

379982

P.- 44.786

Betr. Pos GW 1493 Sp

379982



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	_____
CLASIFICACION	_____
CLASE	C-07 _____
SUBCLASE	D _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG

entidad / de nacionalidad Alemana

con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TETRAHIDROTIOPENO" (Clase Internacional C07d)



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de tetrahidrotiofeno por reacción de tetrahidrofurano con sulfuro de hidrógeno.

5 El tetrahidrotiofeno puede ser preparado según diferentes procedimientos conocidos. Así, por ejemplo, la DAS 1.224.749 describe la reacción de butándiol-(1,4) con azufre e hidrógeno. Sin embargo, en este caso, además de tetrahidrotiofeno, resultan también grandes cantidades de subproductos tales como tetrahidrofurano, tiofeno, etc.

10 También es sabido obtener tetrahidrotiofeno por reacción de tetrahidrofurano con sulfuro de hidrógeno en presencia de determinados catalizadores. Así, de acuerdo con el procedimiento de la memoria de patente USA 2.899.444, se utiliza óxido de aluminio en calidad de catalizador; este
15 óxido de aluminio puede contener, en calidad de impurezas, también compuestos tales como óxido de torio, óxido de cromo u óxido de silicio. No obstante, en este procedimiento se obtienen sólo rendimientos de 94% referido al tetrahidrofurano empleado, y por otro lado estos rendimientos
20 sólo se pueden alcanzar cuando se utiliza sulfuro de hidrógeno en un gran exceso. Para obtener un rendimiento de 94% es necesaria una cantidad 6 veces mayor de sulfuro de hidrógeno. Con una proporción de sulfuro de hidrógeno a tetrahidrofurano de 5,5:1 el rendimiento ya disminuye a
25 86%.

La memoria de patente alemana 1.227.913 enseña utilizar, en la reacción de tetrahidrofurano con sulfuro de hidrógeno, un catalizador de óxido de aluminio, que contiene 0,1 hasta 10% en peso de un heteropoliácido o de una
30 sal alcalina o alcalino-térrea de este heteropoliácido.

379982



2070

Por utilización de este catalizador se pueden mejorar los rendimientos con relación al procedimiento de la memoria de patente USA 2.899.444, pero este procedimiento también trabaja con un considerable exceso de sulfuro de hidrógeno. Así, la proporción molar de sulfuro de hidrógeno a tetrahidrofurano debe ser al menos de 2:1; de los ejemplos se desprende que se trabaja con una proporción de 6:1.

Se ha encontrado ahora que se puede preparar tetrahidrotiofeno de modo especialmente ventajoso, por reacción de tetrahidrofurano con sulfuro de hidrógeno en presencia de óxido de aluminio y óxido de silicio en calidad de catalizador, se se lleva a cabo la reacción en presencia de un óxido de aluminio activado por una capa de 0,2 a 10%, preferiblemente de 0,2 a 3% en peso de ácido silícico. Preferiblemente, se hacen reaccionar en este caso el tetrahidrofurano y el sulfuro de hidrógeno en una proporción molar de aproximadamente 1:1. Sin embargo, se pueden escoger también otras proporciones molares tales como por ejemplo de 0,5:1 hasta 2:1. La reacción se puede llevar a cabo dentro de un amplio margen de temperaturas. Como muy apropiadas se muestran temperaturas de 200 a 450°C, pero preferiblemente se trabaja a 380-450°C. Se muestra muy favorable la utilización de óxido de aluminio, que había sido activado con una capa de 0,2 a 3% en peso de ácido silícico.

La preparación del catalizador que se emplea en el procedimiento de acuerdo con el invento, se puede llevar a cabo de diferentes modos. Se mostró muy apropiado el siguiente método. Óxido de aluminio purificado es tratado con una solución acuosa de silicato de sodio (vidrio soluble).

379982



A continuación se concentra por evaporación hasta sequedad. Luego se trata con ácido clorhídrico acuoso y se lava con agua destilada hasta quedar neutro. El catalizador es secado y de esta manera puede presentarse para el empleo.

5 También se puede tratar óxido de aluminio purificado húmedo, durante un cierto tiempo con tetracloruro de silicio que había sido diluido con hexano, y a continuación lavarlo con agua hasta quedar neutro. El ácido silícico precipita de este modo sobre el óxido de aluminio. Después de lavar con agua destilada hasta reacción neutra de las aguas de lavado, se seca. El catalizador es entonces apto para la utilización.

