendo do progresso da reação. A reação foi monitorada por GC calibrada e uma conversão quase completa do amina foi indicada por um nível constante da PABA que foi alcançado após aproximadamente 4,5 horas. O catalisador foi removido por filtração a vácuo, e o líquido amarelo, límpido foi armazenado sobre uma peneira molecular 4A (Grau 514, malha 8-12) da noite para o dia à temperatura ambiente. O teor final de PABA foi determinado por análise de GC. Uma porção da solução de síntese da PABA foi transferida para uma caixa seca de Atmosferas de Vácuo para ensaios catalíticos sob exclusão de ar e umidade.

[00100] Exemplo 21: Avaliação de Catalisador (reações em batelada)

[00101] Entre 0,1 - 0,5 g de catalisador sólido (exemplos 1-4, ou calcinados ao ar ou calcinados e secados no forno tubular) foi colocado em um frasco de 25 mL contendo uma barra de agitação magnética. Em seguida, 5,0 g de solução de síntese de PABA (exemplo 6) foram adicionados, a mistura foi aquecida até 95°C e agitada durante 4 horas nesta temperatura. Alíquotas de solução reagente foram removidas a cada 30 min, filtradas através de um filtro de seringa e analisadas por GC. O protocolo de ensaio do catalisador foi conduzido ao ar bem como sob exclusão de ar e umidade (caixa seca). Os dados de atividade catalítica comparando ambos os protocolos de ensaio estão sumarizados na tabela 1 e figura 7. Mais especificamente, a tabela 1 contém uma comparação de catalisadores calcinados ao ar e secados em forno tubular na

reação de rearranjo do amina para metilenodianilina. As condições de reação incluíam amina/anilina (razão molar de anilina para formaldeído de 5:1), 5,0 mL; catalisador ácido sólido, malha 14/30, 0,1-0,5 g; (1) T=60°C/2 h, (2) T=95°C/4 h; 1 atm Ar. A avaliação catalítica das amostras secadas em forno tubular foi conduzida em uma caixa seca com Atmosferas de Vácuo.

[00102] A figura 7 contém uma comparação de catalisadores calcinados ao ar e secados em forno tubular na reação de rearranjo do amina para a metilenodianilina. As condições de reação incluíam solução de síntese de PABA (razão molar de anilina para formaldeído de 5:1), 5,0 mL; catalisador ácido sólido, malha 14/30, 0,5 g; T=85°C/4 h; 1 atm Ar. A avaliação catalítica das amostras secadas em forno tubular foi conduzida em uma caixa seca com Atmosferas de Vácuo.

Tabela 6: Comparação de Catalisadores Secados ao Ar e Secados em Forno Tubular

Catalisador ¹	Protocolo ²	Produtos ³					Quant. Cat. (g)	k ₁ PABA (min ⁻¹) ⁴
		4,4'-MDA (%p/p)	2,4'-MDA (%p/p)	OABA (%p/p)	PABA (%p/p)	Olig. (%p/p)		
SiAl-A27,5	Ar	31,76	3,88	1,63	0,63	7,98	0,5157	0,1459
	Inerte	16,14	2,31	1,99	11,28	7,58	0,1040	0,2279
Davicat 135	Ar	30,38	3,92	1,76	1,41	5,62	0,5174	0,1019
	Inerte	14,82	2,21	1,99	12,94	5,41	0,1260	0,1604
LZ20	Ar	23,96	1,15	1,84	5,86	4,67	0,1127	0,2584
	Inerte	28,58	1,31	1,68	4,29	6,62	0,1130	0,3745
LZ20M	Ar	34,12	1,38	1,65	0,67	1,79	0,1131	1,2607
	Inerte	36,87	1,54	0,39	0,12	4,36	0,1050	1,2607

¹ Todos os materiais foram calcinados a 700°C em ar antes da avaliação.

² (1) Protocolo Ar: Catalisadores foram usados para avaliações após calcinação a 700°C em ar seguido de secagem

sob N₂ fluente em um forno tubular, ensaios catalíticos foram conduzidos em uma caixa seca com Atmosferas de Vácuo.

