

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64508

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 q, 14/02

Zgłoszono: 08.VIII.1967 (P 122 115)

Pierwszeństwo: 09.VIII.1966 Szwajcaria

MKP C 07 c, 29/16

Opublikowano: 29.II.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Piero Pino, Giuseppe Braca, Glauco Sbrana

Właściciel patentu: Lonza A. G., Gampel i Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania hydrochinonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hydrochinonu z acetylenu i tlenku węgla w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu w obecności katalitycznych ilości związków rutenu w środowisku reakcyjnym, składającym się z mieszaniny wody i organicznego rozpuszczalnika.

Znany jest sposób wytwarzania hydrochinonu z acetylenu i tlenku węgla w obecności związku, zawierającego grupę hydroksylową i w obecności halogenku, karbonylu lub chelatu rutenu lub rodu. Wydajności hydrochinonu odniesione do acetylenu wynoszą przy stosowaniu związków rutenu poniżej 20%, pomimo stosowania wysokiego ciśnienia, np. rzędu 700—1500 kG/cm² i wysokiego stężenia katalizatora. Przy stosowaniu trudno dostępnego chlorku rutenu można wydajności podwyższyć, osiągają one jednak 54% dopiero przy zastosowaniu mieszanin katalizatora składających się z chlorku rutenu i trójfenylofosfiny. Przy stosowaniu halogenków rutenu występuje szkodliwe działanie korozyjne. Dalszą wadą tego sposobu jest długi czas reakcji wynoszący 14—17 godzin.

Znany jest również sposób wytwarzania hydrochinonu z acetylenu, tlenku węgla i wodoru w temperaturach 100—300°C i przy ciśnieniach 50—350 kG/cm² w obecności organicznego rozpuszczalnika, nie zawierającego ruchliwego atomu wodoru, z trimerem czterokarbonylu rutenu jako katalizatorem. Wydajności osiągalne w procesie prowadzonym tym sposobem przy trwaniu reakcji od 1½ do 7 godzin, dochodzą do 30%.

Stwierdzono, że można wytwarzać hydrochinon tech-

2

nicznie prostym sposobem, z dużą wydajnością w znacznie krótszym czasie, niż w znanych sposobach.

W sposobie według wynalazku poddaje się reakcji acetylen, tlenek węgla i wodę w organicznym rozpuszczalniku, przy stosunku molowym wody do acetylenu 0,5—5 w obecności trimeru czterokarbonylu rutenu w temperaturach 200—280°C, pod ciśnieniem 50—450 kG/cm². Po zakończonej reakcji oddestylowuje się organiczny rozpuszczalnik i wydziela hydrochinon z pozostałości podestylacyjnej za pomocą ekstrakcji wodą.

Przy badaniach prowadzonych dla określenia wpływu obecności wody przy syntezie hydrochinonu z acetylenem i tlenkiem węgla, oraz wpływu wody jako substancji dostarczającej wodoru w rozpuszczalniku i w obecności trimeru czterokarbonylu rutenu jako katalizatora stwierdzono nieoczekiwanie, że w temperaturze 200—280°C, korzystnie 220—260°C, i przy stosunku molowym wody do acetylenu 0,5—5, korzystnie 0,8—2,5 wydajność hydrochinonu wzrasta do 60% i wyżej, oraz że mogą być osiągnięte czasy reakcji o wiele krótsze od tych, które są osiągane przy prowadzeniu reakcji znanyymi sposobami.

Proces według wynalazku można również prowadzić w temperaturach poniżej 200°C jak i powyżej 280°C, jednak reakcja przy temperaturach poniżej 200°C przebiega stosunkowo powoli, a przy temperaturach powyżej 280°C następuje spadek wydajności.

Jako rozpuszczalniki stosuje się takie substancje, w których acetylen, tlenek węgla, trimer czterokarbonylu rutenu i woda są rozpuszczalne w temperaturze reakcji.

Tego rodzaju rozpuszczalnikami są aromatyczne węglowodory, jak toluen, ketony, jak aceton i metyloizobutyloketon; etery jak dioksan, czterowodorofuran i eter dwuizopropylowy; hydroksyetyery, jak 2-metoksyetanol, 2-etoksyetanol i estry, jak octan etylu.

Po zakończonej reakcji oddestylowuje się organiczny rozpuszczalnik i ewentualnie wytworzone niskowrzące produkty reakcji. Hydrochinon oddziela się przede wszystkim przez ekstrakcję gorącą wodą z wysokowrzącej pozostałości, która jest praktycznie nierozpuszczalna w wodzie i zawiera ruten wprowadzany przez katalizator.

