

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(10) ES	(11) NUMERO	(10) AI
(21)		
(22) FECHA DE PRESENTACION	470374	

5 DIC. 1978 31-5-78

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
802.682	2 de junio de 1.977	EE. UU. de A.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN TIOFENOL.		
(71) SOLICITANTE (S)		
STAUFFER CHEMICAL COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Dobbs Ferry, New York 10522, EE. UU. de A.		
(72) INVENTOR (ES)		
Kyung S. Shim, Adam E. Skrzec.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de compuestos de tiofenol. Dichos compuestos son ya bien conocidos por su utilidad como antioxidantes, inhibidores de polimerización, intermediarios para la preparación de otros productos químicos, etc.

Aunque los tiofenoles se conocen y han utilizado desde hace muchos años, dichos compuestos siguen siendo unos productos químicos costosos. Los numerosos intentos realizados para preparar estos compuestos no se han traducido en el logro de un proceso económico libre de contaminación.

Por ejemplo, la patente USA No 2.490.257 describe la reacción en fase vapor de clorobenceno y sulfuro de hidrógeno en presencia de carbón de madera, mientras que la patente USA No 3.799.989 describe un proceso no catalítico para la preparación de tiofenoles a partir de los mismos reactantes. Otros métodos conocidos para preparar los tiofenoles incluyen la reacción entre ciclohexano y azufre o un cloruro de azufre, tal y como se describe en la patente USA No 3.671.593, y la reducción de cloruros de ácido fenilsulfónico con hidrazina.

Recientemente se han descrito ciertos intentos para mejorar estos procesos de la técnica anterior. De este modo, la patente USA No 3.883.599 describe la deshidrogenación del correspondiente ciclohexilmercaptan por medio de SO_2 en fase gaseosa, en presencia de un gas inerte, con un catalizador de deshidratación. En la patente USA No 4.006.186, se describe un proceso que comprende reaccionar un cloruro de ácido fenilsulfónico con hidrazina, ácido yodhídrico y ácido clorhídrico para dar la correspondiente sulfonhidrazida, reaccionar el producto así formado, en una segunda etapa, para proporcionar el correspondiente disulfuro, reaccionar este último material con hidrazina

y álcali para formar un tiofenolato y liberar a continuación el tiofenol con un ácido mineral.

5 Sin embargo, todos los procesos de la técnica anterior están sujetos a inconvenientes ya que requieren métodos de etapas múltiples, costosos, o se traducen en la liberación de cloro o ácido clorhídrico, presentando así problemas de contaminación ambiental.

10 Se ha encontrado ahora, según esta invención, que los tiofenoles se pueden preparar convenientemente a partir de sus correspondientes compuestos bencénicos en una reacción de una sola etapa, que evita la liberación de contaminantes.

15 En el proceso de esta invención, se obtienen los tiofenoles por reacción de los correspondientes compuestos bencénicos con sulfuro de hidrógeno, en contacto con un catalizador de absorción.

La invención se comprenderá mejor haciendo referencia a la siguiente descripción y dibujos adjuntos.

La figura 1 es una representación esquemática del proceso según la invención.

20 La figura 2 es una representación esquemática de otra modalidad del método de la invención.

25 De forma más detallada, los tiofenoles producidos por esta invención incluyen tiofenol, conocido también como fenilmercaptan o feniltiol que tiene la fórmula empírica C_6H_5SH , y tiofenoles sustituidos. El término "tiofenoles sustituidos" tal y como se utiliza en esta memoria y en las reivindicaciones adjuntas, quiere representar un tiofenol sustituido en el anillo benceno con 1 a 5 sustituyentes hidroxil, nitro, halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono, siendo los sustituyentes iguales cuando está

30

presente más de un sustituyente..

Como anteriormente se ha mencionado, uno de los reacc-
tantes en el método de esta invención es el compuesto bencéni-
co correspondiente al tiofenol deseado. Compuestos bencénicos
5 ilustrativos, adecuados para la práctica de esta invención, in-
cluyen benceno, m-cresol, xileno, o-diclorobenceno, p-dicloro-
benceno, nitrobenceno, anisol, p-clorotolueno, dodecibenceno,
hexilfenol, etc.