³ Distribuição de produção por análise de GC. [Oligômeros] = 100% - Σ [4,4'-MDA + 2,4'-MDA + OABA + PABA]

⁴ Constante de taxa de primeira ordem de desaparecimento de PABA sob condições de reação empregadas.

$K_1(\text{PABA}) = \{ \text{INCLINAÇÃO}(\ln[\text{PABA}]/\text{tempo}/\text{cat.}/[\text{PABA}/\text{anilina}]) \};$
 $\{\text{min}^{-1}\}.$

[00103] Exemplo 22: Avaliação de Catalisador (reação em batelada): SiAl-A27,5, estudo de temperatura de calcinação/atividade

[00104] A atividade catalítica de SiAl-A27,5 foi avaliada contra a temperatura de calcinação. As medições de calcinação e atividade das amostras foram conduzidas de acordo com o exemplo 7 usando uma amostra calcinada ao ar de SiAl-A27,5 como o catalisador sólido. Encontrou-se um aumento significativo na atividade ao se aumentar a temperatura de calcinação. Os dados de atividade para a amostra calcinada a 800°C são mostrados abaixo e ilustrados na figura 8 (solução de síntese de PABA (razão molar de anilina para formaldeído de 5:1), 5,0 mL; catalisador ácido sólido, malha 14/30, 0,5 g; T=95°C/4 h; 1 atm Ar).

[00105] 800°C: 4,4'-MDA: 23,8% p/p; 2,4'-MDA: 2,1% p/p; N-o-aminobenzil anilina (OABA): 1,7% p/p; N-p-aminobenzil anilina (PABA): 7,1% p/p; trímeros e componentes pesados: 13,4% p/p.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir uma metilenodianilina, ou uma mistura de metilenodianilina e seus homólogos superiores, caracterizado pelo fato de compreender:

contatar anilina e formaldeído sob condições que permitam a formação de um amina;

contatar uma composição de catalisador com o amina para formar a metilenodianilina, sendo que a composição de catalisador compreende um catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido que foi calcinado a pelo menos 650 °C.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a razão molar de óxido metálico para sílica ser de mais de 0,01 a 0,5.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o óxido metálico ser selecionado do grupo consistindo de Al_2O_3 , TiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , e combinações destes.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de (a) o óxido metálico ser Al_2O_3 e (b) o catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido ter uma razão em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de mais de 0 a 1.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de o catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido ter uma razão em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 0,1 a 0,5.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 5, caracterizado pelo fato de estar livre de um agente ligante.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a composição de catalisador adicionalmente compreender um agente ligante.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o catalisador ácido de sílica-óxido metálico sólido compreender de 5% p/p a 60% p/p de Al_2O_3 .
9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a metilenodianilina formada compreender pelo menos 40 por cento em peso de 4,4'-metilenodianilina.
10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as condições (ii) para rearranjar o amina para formar a metilenodianilina compreenderem uma temperatura de 60°C a 120°C.
11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as condições (ii) para rearranjar o amina para formar a metilenodianilina compreenderem um carregamento de catalisador de 2% p/p a 15% p/p para um processo em pasta.
12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o contatar anilina e formaldeído compreender contatar anilina e formaldeído a uma razão molar de anilina para formaldeído de 2/1 a 5/1.
13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o contatar o amina e o catalisador compreender contatar o amina e o catalisador em zonas múltiplas de temperatura, usando ou reatores de leitos fixos múltiplos ou um reator de leito fixo ou reatores com múltiplas zonas de temperatura.
14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de as zonas de temperatura múltiplas compreenderem uma primeira zona tendo uma temperatura de 40-80°C e uma segunda zona tendo uma faixa de temperatura de 80-150°C.
15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de as zonas de temperatura múltiplas compreenderem

ainda uma terceira zona de temperatura de 100-150°C.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores 1 a 14, caracterizado pelo fato de o catalisador é um que foi calcinado a 650 a 900 °C.

