

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1008868A3

NUMERO DE DEPOT : 09500265

Classif. Internat. : C07D

Date de délivrance le : 06 Août 1996

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 24 Mars 1995 à 14H55 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : PHILLIPS PETROLEUM COMPANY
Fifth and Keeler, Bartlesville, OKLAHOMA(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN - K.O.B. S.A., Rue Colonel Bourg 108A,- B 1030 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE SYNTHESE D'UN COMPOSE DU THIOPHENE.

INVENTEUR(S) : Shaw James E., Whitney Lane 1501, Bartlesville, Oklahoma, (US); Sattich William E., Harvard Drive 6114, Bartlesville, Oklahoma (US)

PRIORITE(S) 25.03.94 US USA 217837

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Août 1996
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Procédé de synthèse d'un composé du thiophène

Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé pour
15 préparer du thiophène, ses dérivés et leurs combinaisons
à partir d'un composé de furanne.

Arrière-plan de l'invention

Le thiophène et ses dérivés sont des produits chimi-
20 ques industriels importants. Ils sont utiles dans la
préparation d'agents aromatisants, de pesticides, de
colorants, d'azurants optiques et de nouveaux médicaments.
Par exemple, le thiophène est un intermédiaire pour la
fabrication de produits pharmaceutiques comme des antihis-
25 tamines, des anthelminthiques, des céphalosporines et des
anticoagulants globulaires.

Divers procédés pour la fabrication du thiophène ou
ses dérivés ou leurs combinaisons ont été mis en oeuvre.
Par exemple, ils ont été préparés en faisant réagir du 1-
30 butène ou du butadiène et du disulfure de carbone, du
butanediol et du soufre, et du butane ou 1-butène, de
l'hydrogène sulfuré et du soufre. Cependant, ces procédés
présentent généralement une faible sélectivité en raison
de la formation de nombreux sous-produits indésirables, ce
35 qui entraîne un bas rendement de thiophène ou de ses
dérivés.

Un procédé pour produire du thiophène ou ses dérivés

a également été mis en oeuvre en faisant réagir du furanne et de l'hydrogène sulfuré sur un catalyseur d'oxyde métallique activé-hétéropolyacide comme du phosphotungstate de potassium fixé sur de l'alumine. Bien que les transformations de furanne en thiophène et les rendements de thiophène sont raisonnablement bons, afin d'obtenir des rendements élevés, ce procédé a dû être mis en oeuvre à une température élevée (supérieure à 300°C) ce qui nécessite un chauffage prolongé et entraîne des coûts élevés pour le produit.

Le thiophène peut également être préparé par déshydrogénation de thiophane en utilisant du sulfure de ruthénium fixé sur un catalyseur d'alumine. La sélectivité pour le thiophène en utilisant ce procédé de déshydrogénation peut être aussi élevée que 92 % mais la déshydrogénation doit également être mise en oeuvre à des températures élevées de 300 à 600°C. En outre, le thiophane est une matière de départ coûteuse ce qui rend le procédé inefficace au point de vue du coût.

Par conséquent, il existe toujours un besoin accru pour mettre en oeuvre un procédé perfectionné pour fabriquer du thiophène ou ses dérivés. Il serait très avantageux pour la technique si un procédé plus efficace du point de vue du coût pour fabriquer du thiophène ou ses dérivés était mis en oeuvre.

Résumé de l'invention

Un but de la présente invention est de fournir un procédé pour transformer un composé de furanne en un composé de thiophène dans lequel le procédé n'a pas besoin d'être mis en oeuvre à une température élevée supérieure à 300°C. Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé qui transforme du furanne en thiophène, ses dérivés ou les deux selon une transformation et une sélectivité raisonnablement élevées. D'autres buts, caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de façon plus précise dans la description

détaillée ci-après.