Przy odzyskiwaniu rutenu z pozostałości po ekstrakcji hydrochinonu gorącą wodą stwierdzono nieoczekiwane, że znajdujący się w pozostałości katalizator rutenowy jest jeszcze katalitycznie aktywny. Dlatego też pozostałość można stosować bezpośrednio do dalszych reakcji. Wydajność hydrochinonu jest wówczas tego samego rzędu, jak przy stosowaniu świeżo przygotowanego trimeru czterokarbonylku rutenu.

Znajdujący się w pozostałości poreakcyjnej ruten można odzyskiwać jako RuCl_3 , RuO_4'' , RuO_4 lub RuO_2 przez traktowanie tej pozostałości kwasem solnym, wodorotlenkiem sodowym, azotanem sodowym lub bromianem sodowym i kwasem siarkowym, albo przez spalenie pozostałości w powietrzu. Otrzymane w ten sposób związki rutenu można przeprowadzić w trimer czterokarbonylku rutenu w sposób podany w niemieckim opisie patentowym nr 1 216 276.

Trimer czterokarbonylku rutenu można również wytwarzać podczas reakcji ze związków, które w warunkach reakcji zdolne są do przechodzenia w ten karbonylek, np. z acetyloacetonianu rutenu, zasadowego octanu rutenu lub sześcioklororutenianu sodowego.

Stężenie katalizatora nie musi być zawarte w ścisłych granicach przy czym korzystne jest stosowanie 0,2—1,0 g katalizatora/litr mieszaniny reakcyjnej.

Ciśnienie cząstkowe CO nie wywiera wpływu na reakcję. Ilość stosowanego rozpuszczalnika może wahać

Istnieją różne możliwości ekstrakcji hydrochinonu z pozostałości podestylacyjnej. Najkorzystniejszym jest sposób ekstrakcji za pomocą gorącej wody.

Przykład I. W autoklawie wstrząsowym wykonanym z materiału kwasoodpornego, o pojemności 485 cm³ umieszcza się rurkę szklaną, której kapilarne zakończenie wystaje ponad poziom rozpuszczalnika, zawierającą 0,15 g trimeru czterokarbonylku rutenu, oraz kulkę ze stali kwasoodpornej. Autoklaw chłodzi się. Po usunięciu powietrza wprowadza się 151 g czterowodorofuranu, 8 g wody i 0,249 mola acetyleny. Następnie wtłacza się tlenek węgla do ciśnienia 122 kG/cm² i wstrząsając podgrzewa autoklaw do temperatury 250°C. Gdy ciśnienie osiągnie wartość 310 kG/cm², autoklaw obraca się, na skutek czego pęka rurka szklana, zawierająca katalizator.

Reakcja zaczyna się natychmiast, co objawia się spadkiem ciśnienia. Kiedy po 35 minutach ciśnienie ustali się, chłodzi się szybko autoklaw i odpręża. Uchodzące gazy analizuje się. Analiza nie wykazuje obecności acetyleny.

Ciekłą mieszaninę poreakcyjną pobiera się z autoklawu i destyluje pod normalnym ciśnieniem. Pozostałość podestylacyjną w ilości 15,7 g ekstrahuje się przez 15 godzin gorącą wodą w aparacie destylacyjnym Kumagawa. Oddestylowuje się następnie wodę pod zmniejszonym ciśnieniem (20 mm Hg), a otrzymany surowy hydrochinon sublimuje się pod ciśnieniem 1,5—2 mm Hg. Otrzymuje się 8,2 g hydrochinonu, co odpowiada wydajności 59,8% (temperatura topnienia 170—172°C).

W następującej tablicy umieszczone są dane z przykładów II — VII, w których proces prowadzono sposobem opisanym w przykładzie I.

Przykład VIII. W autoklawie wstrząsowym ze stali nierdzewnej o pojemności 485 cm³ umieszcza się w naczyniu szklanym tak, jak w przykładzie I 0,3 g trimeru czterokarbonylku rutenu $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$.

Tablica I

Przykład	$[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$	Rozpuszczalnik rodzaj	g	C_2H_2 mole	C_2H_2 przereagowany w molach	H_2O g	Moli H_2O Moli C_2H_2	Ciśnienie zmierzono- ne w temperaturze reakcji kG/cm ²	Temperatura °C	Czas trwania reakcji w minutach	Wydajność hydro- chinonu odniesiona do przereagowane- go C_2H_2 %
II	0,15	Czterowodorofuran	151,0	0,249	0,249	8,0	1,79	310	250—255	35	59,8
III	0,08	„	266,0	0,216	0,216	8,1	2,09	400	260—270	30	52,0
IV	0,2	Keton metylo- izobutolowy	240,0	0,257	0,255	9,0	1,96	390	250—260	20	56,5
V	0,15	Eter dwuizopro- pylowy	218,0	0,216	0,216	8,0	2,06	410	250—260	35	48,2
VI	0,15	2-etoksyetanol	279,0	0,212	0,212	8,0	2,10	365	260	19	55,0
VII	0,15	Keton metyloizo- butylowy	240,0	0,218	0,218	8,0	2,04	392	280—290	10	37,1

się w szerokich granicach, jednak korzystne okazało się prowadzenie procesu przy stosunku molowym rozpuszczalnika do wprowadzonego acetyleny wynoszącym 2—15.