Como catalizador de absorción se utiliza un material
10 que tiene una elevada área superficial, del orden de 1 a 1000
m²/gramo aproximadamente. Catalizadores adecuados incluyen
carbones activos, coque de petróleo, diversos carbones vegeta-
les, coques de petróleo calcinados, alúmina, arcilla, gel de sí-
lice, tamices moleculares y diversas mezclas de los anteriores.
15 Opcionalmente, los catalizadores de absorción se pueden mezclar
o impregnar con co-catalizadores tales como sulfuro de zinc,
sulfuro de cobalto, sulfuro de cadmio, y otros sulfuros de meta-
les de transición. Por otra parte, pueden emplearse varias com-
binaciones de los tipos de catalizadores antes citados, tales
20 como mezclas de catalizadores impregnados con catalizadores no
impregnados, etc. Los catalizadores preferidos son los carbones
vegetales y carbones vegetales impregnados con sulfuro de zinc.

Los reactantes se pueden usar en cantidades estequio-
métricas, pero con preferencia se utilizará un exceso sustan-
25 cial de sulfuro de hidrógeno. De este modo, se ha encontrado
preferible utilizar un exceso del 100 por 100 o mayor de sulfu-
ro de hidrógeno.

Si bien las temperaturas de reacción de 500 a 900°C
aproximadamente pueden ser usadas adecuadamente en la práctica
30 de esta invención, con preferencia la reacción se efectúa a tem

peraturas de 600 a 800°C aproximadamente. Puede utilizarse también presión, y, de este modo, la reacción se puede llevar a cabo a una presión de hasta 7 Kg/cm² absolutos aproximadamente, y superior.

5 La reacción se efectua en fase gaseosa en cualquier aparato adecuado. El producto se puede recuperar después de un paso a través del catalizador de absorción, o bien se puede proporcionar un proceso continuo en donde se recircula el gas de escape. En los dibujos se ilustran dos métodos adecuados para
10 utilizarse en la práctica de esta invención.

 Con referencia a la figura 1, el número 10 representa un reactor de lecho estático que contiene un catalizador de absorción. El reactor de lecho estático 10 está conectado a una sección de precalentamiento por serpentín 12 y tanto el reactor
15 10 como la sección de precalentamiento 12 están situados en el interior del horno eléctrico 14. El gas de sulfuro de hidrógeno se alimenta a través de la línea 16 y el compuesto bencénico a través de la línea 18. La mezcla de sulfuro de hidrógeno gaseoso y compuesto bencénico se vaporiza y precalienta en la sección 12 a temperaturas del orden 300 a 600°C aproximadamente,
20 dependiendo las temperaturas específicas del compuesto bencénico particular usado. La mezcla gaseosa se pasa entonces a través del reactor 10 en donde se mantienen temperaturas de 500 a 900°C aproximadamente, y los productos gaseosos que salen por la línea 20 se condensan para proporcionar el tiofenol deseado. Los
25 subproductos no condensables se pueden pasar a través de un lavador caústico (no mostrado).

 En la figura 2 se muestra otra modalidad de la invención en donde se utiliza un reactor electrotérmico de lecho
30 fluido. El reactor 22, que contiene al catalizador de absorción,

se calienta mediante el electrodo de grafito 24, el cual es energizado mediante un transformador (no mostrado). El sulfuro de hidrógeno gaseoso se alimenta a través de la línea 26 al interior del vaporizador 28 y el compuesto bencénico se alimenta al vaporizador 28 a través de la línea 30. La mezcla vaporizada se alimenta entonces a través de la línea 32, que consiste en un conducto eléctricamente trazado, al interior de la caja de ventilación 34 del reactor en donde se mantiene una temperatura de 200 a 250°C aproximadamente, antes de alimentarse al reactor 22. La caja de ventilación 34 se utiliza para igualar la presión gaseosa en el reactor 22. Al igual que en el reactor de lecho estático, se mantiene en el reactor una temperatura de reacción de 500 a 900°C aproximadamente. Después de pasar a través del reactor 22, los productos gaseosos salen por la línea 36 y se condensan para proporcionar el tiofenol deseado. Se puede usar un lavador caústico para atrapar los subproductos no condensables. El catalizador de absorción que pueda perderse por elutriación, se puede reponer a través de la puerta de acceso 38.

Los siguientes ejemplos servirán para adicionalmente la práctica de esta invención.

EJEMPLO 1

En este ejemplo se usa un reactor de lecho estático tal y como se ilustra en la figura 1. El reactor 10 es de cristal de cuarzo de 25,4 mm de diámetro y 330,2 mm de longitud y está acoplado a una sección de precalentamiento por serpentín 12, consistente en un tubo de cuarzo de 6,35 mm de diámetro y 914,4 mm de longitud.

