

386595

SECRETARIA DE ECONOMIA
REGISTRACION DE PATENTES
CLASIFICACION: C. 07
SUBCLASIFICACION: D

PATENTE DE INVENCION

Dossier 1058

386595

Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE TIOFENO.

=====

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad francesa, residente en Tour Aquitaine, CEDEX No 4, 92 PARIS LA DEFENSE.

=====

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la fabricación de tiofeno, por deshidrogenación del tetrahidrotiofeno en fase gaseosa. Se refiere mas especialmente a la deshidrogenación del tiofeno en presencia de anhídrido sulfuroso como agente deshidro-



genente aceptor de hidrógeno y de catalizadores particularmente estables en condiciones muy particulares.

5. El tiofeno es un producto bastante raro y muy costoso. El tiofeno y sus derivados se utilizan en la industria farmacéutica y bioquímica, principalmente como antihistamínico. Encuentra igualmente aplicaciones como estabilizante de polímeros inhibidor de la corrosión. Los polímeros del tiofeno son plastificantes de las resinas vinílicas. El tiofeno tendría ciertamente aplicaciones más extensas si se encontrase en el mercado a precios más competitivos.

10. El modo de preparación más antiguo del tiofeno consiste en extraerle del benceno comercial procedente a su vez de la destilación de los alquitranes de hulla que le contienen aproximadamente en un 5%.

15. Se han efectuado numerosas tentativas en el transcurso de los cien últimos años con vistas a la preparación de tiofeno, pero en su mayor parte están limitados a preparaciones de laboratorio, que no pueden dar lugar a fabricaciones industriales. Aunque estos métodos dan algunas veces rendimientos aceptables, el compuesto tiofénico obtenido es aún muy caro como consecuencia del precio elevado del producto de partida y de las dificultades operatorias. Se puede citar de este modo la obtención del tiofeno por borboteo del acetileno con el azufre o con H_2S .

20. Entre las preparaciones del tiofeno, figuran igualmente las que utilizan la reacción del butadiol con el azufre vaporizado o de las 1,3-diolefinas con azufre o con H_2S . El tiofeno puede producirse igual-

30.



mente por reacciones de deshidrogenación de los hidrocarburos en presencia de SO_2 . Puede fabricarse por acción del butano con el azufre o el ácido sulfhídrico; también se le puede obtener por acción del H_2S sobre el furano. Este último método, que es en el momento actual un método industrial de preparación, no ofrece interés más que en la medida en que el aprovisionamiento de furano sea fácil, lo que no es siempre posible.

10. La presente invención proporciona un nuevo procedimiento particularmente interesante que presenta la ventaja de proporcionar tiofeno con excelentes rendimientos.

15. Siendo la materia prima el tetrahidrotiofeno, este procedimiento será tanto más ventajoso cuando se implante junto a una unidad de producción de tetrahidrotiofeno, obtenido a su vez a partir de tetrahydrofureno.

20. La deshidrogenación del tiofeno ha constituido el objeto de algunos trabajos. Se conoce en efecto la utilización como catalizador para esta operación, de óxidos de aluminio y de cobalto o de aluminio, de cobalto y de molibdeno (OBOLENTSEV R.D. Khim. Sersorgen. Soedin. Soderzheshch. v. Neft. i Nefteprod. Akad. Nauk SSSR, Bashkirsk. Filial 4 - 245-255 - 1.961 y Bashkirsk. Filial 7 - 148-155 - 1.964) pero los buenos rendimientos se obtienen en los primeros instantes de la reacción y no son constantes. La actividad del catalizador disminuye muy rápidamente a causa de la coquización que paraliza la reacción de deshidrogenación.

30. La presente invención aporta a la fabrica-

386595



ción del tiofeno por deshidrogenación catalitica del tiofeno, un progreso técnico importante obtenido merced el empleo de SO_2 como agente deshidrogenante aceptor de hidrógeno.

5. La idea de utilización del SO_2 en la deshidrogenación del tiofeno en tiofeno, se desprende de las observaciones que ha hecho el autor de la presente invención al respecto de la utilización de SO_2 como agente deshidrogenante de los hidrocarburos.

