Alberto de Angelis, Carlo Perego
Enitecnologie

BISFENOLO A prodotto con processo basato su zeoliti

Il bisfenolo A (BPA o più precisamente p,p'-BPA), prodotto di condensazione tra una molecola di acetone e due molecole di fenolo, è un'importante intermedio dell'industria chimica.

Viene prodotto in quantità di circa 2,7 milioni di tonnellate annue ed impiegato principalmente per la produzione di policarbonati e resine epossidiche. Si usa anche per la produzione di fine chemical come ritardanti di fiamma (derivati bromurati di BPA) e stabilizzanti ed antiossidanti (derivati alchilati del BPA). Il BPA è un prodotto in rapida espansione con un tasso di crescita annua compreso tra il 6 ed il 7%. Attualmente il BPA, viene prodotto con due tipi di processi: uno in cui la condensazione tra fenolo ed acetone è catalizzata da acido cloridrico, l'altro in cui è catalizzata da resine solfoniche. Nel mondo ci sono una trentina di impianti per la produzione del BPA. Il processo basato su acido cloridrico, che il più vecchio tra i due, prevede costi di costruzione dell'impianto più che doppi rispetto al processo basato sulle resine ed inoltre produce BPA di purezza meno elevata e destinato spesso alla produzione delle resine epossidiche anziché dei più pregevoli policarbonati. Le resine solfoniche non danno luogo a problemi di corrosione, ma sono meno attive dell'acido cloridrico e necessitano di temperature di reazione più elevate (90 °C) rispetto all'acido cloridrico (40 °C) il che ha come implicazione la formazione in quantità superiore di sottoprodotti, principalmente o,p'-BPA e condensati di più elevato peso molecolare, che devono essere trattati alla fine della reazione. I processi basati su resine solfoniche necessitano inoltre di un pretrattamento con opportuni promotori (amminomercaptani) per raggiungere una conversione sufficientemente elevata dell'acetone. Tali promotori, essendo legati alla resina tramite legami piuttosto labili possono venir rilasciati nel corso della reazione, divenendo necessario un loro reintegro. In ogni caso le resine, una volta esauste, non possono essere rigenerate e devono essere smaltite. Per superare questa criticità sono stati studiati, e sono noti in letteratura, diversi acidi solidi rigenerabili, come ad esempio argille modificate, eteropoliacidi supportati ed altri, ma nessuno di questi ha mai ottenuto risultati di conversione dell'acetone e vita del catalizzatore sufficienti a permetterne uno sviluppo industriale.

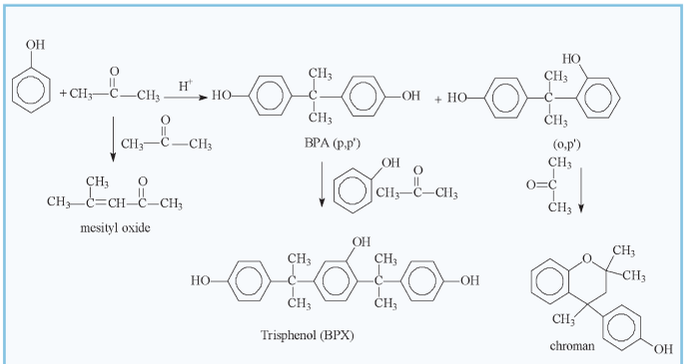
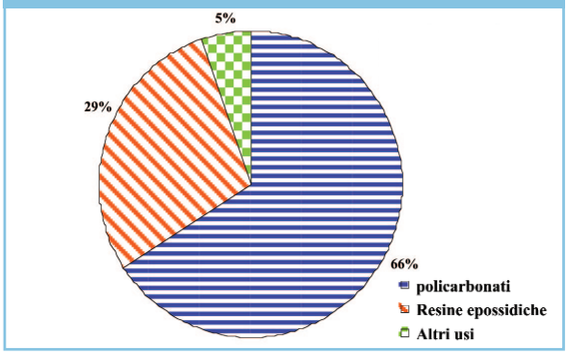


Figura 1 - Schema di reazione nella sintesi di bisfenolo A

Un nuovo processo di sintesi di BPA basato su zeoliti è stato recentemente rivendicato da Enitecnologie (*WO* 02/096847). In tale brevetto sono rivendicate come catalizzatori attivi nella sintesi di BPA le zeoliti con *spaciousness index* superiore a 8 e tra queste la migliore risulta essere la zeolite beta. Utilizzando infatti la zeolite beta si ottiene una completa conversione dell'acetone a dare BPA in assenza di qualsiasi promotore ed inoltre si nota che tra i prodotti di reazione non compaiono mai i cromani, sottoprodotti altamente indesiderati per la loro intensa colorazione, che invece compaiono in una certa misura in tutti i processi industriali. Questa differenza nella distribuzione dei prodotti sembra ragionevolmente da attribuirsi ad un effetto di "shape selectivity" proprio delle zeoliti. Dal testo del brevetto si può notare inoltre come queste zeoliti possono ripristinare le proprie originali proprietà catalitiche al termine della reazione non solo con un normale processo di calcinazione in aria per eliminare i depositi carboniosi, che comunque comporta sempre un certo "stress" per il materiale in questione, ma semplicemente tramite un lavaggio con fenolo a temperatura uguale o superiore a quella di reazione. Operando in tal modo (rejuvenation) si prolunga sensibilmente la vita del catalizzatore ed aumenta la produttività del catalizzatore. A lato è riportata una Tabella che riporta i migliori risultati ottenuti nel brevetto stesso e le condizioni operative in cui sono stati ottenuti.

Figura 2 - Domanda mondiale di BPA secondo il tipo di prodotto (da Chem System Bisphenol A 2002)



Dati descritti in *WO* 02/096847 ed ottenuti a 180 °C con rapporto fenolo/acetone 5/1

Catalizzatore Selettività	Conversione molare % acetone	Selettività % BPA	Selettività % o,p' BPA	Selettività % BPX*	% cro mani
Zeolite Beta	99,9	48,97	27,3	23,7	0,01<
Zeolite Y	90,9	38,4	21,5	40,1	0,01<
ERB-1	81,5	44,2	21,3	47,3	0,01<

* prodotti di policondensazione di più (n≥3)molecole di fenolo con acetone