

P.- 42.008

3744  
L.P. 356  
**368602**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

1968

### Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de LONZA S.A.

entidad / ~~de nacionalidad~~ suiza

con domicilio en Gampel (Canton de Wallis) Dirección:  
Münchensteiner Strasse 38, Basilea,  
Suiza.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HIDROQUINONA"  
(Clase Internacional C07c)

-----  
Prioridad: Suiza 25-6-68 N° 9437/68

La memoria de patente suiza 442.346 enseña un procedimiento para la preparación de hidroquinona a partir de acetileno, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de disolventes orgánicos, el cual está caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de rutenio - tetracarbonilo trímico en calidad de catalizador. La reacción se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 250°C y a presiones totales de 100 a 350 atmósferas, utilizándose una proporción molar de monóxido de carbono a hidrógeno de 0,2 a 10. Los rendimientos se encuentran en este caso dentro del orden de magnitud de 30%.



En este procedimiento, la reacción se lleva a termino con los componentes de partida, sin que durante la reacción se alimente posteriormente al espacio de reacción uno de los reaccionantes para mantener una determinada proporción estequiométrica de los participantes en la reacción.

Se ha encontrado ahora que se pueden alcanzar elevaciones de rendimiento de aproximadamente 1000% si, en el transcurso de la reacción, a las cantidades previamente añadidas de acetileno, monóxido de carbono e hidrógeno se alimentan posteriormente a medida de su consumo los componentes monóxido de carbono e hidrógeno. La reposición del consumo de estos componentes puede producirse manteniendo la presión parcial de hidrógeno y la

14.6.69



presión parcial de monóxido de carbono establecidas al comienzo de la reacción.

5 El procedimiento del invento para preparar hidroquinona por reacción de acetileno, monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de 100 a 300°C y presiones totales de 100 a 350 atmósferas en presencia de rutenio-tetracarbonilo trímero en calidad de catalizador y en presencia de disolventes orgánicos, está caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a con una presión parcial de hidrógeno, referida a la temperatura ambiente, de 1 a 15 atmósferas, y la proporción de presiones parciales establecida al comienzo de la reacción se mantiene por posterior introducción a presión de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en la proporción estequiométrica de 2:1 a medida del consumo, durante la reacción.

10

15

Preferiblemente, se trabaja con una presión parcial de hidrógeno de 5 a 10 atmósferas.

Las proporciones molares de monóxido de carbono a hidrógeno se encuentran al comienzo de la reacción de modo conveniente entre 10 y 60, preferiblemente entre 12 y 28.

20

El catalizador es utilizado de manera ventajosa en cantidades de 0,5 a 1 g/litro de solución.

El rutenio-tetracarbonilo trímero puede ser formado también durante la reacción a partir de compues-

25

tos que son capaces de transformarse en este carbonil<sup>20</sup> en las condiciones de reacción, por ejemplo a partir de acetilacetato de rutenio o acetato de rutenio básico.



5 Como disolventes se utilizan de la manera más conveniente hidrocarburos, por ejemplo benceno; cetonas, tales como acetona, metil-etil-cetona; éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano; ésteres, tales como acetato de etilo, oxiéteres tales como 2-metoxietanol y 2-etoxietanol. Aunque la cantidad del disolvente no es crítica para el desarrollo de la reacción, la proporción 10 molar de disolvente a acetileno introducido debe encontrarse por razones prácticas en lo posible entre 2 y 15.

Después de terminar la reacción, el disolvente orgánico y los productos de reacción de bajo punto de 15 ebullición eventualmente formados son separados por destilación. La hidroquinona es separada preferiblemente por extracción con agua caliente desde el residuo de - alto punto de ebullición, que es prácticamente insoluble en agua y que contiene el rutenio incorporado mediante 20 el catalizador.

El catalizador de rutenio presente en el residuo en el caso de la extracción de la hidroquinona - con agua caliente es, tal como se ha visto, todavía catalíticamente activo. Por lo tanto, el residuo tal como 25 está puede ser empleado directamente para ulteriores reac

ciones. El rendimiento en hidroquinona se encuentra dentro del mismo orden de magnitud que en el caso del empleo de rutenio-tetracarbonilo trímero recientemente preparado.



5 El rutenio presente en el residuo de extracción puede ser recuperado también por tratamiento del residuo con ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, nitrato de sodio, ácido sulfúrico, bromato de sodio o por combustión del residuo en aire, en forma de  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuO}_4$ ,  
10  $\text{RuO}_4$  o  $\text{RuO}_2$ .

