

387182

387182

P. 46.784.-

Case F-1776 C

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C07
SUBCLASE C



13

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en 27, Doshomachi 2-chome, Higashi-ku, Osaka,
Japón

por: "UN METODO PARA PRODUCIR ISOPRENO" (Clase Internacio-
nal C07c)



13 FEB 1957

La presente invención se refiere a un método para la producción de isopreno. Mas concretamente, la presente invención se refiere a un método para la producción de isopreno, que se caracteriza por hacer reaccionar isobutileno con formaldehído, en fase vapor, en presencia de un catalizador ácido, sólido, que comprende óxido de silicio y óxido de antimonio.

Para satisfacer la demanda, en aumento, de isopreno como materia de partida para la producción de cauchos sintéticos y sustancias semejantes, se desea fabricar con facilidad isopreno, de pureza elevada y con rendimiento bueno. Para este propósito se recomendó la producción directa (proceso de una sola etapa) mediante la condensación entre isobutileno y formaldehído, a causa de su procedimiento simplificado, y se han descrito diversos catalizadores, que incluyen alúmina, sílice-alúmina, fosfato de cadmio, ácido fosfórico-óxidos (o hidróxidos) de cromo, ácido fosfórico-óxidos (o hidróxidos) de manganeso, o semejantes, como catalizadores para el proceso de una sola etapa.

Sin embargo estos catalizadores, conocidos hasta la fecha, tienen las graves desventajas siguientes:

- (1) Son pobres en la proporción de conversión de formaldehído (es decir, la relación entre la cantidad de formaldehído hecho reaccionar y la de formaldehído suministrado), y
- (2) Son pobres en la selectividad del formaldehído hecho reaccionar a isopreno.

Nadie ha tenido éxito, totalmente, en la resolución de estos problemas, al menos en lo que conocen los presentes inventores.

387 182



13 FEB 1971

Ahora, los presentes inventores han descubierto, inesperadamente, que el catalizador ácido, sólido, que comprende óxido de silicio y óxido de antimonio, resuelve completamente ambas desventajas, a la vez que el catalizador ácido, sólido, que contiene, además, como ingrediente secundario, por lo menos un miembro seleccionado del grupo constituido por Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Ca, Mg, B, Al, Tl, Sn, Pb, P y Bi, puede mejorar, además, la proporción de conversión del formaldehído y/o la selectividad del formaldehído hecho reaccionar, a isopreno, y que el periodo de vida del catalizador ácido, sólido, se prolonga mediante la adición del ingrediente de Al, como ingrediente secundario, el catalizador que comprende óxido de silicio y óxido de antimonio. La presente invención está basada en estos nuevos descubrimientos.

Por consiguiente, el objeto principal de la presente invención es proporcionar un método industrialmente factible para la producción de isopreno de elevada pureza, así como con rendimiento alto, con un coste de producción bajo.

Dicho objeto se lleva a cabo haciendo reaccionar isobutileno con formaldehído, en fase vapor, en presencia de un catalizador ácido, sólido, que comprende óxido de silicio y óxido de antimonio.

El catalizador ácido, sólido, se prepara mediante un procedimiento adecuado, por ejemplo, combinando un componente de silicio con el componente de antimonio, y calentando la mezcla.

El componente de silicio, es, por ejemplo, óxido de silicio (tal como xerogel de sílice, hidrogel de sílice,



sol de sílice, sílice cristalina o compuestos semejantes), sales de ácido silícico (tales como silicato potásico, silicato sódico o semejante), haluros de silicio (por ejemplo tetracloruro de silicio, tetrafluoruro de silicio o compuestos semejantes), ésteres de ácidos silícicos (por ejemplo ortosilicato de tetraetilo o semejantes), otros compuestos que se convierten fácilmente en componentes de silicio y minerales arcillosos que contienen tales compuestos.