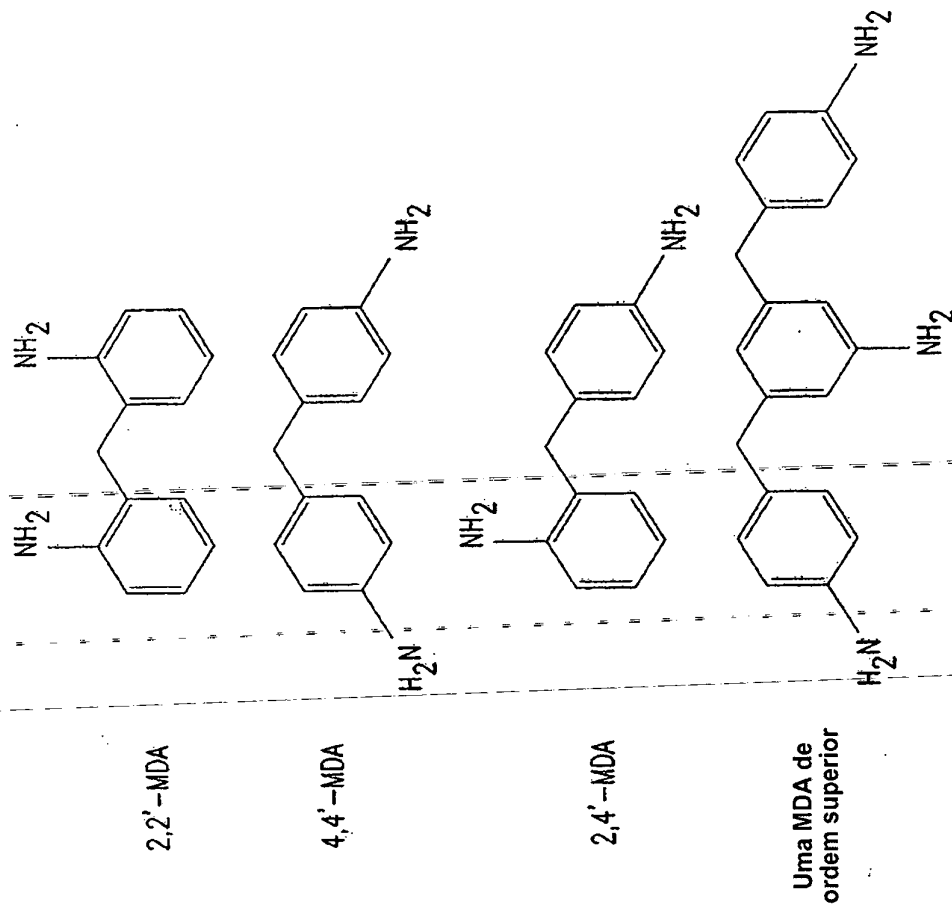


FIG.1

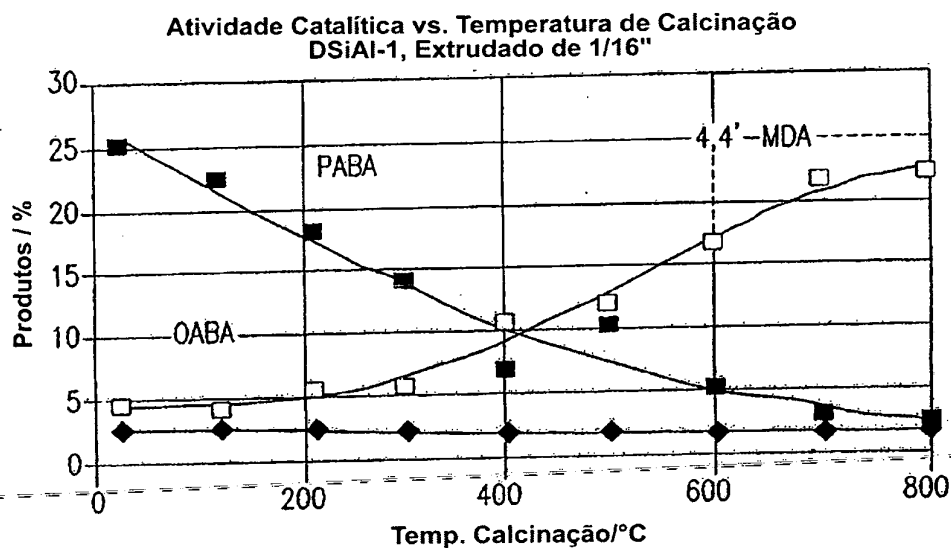


FIG.2