10 El óxido de aluminio empleado debe estar purificado y no puede contener ningún resto alcalino. Se muestra como especialmente conveniente utilizar en el marco del invento, óxido de aluminio que había sido activado con una capa de 0,2 a 5% en peso de ácido silícico. Desde luego, se pueden aplicar también capas todavía mayores. Así, se mostraron utilizables también catalizadores con una capa de 10% en peso de ácido silícico.

20 Es importante que, después de la precipitación del ácido silícico en forma de SiO_2 sobre el óxido de aluminio, el catalizador sea lavado hasta quedar neutro y no esté presente ningún resto de ácidos, tales como por ejemplo ácido clorhídrico.

25 Después del secado, se puede someter al catalizador además a un tratamiento térmico a temperaturas de aproximadamente 300 a 400°C. Para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento, el catalizador es introducido en un reactor apropiado, por ejemplo un tubo colocado verticalmente. El espacio de reacción es calentado a una

30

20.5.70

379982

23 MAR 1958



temperatura que se encuentra preferiblemente entre 380 y 450°C. Antes de la entrada en la zona de reacción los participantes gaseosos en la reacción son calentados previamente a una temperatura de aproximadamente 100 hasta 400°C.

5 El sulfuro de hidrógeno y el tetrahidrofurano son introducidos dosificadamente preferiblemente en cantidades equimoleculares en el recipiente de reacción. Aunque la carga del catalizador, es decir la cantidad de tetrahidrofurano introducida por ml de catalizador y por hora, puede ser
10 hecha variar dentro de límites relativamente amplios, se ha mostrado como especialmente conveniente llevar a cabo la reacción con una carga de aproximadamente 0,2 a 0,5 g de tetrahidrofurano por ml de catalizador y por hora. Sin embargo, la carga puede ser aumentada todavía más.

15 En el procedimiento de acuerdo con el invento se alcanzan rendimientos muy elevados. Ya no es necesario utilizar para ello sulfuro de hidrógeno en gran exceso, que debe ser separado después de la terminación de la reacción. Desaparece de este modo también la obligación forzosa de
20 conducir en el circuito cerrado grandes cantidades de sulfuro de hidrógeno gaseoso. Esto significa una gran simplificación de técnica de procedimiento y un menor consumo de energía.

25 El catalizador utilizado se puede preparar de modo extraordinariamente sencillo, no es necesario sintetizar heteropoliácidos, y el catalizador tiene una duración prácticamente ilimitada.

30 El procedimiento de acuerdo con el invento conduce a un producto muy puro. Los subproductos resultan sólo en cantidades extraordinariamente pequeñas.



El invento es explicado con más detalle a continuación mediante ejemplos:

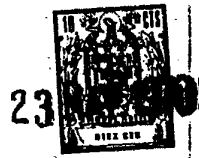
5 Ejemplo 1: 56 g de óxido de aluminio granulado (2 mm) fueron impregnados con 10 ml de solución de vidrio soluble. A continuación, la mezcla fué secada en un evaporador rotatorio con una temperatura del baño de 150°C. Después de esto, el catalizador fué calentado durante 2 horas a 300°C con paso de aire.

10 El catalizador acabado fué cargado a continuación en un tubo de vidrio de 550 mm de longitud con un diámetro interno de 20 mm, el cual en el extremo inferior contenía un tubo de derivación de 5 mm de anchura y 150 mm de longitud y en el extremo superior llevaba una funda pulida normalizada (NS 29) y en la parte inferior
15 tenía un tapón de lana de vidrio de 5 cm de altura. El tubo lleno, que contenía ahora 100 ml de catalizador, fué incorporado en un horno tubular de 500 mm de longitud con un puesto de medición de temperatura en la parte central del horno. El tubo de derivación en el extremo inferior
20 del tubo de reacción fué provisto con un refrigerador de serpentín y con un colector. En el extremo superior del tubo de reacción se montó accesorio en el cual desembocaban un embudo de goteo y un tubo de introducción de gas.

25 Durante el calentamiento del horno a 410°C todo el aparato fué barrido con nitrógeno. Después de alcanzar la temperatura del horno, la corriente de nitrógeno fué reducida hasta aproximadamente 1 burbuja por segundo y los dos participantes en la reacción fueron introducidos dosificadamente en el tubo de reacción en la proporción molar de 1:1. El tetrahidrofurano fué introducido pro-
30

20.5.70

379982



cedente del embudo de goteo en una cantidad de 0,5 moles/hora, mientras que la corriente de sulfuro de hidrógeno fué controlada con un rotámetro y fue introducida también en el extremo superior del tubo de reacción.