10 El componente de antimonio se pone de ejemplo por óxido de antimonio (tal como trióxido de diantimonio, tetróxido de diantimonio, pentóxido de diantimonio, o compuestos semejantes), ácido antimónico (por ejemplo ácido orto-antimónico, ácido meta-antimónico o semejantes), haluros de antimonio o sus hidrolizados parciales (por ejemplo tetracloruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, tricloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, oxiclo-
15 ruro de antimonio o compuestos semejantes); un compuesto orgánico de antimonio (por ejemplo triisopropóxido de antimonio o semejantes), sales de antimonio (por ejemplo, sulfuro de antimonio, sulfato de antimonio, tártaro emético o semejantes), sales de ácidos antimónicos (por ejemplo antimoniato potásico o semejantes)

25 Aquellos dos componentes se combinan mediante mezcla o reacción de uno con otro, según métodos conocidos per se, por ejemplo, (1) mezclando una solución acuosa del componente de silicio con una solución acuosa del componente de antimonio, lo que conduce a la gelificación de ambos componentes, (2) impregnando uno de los componentes
30 con una solución acuosa del otro componente, (3) medios de

387182

13



5 cambio iónico ó (4) medios físicos, por el empleo de un
molino de bolas, una amasadora y semejantes. Cuando se em-
plea un componente distinto de óxido de silicio, como com-
ponente de silicio, o, alternativamente, cuando se emplea
un componente distinto del óxido de antimonio, como compo-
nente de antimonio, es recomendable que los materiales com-
binados de los dos componentes se sometan después a hidró-
lisis con una solución acuosa de un ácido mineral (por ejem-
plo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico u otro ácido seme-
jante) y/o a calentamiento en presencia de oxígeno, para
10 obtener así un catalizador ácido, sólido, compuesto, prin-
cipalmente, de óxido de silicio y óxido de antimonio.

15 La cantidad de óxido de antimonio respecto a la can-
tidad de óxido de silicio en el catalizador ácido sólido
puede variar en un intervalo amplio, sin embargo, está com-
prendida habitualmente entre 1/500 y 50/1, aproximadamen-
te, de preferencia entre 1/50 y 30/1, aproximadamente, y
lo mas deseable entre 1/20 y 10/1, aproximadamente, en tér-
minos de la proporción en peso de antimonio a silicio.

20 El catalizador ácido, sólido, debe comprender, ade-
más, como ingrediente secundario, por lo menos un miembro
seleccionado del grupo constituido por Ti, Zr, V, Cr, Mo,
W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Mg, Ca, B, Al, Tl, Sn,
Pb, P, Bi, al objeto de mejorar la proporción de conversión
25 de formaldehído y/o la selectividad del formaldehído hecho
reaccionar, a isopreno.

La adición del ingrediente de Al, en calidad de in-
grediente secundario, se recomienda, también, para prolongar el periodo de duración del catalizador ácido, sólido.

30 La adición del ingrediente secundario (o ingredien-



tes) puede efectuarse o bien antes de la combinación de los dos componentes o después de la combinación de los dos componentes.

5 Estos ingredientes menores pueden añadirse al catalizador en forma de los correspondientes nitratos, haluros, sulfatos, sales de ácidos orgánicos (por ejemplo ácido acético o semejantes), sales amónicas u otras sales convencionales.

10 La cantidad de dicho ingrediente secundario (o ingredientes) respecto al óxido de silicio está comprendida, habitualmente, entre 1/10000, aproximadamente, y 1/1, aproximadamente, de preferencia entre 1/1000, aproximadamente, y 1/1, aproximadamente, y, lo más preferible, entre 1/1000 y 1/3, aproximadamente, en términos de la proporción en peso del elemento correspondiente (o elementos) a silicio.

15 Mediante el procedimiento de calentamiento del proceso de reacción entre el isobutileno y el formaldehído, los ingredientes secundarios pueden convertirse en los iones correspondientes, en los propios elementos, compuestos hidroxilados, óxidos, intermedios transitorios para ellos, o compuestos combinados químicamente con óxido de silicio u óxido de antimonio.

20 La mezcla se calienta, preferiblemente, a una temperatura comprendida entre unos 100°C y unos 1200°C, más preferiblemente entre unos 300°C y unos 800°C. El procedimiento de calentamiento se lleva a cabo, habitualmente en presencia de aire, gases inertes (por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, etc), oxígeno o vapor de agua.

30 La reacción de condensación entre el isobutileno y

387 182

13



el formaldehído se lleva a cabo, habitualmente, a una temperatura superior a 180°C y, por consiguiente, no es esencial efectuar el procedimiento de calentamiento antes de su uso en la reacción.

5 El método de la presente invención se efectúa mediante la reacción de condensación entre el isobutileno y el formaldehído, en fase vapor, en presencia del catalizador antes mencionado.