10. Ya se ha mostrado que la utilización de SO_2 permite deshidrogenar eficazmente los hidrocarburos, por desplazamiento del equilibrio de deshidrogenación. Cuando se utilizan ciertos catalizadores, este procedimiento va acompañado de reacciones parásitas, y sobre todo de la formación de tiofeno. El autor de la presente invención ha pensado beneficiarse de este inconveniente y ha tenido la idea de preparar el propio tiofeno a partir de un hidrocarburo que den igualmente tiofeno en la reacción principal.

15. El procedimiento según la invención consiste en calentar entre 300° y 800°C una mezcla gaseosa que contenga tetrahidrotiofeno, SO_2 y un gas inerte, en presencia de un catalizador de deshidrogenación apropiado, estable.

25. El procedimiento según la invención puede realizarse con proporciones muy variables de tiofano, de SO_2 y de gas inerte, pero la utilización de ciertas concentraciones, así como la utilización de ciertas proporciones relativas de estos reactivos, son particularmente preconizadas para obtener a la vez una conversión prec-

30.



ticamente total y una buena selectividad en tiofeno.

Le relación de las presiones parciales SO_2 /tiofeno tiene una gran influencia, principalmente sobre el grado de conversión del tiofeno. Esta relación puede estar comprendida entre 0,2 y 3; conversiones óptimas, incluso totales, se obtienen cuando el valor de este relación esté comprendido entre 0,8 y 2, y mejor aún, cuando es igual a 1.

- 5.
10. Aunque basta con pequeños contenidos (1 a 5 %) de SO_2 en el medio reaccional para provocar una deshidrogenación sensible del tiofeno en tiofeno y que se pueden utilizar igualmente grandes proporciones tales como del 90 %, el modo operatorio preferido de la invención consiste en utilizar cantidades de SO_2 tales que la presión parcial de este gas en la fase gaseosa reaccional esté comprendida entre 5 x 50 % y de preferencia entre 8 y 30 % o mejor aún, entre 9 y 15%. Cuando la presión parcial de SO_2 es inferior al 5 %, la conversión del tiofeno no es total incluso para una relación SO_2 /tiofeno mayor o igual a 1, porque para presiones parciales de SO_2 comprendidas entre 9 y 15 % se obtienen las mejores selectividades en tiofeno; estas selectividades pueden alcanzar 75 a 80%. Cuando se aumenta la presión parcial de SO_2 , la selectividad disminuye; el SO_2 es a la vez un agente deshidrogenante y un oxidante, un exceso de SO_2 entraña una degradación del tiofeno en CO_2 y en etileno.
- 15.
- 20.
- 25.

En lo que se refiere a la concentración en tiofeno, puede igualmente variar entre amplios límites comprendidos entre 1 y 99 %; sin embargo una forma pre-

386595



ferida de la invención consiste en utilizar presiones parciales de tiofeno gaseoso comprendidas entre 2 y 50% y de preferencia entre 5 y 25 %; esta presión parcial debe ser tan próxima como sea posible a la del SO₂.

5. El gas diluyente juega un gran papel en la operación de deshidrogenación del tiofeno en tiofeno. Sirve a la vez de vehículo y particularmente para la regeneración del catalizador que se auto-regenera, sin que sea preciso interrumpir la reacción. En el transcurso de la deshidrogenación del tiofeno, como en el transcurso de la deshidrogenación de hidrocarburos, es bien conocido que las paredes del reactor, así como el catalizador se recubren de una capa de coque, lo que hace disminuir rápidamente la actividad del catalizador. Se
10. podría pensar que el SO₂, que es a su vez un descoquizante, podría utilizarse como diluyente; pero no puede utilizarse en proporciones superiores a las que se han preconizado anteriormente, porque da igualmente lugar a reacciones secundarias de oxidación.
15. Pueden utilizarse como gases diluyentes diversos gases no oxidantes, por ejemplo el CO₂ y el vapor de agua; la forma preferida de la invención consiste en utilizar el vapor de agua que ofrece la ventaja de permitir excelentes transferencias de calor merced a una conductibilidad mayor que la del CO₂.
20. Cuando se opera la deshidrogenación a partir de 600°C, el vapor de agua reacciona sobre el coque dando CO₂; el CO₂ sirve también de descoquizante por la reacción $CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO$. Se ha podido comprobar
25. que si se utiliza nitrógeno como gas diluyente, el cats-
- 30.

