

Daniele Bianchi
Polimeri Europa - Istituto G. Donegani
Novara
daniele.bianchi@polimerieuropa.com

Nuovo processo per la sintesi diretta di fenolo da benzene

Il fenolo è un importante intermedio impiegato nella produzione di bisfenolo A (monomero per policarbonati e resine epossidiche), caprolattame (monomero per Nylon 6), resine fenoliche, cicloesanone, acido adipico e alchilfenoli.

Attualmente il fenolo viene prodotto principalmente attraverso il processo via cumene con una capacità produttiva a livello mondiale superiore a 8 milioni di t/anno.

Il processo via cumene rappresenta anche la più importante via di produzione dell'acetone, che viene ottenuto coprodotto in quantità equimolecolare rispetto al fenolo. Il processo consiste in tre stadi: l'alchilazione del benzene con propilene a dare cumene e la successiva ossidazione di quest'ultimo a idroperossido seguita da una decomposizione acida a dare fenolo e acetone.

La redditività di tale processo è strettamente legata al rapporto fra il prezzo di vendita dell'acetone e il costo del propilene e rischierebbe di subire un sensibile ridimensionamento nel caso in cui il mercato penalizzasse l'acetone rispetto al propilene. Questo scenario fino ad ora non si è mai presentato, ma in futuro il consumo di acetone potrebbe non crescere alla stessa velocità del fenolo, determinando una situazione di sovrapproduzione. Il caso limite potrebbe vedere la valorizzazione dell'ecedenza di acetone come combustibile invece del collocamento sul più remunerativo mercato dei solventi, con evidenti ripercussioni negative sull'economia del processo.

Allo scopo di fronteggiare questa possibile evoluzione del mercato, i maggiori produttori di fenolo stanno intensificando gli sforzi per sviluppare delle tecnologie alternative, che non portino alla co-produzione di acetone.

Alcune di queste tecnologie sono già in uno stadio di sviluppo avanzato, come ad esempio il processo Mitsui Acetone Recycle Route, che prevede il riciclo dell'acetone previa riduzione a iso-

propanolo e successiva disidratazione a propilene. L'economicità del processo dipende fortemente dal valore relativo dell'acetone e del propilene per l'impianto specifico.

L'unico esempio di sintesi diretta a partire da benzene è il processo AlphaOx, messo a punto dalla Solutia (Monsanto) in collaborazione con il Boreskov Institute of Catalysis di Novosibirsk che utilizza zeoliti tipo ZSM 5 contenenti ferro come catalizzatori e N₂O come agente ossidante (Fig. 1) [1].

La reazione, condotta a 350 °C, permette elevate conversioni di benzene (>30%) con selettività a fenolo fino al 99%. Il processo appare comunque limitato, per un impiego estensivo, dalla scarsa disponibilità del protossido di azoto. Il mercato non offre infatti quantità di N₂O sufficienti per sostenere la produzione di fenolo e sarebbe perciò necessario prevedere un investimento aggiuntivo per la costruzione di un impianto dedicato alla produzione dell'ossidante, con conseguente appesantimento dei costi.

L'unica alternativa è rappresentata dall'N₂O ottenuto come sottoprodotto della sintesi dell'acido adipico (intermedio nel ciclo del nylon), che invece di essere smaltito potrebbe essere utilizzato a costo zero per la produzione di fenolo. Nonostante i costi di produzione molto vantaggiosi, questa possibilità non risulta di applicazione generale ma rimane un'esclusiva dei produttori di acido adipico.

Come alternativa all'uso dell'N₂O, Polimeri Europa ha messo a punto un nuovo processo di sintesi diretta del fenolo da benzene che prevede l'uso di acqua ossigenata come agente ossidante e di un nuovo catalizzatore di tipo zeolitico (TS-1B) derivato dalla titanio silicalite (Fig. 2) [2]. Il processo si configura come una tecnologia semplificata a basso impatto ambientale da cui si ottiene come unico prodotto il fenolo, dato che l'acqua ossigenata genera acqua come sottoprodotto.