10 La proporción molar de isobutileno a formaldehído puede variarse, según las condiciones de reacción, pero se prefiere un exceso de isobutileno, es decir más de 3 moles de isobutileno por mol de formaldehído.

15 Estas dos materias primas se hacen reaccionar, una con otra, en fase vapor, habitualmente a una temperatura superior a 180°C, preferiblemente entre unos 250°C y unos 300°C.

20 El tiempo de permanencia de las sustancias reaccionantes, que incluyen isobutileno y formaldehído, sobre el catalizador ácido, puede ser variable, también, conforme a las otras condiciones de reacción, pero se prefiere que esté comprendido entre 1 y 100 g hora, aproximadamente, por mol de sustancias reaccionantes. La presión de reacción puede ser la presión atmosférica, una presión reducida o una presión elevada, pero se adopta, eficazmente, una presión ligeramente elevada, el objeto de conseguir una producción de isopreno, elevada.

25 Al realizar el método de la presente invención pueden añadirse al sistema de reacción, como diluyentes de las materias primas, algunas sustancias que no alteren la reacción.
30 Las sustancias gaseosas, inertes, se ponen de ejemplo por



vapor, metanol, gas nitrógeno, aire, dióxido de carbono, un hidrocarburos parafínico (por ejemplo, metano, etano, propano o semejantes). En particular, es deseable la presencia de vapor para evitar una degradación repentina de la actividad del catalizador, y aumentar la selectividad del formaldehído hecho reaccionar, a isopreno.

5
10 Cuando la actividad del catalizador ácido, sólido, desc iende durante un periodo largo del tiempo de reacción, desde el punto de vista de la conversión y selectividad, se regenera el catalizador calentándole en presencia de aire, oxígeno o vapor, y puede utilizarse de nuevo en la reacción de condensación.

15 El catalizador puede tomar la forma de un lecho fijo, un lecho fluidizado, un lecho móvil o semejante, sin embargo, lo más deseable es el lecho fijo en el sistema oscilante.

20 El producto de reacción o bien se condensa o se absorbe en un disolvente adecuado, y se recupera por destilación fraccionada o mediante otros procedimientos convencionales, conocidos perse. El isobutileno y el formaldehído sin reaccionar, pueden separarse y devolverse a la reacción de condensación, como materiales de partida.

25 De este modo se produce isopreno en una proporción de conversión elevada, así como con alta selectividad, y el isopreno obtenido tiene la pureza, suprema, de mas del 99%.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar, además el método de la presente invención, sin que tengan intención de limitar a ellos el alcance de la invención.

30 En estos ejemplos la proporción de conversión así como la selectividad a isopreno, se muestran en términos de valor

387 182



medio, dentro del tiempo de reacción definido, efectuado.

Los gramo(s), kilogramos(s), mililitros(s) y milímetro(s) se abrevian, simplemente, a g, kg, l, ml y mm, respectivamente.

5

Ejemplo 1

Se disuelve 1 kg de silicato sódico (Japanese Industrial, calidad normal nº 3) en 6 litros de agua, y se sigue con la adición gradual, con agitación, de una solución de 53 g de tricloruro de antimonio en 480 ml de HCl 5N, de manera que se prepare un sol. El sol se ajusta a pH 2 - 3 y se calienta durante 3 horas a 100°C para obtener el hidrogel transparente, en forma de jalea. El hidrogel se corta con un cuchillo en cubos de unos 8 cm³ y se lava con agua destilada hasta ausencia del ión sodio. El hidrogel se seca a 100°C durante 4 horas, triturándose y tamizándose el xerogel así obtenido, obteniendo un catalizador ácido, sólido, de tamaño de malla de 4.000 a 841 micras, 15 partes en peso del catalizador así obtenido se empaquetan en un reactor tubular. Se alimentan al reactor, isobutileno (50,49 partes en peso/hora) y una solución acuosa de formaldehído al 40 por ciento en peso (9,65 partes en peso/hora), a 300°C, y se continúa la reacción durante 4 horas a presión atmosférica. El isopreno deseado se enfría y se retiene en forma líquida mientras que el formaldehído sin reaccionar y el vapor se separan por absorción en agua. El isopreno purificado se obtiene por destilación fraccionada de dicho producto retenido.

30

387 182



Conversión de formaldehído: 72%
Selectividad a isopreno : 77%
Pureza del isopreno : más del 99%.

