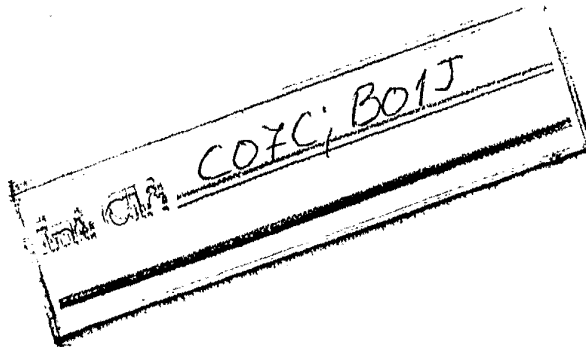


436190

-3 MAYO 1975



P.- 60.083

Takeda's Case

No. 59734

Case No. F-2186 B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD

entidad japonesa

establecida en 27, Doshomachi 2-chome, Higashi-Ku, Osaka,
Japón

por: "UN METODO MEJORADO PARA PRODUCIR ISOPRENO"
(Clase Internacional B01J, C07C)

28.4.75

- 1 -

5 Esta invención se refiere a un catalizador para la producción de isopreno. Más específicamente, la invención se refiere a un catalizador para la producción de isopreno mediante la reacción de isobutileno con formaldehído, comprendiendo dicho catalizador (1) ión plata, (2) óxido de aluminio y (3) óxido de silicio.

10 Para satisfacer la creciente demanda de isopreno como material de partida para la producción de cauchos sintéticos y similares, es conveniente producir fácilmente isopreno de gran pureza, así como con buen rendimiento. Para este fin, la producción directa (procedimiento de una sola etapa) mediante la condensación de isobutileno con formaldehído, ha sido recomendada por razones de la simplicidad de sus métodos, y se ha informado acerca de varios catalizadores que incluyen alúmina, sílice-alúmina, fosfato de cadmio, óxido de plata, ácido fosfórico-óxidos de cromo (o hidróxidos), ácido fosfórico-óxidos de manganeso (o hidróxidos), óxido de silicio-óxido de antimonio, óxido de silicio-óxido de bismuto o similares, como catalizadores para el procedimiento en una sola etapa.

20 Sin embargo, estos conocidos catalizadores tienen las siguientes desventajas:

25 (1) La conversión de formaldehído (es decir la proporción de la cantidad de formaldehído que ha reaccionado en relación con la del formaldehído que se ha suministrado) no

se dice necesariamente que sea suficiente.

(2) La selectividad del formaldehído que ha reaccionado, para el isopreno, no es tan alta.

5 (3) Como esos conocidos catalizadores se degradan rápidamente por los compuestos carbonados que se producen inevitablemente en la reacción de condensación, la conversión de formaldehído disminuye notablemente con el transcurso del tiempo de reacción. Por lo tanto, es necesario repetir el procedimiento de regeneración consistente en quemar los catalizadores para eliminar dichos compuestos carbonados, a
10 intervalos muy cortos.

(4) La actividad catalítica disminuye con la repetición de los procedimientos de regeneración, debido a que la resistencia al calor del catalizador es baja y, por lo
15 tanto, la duración del catalizador es corta.

Considerando el estado de la técnica, los presentes inventores han efectuado una investigación para establecer un procedimiento ventajoso para la producción industrial de isopreno mediante el "procedimiento en una sola etapa". En
20 el curso de la investigación, los presentes inventores han encontrado, inesperadamente, que un catalizador sólido, que comprende (1) ión plata (2) óxido de aluminio y (3) óxido de silicio, que puede comprender, además, como cuarto ingrediente (o ingredientes), por lo menos un óxido y/o ión de uno o
25 más elementos de transición, metales alcalinotérreos, boro,

talio, estaño, plomo y fósforo, en el que estos elementos están presentes en proporciones específicas, elimina las desventajas anteriormente mencionadas.

5 Por lo tanto, el catalizador sólido de la presente invención proporciona isopreno con un alto rendimiento, así como con una gran pureza, y el catalizador sólido posee una buena resistencia al calor, y, por lo tanto, la duración del catalizador es muy larga.