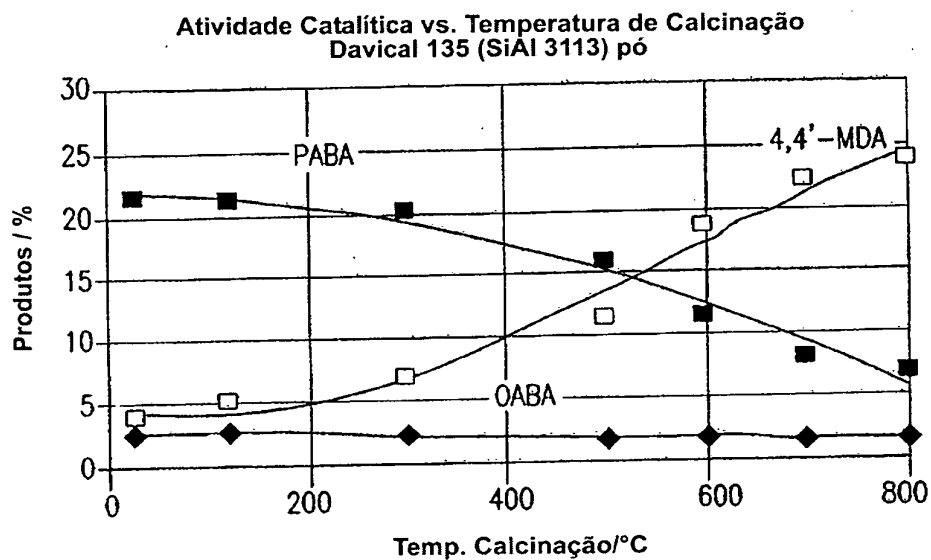


FIG.3

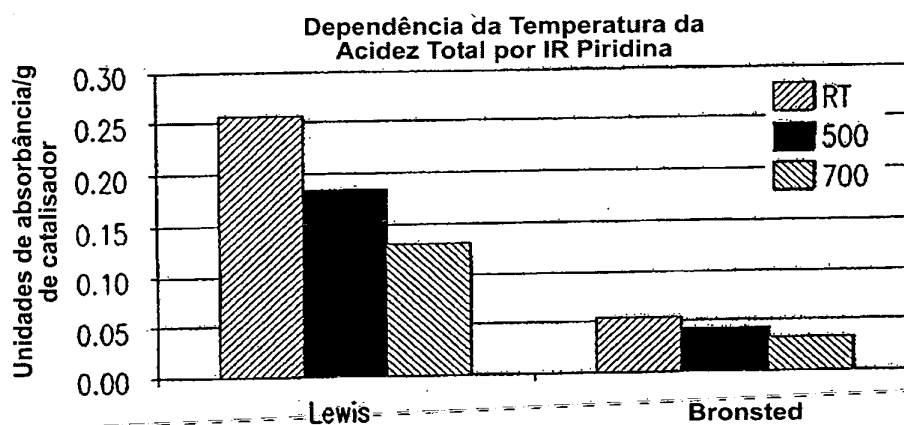


FIG.4