Los compuestos de rutenio obtenidos pueden ser transformados nuevamente en rutenio-tetracarbonilo trímero de acuerdo con el procedimiento según la patente alemana 1.216.276.

15 Ejemplo 1.— En un autoclave con agitación a base de material resistente a los ácidos, con una capacidad de  $485 \text{ cm}^3$ , se incorporó un tubito de vidrio cuya punta capilar permanecía fuera del disolvente, y contenía 0,1 gramos de rutenio tetracarbonilo trímero, y una  
20 bola de acero resistente a los ácidos. El autoclave fue enfriado. Después de eliminar el aire, se incorporaron 177 g. de tetrahidrofurano y 5,55 litros normales de acetileno. A continuación, se introdujo a presión hidrógeno hasta una presión de 10 atmósferas, y después  
25 se incorporó CO hasta 130 atmósferas. El autoclave fue

calentado a 200°C con agitación. La presión alcanzó un valor de 212 atmósferas. Entonces el autoclave fue hecho girar, con lo cual se rompió el tubito de vidrio que contenía el catalizador. El autoclave fue conectado con un recipiente de presión, que contenía una mezcla de CO y H<sub>2</sub> en la proporción de 2:1, y se mantuvo la presión citada. Se inició inmediatamente la reacción. Después de 268 minutos el autoclave fue rápidamente enfriado y puesto en comunicación con la atmósfera. Los gases desprendidos fueron analizados; en este caso se pudo comprobar un contenido de H<sub>2</sub> de 11%, correspondiente a 11 atmósferas (a la temperatura ambiente).

La mezcla de reacción líquida fue retirada del autoclave y fue destilada a la presión normal. El residuo de destilación de 13,96 gramos fue disuelto en metanol y se determinó la hidroquinona por análisis de resonancia magnética nuclear, con benceno como patrón. Se obtuvo un rendimiento de 58,5%.

Ejemplos 2 a 7. - En la tabla siguiente están indicados los datos para los ejemplos 2 a 7 adicionales. La realización de los ejemplos corresponde al ejemplo 1, empleándose en cada caso 0,1 gramos de rutenio-tetracarbonilo trímero en calidad de catalizador, y utilizándose como disolvente en cada caso 177 gramos de tetrahidrofurano.





T A B L A

Ejemplo	CO <sub>2</sub> móles empleados	presión parcial de CO en atmós- feras a 20°C.	presión parcial de H <sub>2</sub> en atmós- feras a 20°C.
2	0,237	128	3,5
3	0,239	127	5
4	0,242	125	7
5	0,234	120	15
6	0,235	125	7
7	0,239	125	8

Temperatura °C	Tiempo de reacción minutos	Rendimiento, %
220	180	53,2
220	170	58,7
220	86	45,4
220	70	42,3
220	265	56,2
180	540	50,2

T A B L A

Ejemplo	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> móles empleados	presión parcial de CO en atmós- feras a 20°C.	presión parcial de H <sub>2</sub> en atmós- feras a 20°C.
2	0,237	128	3,5
3	0,239	127	5
4	0,242	125	7
5	0,234	120	15
6	0,235	125	7
7	0,239	125	8

E 101 I



Temperatura °C	Tiempo de reacción minutos	Rendimiento, %
220	180	53,2
220	170	58,7
220	86	45,4
220	70	42,3
220	265	56,2
180	540	50,2

## REIVINDICACIONES

20 J



5 1<sup>o</sup>.- Procedimiento para la preparación de hidroquinona por reacción de acetileno, monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de 100 a 300°C y presiones totales de 100 a 350 atmósferas en presencia de rutenio-tetracarbonilo trímero en calidad de catalizador y en presencia de disolventes orgánicos, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con una presión parcial de hidrógeno, referida a la temperatura ambiente, de 1 a 15  
10 atmósferas, y porque la proporción de presiones parciales establecida al comienzo de la reacción es mantenida por posterior introducción a presión de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en la proporción estequiométrica de 2:1 a medida de su consumo, durante la reacción.

15 2<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja con una presión parcial de hidrógeno de 5 a 10 atmósferas.

14.6.69

20 JUN 1969



3º.- Procedimiento para la preparacion de hidroquinona.

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

5

La presente Memoria consta de nueve hojas es critas a máquina por una sola cara.

20 JUN 1969

Madrid,

P.A.

*Alberto de Eizaburu*  
Alberto de Eizaburu  
Por Poder

14.6.69

MGM/-