Conformément à la présente invention, on prévoit un procédé pour transformer un composé de furanne en un composé de thiophène qui consiste à mettre en contact un
5 composé de furanne avec de l'hydrogène sulfuré en présence d'un catalyseur comprenant soit de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène, soit du sulfure de cobalt et du sulfure de molybdène ou leurs mélanges où le catalyseur est
10 fixé sur de l'alumine, sous des conditions suffisantes pour effectuer la synthèse d'un composé de thiophène où le composé de furanne, l'hydrogène sulfuré et le catalyseur sont chacun présents selon une quantité suffisante pour effectuer la synthèse d'un composé de thiophène.

15 Description détaillée de l'invention

Le procédé de l'invention consiste à mettre en contact un composé de furanne avec de l'hydrogène sulfuré sur un catalyseur comprenant soit de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène soit du sulfure de cobalt et du
20 sulfure de molybdène soit leurs mélanges où le catalyseur est fixé sur de l'alumine (le catalyseur est désigné ci-après par Co/Mo fixé sur de l'alumine). Un composé de furanne utilisé dans la présente invention est désigné de façon générique, sauf indication contraire, par furanne,
25 ses dérivés ou les deux. Un dérivé de furanne est un furanne substitué dans lequel divers substituants organiques substituent un ou plusieurs des atomes d'hydrogène de la molécule de furanne. Des exemples des substituants comprennent, mais sans y être limités, les radicaux alkyle, les radicaux aryle, les radicaux aralkyle, les radicaux
30 alkaryle et leurs combinaisons. Généralement ces substituants n'interfèrent pas avec la réaction du furanne avec l'hydrogène sulfuré et chaque furanne peut renfermer des substituants ayant jusqu'à environ 20 atomes de carbone, de préférence 10 atomes de carbone.
35

Des exemples de composés de furanne présentement préférés comprennent, mais sans y être limités, le furanne,

le 1-méthyl-furanne, le 1,5-diméthyl-furanne, le 1-méthyl-5-éthyl-furanne, le 2,3-benzofuranne, le dibenzofuranne et leurs combinaisons. Le composé que l'on préfère actuellement est le furanne en raison de l'utilité du produit, le thiophène, dérivé de celui-ci.

De façon similaire, l'expression "un thiophène" ou "un composé de thiophène" telle qu'elle est utilisée ici désigne du thiophène, ses dérivés ou les deux. Un dérivé de thiophène est un thiophène substitué dans lequel divers substituants organiques substituent un ou plusieurs des atomes d'hydrogène de la molécule de thiophène. Des exemples des substituants comprennent, mais sans y être limités, les radicaux alkyle, les radicaux aryle, les radicaux aralkyle, les radicaux alkaryle et leurs combinaisons. Généralement, ces substituants renferment jusqu'à environ 20 atomes de carbone, de préférence jusqu'à 10 atomes de carbone.

Des exemples des composés de thiophène présentement préférés comprennent, mais sans y être limités, le thiophène, le 1-méthyl-thiophène, le 1,5-diméthyl-thiophène, le 1-méthyl-5-éthyl-thiophène, le 2,3-benzothiophène, le dibenzothiophène et leurs combinaisons. Le composé de thiophène que l'on préfère actuellement est le thiophène en raison de son utilité comme produit chimique industriel.

Le procédé de la présente invention peut être mis en oeuvre de façon continue ou semi-continue ou de façon discontinue selon la préférence de l'homme du métier. Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre dans n'importe quel équipement ou dispositif réactionnel approprié. Le choix de l'équipement ou du dispositif réactionnel approprié est fonction de la préférence de l'homme du métier.

Généralement, conformément à la présente invention, un composé de furanne et de l'hydrogène sulfuré sont combinés dans un équipement de réaction approprié qui contient un catalyseur Co/Mo fixé sur de l'alumine. L'ordre de l'addition du composé de furanne et de l'hydrogène

sulfuré à l'équipement de réaction a généralement peu ou pas d'effet sur le procédé de l'invention. Cependant à des fins de commodités, le composé de furanne et l'hydrogène sulfuré sont généralement ajoutés à l'équipement de réaction simultanément en formant une combinaison.