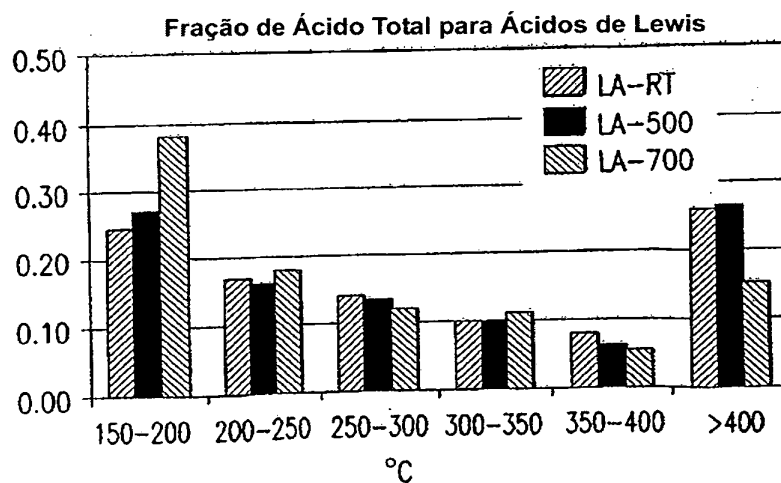


FIG.5

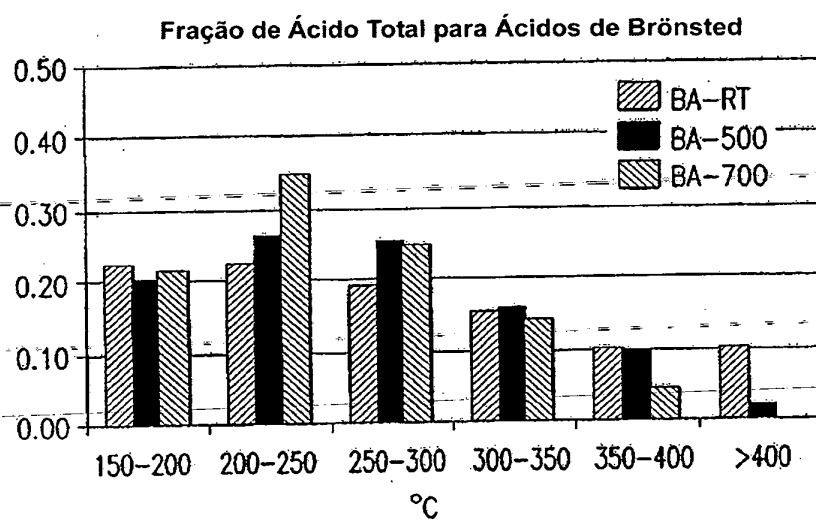


FIG.6