Ejemplo 2

5

Se neutraliza silicato sódico (Japanese Industrial, calidad normal Nº 3) con ácido sulfúrico acuoso para hacer un xerogel de sílice. El xerogel de sílice se tritura y tamiza hasta obtener un tamaño de malla comprendido entre 4.000 y 841 micras. Se sumerge una porción de 500 g del xerogel en 1,2 litros de HCl 3N que contiene 46 g de tricloruro de antimonio. Se deja en reposo la mezcla, a temperatura ambiente, agitando ocasionalmente, durante un día y se coloca en una cápsula de evaporación. Se evaporan el agua y el cloruro de hidrógeno sobre un baño de agua hirviendo. El residuo se calienta en una corriente de aire y vapor a 400°C durante 2 horas, obteniéndose un catalizador sólido. Se lleva a cabo la misma reacción de condensación, mediante el empleo del catalizador así preparado, de la manera indicada en el Ejemplo 1 y se obtienen los datos siguientes:

10

15

20

Conversión de formaldehído: 86%
Selectividad a isopreno : 74%
Pureza del isopreno : Más del 99%.

25

Ejemplo 3

Se añaden gradualmente 57,6 g de pentacloruro de antimonio, a 1,8 litros de agua, obteniendo el $\text{Sb}(\text{OH})_5$ coloidal, como precipitado fino. Los precipitados se mezclan bien con 1.250 g de hidrogel de sílice que contiene

30

387 182



200 g de sílice, y la mezcla se amasa con una amasadora durante 12 horas, seguido de lavado con agua. La masa resultante se seca, tritura y tamiza obteniendo un catalizador de tamaño de malla de 4.000 a 841 micras. Se calienta el catalizador a 300°C durante 3 horas. Se lleva a cabo la reacción de condensación de la misma manera del Ejemplo 1, y se obtienen los datos siguientes:

5
10

| | | |
|-------------------------------|---|--------------|
| Conversión de formaldehído | : | 92% |
| Selectividad a isopreno | : | 71% |
| Pureza del isopreno producido | : | mas del 99%. |

Ejemplo 4

15

Se impregnan 200 g del catalizador ácido sólido, preparado en el Ejemplo 2, con 620 ml de amoniaco acuoso que contiene 2,8 g de ortofosfato de plata. Después se calienta la mezcla a 400°C durante 2 horas, y el catalizador preparado de este modo se somete a la reacción de condensación, de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados son los siguientes:

20

| | | |
|------------------------------|---|--------------|
| Conversión de formaldehído | : | 91 % |
| Selectividad a isopreno | : | 71 % |
| Pureza del isopreno obtenido | : | más del 99%. |

Ejemplo 5

25

Se disuelven 10 g de ortoantimoniato de aluminio, en forma de polvo fino, en 90 ml de HCl N y se impregnan con la solución resultante 625 g de hidrogel de sílice que contiene 100 g de sílice. La mezcla se seca a 100°C durante 30 minutos y se coloca en una extrusionadora para preparar

387182

13 FEB 1953



5 gránulos de 5 mm de diámetro y de 6 mm de longitud. Los gránulos se secan en el aire y se calientan a 600°C durante 4 horas, para preparar un catalizador sólido final. La reacción de condensación entre el isobutileno y el formaldehído se lleva a cabo de la misma manera del Ejemplo 1 mediante el empleo del catalizador antes preparado. Los resultados son los siguientes:

10 Conversión de formaldehído: 72%
 Selectividad a isopreno : 74%
 Pureza del isopreno : Mas del 99%.

Ejemplo 6

15 Una porción de 15 g del catalizador ácido, sólido, preparado en el Ejemplo 2, se impregna con cada una de las soluciones siguientes, durante 24 horas. Las mezclas se concentran a sequedad en un baño de agua hirviente, durante 3 horas. El residuo se calienta en atmósfera de vapor y aire, a 400°C durante 2 horas, para preparar catalizadores sólidos.

Clase de las soluciones:

- 20 (1) 0,241 g de tetracloruro de titanio en 50 ml de HCl 3N
- (2) 0,200 g de nitrato de zirconio en 100 ml de agua
- (3) 0,808 g de nitrato férrico en 100 ml de agua
- (4) 1,45 g de nitrato de bismuto en 100 ml de HNO₃ N
- 25 (5) 0,123 g de nitrato cálcico anhidro en 100 ml de agua
- (6) 0,562 g de ácido wolfrámico en 100 ml de solución acuosa de amoniaco N.