5 Durante la reacción se acumularon en el colector agua y tetrahidrotiofeno en dos capas. El rendimiento de tetrahidrotiofeno fue de 96,7%.

10 En la siguiente tabla están recopilados otros resultados de ensayo. Se utilizó el aparato descrito en el Ejemplo 1 así como la misma cantidad de catalizador:

Ejemplo nº	Caudal de compuesto de partida THF (moles/hora)	H S (moles hora) 2	Temperatura °C.	Rendimiento de tetrahidrotiofeno en %.
15 2	0,5	0,5	370	89,6
3	0,5	0,5	390	94,8
4	0,5	0,5	430	98,1
5	0,5	0,5	450	97,2
6	0,5	0,55	420	97,4
20 7	0,55	0,5	420	97,0

25 Si en la reacción de tetrahidrofurano con sulfuro de hidrógeno, en lugar del catalizador utilizado de acuerdo con el invento, se emplea un óxido de aluminio que había sido activado con wolframato-fosfato de sodio, se logran rendimientos esencialmente menores, tal como se puede observar en la exposición subsiguiente. Además, resultan considerables cantidades de impurezas.

Ejemplos comparativos

30 Preparación del catalizador: 2 g de wolframato-fosfato de

379982



23 MAY 1970

sodio fueron disueltos en agua y mezclados con 100 g de óxido de aluminio granulado. A continuación, la mezcla fue concentrada hasta sequedad por evaporación en el evaporador rotatorio; al final se calentó a 150°C.

5 La conducción del ensayo en los ejemplos 8 a 10 es, con excepción del catalizador modificado, la misma que en el Ejemplo 1:

Ejem- plo N°	Caudal de compues- tos de partida THF (moles/hora)	H ₂ S (moles/hora)	Tempe- ratura	Rendi- miento de tetra- hidrotio- feno en %.	
10	8	0,5	0,5	275	81,6
	9	0,5	0,5	300	71,8
15	10	0,5	0,5	340	48,0

En el ejemplo 8, el producto de reacción además de agua y sulfuro de hidrógeno contienen también 12,2% de tetrahidrofurano y 6,2% de impurezas, en el Ejemplo número 9, 20,2% de tetrahidrofurano y 8% de impurezas, y en el ejemplo número 10, 39,5% de tetrahidrofurano y 22,5% de impurezas.

20 A temperaturas de alrededor de 400°C ya no tiene lugar prácticamente ninguna reacción, aparece solamente descomposición de los productos de partida.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 18 de Julio de 1.969, con el número P19 36 565.2 y 17 de septiembre de 1.969, modificaciones página 6. se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

30

20.5.70

379982

23 JUN 1970


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 siguientes:

10

1.- Procedimiento para la preparación de tetrahidrotiofeno por reacción de tetrahidrofurano con sulfuro de hidrógeno en presencia de óxido de aluminio y dióxido de silicio en calidad de catalizador, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un óxido de aluminio activado mediante una capa de 0,2 a 10% en peso, preferiblemente de 0,2 hasta 3% en peso de ácido silícico.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar el tetrahidrofurano y el sulfuro de hidrógeno en una proporción molar de aproximadamente 1:1.

20

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción a temperaturas de 380 hasta 450°C.

25

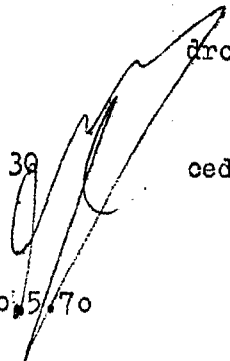
4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, por ml de catalizador y por hora, se hacen reaccionar 0,2 hasta 0,5 g de tetrahidrofurano.

5.- Procedimiento para la preparación de tetrahidrotiofeno.

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

30

20.5.70



379982



23 MAY 1970

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

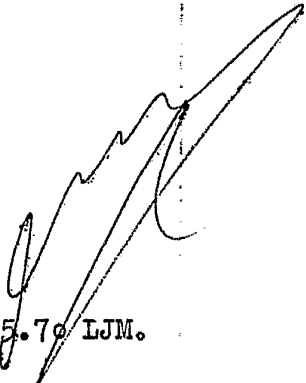
23 MAY. 1970

Madrid,

P.A.

Alberto de Euzkadi

Por Poderes



20.5.70 LJM.

- 10 -

379982