Le catalyseur Co/Mo fixé sur de l'alumine dans la présente invention est un catalyseur supporté et est disponible dans le commerce, par exemple chez Engelhard Corporation. N'importe quel type d'alumine peut être utilisé comme support. Du sulfure de cobalt et du sulfure de molybdène peuvent également être générés in situ pendant la mise en contact de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène avec l'hydrogène sulfuré. Le catalyseur peut être sous n'importe quelle forme physique comme un extrudat, des pastilles, de la poudre ou leurs mélanges. Le rapport pondéral du cobalt au molybdène peut varier fortement pour autant que le rapport est efficace pour transformer un composé de furanne en un composé de thiophène. Habituellement, le rapport pondéral du cobalt au molybdène se situe dans une gamme d'environ 0,001:1 à environ 10:1, de préférence d'environ 0,01 à environ 5:1 et mieux encore de 0,1:1 à 2:1 pour une bonne transformation du composé de furanne selon le composé de thiophène. Le catalyseur Co/Mo fixé sur de l'alumine peut également renfermer une quantité mineure d'autres oxydes ou sulfates de sodium, fer ou d'autres métaux.

Le rapport molaire du composé de furanne à l'hydrogène sulfuré peut varier fortement tant qu'un composé de thiophène correspondant peut être produit. Le rapport molaire du composé de furanne à l'hydrogène sulfuré se situe généralement dans la gamme d'environ 0,0001:1 à environ 10:1, de préférence d'environ 0,001:1 à environ 1:1 et mieux encore d'environ 0,01:1 à 0,5:1.

La combinaison du composé de furanne et de l'hydrogène sulfuré peut être amenée à l'équipement réactionnel selon n'importe quel taux pour autant qu'un composé de thiophène souhaitable puisse être efficacement produit. Généralement

le taux d'alimentation et la durée de contact de la combinaison du composé de thiophène et de l'hydrogène sulfuré à l'équipement réactionnel peuvent être compris dans une gamme d'environ 0,0001 à environ 20 WHSV (vitesse spatiale horaire pondérale) en g (gramme) de combinaison par g de catalyseur par heure, de préférence d'environ 0,001 à environ 10 WHSV et mieux encore de 0,01 à 5 WHSV.

Les conditions de mise en contact de la combinaison du composé de furanne et de l'hydrogène sulfuré peuvent varier fortement pour autant que sous de telles conditions un composé de thiophène puisse être efficacement produit. Les conditions peuvent comporter, de façon générale, une température comprise dans la gamme d'environ 150 à environ 500°C, de préférence d'environ 175 à environ 450°C, et mieux encore d'environ 200 à 400°C et une pression comprise dans la gamme d'environ 50 à environ 2000 psig, de préférence d'environ 100 à environ 1500 psig et mieux encore d'environ 200 à 1000 psig.

Le produit du procédé de la présente invention renferme généralement un composé de thiophène désiré. Le composé de thiophène peut être récupéré à partir du furanne n'ayant pas réagi ou des sous-produits s'il en existe par n'importe quel moyen connu des spécialistes dans la technique. Des exemples de moyens de récupération appropriés comprennent, mais sans y être limités, une distillation, une extraction, une cristallisation, une sublimation ou leurs combinaisons. Le moyen de récupération actuellement préféré est la distillation car il s'agit d'une opération facile. Etant donné que ces moyens sont bien connus des spécialistes dans ce domaine, leur description a été omise ici afin d'être bref.

Les exemples ci-après sont destinés à aider à la compréhension de la présente invention et ne limitent en aucune façon la portée de la présente invention.