El reactor 10 está lleno de carbón vegetal y se encuentra a 600°C; la temperatura del precalentador se establece en 400°C. Se alimenta benceno al precalentador a una velocidad de

adición de 0,15 moles por hora y se alimenta sulfuro de hidrógeno en la proporción de 0,28 moles por hora. Los reactantes se vaporizan y calientan en el precalentador antes de introducirse en el reactor 10.

5 Los productos gaseosos se enfrían en un condensador refrigerado con agua y los productos se identifican comparando los tiempos de retención en cromatografía gas-líquido con aquellos tiempos de retención de muestras auténticas de tiofenol y benceno. El condensado líquido contiene 3% en peso de tiofenol
10 y 97% en peso de benceno sin reaccionar.

EJEMPLOS 2 - 4

En estos ejemplos se utiliza un proceso en reactor de lecho fluido tal y como se ilustra esquemáticamente en la figura 2.

15 El reactor 22 consiste en un tubo de acero inoxidable, tipo 310, de 75 mm, con una longitud de 685,8 mm, que tiene una sección expandida de 127 mm, utilizándose con la sección de liberación un tubo de acero inoxidable de tipo 310, con una longitud de 508 mm, conectado a la parte superior. Hacia la parte
20 superior de la sección de liberación, en su lateral, se utiliza un acoplamiento de 19,05 mm como puerta de acceso 38 para reponer el material de lecho que pueda perderse por elutriación. En una posición directamente opuesta a la puerta de acceso, se encuentra un acoplamiento de 19,05 mm que sirve como salida 36 para
25 los productos gaseosos de reacción.

En el fondo del reactor se encuentra la caja de ventilación 34 y entre el fondo y la caja de ventilación se encuentra una placa distribuidora de acero inoxidable de 1,5 mm con agujeros o centros triangulares de 230,6 mm. Por encima de la
30 placa distribuidora, se utiliza un lecho de sílice de 155,6 mm

aproximadamente para proteger a la placa distribuidora contra las elevadas temperaturas del lecho.

Entrando a través del reactor superior (acero inoxidable tipo 310) se encuentra un electrodo de grafito 24 de 12,7 mm de diámetro, colocado cuidadosamente para que siga la trayectoria de la línea central del reactor. Se conecta energía eléctrica al electrodo central, desde un transformador Westinghouse. En estos ejemplos se utiliza corriente alterna de una sola fase, de 60 ciclos.

Los reactantes se alimentan en cantidades tales que proporcionen un exceso de 200 moles % de sulfuro de hidrógeno. El benceno está contenido en un recipiente constituido por un tubo de cristal de 101,6 mm, con una capacidad de 7,5 litros. La alimentación vaporizada se transmite a la caja de ventilación 34 del reactor a través de un conducto eléctricamente trazado y, para evitar la condensación, la caja de ventilación se encuentra igualmente eléctricamente trazada, manteniéndose la temperatura del gas en 240°C. La velocidad de alimentación del benceno se dosifica mediante un rotámetro de lectura directa. La velocidad de vaporización se mantiene constante ajustando la energía a los elementos de calentamiento por resistencia de modo que se mantenga un nivel constante en el vaporizador. En el reactor se mantiene una temperatura de 450-650°C.

Los productos gaseosos del reactor que salen de este último a través de la línea 36, pasan a través de un ciclón y se introducen en el condensador vertical de vidrio. La línea de salida 36 del reactor y el ciclón se encuentran envueltos con una cinta de calentamiento eléctrico para evitar la condensación. El condensador de producto es un condensador de vidrio convencional con 0,27 m² estimados de superficie de condensación.

Para lograr una mayor eficacia de condensación, se utiliza percloroetileno como refrigerante, alimentado al condensador a una temperatura de -5°C . El percloroetileno se intercambia a su vez con una unidad de refrigeración portátil de flujo constante "Blue M", establecida a una temperatura de -19°C . Esta unidad de refrigeración es fabricada por Blue M. Electric Co., Blue Island, Illinois.

Los gases que salen del condensador se queman y se conducen al hogar de una caldera.

En el reactor 22 se utiliza coque de petróleo calcinado como material de absorción. En las siguientes tablas, se ofrecen las condiciones de reacción y la conversión en porcentaje en peso a los diversos productos.