10 El objeto principal de la presente invención es proporcionar un catalizador industrialmente utilizable para la producción de isopreno, que es capaz de proporcionar isopreno con alta pureza, así como con alto rendimiento, y con un tiempo de duración prolongado.

15 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método industrialmente factible, para la producción de isopreno, empleando tal catalizador.

20 El catalizador sólido de la presente invención puede ser preparado por combinación o mezcla de un componente de plata con un componente de aluminio y un componente de silicio, y calcinación de la mezcla resultante.

25 Como componente de plata, se pueden mencionar el ión complejo de amoniaco de plata, el nitrato de plata, el acetato de plata, el cianuro de plata, el carbonato de plata, el fluoruro de plata, el cloruro de plata, el sulfato de plata, etc. Después de todo,

se puede emplear cualquier compuesto de plata que pueda ser convertido en ión plata por reacción o por calcinación en presencia de óxido de silicio y/u óxido de aluminio. Sin embargo, generalmente se prefiere el ión complejo de plata-ammin.

5

El componente de silicio viene ilustrado por el óxido de silicio (por ejemplo, xerogel de sílice, hidrogel de sílice, sol de sílice, sílice cristalina o similares); sal del ácido silícico (por ejemplo, silicato potásico, silicato sódico o similares); halogenuro de silicio (por ejemplo, tetracloruro de silicio, tetrafluoruro de silicio o similares); éster del ácido silícico (por ejemplo, ortosilicato de tetraetilo o similares); otros compuestos que son fácilmente convertibles en dióxido de silicio por calcinación; minerales arcillosos que contienen tales compuestos; o similares. El óxido de silicio que es uno de los constituyentes del presente catalizador está preferiblemente, exento de álcalis, especialmente de sodio. Por lo tanto, como ión sódico, el ingrediente alcalino no debe tener, preferiblemente, más del 2% en peso con relación al óxido de silicio. Si el catalizador se ha de preparar, por ejemplo, por el método del intercambio de iones, el cual se describe aquí en lo que sigue con detalle, es conveniente emplear un xerogel de sílice, El uso de un hidrogel de sílice o de un hidrosol de sílice facilita el mezclado con los ingredientes activos, proporcionando un catalizador más

10

15

20

25

homogéneo.

5 Como componente de aluminio, se hace uso de compues-
tos de aluminio que pueden ser convertidos fácilmente en óxi-
do de aluminio por calcinación o hidrólisis, tales como nitra-
to de aluminio, cloruro de aluminio, poli(cloruro de aluminio),
sulfato de aluminio, fluoruro de aluminio, isopropóxido de alu-
minio, hidróxido de aluminio, diversas formas de alúmina (por
ejemplo xerogel de alúmina, hidrogel de alúmina, hidrosol de
alúmina, alúmina cristalina) etc.

10 También es posible utilizar un compuesto que contenga
dos o más elementos que han de estar contenidos en el catali-
zador considerado. Tal compuesto puede ser ilustrado por el
aluminato de plata, que es un compuesto de aluminio y plata,
o por el silicato de aluminio, que es un compuesto de aluminio
y silicio.

15 Esos tres componentes se combinan por mezcla o reac-
ción entre sí, de acuerdo con los medios en sí conocidos, por
ejemplo, por el método que comprende mezclar una solución acuosa
o una solución acuosa coloidal de dicho componente de silicio
20 con una solución acuosa del componente de plata y una solución
acuosa o una solución acuosa coloidal del componente de alumi-
nio y, seguidamente, hacer que la mezcla experimente una geli-
ficación o una precipitación con un álcali o con un ácido; por
el método en el que miembros insolubles en agua de dichos compo-
25 nentes se sumergen en componentes solubles en agua o se someten

a un intercambio con estos últimos; o por los métodos de mezcla mecánico-química, que implican el uso de una amasadora, un molino de bolas u otro equipo.