Exemples

Plusieurs essais sont mis en oeuvre en faisant passer

un mélange de furanne et d'hydrogène sulfuré à travers un tube en acier inoxydable d'une longueur de 29 pouces pour un diamètre intérieur de 11/16 pouces (réacteur) garni de catalyseur Engelhard HPC-60K (catalyseur Co/Mo fixé sur de l'alumine, obtenu chez Engelhard Corp.). Le catalyseur présente les caractéristiques suivantes :

	1/10 d'extrudat à feuille de trèfle	
	Cobalt	5,0 % en poids
10	Molybdène	16,0 % en poids
	Sodium	0,04 % en poids
	Sulfate	0,1 % en poids
	Fer	0,03 % en poids
	Etendue de surface	210 m ² /g
15	Volume des pores	0,46 ml/g
	Densité apparente	0,753 g/ml

Du furanne et de l'hydrogène sulfuré sont pré-mélangés selon un rapport molaire de 1:12, respectivement, et alimentés au réacteur en utilisant une pompe pré-étalonnée LAPP-30. La pression du réacteur est contrôlée par un régulateur de contre-pression situé en aval du réacteur. Un orifice d'échantillonnage de gaz est situé en aval à partir du régulateur de contre-pression. Le réacteur est chauffé avec un four électrique à trois zones. La première zone chauffe une partie du réacteur contenant seulement des perles de verre et est utilisée comme une "zone de pré-chauffage". Les deux dernières zones chauffent la partie du réacteur contenant le catalyseur. Les températures extérieures sont réglées et contrôlées en utilisant trois thermocouples (un au centre de chaque zone) insérés entre le côté intérieur du four de chauffage et l'extérieur du réacteur et reliés aux trois contrôleurs de température qui contrôlent l'alimentation d'énergie au four de chauffage. Les températures du lit de catalyseur interne sont contrôlées au centre de chaque zone avec des thermocouples insérés au travers d'un tube de diamètre extérieur de 1/4

pouce au centre du catalyseur.

Pour démarrer un essai, le réacteur est amené aux conditions désirées et est maintenu dans ces conditions pendant au moins une heure avant la mise en oeuvre de l'un
5 quelconque des échantillonnages. Après au moins une heure, des échantillons du gaz effluent sont périodiquement recueillis en utilisant une seringue étanche au gaz à partir de l'orifice d'échantillonnage situé en aval du régulateur de contre-pression et sont immédiatement
10 analysés par chromatographie gazeuse (GC). Les analyses GC sont réalisées en utilisant un chromatographe à gaz Hewlett-Packard 5880A muni d'une colonne de 1/8 pouce x 20 pieds garnie avec 15 % de SE-52 (gomme de silice) sur du GAWDMCS 60-80 conduisant à un détecteur d'ionisation de
15 flamme. Les conditions sont :

	Température d'injecteur	300°C
	Température du détecteur	300°C
	Température du four	45°C pendant 5 min. montée de
20	15°C/min. jusqu'à 300°C et ensuite 300°C pendant 3 min.	
	Ecoulement d'hélium	30 ml/min.

Les résultats sont présentés au Tableau I.

Tableau I

Production de Thiophène à partir de furanne et d'hydrogène sulfuré
sur un catalyseur^a avec Co/Mo fixé sur de l'alumine

Essai	Température C°	Pression psi	VHSV ^b	Transformation de furanne	Sélectivité Thiophène
1	280	400	0,2	99 %	48 %
2	280	400	1,1	43 %	81 %
3	350	400	0,2	100 %	40 %
4	350	400	1,1	100 %	78 %
5	250	400	0,2	87 %	88 %
6	250	400	1,1	28 %	75 %
7	225	400	0,2	43 %	87 %
8	200	400	0,2	12 %	73 %

^a Le rapport molaire H₂S : furanne est de 12/1

^b Vitesse spatiale horaire en poids en g/g de catalyseur/heure.

