

P.- 35.988  
L.P. 914 Order Nr. 3314



**Memoria descriptiva**

**343922**

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de LONZA S.A.

entidad / de nacionalidad suiza

con domicilio en Gampel (Valais)-Dirección: Münchensteinerstr.  
38, Basilea, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HIDROQUINONA A  
TEMPERATURAS Y PRESIONES ELEVADAS", (Clase Internacional  
007c)



El invento concierne a un procedimiento para la fabricación de hidroquinona, partiendo de acetileno y monóxido de carbono, a temperatura elevada y a presiones elevadas, en presencia de cantidades catalíticas de un compuesto de rutenio en un medio de reacción que consiste en una mezcla de agua y un disolvente orgánico.

5

Es conocido - véase la DAS 1135486 - fabricar hidroquinona a partir de acetileno y monóxido de carbono, en presencia de un compuesto que contiene grupos hidroxilo y en presencia de un halogenuro, carbonilo o quelato de rutenio o rodio. Los rendimientos de hidroquinona, referidos al acetileno, se encuentran por debajo de 20%, cuando se utilizan compuestos de rutenio, a pesar de que se utilicen altísimas presiones, por ejemplo de 700 a 1500 atmósferas, y grandes concentraciones de catalizador.

10

15

Utilizando el muy costoso cloruro de rodio pueden aumentarse los rendimientos, pero solo utilizando mezclas de catalizadores de cloruro de rodio y trifenilfosfina llegan estos al 54%. En la utilización de halogenuros de rodio es desventajosa su acción corrosiva. Otra desventaja adicional de este procedimiento consiste en el largo tiempo de reacción, de 14 a 17 horas. También es conocido preparar hidroquinona por reacción de acetileno, monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de 100 a 300°C y presiones de 50 a 350 atmósferas, en presencia de un disolvente orgánico, que no contiene ningún átomo de hidrógeno móvil o desplazable, con rutenio tetracarbonilo trímico como catalizador. Los rendimientos que se pueden lograr de acuerdo con este procedimiento llegan hasta un 30%, con un tiempo de reacción entre 1,5 y 7 horas.

20

25

30

21.9.67.



El invento tiene como finalidad fabricar hidroquinona con altos rendimientos, según un procedimiento técnicamente sencillo, en el curso de períodos de tiempo esencialmente más cortos que los necesarios en los procedimientos conocidos.

De acuerdo con el invento, esto se logra haciendo reaccionar acetileno, monóxido de carbono y agua con una proporción molar de agua a acetileno de 0,5 a 5, en presencia de rutenio tetracarbonilo trímero, a temperaturas de 200 a 280°C y presiones de 50 a 450 atmósferas en un disolvente orgánico, separando por destilación el disolvente orgánico después de terminada la reacción, y recuperando la hidroquinona desde el residuo de la destilación por extracción con agua.

En las investigaciones de los inventores sobre la influencia del agua en la síntesis de hidroquinona a partir de acetileno y monóxido de carbono, así como agua como sustancia formadora de hidrógeno, en un disolvente y en presencia de rutenio tetracarbonilo trímero, se encontró de forma sorprendente que, a temperaturas de 200 a 280°C, preferiblemente a 220-260°C, y con una proporción molar de agua a acetileno de 0,5 a 5, preferiblemente de 0,8 a 2,5, en presencia de rutenio tetracarbonilo trímero como catalizador, se pueden elevar los rendimientos de hidroquinona hasta 60% y más, y se pueden lograr tiempos de reacción, que se encuentran muy por debajo de los de los procedimientos conocidos.

El procedimiento del invento puede practicarse también a temperaturas inferiores a 200°C y superiores a 280°C, pero la reacción transcurre bastante lentamente

21.9.67.

343922



a temperaturas inferiores a 200°C, y produce una disminución del rendimiento a temperaturas superiores a 280°C.

5 En calidad de disolvente, se utilizan las sustancias en las que son solubles el acetileno, el monóxido de carbono, el rutenio tetracarbonilo trímero y el agua a la temperatura de reacción. Dichos disolventes son hidrocarburos aromáticos tales como tolueno; cetonas, tales como acetona, metil isobutil cetona; éteres, tales como dioxano, tetrahidrofurano, diisopropil-éter; oxiéteres, tales como 2-metoxietanol, 2-etoxietanol; y ésteres, tales como acetato de etilo.

