

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68910

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.VI.1969 (P 134 370)

Pierwszeństwo: 25.VI.1968 Szwajcaria

Opublikowano: 29.IX.1973

Kl. 12q,14/02

MKP C07c 37/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Piero Pino, Giuseppe Braca, Glauco Sbrana

Właściciel patentu: Lonza A.G., Gampel (Zarząd w Bazylei) (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania hydrochinonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hydrochinonu. W szwajcarskim opisie patentowym nr 442 346 omawiany jest sposób wytwarzania hydrochinonu z acetyleny, tlenku węgla i wodoru w obecności organicznego rozpuszczalnika. Reakcję prowadzi się wobec katalizatora z trimerycznego czterokarbonylku rutenu w temperaturze 100—250°C pod ciśnieniem całkowitym 100—350 at, przy czym stosunek molowy tlenku węgla do wodoru wynosi 0,2—10. Wydajność jest rzędu 30%.

W procesie tym reakcję prowadzi się do końca z wyjściowymi reagentami bez dodatkowego doprowadzania do przestrzeni reakcyjnej jednego z reagentów, w celu utrzymywania podczas reakcji stechiometrycznego stosunku komponentów biorących udział w reakcji.

Stwierdzono, że można osiągnąć zwiększenie wydajności o około 100%, jeżeli podczas przebiegu reakcji do wprowadzanych poprzednio ilości acetyleny, tlenku węgla i wodoru, w miarę zużycia komponentów, dodatkowo wprowadza się tlenek węgla i wodór. Wyrównanie zużycia tych komponentów można spowodować przez utrzymywanie nastawionego na początku reakcji ciśnienia cząstkowego wodoru i ciśnienia cząstkowego tlenku węgla.

Według wynalazku sposób wytwarzania hydrochinonu przez reakcję acetyleny, tlenku węgla i wodoru polega na tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 100—300°C pod całkowitym ciśnieniem 100—350 at. w obecności czterokarbonylku rutenu

2

jako katalizatora, w obecności organicznego rozpuszczalnika, przy ciśnieniu cząstkowym wodoru wynoszącym 1—15 at w temperaturze otoczenia, przy czym podczas reakcji w miarę zużycia komponentów dodatkowo wprowadza się tlenek węgla i wodór w stosunku stechiometrycznym 2:1 tak, aby przez ciśnienie mieszaniny tlenku węgla i wodoru został utrzymany ustalony na początku reakcji stosunek ciśnień cząstkowych.

Korzystnie proces prowadzi się przy ciśnieniu cząstkowym wodoru wynoszącym 5—10 at.

Stosunek molowy tlenku węgla do wodoru na początku reakcji wynosi 10—60, korzystnie 12—28. Katalizator stosuje się korzystnie w ilości 0,5—1 g/l roztworu.

Trimeryczny czterokarbonylek rutenu może tworzyć się także podczas reakcji ze związków, które w warunkach reakcji mogą w ten karbonylek przechodzić, na przykład z acetyloacetonianu rutenu lub z zasadowego octanu rutenu.

Jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór na przykład benzen: keton, jak aceton, metyloetyloketon; eter, jak dioksan, czterowodofuran, ester, jak octan etylu, tlenoeter, jak 2-metoksyetanol, 2-etoksyetanol.

Jakkolwiek ilość rozpuszczalnika nie jest krytyczną dla przeprowadzenia reakcji jednak ze względów praktycznych, stosunek molowy rozpuszczalnika do wprowadzonego acetyleny powinien możliwie wynosić 2—15.

Po zakończeniu reakcji rozpuszczalnik i ewentualnie utworzone niskowrzące produkty reakcji oddziela się przez destylację. Hydrochinon korzystnie wydziela się z wysokowrzącej pozostałości, która 5 praktycznie w wodzie jest nierozpuszczalna i która zawiera ruten z katalizatora, przez ekstrakcję gorącą wodą.