387182

13



Cada uno de los 6 catalizadores ácidos sólidos se emplea en la misma reacción de condensación del Ejemplo 1, y los resultados están tabulados, a continuación, para cada catalizador sólido.

| 5 | Clase de la solución | Conversión de formaldehído (%) | Selectividad a isopreno (%) | Pureza del isopreno (%) |
|----|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| | (1) | 83 | 78 | Más del 99% |
| 10 | (2) | 89 | 72 | Más del 99% |
| | (3) | 86 | 75 | Más del 99% |
| | (4) | 87 | 77 | Más del 99% |
| | (5) | 84 | 76 | Más del 99% |
| | (6) | 88 | 74 | Más del 99% |

15

Ejemplo 7

Se añaden 15 g de nitrato de aluminio, 9,15 g de tricloruro de antimonio y 2,30 g de ácido ortofosfórico del 85% (sobre base de peso), a 500 g de hidrosol de sílice que contiene 20 % (sobre base de peso) de SiO₂. A la mezcla se añaden, gota a gota, 100 ml de solución acuosa de NH₃ 3,3 N, hasta completar la gelificación. El gel se seca a 100°C durante 4 horas para obtener un xerogel. El xerogel se tritura y clasifica en un tamaño de malla aproximado de 2.830 a 841 micras, y después se calienta a 400°C, durante 2 horas, en presencia de vapor de agua y aire. Se efectúa la reacción de condensación mediante el empleo del catalizador así preparado, según las mismas condiciones de reacción utilizadas en el Ejemplo 1, y se obtienen los re-



sultados siguientes:

Conversión de formaldehído : 89%
Selectividad a isopreno : 71%
Pureza del isopreno : Más del 99%.

5 Se prepara un catalizador similar partiendo de 100 g de nitrato de aluminio, 18,3 g de tricloruro de antimonio, 18,4 g de ácido ortofosfórico del 85% (sobre base de peso) y 500 g de hidrosol de sílice que contiene 20% (sobre base de peso) de SiO_2 , según los procedimientos antes mencionados. El empleo de este catalizador da los resultados siguientes:

10 Conversión de formaldehído : 98%
Selectividad a isopreno : 63%
Pureza del isopreno : Más del 99%.

15

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1ª.- Un método para producir isopreno, que se caracteriza por hacer reaccionar isobutileno con formaldehído, en fase vapor, en presencia de un catalizador ácido, sólido, que comprende óxido de silicio y óxido de antimonio.

10.2.71

13
387 182



2º.- Un método, como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la cantidad de óxido de antimonio respecto a la cantidad de óxido de silicio en el catalizador ácido, sólido, está comprendida entre 1/50 y 30/1, aproximadamente, en términos de la proporción en peso de antimonio a silicio.

3º.- Un método, como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la cantidad de óxido de antimonio respecto al óxido de silicio en el catalizador ácido, sólido, está comprendida entre 1/20 y 10/1, aproximadamente, en términos de la proporción en peso de antimonio a silicio.

4º.- Un método, como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el catalizador ácido, sólido, comprende, además, como ingrediente secundario, por lo menos un miembro seleccionado del grupo constituido por Ti, Zr, W, Fe, Ag, Ca, Al, P y Bi, estando comprendida la cantidad de dicho ingrediente menor (o ingredientes) respecto al óxido de silicio, entre 1/1000, aproximadamente, y 1/1, aproximadamente, en términos de la proporción en peso del correspondiente elemento (o elementos) a silicio.

5º.- Un método, como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el catalizador ácido, sólido, comprende, además, como ingrediente secundario, por lo menos un miembro seleccionado del grupo constituido por Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Mg, Ca, B, Al, Tl, Sn, Pb, P y Bi, estando comprendida la cantidad de dicho ingrediente secundario (o ingredientes) respecto al óxido de silicio, entre 1/1000, aproximadamente, y 1/1, aproximadamente, en términos de la proporción en peso del correspondiente elemento (o elementos) a silicio.

387182

13 FEB 1971



6º.- Un método para producir isopreno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

5

13 FEB 1971

Madrid,

P.A.

ALBERTO DE LIZASOLA
Por Poder