5 Esta mezcla o composición se puede ejecutar en cualquier sucesión deseada, pero en el caso de que se emplee el método de intercambio de iones, por ejemplo, es preferible añadir el ión plata en último lugar.

10 Cuando se emplea un componente de silicio distinto del óxido de silicio o, alternativamente, cuando se utilizan un componente de aluminio distinto del óxido de aluminio, se recomienda que los materiales combinados de los dos componentes vayan seguidos por una hidrólisis con una solución acuosa de ácido mineral (por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o similares) y/o por un calentamiento en presencia de oxígeno.
15

 Las sustancias distintas de los miembros constituyentes del catalizador de esta invención, por ejemplo, los iones nitrato y cloro, así como el álcali, el ácido o su sal, utilizados en el método de gelificación o de hidrólisis, se eliminan
20 todas ellas preferiblemente, por lavado con agua o por otros métodos. Un calentamiento es uno de los métodos para eliminar estas impurezas, indeseables por descomposición o sublimación.

 En el catalizador de acuerdo con esta invención, la proporción atómica (la proporción del número de átomos) de aluminio a plata es de aproximadamente 1/10 hasta aproximadamente
25

30/1 y, preferiblemente, de aproximadamente 1/3 hasta aproximadamente 20/1.

La proporción en peso de óxido de aluminio a óxido de silicio es de aproximadamente 1/5000 hasta aproximadamente 2/1 y, preferiblemente, desde aproximadamente 1/1000 hasta aproximadamente 1/1.

Los componentes así combinados se calcinan, a continuación, a una temperatura comprendida en el margen de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 1.400°C, más ventajosamente desde aproximadamente 300°C hasta aproximadamente 900°C. El método de calcinación se realiza, usualmente, en presencia de aire, de gases inertes (por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, etc.), de oxígeno, de hidrógeno, de vapor de agua o de una mezcla de los mismos. La presencia de vapor de agua da como resultado una activación más eficaz y permite el uso de temperaturas de activación menores. El tiempo de calcinación es de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas, preferiblemente, de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 horas. Como la reacción de condensación para producir isopreno a partir de isobutileno y formaldehído se realiza, usualmente, a una temperatura mayor de unos 180°C, no es necesariamente esencial efectuar el método de calcinación antes de utilizarlo en la reacción.

El catalizador sólido así obtenido comprende ión plata, óxido de aluminio y un componente de silicio.

En el caso de que se utilice el presente catalizador sólido en la reacción para la producción de isopreno a partir de isobutileno y formaldehído, se puede considerar lo siguiente. El ión plata actúa como un ácido débil, proporcionando un punto de actividad para el isobutileno, que es una base débil, y el ión plata afecta principalmente al rendimiento de isopreno. El ión plata como tal, es tan térmicamente inestable que debe ser soportado sobre un soporte, tal como óxido de silicio. Sin embargo, en la mezcla de ión plata y de óxido de silicio, la estabilidad del ión plata es todavía baja y el ión plata se reduce fácilmente a plata metálica en el curso de la reacción. Además, el ión plata tiende a convertirse en óxidos, tales como óxido de plata, por secado, calentamiento, etc. En estas condiciones, el ión plata resulta extremadamente estable en presencia de óxido de aluminio. Por lo tanto, incluso si un sistema como éste se calienta hasta 800°C por ejemplo, el ión plata no se transforma o descompone en óxido de plata o plata metálica. Se ha encontrado que el ión plata no se reducirá ni siquiera durante el curso de la reacción.

El catalizador sólido de la presente invención puede comprender, además, como cuarto ingrediente o ingredientes, el óxido y/o ión de uno o más elementos seleccionados del grupo consistente en los elementos de transición (por ejemplo, cromo, hierro, cobalto, níquel, cobre, molibdeno, wolframio, cinc,

5 circonio, lantano, cesio, titanio), metales alcalinotérreos (por ejemplo berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario), boro, talio, estaño, plomo y fósforo. La incorporación del cuarto ingrediente o ingredientes, no solamente estabiliza adicionalmente el ión plata, sino que conduce a mejoras de la resistencia al calor del catalizador y a una prolongada vida en servicio del catalizador.