Le Tableau I montre que tant une transformation élevée de furanne qu'une sélectivité élevée en thiophène sont obtenues avec le procédé de la présente invention à une basse température de 250°C (essai 5) même si à une température supérieure (essai 4) de 350°C des résultats raisonnablement bons sont également obtenus avec une sélectivité inférieure.

Les résultats représentés dans les exemples ci-dessus démontrent clairement que la présente invention est bien adaptée pour obtenir les buts et avantages mentionnés ainsi que d'autres inhérents à ceux-ci. Bien que diverses modifications puissent être réalisées par les hommes du métier, ces modifications rentrent dans le cadre de la présente invention telle que définie par les revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Un procédé comprenant la mise en contact d'un composé de furanne avec de l'hydrogène sulfuré en présence
5 d'un catalyseur choisi parmi le groupe comprenant l'oxyde de cobalt et l'oxyde de molybdène, le sulfure de cobalt et le sulfure de molybdène et leurs mélanges, dans lequel ledit catalyseur est fixé sur de l'alumine sous des conditions suffisantes pour effectuer la synthèse d'un
10 composé de thiophène où ledit composé de furanne, ledit hydrogène sulfuré et ledit catalyseur sont chacun présents selon une quantité suffisante pour effectuer la synthèse dudit composé de thiophène.

2. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel
15 ledit catalyseur est de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène.

3. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit composé de furanne est choisi parmi le groupe comprenant le furanne, un furanne substitué et leurs combinaisons
20 où ledit furanne substitué a un substituant choisi parmi le groupe comprenant les radicaux alkyle, les radicaux aryle, les radicaux aralkyle, les radiaux alkaryle et leurs combinaisons.

4. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel
25 ledit composé de furanne est du furanne.

5. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit composé de thiophène est choisi parmi le groupe comprenant le thiophène, un thiophène substitué et leurs combinaisons où ledit thiophène substitué a un substituant
30 choisi parmi le groupe comprenant les radicaux alkyle, les radicaux aryle, les radicaux aralkyle, les radiaux alkaryle et leurs combinaisons.

6. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit composé de thiophène est du thiophène.

35 7. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire dudit composé de furanne à l'hydrogène sulfuré est compris dans la gamme d'environ 0,0001:1 à

environ 10:1.

8. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire dudit composé de furanne à l'hydrogène sulfuré est compris dans la gamme d'environ 0,001:1 à environ 1:1.

9. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire dudit composé de furanne à l'hydrogène sulfuré est compris dans la gamme d'environ 0,01:1 à 0,5:1.

10. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit composé de furanne et l'hydrogène sulfuré forment une combinaison avant la mise en contact dudit composé de furanne et de l'hydrogène sulfuré avec ledit catalyseur.

11. Un procédé selon la revendication 10, dans lequel le taux d'alimentation de charge de ladite combinaison audit catalyseur est dans la gamme d'environ 0,0001 à environ 20 grammes de ladite combinaison par gramme dudit catalyseur par heure (g par g par heure).

12. Un procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit taux d'alimentation est compris dans la gamme d'environ 0,001 à environ 10 g par g par heure.

13. Un procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit taux d'alimentation est compris dans la gamme d'environ 0,01 à 5 g par g par heure.

14. Un procédé pour transformer un composé de furanne en un composé de thiophène comprenant la mise en contact d'une combinaison dudit composé de furanne et d'hydrogène sulfuré avec un catalyseur choisi parmi le groupe comprenant le sulfure de cobalt et le sulfure de molybdène, l'oxyde de cobalt et l'oxyde de molybdène et leurs combinaisons, dans lequel :

ledit composé de furanne est choisi parmi le groupe comprenant le furanne, un furanne substitué et leurs combinaisons où ledit furanne substitué a un substituant choisi parmi le groupe comprenant les radicaux alkyle, les radicaux aryle, les radicaux aralkyle, les radicaux alkaryle et leurs combinaisons ;