EJEMPLO	2	3	4
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	550	600	650
Tiempo de residencia (segundos)	10,3	9,9	9,3
% en peso de benceno convertido a:			
Tiofenol	1,5	1,3	1,6
Sulfuro de difenilo	1,8	1,2	3,9
Bifenilo	1,6	0,7	1,7

EJEMPLOS 5 - 7

Usando el aparato descrito en los ejemplos 2-4, pero utilizando el carbón activo BPL producido por PPG Industries, Inc., como material de absorción, en lugar del coque de petróleo calcinado, se llevan a cabo tres experimentos. Las condiciones de reacción y los resultados obtenidos se ofrecen en la siguiente tabla.

EJEMPLO	5	6	7
Temperatura °C	550	600	650
Tiempo de residencia (segundos)	9,8	9,3	8,5
% en peso de benceno convertido a:			
Tiofenol	1,0	1,3	1,4
Sulfuro de difenilo	0,4	0,8	1,3
Bifenilo	1,9	1,9	1,9

EJEMPLOS 8 - 10

5
10

En estos ejemplos, se utiliza un material de absorción que comprende 67% en peso de coque de petróleo calcinado y 33% en peso de carbón activo impregnado con sulfuro de zinc. El carbón activo impregnado se prepara según técnicas convencionales humectando carbón activo BPL de PPG Industries, Inc. con acetato de zinc, secando el carbón humectado y pasando a continuación sulfuro de hidrógeno a través del material seco a 200°C, para convertir el acetato de zinc a sulfuro de zinc. Se utiliza la instalación y el procedimiento de los ejemplos 2-4. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

EJEMPLOS	8	9	10
Temperatura °C	550	600	650
Tiempo de residencia (segundos)	10,9	10,4	9,7
% en peso de benceno convertido a:			
Tiofenol	1,8	1,6	1,5
Sulfuro de difenilo	1,8	1,3	1,4
Bifenilo	2,6	2,0	2,1

EJEMPLOS 11 - 13

El material de absorción empleado en estos ejemplos comprende una mezcla de 67% en peso de carbón activo BPL y 33% en peso de carbón activo BPL impregnado con sulfuro de zinc, preparándose este último componente en la forma descrita en los ejemplos 8-10. Se utiliza la instalación y procedimiento de los ejemplos 2-4. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

5

EJEMPLOS	11	12	13
Temperatura °C	550	600	650
Tiempo de residencia (segundos)	960	9,1	8,5
% en peso de benceno convertido a:			
Tiofenol	0,8	1,0	1,2
Sulfuro de difenilo	0,2	0,4	1,4
Bifenilo	1,2	1,7	2,3

EJEMPLOS 14 - 15

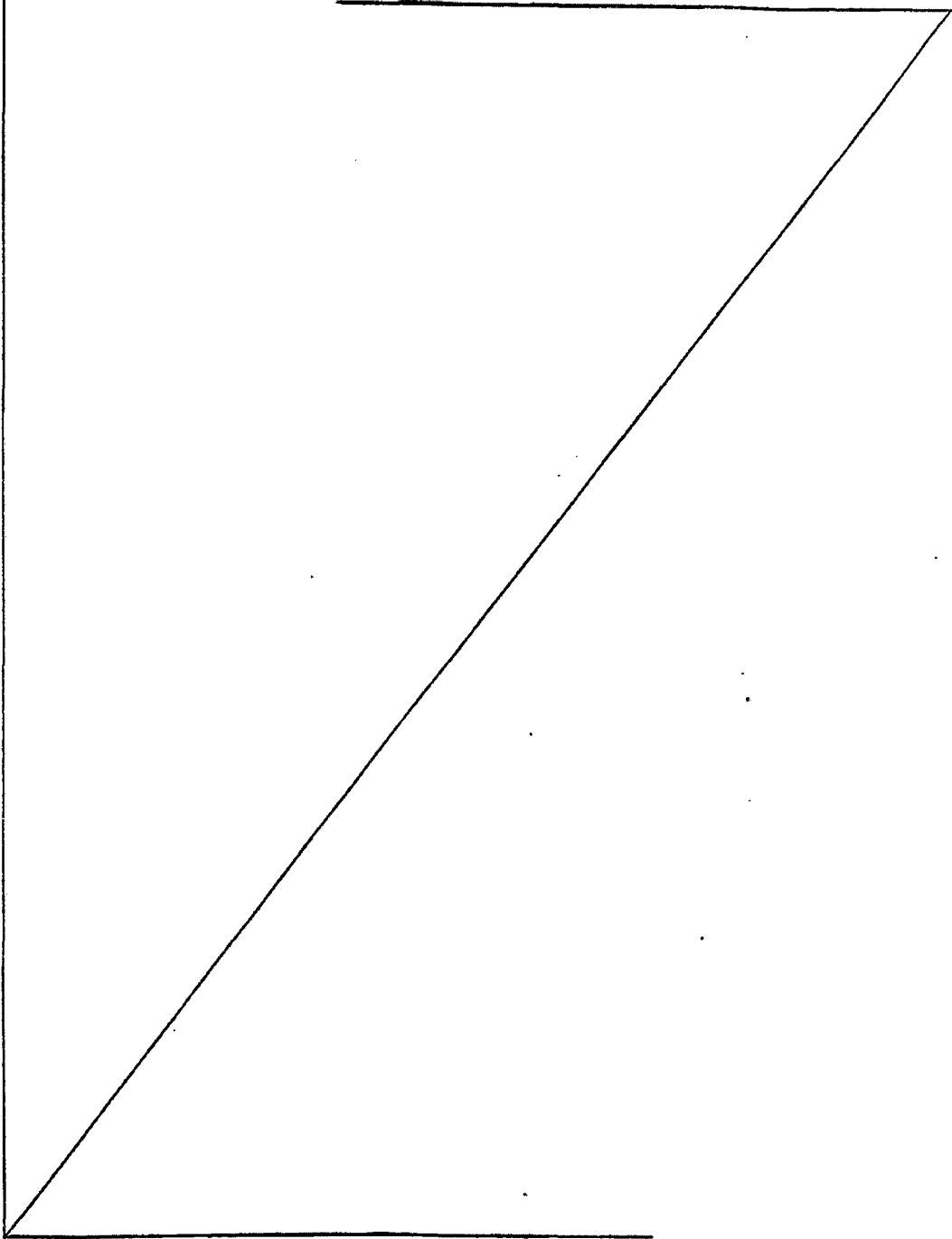
En estos ejemplos, el material de absorción comprende 87% en peso de coque de petróleo calcinado en mezcla con 13% en peso de sulfuro de zinc. En la siguiente tabla se resumen las condiciones y resultados obtenidos empleando la instalación y el procedimiento de los ejemplos 2-4.