Fig. 1 - Sintesi diretta del fenolo: processo AlphaOx



Fig. 2 - Sintesi diretta del fenolo: processo Polimeri Europa

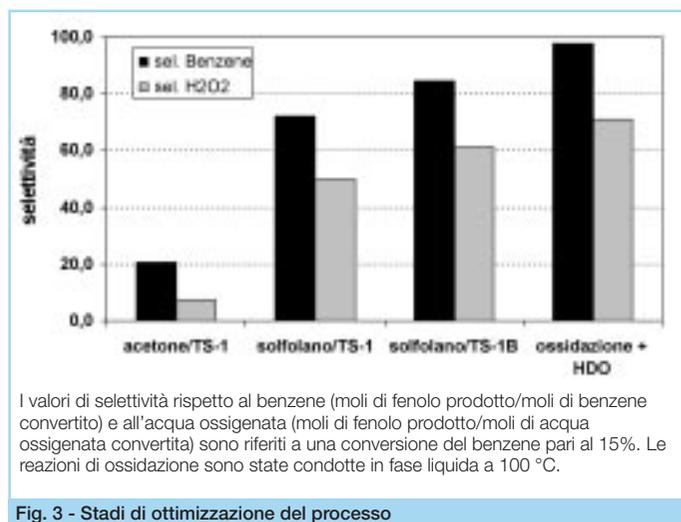


Fig. 3 - Stadi di ottimizzazione del processo

La sintesi di fenolo per idrossilazione diretta del benzene con ossidanti di varia natura è stata fino ad ora estensivamente studiata senza tuttavia raggiungere risultati tali da permettere lo sviluppo di un processo industriale, con l'unica eccezione del sopra citato processo Solutia. Il punto critico della reazione è costituito dall'elevata reattività del fenolo, che si ossida più facilmente del benzene e, anziché accumularsi, finisce con il trasformarsi in una serie di prodotti ulteriormente ossidati (catecolo, idrochinone, benzochinone, ecc.) fino alla completa degradazione della sua struttura ciclica o alla formazione di peci polimeriche.

La definizione del nuovo processo Polimeri Europa è stata possibile grazie all'introduzione delle seguenti innovazioni:

- l'individuazione di un co-solvente (solfolano) in grado di proteggere il fenolo dalle reazioni di ossidazione consecutiva;
- lo sviluppo di un nuovo catalizzatore (TS-1B) con selettività più elevata rispetto alla titanio silicalite convenzionale (TS-1),
- la messa a punto di un tecnologia di idrodeossigenazione (HDO) dei sottoprodotti (catecolo e idrochinone) a fenolo;
- la definizione di una sezione di ossidazione che impiega reattori a letto fisso (PFR), e un catalizzatore in forma estrusa;
- la definizione di una procedura per il recupero dei prodotti, semplice ed efficiente.

Selezione del solvente di reazione

Nella fase iniziale della ricerca, come catalizzatore è stata utilizzata la titanio silicalite TS-1, per la cui preparazione Polimeri

Europa possiede una tecnologia proprietaria e che ha aperto nuove prospettive nel campo delle ossidazioni con acqua ossigenata a bassa temperatura, quali l'eossidazione di olefine [3], l'ammassimazione del cicloesanone [4] e l'idrossilazione del fenolo [5].

Conducendo la reazione di ossidazione del benzene in una serie di solventi convenzionali, come acetone, acetonitrile o metanolo, pur limitando la conversione del benzene al 15% (valore paragonabile a quello tipico del processo cumene) sono stati ottenuti valori di selettività estremamente bassi. Come riportato nella Figura 3, nel caso dell'acetone la selettività rispetto al benzene (espressa come moli di fenolo prodotto/moli di benzene convertito) è risultata pari al 20,5% mentre quella rispetto all'ossidante (espressa come moli di fenolo prodotto/moli di acqua ossigenata convertita) è risultata del 7,5%, valori assolutamente inadeguati per lo sviluppo di un processo industriale.

Un netto miglioramento, rispetto a questi non incoraggianti presupposti, è stato ottenuto impiegando come solvente di reazione il solfolano (tetrametilensolfone). Tale solvente, già utilizzato industrialmente per l'estrazione di idrocarburi aromatici, è infatti in grado di formare complessi con il fenolo (Fig. 4) [6], che, a causa del maggiore ingombro sterico (come confermato da calcoli di modellistica molecolare) vengono esclusi dai canali della TS-1, rendendo più difficili i successivi processi di ossidazione del fenolo stesso.