10 Después de terminarse la reacción, los disolventes orgánicos, y eventualmente los productos de bajo punto de ebullición formados, son separados por destilación. La hidroquinona es separada, preferiblemente por extracción con agua caliente, del residuo de alto punto de ebullición, que es prácticamente insoluble en agua y que contiene el rutenio aportado por el catalizador.

15 Al recuperar el rutenio desde el residuo de la extracción con agua caliente de la hidroquinona, se encontró de forma sorprendente que el catalizador de rutenio presente en el residuo era todavía activo como catalizador. Por lo tanto, el residuo puede ser empleado directamente, tal como está para ulteriores reacciones. El rendimiento de hidroquinona es del mismo orden de magnitud que cuando se emplea rutenio tetracarbonilo trímero recientemente preparado.

20 El rutenio presente en el residuo de extracción puede ser recuperado tratando el residuo con ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, nitrato de sodio, ácido

30  
21.9.67.

343922



sulfúrico, bromato de sodio, o calcinando el residuo en  
aire a la forma de  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$  o  $\text{RuO}_2$ . Los compues-  
tos de rutenio así obtenidos pueden ser convertidos de  
nuevo en rutenio tetracarbonilo trímico, de acuerdo con  
5 el procedimiento de la patente alemana 1216276.

El rutenio tetracarbonilo trímico puede for-  
marse también durante la reacción a partir de compuestos,  
que bajo las condiciones de reacción son capaces de con-  
vertirse en este carbonilo, tales como, por ejemplo, ace-  
10 tilacetato de rutenio acetato de rutenio básico o hexa-  
clororutenato de sodio.

La concentración del catalizador no es crítica;  
de la manera más conveniente, se utilizan cantidades  
de 0,2 a 1,0 g por litro de mezcla de reacción.

15 La presión parcial de CO no influye sobre la  
reacción.

La proporción del disolvente no es crítica  
para la realización de la reacción, pero se ha mostrado  
como favorable trabajar con una proporción molar de di-  
20 solvente a acetileno introducido de 2 a 15.

Existen diversas posibilidades de extraer la  
hidroquinona desde el residuo de destilación de la mezcla  
de reacción. Especialmente conveniente ha mostrado ser la  
extracción con agua caliente.

25 Ejemplo 1

En un autoclave oscilante o vibratorio de ma-  
terial resistente a los ácidos con una capacidad o cabida  
de  $485 \text{ cm}^3$  se introdujo un tubito de vidrio, cuya punta  
capilar permanecía fuera del disolvente, que contenía 0,15  
30 g de rutenio tetracarbonilo trímico y una bola de acero

21.9.67.



resistente a los ácidos. Se enfrió el autoclave. Después de eliminar el aire, se introdujeron 151 g de tetrahidrofurano, 8 g de agua y 0,249 moles de acetileno. Subsiguientemente, se introdujo a presión monóxido de carbono, hasta llegar a una presión de 122 atmósfera, y se calentó el autoclave con agitación hasta 250°C. La presión alcanzó un valor de 310 atmósferas. Entonces se invirtió o dió media vuelta al autoclave, con lo que se rompió el tubito de vidrio que contenía el catalizador.

Inmediatamente comenzó la reacción, lo cual era observable por la disminución de la presión. Cuando después de 45 minutos se hubo establecido una presión constante, se enfrió y se disminuyó la presión rápidamente en el autoclave. Los gases que se desprendieron fueron analizados; ya no se pudo encontrar en ellos nada de acetileno.

La mezcla de reacción líquida fue retirada del autoclave y fue destilada a la presión normal. El residuo de destilación de 15,7 g, fue extraído con agua caliente durante 15 horas en un aparato de extracción de Kumagawa. Seguidamente, se eliminó el agua a presión reducida (20 mm de Hg) y se sublimó la hidroquinona bruta obtenida a una presión de 1,5 a 2 mm de Hg. Se obtuvieron 8,2 g de hidroquinona, lo que correspondía a un rendimiento de 59,8% (punto de fusión 170-172°C).

#### Ejemplos 2 a 7

En la tabla 1 siguiente se muestran los datos de los ejemplos 2 a 7 adicionales.