ledit composé de thiophène est choisi parmi le groupe

comprenant le thiophène, un thiophène substitué et leurs combinaisons où ledit thiophène substitué a un substituant choisi parmi le groupe comprenant les radicaux alkyle, les radicaux aryle, les radicaux aralkyle, les radicaux alkaryle et leurs combinaisons ;

le rapport molaire dudit composé de furanne à l'hydrogène sulfuré est compris dans la gamme d'environ 0,0001:1 à environ 10:1 et

ladite combinaison est mise en contact avec ledit catalyseur à un taux d'alimentation dans une gamme d'environ 0,0001 à environ 20 g de ladite combinaison par g dudit catalyseur par heure.

15. Un procédé selon la revendication 14 dans lequel ledit catalyseur est de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène, le composé de furanne est du furanne, ledit composé de thiophène est du thiophène, ledit rapport molaire est compris dans la gamme d'environ 0,001:1 à environ 1:1 et ledit taux d'alimentation est compris dans la gamme d'environ 0,001 à environ 10 g par g par heure.

16. Un procédé selon la revendication 15, dans lequel ledit rapport molaire est compris dans la gamme d'environ 0,01:1 à 0,5:1 et ledit taux d'alimentation est compris dans la gamme d'environ 0,01 à 5 g par g par heure.

17. Un procédé pour préparer du thiophène comprenant la mise en contact d'une combinaison de furanne et d'hydrogène sulfuré, en présence d'un catalyseur comprenant de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de molybdène où ledit catalyseur est fixé sur de l'alumine, le rapport molaire du furanne à l'hydrogène sulfuré est de 0,01:1 à 0,5:1, ladite combinaison est mise en contact avec ledit catalyseur à un taux de 0,01 à 5 g de ladite combinaison par g dudit catalyseur par heure et ledit procédé est mis en oeuvre à une température de 200 à 400°C et sous une pression de 200 à 1000 psig.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 5504
BE 9500265

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	BE-A-623 801 (PENNSALT CHEMICALS CO.) * revendications *	1-17	C07D333/10
A	US-A-2 694 075 (L. E. RUIDISCH ET AL.) * revendications *	1-17	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 73, no. 13, 28 Septembre 1970 Columbus, Ohio, US; abstract no. 66367, RYASHENTSEVA M.A. 'Influence of transition metal oxides on the catalytic activity of aluminum oxide in the synthesis of thiophene by treating sulfur dioxide with C4 hydrocarbons.' * abrégé *	1-17	
A	& IZV. AKAD. NAUK. SSSR, SER. KHIM., no. 5, 1970 USSR, pages 1067-1071, CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 7, 14 Février 1977 Columbus, Ohio, US; abstract no. 43480, TIMOFEEV V.F. 'Study of oxide catalysts in the synthesis of thiophene from acetylene and hydrogen sulfide.' * abrégé *	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
	& TEZISY DOKL. NAUCHN. SESS. KHIM. TEKHNOL. ORG. SOEDIN. SERY SERNISTYKH NEFTEI , no. 13, 1974 USSR, pages 296-297, ---		C07D
	---	--- -/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 Février 1996		Chouly, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numéro de la demande
nationale

BO 5504
BE 9500265

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 67, no. 9, 28 Août 1967 Columbus, Ohio, US; abstract no. 43114, A.V. MASHKINA 'Dehydrocyclization of diethyl sulfide into thiophene in the presence of metal oxides and sulfides.' * abrégé * & NEFTEKHIMIYA, vol. 7, no. 1, 1967 USSR, pages 110-114, ---	1-17	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 9, 26 Février 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 76933, MANUILOVA L.V. 'Manufacture of thiophene.' * abrégé * & SU-A-1 490 120 (INSTITUTE OF CATALYSIS) 30 Juin 1989 -----	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 Février 1996		Chouly, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**BO 5504
BE 9500265**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-02-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE-A-623801		AUCUN	
US-A-2694075	09-11-54	AUCUN	