Pozostały w pozostałości po ekstrakcji gorącą wodą hydrochinonu katalizator rutenowy, jest jeszcze 10 katalitycznie aktywny. Stąd ta pozostałość może być wprost stosowana do dalszej reakcji. Wydajność hydrochinonu jest tego samego rzędu wielkości jak przy stosowaniu świeżego trimerycznego karbo-

nylku rutenu. Pozostały w pozostałości po ekstrakcyjnej ruten 15 można odzyskać przez obróbkę tej pozostałości kwasem solnym, wodorotlenkiem sodu, azotanem sodu, kwasem siarkowym, bromianem sodowym lub przez spalenie, pozostałości w powietrzu, jako RuCl_3 , RuO_4 , RuO_4 lub RuO_2 . Otrzymane związki rutenu 20 można przeprowadzić sposobem podanym w niemieckim opisie patentowym nr 1 216 276 w trimeryczny czterokarbonyl rutenu.

Przykład I. Do wstrząsanego autoklawu z odpor- 25 nego na kwasy materiału, o pojemności 485 cm^3 wprowadza się szklaną rurkę zawierającą 0,1 g trimerycznego czterokarbonyl rutenu i kulkę z odpornej na kwasy stali, której kapilarny ostry koniec pozostaje poza rozpuszczalnikiem. Autoklaw 30 oziębia się. Po usunięciu powietrza doprowadza się 177 g czterowodorofuranu i 5,55 Nl acetyleny. Na koniec tłoczy się wodór aż do ciśnienia 10 at i CO do ciśnienia 130 at. Autoklaw podczas wstrząsania 35 ogrzewa się do temperatury 200°C.

Ciśnienie osiąga wartość 212 at. Autoklaw prze- 35 kręca się przez co zawierająca katalizator rurka ulega rozbiciu. Autoklaw zostaje przyłączony do zbiornika ciśnieniowego, zawierającego mieszaninę CO i H_2 w stosunku 2:1 i wymienione ciśnienie

zostaje utrzymane. Reakcja zaczyna zachodzić natychmiast. Po 268 minutach autoklaw szybko oziębia się i ciśnienie rozpręża. Uchodzące gazy 5 analizuje się, przy czym ustala się, że zawartość wodoru wynosi 11%, co odpowiada 11 at (w temperaturze pokojowej).

Ciekłą mieszaninę reakcyjną usuwa się z autoklawu i destyluje pod normalnym ciśnieniem. Po- 10 zostałość po destylacji w ilości 13,96 g rozpuszcza się w metanolu i oznacza hydrochinon za pomocą analizy NMR, stosując benzen jako standard. Otrzymuje się wydajność 58,5%.

Przykłady II–VII. W następującej tablicy 15 znajdują się dane dla dalszych przykładów II–VII. Proces prowadzi się jak w przykładzie I, przy czym każdorazowo stosuje się 0,1 g trimerycznego czterokarbonyl rutenu jako katalizatora, a jako roz- 20 puszczalnik stosuje się również każdorazowo 177 g czterowodorofuranu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania hydrochinonu przez reak- 25 cję acetyleny, tlenku węgla i wodoru w temperaturze 100–300°C i całkowitym ciśnieniu 100–350 at. w obecności trimerycznego czterokarbonyl rutenu jako katalizatora i w obecności organicznego roz- 30 puszczalnika, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy cząstkowym ciśnieniu wodoru, wynoszącym 1–15 at. w temperaturze pokojowej, przy czym podczas reakcji w miarę zużycia komponentów dodatkowo wprowadza się tlenek węgla i wo- 35 dór w stosunku stechiometrycznym 2:1 tak, aby przez ciśnienie mieszaniny tlenku węgla i wodoru został utrzymany ustalony na początku reakcji stosunek ciśnień cząstkowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 40 proces prowadzi się przy ciśnieniu cząstkowym wodoru wynoszącym 5–10 at.

Tablica

Przykład	C_2H_2 mole	Ciśnienie cząsteczkowe CO w atm. w 20°C	H_2 - ciśnienie cząsteczkowe w atm. w 20°C	Temperatura reakcji w °C	Czas reakcji minuty	Wydajność %
II	0,237	128	3,5	220	180	53,2
III	0,239	127	5	220	170	58,7
IV	0,242	125	7	220	86	45,4
V	0,234	120	15	220	70	42,3
VI	0,235	125	7	200	265	56,2
VII	0,239	125	8	180	540	50,2