10 El cuarto ingrediente o ingredientes anteriormente mencionados, pueden ser incorporados en el catalizador considerado, en diversas formas, las cuales pueden ser convertidas fácilmente en ión y/u óxido por calentamiento o hidrólisis, por ejemplo, en forma de nitrato, cloruro, sulfato, sal de ácido orgánico, sal de amonio o similares, del correspondiente elemento o elementos. La proporción en peso del elemento o elementos del cuarto ingrediente o ingredientes, con relación al óxido de silicio, puede variar en un amplio margen, no siendo generalmente mayor de aproximadamente un 20% en peso o, preferiblemente, no mayor de un 10% en peso. Estos cuatro ingredientes se añaden, usualmente, al catalizador sólido de la presente invención, antes de la calcinación.

15 Mediante la adición del cuarto ingrediente o ingredientes al catalizador, se puede aumentar mucho más el rendimiento de isopreno.

20 El método para la producción de isopreno, en el que se emplea el catalizador sólido de la presente invención, se

puede efectuar mediante la reacción de condensación entre isobutileno y formaldehído.

5 El método en sí puede ser realizado de una manera similar a un método conocido para la condensación catalítica de isobutileno y formaldehído.

10 A saber, la proporción molar de isobutileno a formaldehído puede variarse de acuerdo con las condiciones de la reacción, pero se prefiere un exceso de isobutileno, por ejemplo, más de 3 moles de isobutileno por mol de formaldehído.

15 Estos dos materiales de partida se hacen reaccionar entre sí, preferiblemente en fase de vapor, a una temperatura superior a 180°C, preferiblemente, desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 400°C, en presencia del catalizador de la presente invención.

20 La reacción puede realizarse bajo presión atmosférica, bajo una presión reducida o bajo una presión aumentada, pero, de un modo bastante ventajoso, bajo una presión ligeramente aumentada, cuando se toma en consideración el rendimiento de isopreno. La velocidad usual de la alimentación de gas reaccionante (velocidad espacial) es de aproximadamente 1 mol/hora/litro de catalizador hasta aproximadamente 1.000 moles/hora/litro de catalizador y, preferiblemente, de aproximadamente 10 moles/hora/litro de catalizador hasta aproximadamente 500 moles/hora/litro de catalizador.

25

Al efectuar el método de la presente invención, se pueden añadir al sistema de reacción, como diluyente de los materiales de partida, algunos materiales gaseosos que no perturban la reacción. Los materiales gaseosos inertes vienen ilustrados por el vapor de agua, el metanol, el nitrógeno gaseoso, el aire, el dióxido de carbono, un hidrocarburo parafínico (por ejemplo, metano, etano, propano o similares). Se desea, particularmente, la presencia de vapor de agua, para evitar que el catalizador experimente una degradación brusca de su actividad, y para aumentar la selectividad del formaldehído que ha reaccionado a isopreno. En este caso, la proporción en peso del agua a formaldehído es, preferiblemente, de aproximadamente 1/4 hasta aproximadamente 20/1.

Como en la reacción anteriormente descrita, el calor de reacción es de un orden comparativamente pequeño, no se requiere especial cuidado en el control de la temperatura del lecho de catalizador. Por lo tanto, sirve bien para este propósito un reactor de tipo adiabático.

Cuando las actividades del catalizador sólido han descendido, al cabo de un prolongado lapso de tiempo de reacción, en cuanto a conversión y selectividad, se regenera el catalizador por calentamiento del catalizador a aproximadamente 300 hasta aproximadamente 800°C, preferiblemente, a aproximadamente 400 hasta 700°C en presencia de aire, oxígeno o va-

por de agua, y puede ser aplicado de nuevo a la reacción de condensación.

La forma del catalizador puede variarse para adaptarla al reactor empleado.

