



Processo bifasico per l'ossidazione del benzene a fenolo

a cura di Rossella Bortolo, Istituto "G. Donegani" - Novara

Il fenolo è uno dei principali intermedi dell'industria chimica con una produzione globale di circa 8 milioni di t/anno. Esso è principalmente utilizzato nella produzione di intermedi per policarbonati e resine epossidiche, di resine fenoliche e del caprolattame. L'ossidazione diretta del benzene è una sfida ambiziosa se si vuole sostituire l'attuale processo di sintesi del fenolo via cumene, processo che prevede tre stadi successivi e che porta alla produzione di acetone in quantità equimolare al fenolo. Tuttavia, il limite dell'idrossilazione diretta è la maggiore reattività del fenolo rispetto al benzene, con conseguente scarsa selettività dovuta alla produzione di sottoprodotti più ossidati (idrochinone, catecolo, chinoni e peci). Tali problemi di indesiderata ossidazione sono spesso risolti nei sistemi biologici segregando il catalizzatore e i prodotti in ambienti differenti: per esempio, i siti attivi di molte ossigenasi sono racchiusi in tasche idrofobiche, dove vengono ossidati i substrati lipofili, mentre i prodotti di reazione, più idrofili, sono rilasciati all'esterno nell'ambiente acquoso. Partendo da questa considerazione, nel Centro Ricerche Novara dell'EniChem (Istituto Guido Donegani) è stato individuato un processo per l'ossidazione selettiva del benzene a fenolo in un sistema bifasico acquoso/organico che cerca di riprodurre la separazione fra catalizzatore e prodotti di reazione realizzata nei sistemi biologici. Come ossidante è stata impiegata l'acqua ossigenata e, come catalizzatore, un composto a base di ferro (*European Patent* 861688, 1988).

Il sistema solvente influenza drammaticamente la selettività della reazione: da uno screening realizzato utilizzando semplicemente FeSO_4 come catalizzatore, si è osservato che, in presenza di benzene, l'acqua e l'acetonitrile (normalmente miscibili

fra loro) danno origine ad un sistema bifasico in cui si osserva un notevole incremento della selettività, sia sul benzene sia sull'acqua ossigenata, in confronto ad un'analoga reazione condotta in acqua. In queste condizioni, infatti, il fenolo prodotto viene in gran parte (per

l'85%) estratto nella fase organica e le reazioni secondarie di ossidazione successiva sono minimizzate a causa del ridotto contatto con il catalizzatore che rimane nella fase acquosa.

Un altro punto fondamentale è stata la scelta di un legante che rendesse più efficiente e selettivo il catalizzatore. I leganti all'azoto (per esempio biperidine, fenantrolina o piridilpirazine) sono risultati pressoché inattivi. I leganti all'ossigeno (quali diidrossibenzeni o diidrossinaftaleni) hanno dimostrato una buona attività ma una scarsa selettività. I leganti misti azoto-ossigeno (per esempio, acidi chinolinocarbossilici, pirazincarbossilici o pirazindicarbossilici) hanno portato sia ad una buona attività sia ad una buona selettività. In particolare, fra di essi, l'*N*-ossido dell'acido 2-metilpirazin-5-carbossilico ha dato i migliori risultati. La selezione di un opportuno cocatalizzatore acido, l'acido trifluoroacetico, ha ulteriormente migliorato la selettività sull'acqua ossigenata. La reazione viene realizzata a 35 °C, sotto rigorosa agitazione. La miscela di reazione è composta da acetonitrile, acqua e benzene e l'acqua ossigenata è aggiunta in continuo. Il catalizzatore viene preparato direttamente nell'ambiente di reazione a partire da FeSO_4 , legante e acido trifluoroacetico. Così operando si ottiene una conversione del benzene superiore all'8%, con una selettività sul fenolo del 97%. In particolare, i prodotti di reazione sono così ripartiti: 97% di fenolo, oltre l'1% fra catecolo e idrochinone, 0,1% di *p*-benzochinone, 0,1% di difenile e circa l'1,5% di peci. L'acqua ossigenata viene convertita per il 95%, con una selettività rispetto al fenolo prodotto dell'88%. Le conversioni del benzene finora ottenute sono già confrontabili con quelle del processo tradizionale, in cui la conversione complessiva dei tre stadi si attesta intorno al 6%.

Da sottolineare, infine, che il sistema bifasico consente di riciclare la fase acquosa, contenente il catalizzatore, come "soluzione di lavoro". Anche alla luce di questa caratteristica, si sta valutando l'opportunità di sviluppare una versione continua del processo.

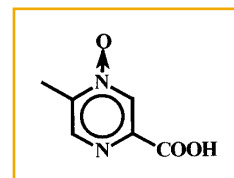
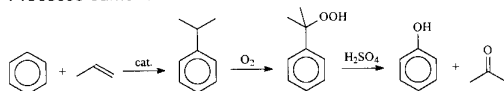


Figura 2 - L'*N*-ossido dell'acido 2-metilpirazin-5-carbossilico

Processo cumene:



Ossidazione diretta con H_2O_2 :

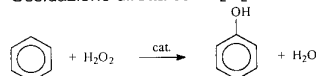


Figura 1 - Due processi per la produzione del fenolo. Il processo cumene rende conto di circa il 95% dell'attuale produzione; l'ossidazione diretta con acqua ossigenata è, invece, tuttora in fase di sviluppo