La realización de los experimentos corresponde a la del ejemplo 1.

30  
21.9.67.

343922



TABLA I

	$\text{[Ru(CO)}_4\text{]}_3$	Disolvente Tipo	$\text{C}_2\text{H}_2$ empleado, moles	$\text{C}_2\text{H}_2$ que ha reaccio- nado, moles	$\text{H}_2\text{O}$ g	moles de $\text{H}_2\text{O}$ moles de $\text{C}_2\text{H}_2$	Presión me- dida a la temperatura de reacción atmosferas	Tempe- ratura oC	Tiempo de reac- ción, minutos	Rendimien- to de hi- droquinona referido al $\text{C}_2\text{H}_2$ que ha reacciona- do, %
2	0,15	Tetrahidrofurano	151,0	0,249	8,0	1,79	310	250-255	35	59,8
3	0,08	"	266,0	0,216	8,1	2,09	400	260-270	30	52,0
4	0,2	Metil isobutil ceto- na	240,0	0,257	9,0	1,96	390	250-260	20	56,5
5	0,15	Diisopropil éter	218,0	0,216	8,0	2,06	410	250-260	35	48,2
6	0,15	2-etoxietanol	279,0	0,212	8,0	2,10	365	260	19	55,0
7	0,15	Metil isobutil cetona	240,0	0,218	8,0	2,04	392	280-290	10	37,1

343922

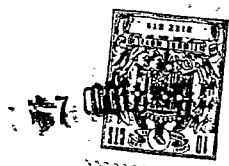
343922

TABLA

	$[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$	Disolvente Tipo		$\text{C}_2\text{H}_2$ empleado, moles
2	0,15	Tetrahidrofurano	151,0	0,249
3	0,08	"	266,0	0,216
4	0,2	Metil isobutil cetona	240,0	0,257
5	0,15	Diisopropil éter	218,0	0,216
6	0,15	2-etoxietanol	279,0	0,212
7	0,15	Metil isobutil cetona	240,0	0,218

343922

21.9.67.



BIA 1

$C_2H_2$ que ha reaccio- nado, moles	$H_2O$ g	moles de $H_2O$ ----- moles de $C_2H_2$	Presión me- dida a la temperatura de reacción atmósferas	Tempe- ratura °C	Tiempo de reac- ción, minutos	Rendimien- to de hi- droquinona, referido al $C_2H_2$ que ha reacciona- do, %
0,249	8,0	1,79	310	250-255	35	59,8
0,216	8,1	2,09	400	260-270	30	52,0
0,255	9,0	1,96	390	250-260	20	56,5
0,216	8,0	2,06	410	250-260	35	48,2
0,212	8,0	2,10	365	260	19	55,0
0,218	8,0	2,04	392	280-290	10	37,1

343922



Ejemplo 8

En un autoclave oscilante o vibrante de acero inoxidable con una capacidad o cabida de  $485 \text{ cm}^3$  se introdujeron  $0,3 \text{ g}$  de  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$  en un recipiente de vidrio, como en el ejemplo 1.

Se enfrió el autoclave y, después de eliminar el aire, se introdujeron  $222 \text{ g}$  de tetrahidrofurano,  $10,4 \text{ g}$  de agua y  $0,301$  moles de acetileno. Subsiguientemente, se introdujo a presión monóxido de carbono, hasta llegar a una presión de  $150$  atmósferas. Entonces se calentó el autoclave hasta  $220^\circ\text{C}$ .; la presión alcanzó en el mismo un valor de  $260$  atmósferas. Se invirtió o dió media vuelta al autoclave con lo que se rompió el tubito de vidrio que contenía el catalizador. Inmediatamente comenzó la reacción y, después de  $55$  minutos, cuando había cesado la disminución de la presión, se enfrió rápidamente el autoclave con agua fría. Los gases que se desprendieron ya no contenían nada de acetileno.

Después de abrir el autoclave en el que se había reducido la presión, y sin transformar ulteriormente la mezcla de reacción, se introdujeron de nuevo acetileno, monóxido de carbono y agua. Esta operación fue repetida seis veces en total. En la tabla 2 siguiente se indican las condiciones de reacción de las diversas operaciones.

343922

21.9.67.