10

EJEMPLO	14	15	16
Temperatura °C	550	600	650
Tiempo de residencia (segundos)	9,6	9,9	8,9
% en peso de benceno convertido a:			
Tiofenol	0,8	3,8	2,5
Sulfuro de difenilo	0,7	1,4	1,8
Bifenilo	0,4	0,7	1,1

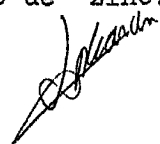
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



- REIVINDICACIONES -

- 5 1.- Procedimiento para preparar un tiofenol, caracterizado porque comprende hacer reaccionar el correspondiente compuesto bencénico con sulfuro de hidrógeno, en contacto con un catalizador de absorción.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de 500 a 900°C aproximadamente.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de 600 a 800°C aproximadamente.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de absorción tiene un área superficial de 1 a 1000 m²/gramo aproximadamente.
- 15 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador es carbón vegetal.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador es coque de petróleo calcinado.
- 20 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador es carbón activo.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque al menos parte del catalizador se impregna con un co-catalizador.
- 25 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el co-catalizador es un haluro de metal de transición.
- 30 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador de absorción comprende una mezcla de coque de petróleo calcinado y carbón activo impregnado con sulfuro de zinc.



11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador de absorción comprende una mezcla de carbón activo y carbón activo impregnado con sulfuro de zinc.

5 12.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador se mezcla con un co-catalizador.

13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el co-catalizador es un haluro de metal de transición.

10 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el catalizador de absorción es coque de petróleo calcinado y dicho co-catalizador es sulfuro de zinc.

15 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiofenol se obtiene haciendo reaccionar benceno con sulfuro de hidrógeno.

16.- Procedimiento para preparar un tiofenol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

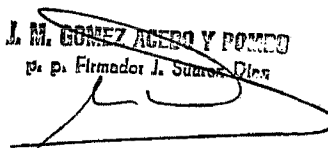
Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

31 MAYO 1978
Madrid,

STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMA
p. p. Firmador J. Suárez Oles