5 Por ejemplo, el catalizador puede utilizarse en una forma que pueda adaptarse a cualquiera de los reactores de tipo de lecho fijo, de lecho fluidizado, de lecho en movimiento y de lecho transportador. Por lo tanto, por ejemplo, utilizando sol de sílice como componente de óxido de silicio, y una
10 técnica de secado por pulverización, se puede dar fácilmente a la composición la forma de un catalizador para reactores de lecho fluidizado o de lecho transportador. Un catalizador para reactores de lecho en movimiento o de lecho fijo, puede obtenerse igualmente, con facilidad, utilizando sol de sílice o
15 hidrogel de sílice como componente de óxido de silicio, y una técnica de moldeo en húmedo.

Cuando la reacción se lleva a cabo en lechos fijos, es preferible instalar una pluralidad de reactores, de tal modo que la reacción y la regeneración del catalizador se puedan
20 efectuar alternativamente. Ahora bien, se puede hacer uso de un reactor de lecho fluidizado, de lecho en movimiento o de lecho transportador, que permita la fácil circulación del catalizador y requiera solamente un método de regeneración sencillo.

25 El producto de reacción bien se condensa o se absorbe en un disolvente adecuado, y se recupera por la destilación.

fraccionada en sí conocida o por otros métodos convencionales. El isobutileno y el formaldehído que no han reaccionado, se pueden separar y recircular a la reacción de condensación como materiales de partida.

5

Por lo tanto, el isopreno se produce con una elevada proporción de conversión, así como con gran selectividad, y el isopreno obtenido tiene la suprema pureza de más del 99%.

10

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar adicionalmente el método de la presente invención, sin ninguna intención de limitar a ellos el alcance de la presente invención.

15

En estos ejemplos, la relación de conversión, así como la selectividad para el isopreno, se muestran en términos de valor medio dentro del tiempo de reacción definido durante el que se ha efectuado. Gramo o gramos, litro o litros, mililitro o mililitros y miliequivalente o miliequivalentes son abreviados, sencillamente, como g., l., ml., y meq., respectivamente.

20

Ejemplo 1.

25

Se hidrolizó silicato sódico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; SiO_2 28-30%, Na_2O 9-10%) con ácido sulfúrico y, seguidamente, se lavó a fondo con agua para eliminar los iones Na^+ . A 333 g del hidrogel de sílice así obtenido (conteniendo 9,0% en pe-

so de SiO₂, basado en el peso en seco a 110°C) se añadieron 30 ml de una solución acuosa del cloruro de aluminio (0,05 moles/l). Mientras se amasaba la mezcla a fondo en una amasadora automática, se añadieron 30 ml de una solución acuosa de ión complejo de plata-ammin (0,05 moles/l), que había sido preparado por adición de amoníaco acuoso a una solución acuosa de nitrato de plata. Seguidamente, se añadió, adicionalmente, una solución acuosa de cloruro amónico (2 moles/litro), de modo que el gel que había sido convertido parcialmente en un sol, se restituyó a su estado original de hidrogel.

Este gel se secó a 100°C durante la noche y el xerogel resultante se machacó y se tamizó hasta un tamaño de abertura de malla de 1,68 a 0,595 mm. Este xerogel se calcinó en una mezcla de aire y vapor de agua a 500°C, durante 4 horas. El catalizador así obtenido era de aspecto blanco y su diagrama de difracción de rayos X no reveló ninguna presencia de óxido de plata.

Diez ml del catalizador anterior se cargaron en un reactor convencional de lecho fijo y, a la presión atmosférica y a 300°C, se alimentó una solución acuosa al 40% de formaldehído e isobuteno, a las velocidades de 3,22 g/hora y 0,30 moles/hora, respectivamente. La reacción se efectuó durante 4 horas.

El producto de reacción de isopreno y el isobuteno que no había reaccionado, se separaron por enfriamiento con

mezcla de hielo seco y metanol, mientras que el formaldehído que no había reaccionado y otros componentes solubles en agua fueron absorbidos con agua.

5 El grado de reacción del formaldehído en el caso anterior fue del 90%, y la selectividad para el isopreno fue del 72%.

Ejemplo 2.