Autoklaw chłodzi się i po usunięciu powietrza wprowadza 222 g czterowodorofuranu, 10,4 g wody i 0,301 moli acetyleny. Następnie wtłacza się tlenek węgla do osiągnięcia ciśnienia 150 kG/cm². Autoklaw podgrzewa

się do temperatury 220°C, przy czym ciśnienie osiąga wartość 270 kG/cm², wówczas autoklaw, obraca się na skutek czego pęka rurka szklana, zawierająca katalizator. Reakcja rozpoczyna się natychmiast, a po 55 minutach, gdy ustanie opadanie ciśnienia, autoklaw chłodzi się szybko zimną wodą. Ulatniające się gazy nie zawierają już acetylenu.

się szybko i odpręża. W ulatniających się gazach nie stwierdza się obecności acetylenu.

Do autoklawu zawierającego mieszaninę reakcyjną dodaje się następnie jeszcze raz 8 g wody i 0,41 moli acetylenu i wtłacza następnie CO do ciśnienia 177 kG/cm². Temperatura reakcji wynosi 240°C, ciśnienie reakcji 426 kG/cm², czas trwania reakcji 33 minuty.

Tablica II

Wsad szarza	C ₂ H ₂ w szarzy w molach	C ₂ H ₂ odzyskany w molach	Woda g	Ciśnienie CO w 25°C kG/cm ²	Ciśnienie całkowite w temperaturze reakcji kG/cm ²	Czas trwania reakcji minuty	Temperatura °C
2	0,292	0	6,0	130	268	55	220
3	0,298	0	6,2	180	309	63	220
4	0,320	0	7,2	170	329	62	220
5	0,285	0	7,0	153	280	51	220
6	0,313	0	7,0	180	362	60	220
7	0,313	0	5,0	165	438	63	215

Po otwarciu odprężonego autoklawu wprowadza się, bez przerabiania mieszaniny reakcyjnej, na nowo acetylen, tlenek węgla i wodę. Operację tę powtarza się ogółem sześć razy. W tablicy II podano warunki reakcji w poszczególnych procesach.

Następnie mieszaninę reakcyjną pobiera się po odprężeniu z autoklawu i oddestylowuje czterowodorofuran pod normalnym ciśnieniem. Pozostałość w ilości 115,7 g ekstrahuje się następnie wodą przez 24 godziny w aparacie ekstrakcyjnym Kumagawa.

Wodę oddestylowuje się przy 20 mm Hg, a hydrochinon surowy sublimuje przy 1,5—2 mm Hg. Otrzymuje się 69,1 g hydrochinonu (o temperaturze topnienia 170—172°C), co odpowiada wydajności 59,4% w odniesieniu do acetylenu.

Przykład IX. Część nierozpuszczalnej w wodzie pozostałości z przykładu VIII otrzymanej przy ekstrakcji wodą (15,3 g) zawierającej katalizator, rozpuszcza się w 215 g czterowodorofuranu i wprowadza powtórnie do autoklawu. Po usunięciu powietrza wprowadza się do chłodzonego autoklawu 12 g wody i 0,352 mola acetylenu. Następnie wtłacza się tlenek węgla do ciśnienia 154 kG/cm² i ogrzewa wstrząsając do temperatury 230°C, przy czym ciśnienie osiąga 298 kG/cm². Po upływie 61 minut reakcja jest zakończona, autoklaw chłodzi

Hydrochinon izoluje się w sposób opisany w przykładzie VIII. Otrzymuje się 27,3 g, co odpowiada wydajności 65,2%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania hydrochinonu z acetylenu i tlenku węgla, w podwyższonych temperaturach i przy podwyższonym ciśnieniu w obecności katalitycznej ilości karbonylku rutenu, w środowisku reakcyjnym składającym się z mieszaniny wody i organicznego rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się acetylen, tlenek węgla i wodę, przy stosunku molowym wody do acetylenu 0,5—5 w obecności trimeru czterokarbonylku rutenu, w temperaturze 200—280°C i pod ciśnieniem 50—450 kG/cm², a po zakończeniu reakcji oddestylowuje się organiczny rozpuszczalnik i z pozostałości podestylacyjnej wyodrębnia się hydrochinon.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się przy stosunku molowym wody do acetylenu 0,8—2,5.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 220—260°C.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilościach 0,2—1,0 g/l roztworu.