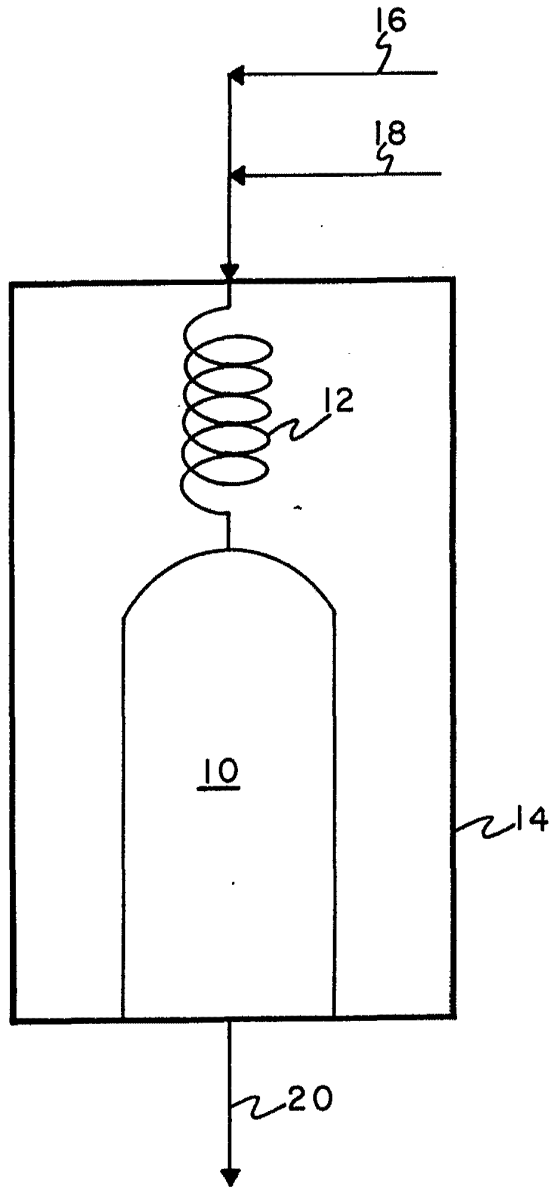


FIGURE I.

NO A LA
VARIABLE

31 MAYO 1978

Dr. P. Hermenegildo J. Gómez

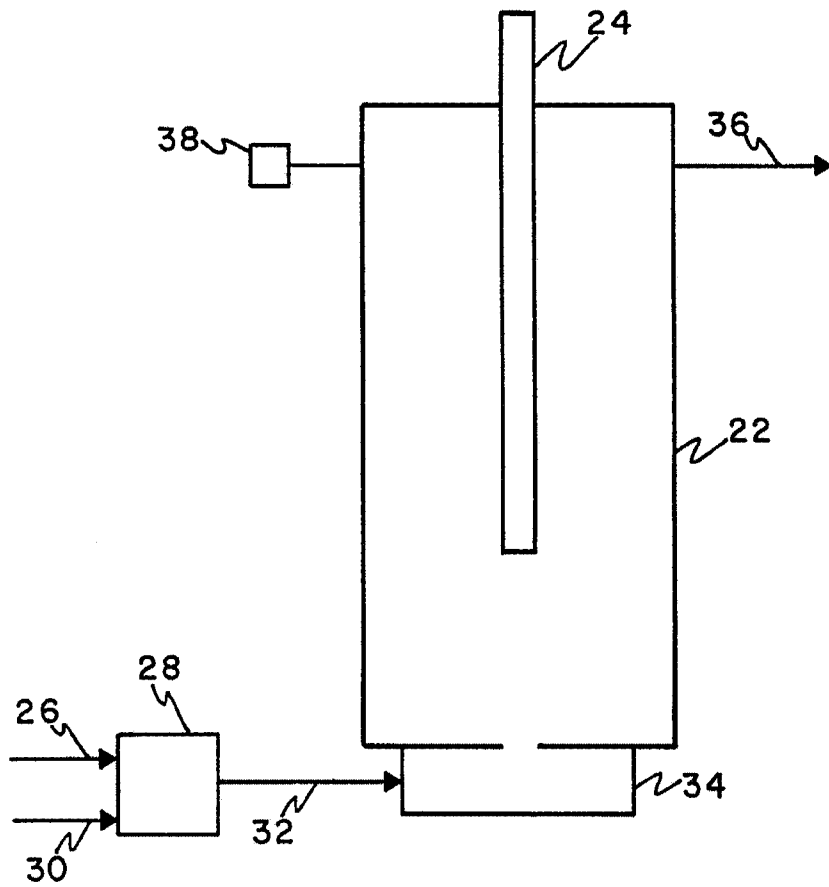


FIGURE 2.

ESCALA
VARIABLE
31 MAY 1978

J. M. SANCHEZ GONZALEZ Y COLAB.
p. p. Elementos: J. S. y D. S.