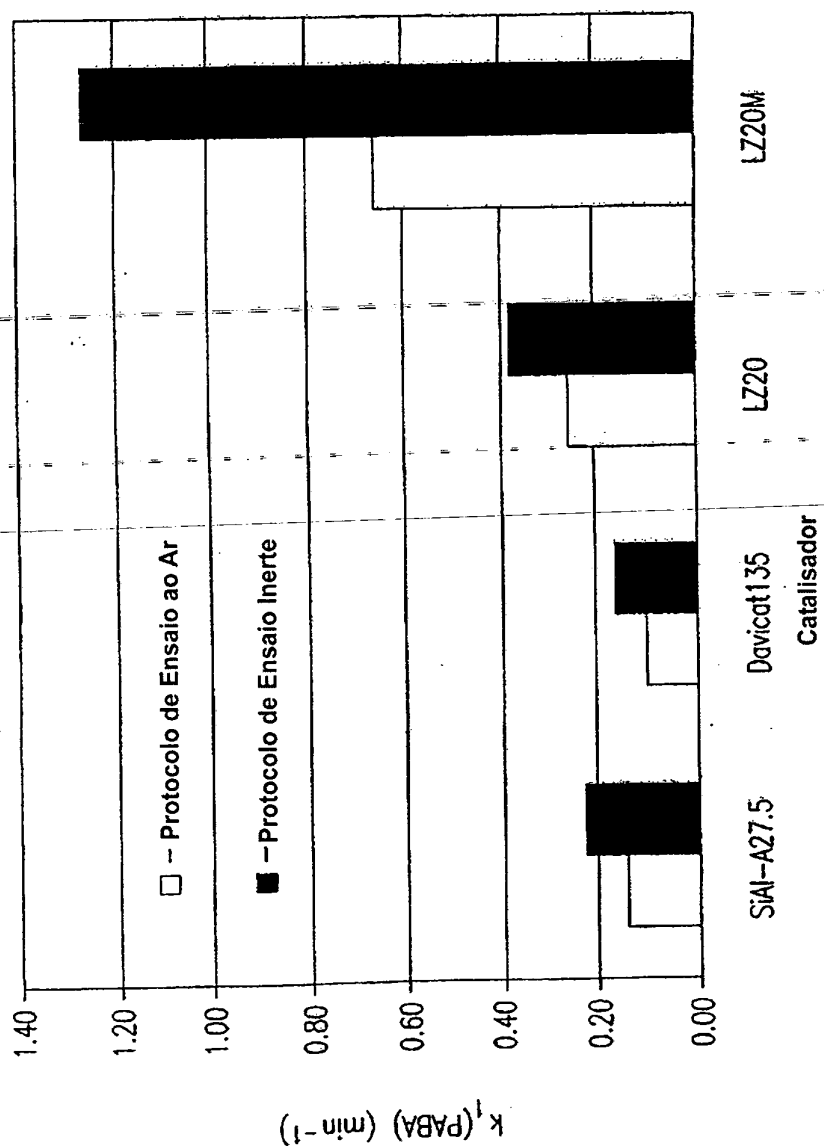


FIG.7

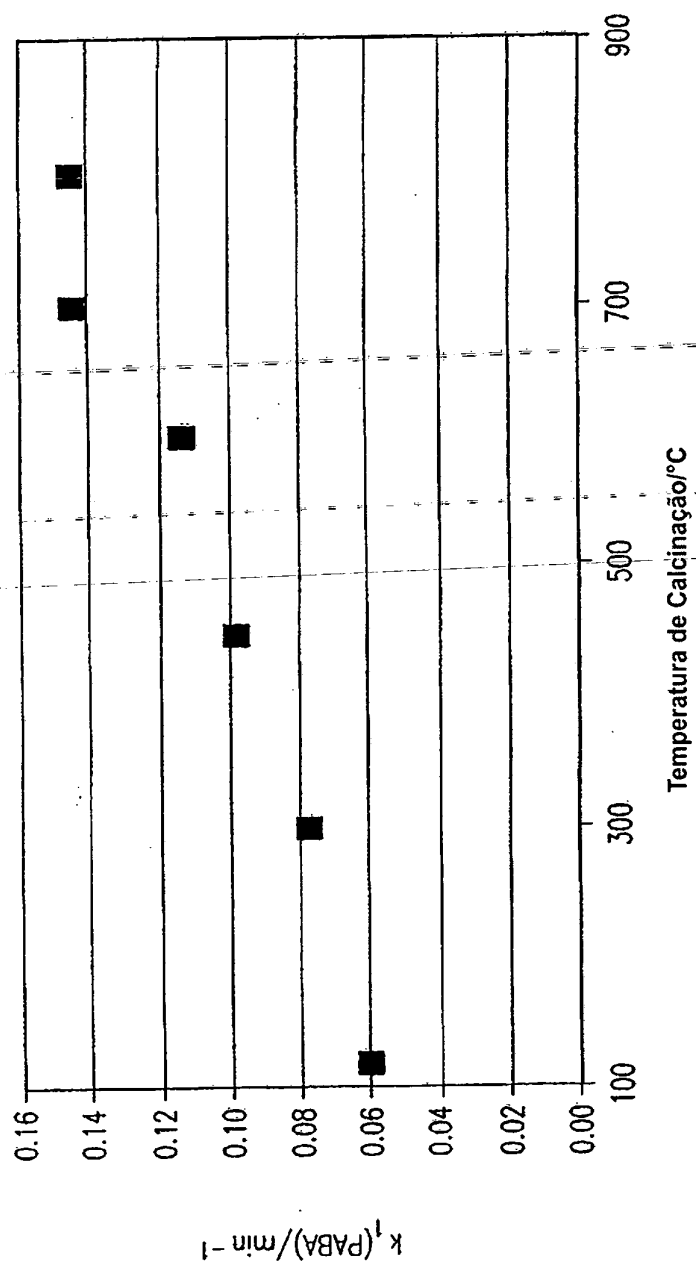


FIG.8