10 Se trituró gel de sílice granular (área superficial específica: $380 \text{ m}^2/\text{g}$; diámetro de poro medio : 96 \AA) hasta un tamaño de abertura de malla de 1,68 a 0,811 mm, y 50 g del gel triturado se sumergieron en amoníaco acuoso 3 N durante 24 horas, de modo que los protones presentes sobre la sílice
15 fueron convertidos en iones NH_4^+ . Seguidamente, se añadieron 100 ml de iones complejos de amoniacato de plata (0,05 moles/l) al gel, para intercambiar el ión NH_4^+ por $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. El gel de sílice con iones Ag se secó en aire y, seguidamente, se sumergió en 170 ml de nitrato de aluminio acuoso (0,03 moles/litro)
20 durante 24 horas. Seguidamente, el gel resultante se secó a 100°C durante la noche y se calcinó en una mezcla gaseosa de aire y vapor de agua a 500°C , durante 8 horas. Como en el caso del catalizador del ejemplo 1, esta composición catalizadora no mostró presencia alguna de óxido de plata. Cuando se realizó la
25 reacción bajo las mismas condiciones que con el catalizador del

ejemplo 1, la conversión de formaldehído fue del 94% y la selectividad para el isopreno fue del 70%.

Ejemplo 3.

5

A 200 ml de hidrosol de sílice (concentración de SiO_2 20-21% en peso; pH : 3-4; diámetro de partícula : 100-200 Å) se añadieron 4 ml de nitrato de aluminio (0,5 moles/l) y 20 ml de ión complejo de plata-ammin (0,1 moles/l), seguidos por la adición de 2 moles/l de cloruro amónico y amoníaco acuoso 3N. El gel resultante se secó a 100°C durante la noche y se molió y tamizó hasta un margen de tamaños de malla 14 a 32. Seguidamente, se calcinó el gel molido en una corriente gaseosa mixta de aire y vapor de agua, a 700°C, durante 3 horas. Exactamente igual que en el Ejemplo 1, no había ninguna presencia de óxido de plata que pudiera haberse formado. Cuando se realizó la reacción, utilizando el catalizador anterior, bajo las condiciones expuestas en el ejemplo 1, la conversión de formaldehído fue del 93% y la selectividad para el isopreno fue del 69%.

10

15

20

Ejemplos 4 a 7

Se prepararon catalizadores de la misma manera que en el Ejemplo 3. Se realizó la misma reacción, utilizando ca-

25

talizadores con diferentes cantidades de ión Ag^+ y Al_2O_3 .

Los resultados se muestran en la siguiente tabla. El resultado de la reacción con el catalizador exento de Al_2O_3 , se muestra también, como testigo.

Ejemplo Nº	Cantidad de Ag^+ (meq./g. de catalizador)	Cantidad de Al_2O_3 (meq/g de catalizador)	Porcentaje de conversión (%)	Porcentaje de selectividad (%)
4	0,02	0,60	75	73
5	0,10	0,45	96	67
6	0,50	2,00	97	65
7	1,0	3,00	100	60
3	0,05	0,15	93	69
Testigo (*1)	0,05	0	58	59

*1 El catalizador tenía un matiz pardo, debido a la formación parcial de óxido de plata en él.

Ejemplos 8 a 25

Al mismo hidrogel de sílice utilizado en el Ejemplo 1, se añadieron Ag^+ y Al_2O_3 , de la misma manera que en el Ejemplo 1, y, finalmente, se añadió una solución acuosa de uno

de los cuartos ingredientes indicados en la siguiente tabla. El gel resultante se secó y, seguidamente, se calcinó a 700°C durante 3 horas. Las cantidades de Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, La, Ce, Mg, Ca, B, Ti, Sn, Pb, P, Mo y W así añadidos, como óxidos, fueron invariablemente de 0,0001 moles/g de catalizador.

La reacción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se exponen a continuación en la tabla.