TABLA 2

Carga número	$C_2H_2$ empleado moles	$C_2H_2$ recuperado moles	Agua g	Presión de $CO$ a 25°C atmósferas	Presión total a la temperatura de reacción	Tiempo de reacción minutos	Temperatura °C
2	0,292	0	6	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

343922

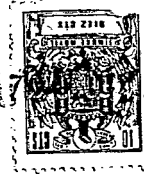
343922

TABLA 2

Carga número	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> empleado moles	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> recuperado moles	Agua g	Presión a 25°C atmósfer
2	0,292	0	6	130
3	0,298	0	6,2	180
4	0,320	0	7,2	170
5	0,285	0	7,0	153
6	0,313	0	7,0	180
7	0,313	0	5,0	165

343922

21.9.67.



A 2

Presión de CO 25°C atmósferas	Presión total a la tempera- tura de reac- ción	Tiempo de reacción minutos	Temperatura °C
130	268	55	220
180	309	63	220
170	329	62	220
153	280	51	220
180	362	60	220
165	438	63	215

343922



7.08.67

5 Seguidamente se retiró la mezcla de reacción del autoclave, en el que se había reducido la presión, y se separó por destilación el tetrahidrofurano a la presión normal. El residuo, de 115,7 g, fue extraído subsiguientemente con agua durante 24 horas en un aparato de extracción de Kumagawa.

10 Se separó por destilación el agua a 20 mm de Hg y se sublimó la hidroquinona bruta a 1,5-2 mm. de Hg. Se obtuvieron 69,1 g de hidroquinona (punto de fusión 170-172°C), lo que correspondía a un rendimiento de 59,4%, referido al acetileno.

Ejemplo 9

15 Una parte del residuo insoluble en agua del ejemplo 8, que resultó en la extracción con agua (15,3 g), y que contenía el catalizador, fue disuelta en 215 g de tetrahidrofurano y fue introducido de nuevo en el autoclave. Después de establecer el vacío (evacuación de aire), se introdujeron en el autoclave enfriado 12 g de agua y, 0,352 moles de acetileno. Seguidamente, se introdujo a presión monóxido de carbono hasta llegar a una presión de 154 atmósferas. Con agitación, se calentó hasta 20 230°C; la presión llegó de esta forma a 298 atmósferas. Después de 61 minutos, había terminado la reacción; se enfrió y se redujo la presión rápidamente en el autoclave. En los gases que se desprendieron ya no se encontró nada de acetileno.

25 En el autoclave, que contenía la mezcla de reacción, se introdujeron subsiguientemente de nuevo 8 g de agua y 0,41 moles de acetileno y subsiguientemente CO, hasta llegar a una presión de 177 atmósferas. La tempera-

30 21.9.67.



tura de reacción era de 240°C, la presión de reacción era de 426 atmósferas y el tiempo de reacción era de 33 minutos.

5 Tal como se ha descrito precedentemente en el ejemplo 8, se aisló la hidroquinona. Resultaron 27,3 g, lo que correspondía a un rendimiento de 65,2%.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, el 9 de Agosto de 1966, bajo el número 11471/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Procedimiento para la fabricación de hidroquinona a temperaturas y presiones elevadas, en presencia de una cantidad catalítica de un compuesto de rutenio, partiendo de acetileno y monóxido de carbono, y en un medio de reacción, que consiste en una mezcla de agua  
20 y un disolvente orgánico, caracterizado porque se hacen reaccionar acetileno, monóxido de carbono y agua con una proporción molar de agua a acetileno de 0,5 a 5, en presencia de rutenio tetracarbonilo trímero a temperaturas  
24 de 200 a 280°C y a presiones de 50 a 450 atmósferas al co

21.9.67.

343922



mienzo de la reacción, después de terminar la reacción se separa por destilación el disolvente orgánico, y se recupera la hidroquinona desde el residuo de destilación.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se trabaja con una proporción molar de agua a acetileno de 0,8 a 2,5.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que se trabaja a temperaturas de 220 a 260°C.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque se utiliza el catalizador en proporciones de 0,2 a 1,0 g por litro de solución.

5.- Procedimiento para la fabricación de hidroquinona a temperaturas y presiones elevadas.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

4 OCT. 1967

P. A.

*[Handwritten Signature]*  
Albino de Echarri  
Por Poder

343922

G.D.S.

21.9.67.