- 7 - 1386595



lizador se desactiva en el transcurso del tiempo.

La deshidrogenación del tiofeno en tiofeno por medio de SO_2 se efectua en presencia de un catalizador. Es recomendable elegir este último entre los catalizadores conocidos de deshidrogenación, o de oxidación deshidrogenante.

5.

Los tipos de catalizadores que comprenden óxidos de metales, soles o en mezcla que convienen en general pertenecen a los grupos I, II, III, V, VI o VIII de la clasificación periódica. Un catalizador preferido según la invención está constituido por el óxido de cromo depositado sobre alumina. El catalizador contiene generalmente de 2 a 50 % de óxido de cromo y 98 a 50 % de alumina. Las proporciones preferidas están comprendidas entre 7 y 15 % de óxido de cromo y 93 a 85 % de alumina. Otro catalizador utilizado de preferencia está constituido por la alumina activada.

10.

15.

Igualmente se puede utilizar como catalizador un carbón activado de gran superficie comprendida entre 300 y 2.000 m^2/g y de preferencia entre 800 y 1.500 m^2/g .

20.

En las condiciones operatorias tales como las descritas en esta invención, el catalizador permanece estable, y no se comprueba ninguna disminución de actividad tras un centenar de horas.

25.

Aunque la temperatura de deshidrogenación del tiofeno en tiofeno por medio de SO_2 puede variar entre 300 y 800°C, los mejores resultados se obtienen entre 400 y 700°C y sobre todo entre 500 y 600°C. Cuando la temperatura es demasiado baja, la desactivación

30.



del catalizador es importante, principalmente como consecuencia de la condensación de azufre; además la descoquización es incompleta.

5. La reacción según la invención requiere un tiempo bastante corto, del orden de 0,5 a 5 segundos. Bien entendido que esta duración depende de la temperatura a la cual se opera. De preferencia esta es, a 600°C, de 1 a 3 segundos, y mejor aun, de 1 a 2 segundos. Si se aumenta el tiempo de contacto, la selectividad en tiofeno disminuye como consecuencia de la degradación del tiofeno.

10.

La invención se ilustra por los ejemplos no limitativos siguientes.

EJEMPLOS 1 a 4

15.

En un reactor que contiene la masa catalítica compuesta de 12 % de óxido de cromo y 88 % de alumina, de area específica 63 m²/g, calentada a 600°C se hace pasar una mezcla gaseosa de tetrahidrotiofeno, SO₂, y vapor de agua. El caudal de gas se regula de tal forma que el tiempo de contacto sea de 1,5 segundos. La operación se prosigue durante un centenar de horas. En estos ensayos, se mantiene la presión parcial de tiofeno constante y se hace variar la presión de SO₂ y la de H₂O.

20.

25.

La tabla siguiente da, para cada uno de los ejemplos 1 a 4, la composición de la fase gaseosa en moles % y el resultado que da el catalizador tras un centenar de horas de funcionamiento.



EJEMPLOS	1	2	3	4
Presión : 1 atmosfera				
Composición del gas en moles%				
Thiofeno	10	10	10	10
SO ₂	5	10	20	0
Agua	85	80	70	85
Conversión del thiofeno	95	100	100	60
Selectividad en thiofeno	75	76	51	18
Selectividad en CO ₂	5	10	35	
Rendimiento % en thiofeno	66	76	51	10

Estos resultados muestran que la relación SO₂/tiofeno debe alcanzar al menos el valor 1 para que la conversión sea total. Para un contenido en SO₂ superior al 10 %, la selectividad en tiofeno disminuye, la de CO₂ aumenta.

5.

EJEMPLOS 5 a 7

Se han efectuado ensayos similares. Manteniendo constante e igual a 1 la relación SO₂/tiofeno y haciendo variar la presión de tiofeno. El tiempo de contacto es de 1,5 segundos.

10.



EJEMPLOS	5	6	7
Presión : 1 atmosfera			
Composición del gas en moles %			
Thiofeno	5	10	15
SO ₂	5	10	15
Agua	90	80	70
Conversión del thiofeno	100	100	100
Selectividad en thiofeno	72,5	76	64,5
Selectividad en CO ₂	8	10	20
Rendimiento % en thiofeno	72,5	76	64,5

EJEMPLOS 8 a 11

=====

Ensayos similares se han efectuado sobre la composición gaseosa que de los mejores resultados, es decir SO₂/tiofeno/H₂O = 10/10/80 y se hace variar el tiempo de contacto para estudiar su influencia

5.