Ejemplo Nº	Una solución acuosa del aditivo			Porcentaje de conversión	Porcentaje de selectividad
	Reactivo utilizado en la preparación de la solución acuosa	Concentración (mol/l)	Cantidad añadida (ml/30g sílica)		
8	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	0,05	60	86	78
9	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1	30	93	63
10	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1	30	92	70
11	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1	30	96	64
12	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	30	94	61
13	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1	30	91	71
14	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05	60	90	68
15	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,05	60	90	69

Ejemplo Una solución acuosa del aditivo				Porcentaje de conversión	Porcentaje de selectividad
Nº	Reactivo utilizado en la preparación de la solución acuosa	Concentración (mol/l)	Cantidad añadida (ml/30g sílice)		
16	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,05	60	87	73
17	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1	30	91	69
18	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	30	97	67
19	H_3BO_3	0,1	30	96	64
20	TiNO_3	0,025	120	88	71
21	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05	60	96	61
22	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,05	60	80	78
23	$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ aq. (85\%)}$	0,1	30	62	84
24	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,05	60	93	69
25	$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,05	60	91	70

Ejemplo 26.

A 100 g de sol de sílice (concentración de SiO_2 : 30%

5

en peso; pH: 9,6; diámetro de partícula: 130-140 Å) se añadieron 60 ml de ión complejo de plata-ammin (0,05 moles/litro) y 40 ml de cloruro de aluminio acuoso (0,1 moles/l), seguidos por la adición de 30 ml de cloruro de hierro acuoso (0,1 moles/l) y 6 ml de ácido fosfórico acuoso (0,5 moles/l). Seguidamente, se añadió más amoniaco acuoso 3 N y el gel resultante se moldeó en húmedo en forma de gránulos de aproximadamente 3 mm x 3 mm. Después de secar a 100°C, se calcinaron los gránulos en una corriente de aire a 800°C, durante 3 horas. Cuando la reacción se realizó con este catalizador, bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1, la conversión de formaldehido fue del 88% y la selectividad de la reacción para el isopreno fue del 70%.

10

15

La presente solicitud, que corresponde a, la presentada en Japón el 3 de Abril de 1974, bajo el número 38338/74 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre propiedad Industrial.

20

25

REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método mejorado para producir isopreno por condensación catalítica entre isobutileno y formaldehído, en el que la mejora comprende condensar isobutileno y formaldehído, a una temperatura superior a 180°C, empleando como catalizador un catalizador sólido que comprende (1) ión plata, (2) óxido de aluminio y (3) óxido de silicio, cuya proporción atómica de aluminio a plata es de aproximadamente 1/10 a aproximadamente 30/1 y cuya proporción en peso de óxido de aluminio a óxido de silicio es de aproximadamente 1/5000 a aproximadamente 2/1.

15

20

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que la proporción atómica de aluminio a plata es aproximadamente 1/3 a aproximadamente 20/1 y la proporción en peso de óxido de aluminio a óxido de silicio es aproximadamente 1/1000 a aproximadamente 2/1.

25

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el catalizador sólido comprende (1) ión plata, (2) óxido de aluminio, (3) óxido de silicio y (4), como cuarto ingrediente o ingredientes, por lo menos un óxido y/o ión de un elemento seleccionado del grupo que consiste en elementos de transición, metales alcalinotérreos, boro, talio, estaño, plomo, y fósforo, cuya proporción atómica de aluminio a plata es de aproximadamente 1/10 a aproximadamente 30/1, cuya proporción en peso de óxido de aluminio a óxido de silicio es de aproximadamente 1/5000 a aproximadamente 2/1 y cuya proporción en peso de elemento o elementos de dicho cuarto ingrediente o ingredientes a óxido de silicio, no es mayor de aproximadamente 1/5.

4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el que la proporción en peso de elemento o elementos del cuarto ingrediente o ingredientes a óxido de silicio no es mayor de aproximadamente 1/10.

5ª.- Un método mejorado para producir isopreno.

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

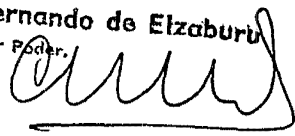
25

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

Madrid, 01.DIC.1976

5

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.


10

15

20

25

29-11-76

MPB.-