EJEMPLOS	8	9	10	11
Tiempo de contacto en segundos	1	1,5	2	2,5
Selectividad = Rendimiento	72	76	73	64



Los mejores resultados se obtienen con un tiempo de contacto de 1 a 2 segundos.

EJEMPLO 12
=====

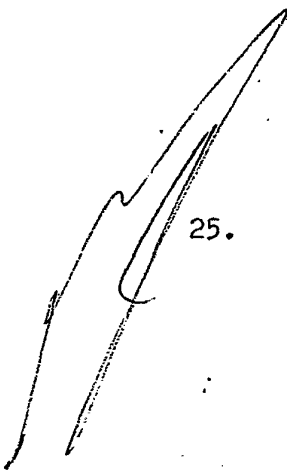
5. En un tubo que contiene la masa catalítica constituida por carbón activado cuya superficie es de 1.300 m²/g y calentada a 600°C, se hace pasar una mezcla gaseosa de tetrahidrotiofeno, de SO₂ y de vapor de agua. El caudal gaseoso se regula de tal forma que el tiempo de contacto sea de 1,5 segundos. Tras un cierto número de horas de funcionamiento, la conversión del 10. tiofano es del 100%. El tiofeno se obtiene con una selectividad del 75 %.

EJEMPLO 13

15. Se utiliza un catalizador de oxidación deshidrogenante preparado por mezcla de 50 % en peso de molibdato de bismuto o de cobalto y 50 % de un sol de sílice que contiene de 5 a 10 % de SiO₂, como soporte. Se hace pasar como en los ejemplos precedentes la mezcla gaseosa de tetrahidrotiofeno, SO₂ y vapor de agua sobre el catalizador depositado en un tubo de catálisis. 20. El tiempo de contacto es de 1,5 segundos. La conversión del tetrahidrotiofeno es total, incluso tras un cierto número de horas de funcionamiento, y la selectividad en tiofeno alcanza el 74 %.

NOTA

25. Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones o





detalles en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con el número y fecha siguiente: 69.44210 de 19 de diciembre de 1969, escogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicite una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE TIOFENO; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

1.- Procedimiento para la fabricación de tiofeno, por deshidrogenación de tiofeno en fase vapor caracterizado porque se calienta entre 300 y 800°C en presencia de anhídrido sulfuroso, como agente deshidrogenante aceptor de hidrógeno, en contacto con un catalizador estable, una mezcla gaseosa que contiene tiofeno, SO₂ y un gas diluyente durante un tiempo de contacto suficiente para obtener la conversión del tiofeno .

15.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de deshidrogenación constituido por los óxidos de metales pertenecientes a los grupos I, II, III, V, VI y VIII, solos o en mezcla.

25.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador está constituido por una mezcla de 2 a 50 % o mejor, 7 a 15 % de óxido de cromo, y 98 a 50 % o mejor, 93 a 85 % de alumine.

30.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de oxidación deshidrogenante.



- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un carbon activado de gran superficie comprendida entre 300 y 2.000 m²/g y de preferencia entre 800 y 1.500 m²/g.
5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de las presiones parciales SO₂/tiofeno esté comprendida entre 0,2 y 3 y de preferencia, igual a 1.
10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en SO₂ en el medio reaccional esté comprendido entre 0,5 y 90 % y de preferencia entre 5 y 50 %.
15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en tiofeno en el medio reaccional esté comprendido entre 1 y 90 %, de preferencia entre 2 y 50 % y mejor aun entre 5 y 15 %.
20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura del medio reaccional esté comprendida entre 500 y 600°C.
25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de contacto entre la fase gaseosa reaccional y el catalizador es de 0,5 a 5 segundos y de preferencia de 1 a 3 segundos.
- 11.- Procedimiento para la fabricación de tiofeno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

1386595

18



Este Memoria consta de 14 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 DIC. 1970

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES
D'AQUITAINE.

A. GOMEZ ACEBO Y MOOL
p.p. Firmador: F. Hernández Ruiz