I valori di selettività, sempre riferiti a una conversione del benzene del 15%, salgono in questo caso a 72,1% rispetto al benzene e al 50,0% rispetto all'acqua ossigenata (Fig. 3)

Il solfolano è anche un ottimo solvente per polimeri e permette di mantenere in soluzione eventuali composti pesanti che si possono formare come sottoprodotti di reazione e che, operando nei solventi convenzionali, tendono a depositarsi sul catalizzatore ostruendone i canali e provocando una rapida disattivazione dello stesso.

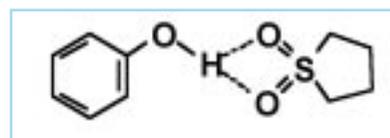
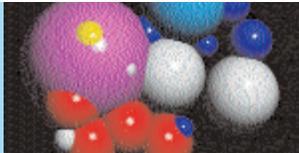


Fig. 4 - Complesso fenolo-solfolano

Messa a punto del sistema catalitico

La seconda determinante innovazione è consistita nella messa a punto di un nuovo catalizzatore, caratterizzato da una particolare selettività sul benzene. Utilizzando la TS-1 convenzionale, il



fenolo prodotto tende a dare delle reazioni di ossidazione successiva con formazione di catecolo, idrochinone, *para*-chinone e polifenoli pesanti (peci). Questo è probabilmente dovuto alla presenza di una popolazione eterogenea di siti di titanio, alcuni dei quali più esposti e quindi caratterizzati da una minore selettività. Allo scopo di eliminare questi siti, la TS-1 è stata sottoposta a una serie di trattamenti post-sintesi in grado di rimuovere selettivamente alcuni atomi di titanio, lasciando inalterata la struttura zeolitica del catalizzatore. Fra questi trattamenti, si è dimostrato particolarmente efficace quello con una soluzione acquosa di fluoruro acido di ammonio (NH_4HF_2) e acqua ossigenata. In tali condizioni è possibile rimuovere fino al 75% del titanio, sotto forma del perossido solubile $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_5\text{O}_2$, e solo una frazione inferiore all'1% del silicio, come $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Il catalizzatore risultante, nonostante il ridotto contenuto di titanio, si è dimostrato più attivo e anche più selettivo rispetto alla TS-1 di partenza, incrementando la selettività sul benzene fino all'84,6% e quella sull'acqua ossigenata fino al 61,4% (Fig. 3). I sottoprodotti ottenuti in questo caso sono: catecolo (0,12 kg/kg di fenolo), idrochinone (0,065 kg/kg di fenolo) e peci polifenoliche (0,02 kg/kg di fenolo).

Uno studio di caratterizzazione del catalizzatore ha evidenziato la presenza di una nuova specie di titanio, formata per effetto del trattamento e diversa da quella con coordinazione tetraedrica presente nella TS-1 di partenza. Il nuovo catalizzatore, anch'esso proprietario di Polimeri Europa, è stato denominato TS-1B [7].

L'uso di reattori a letto fisso, che permettono di minimizzare le reazioni secondarie e di eliminare i problemi di separazione nella sezione di ossidazione, ha poi richiesto la messa a punto di una nuova formulazione del catalizzatore, ottenuta attraverso una particolare metodica di estrusione con silice, atta a garantire sia le caratteristiche meccaniche e fluidodinamiche volute che a conservare le prestazioni catalitiche della fase attiva.

Riciclo dei sottoprodotti

I valori di selettività raggiunti, anche se nettamente più elevati di quelli di partenza, non erano però ancora tali da giustificare uno sviluppo industriale del processo.

Infatti, i sottoprodotti diossigenati (circa 0,18 kg/kg di fenolo) non essendo supportati da un'adeguata domanda di mercato dovrebbero essere smaltiti, penalizzando fortemente l'economia del processo. Si è perciò sviluppato uno specifico trattamento di

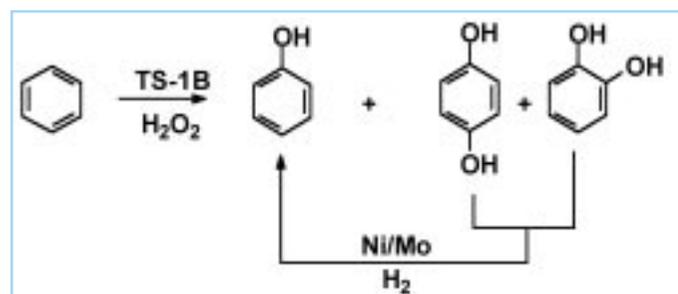


Fig. 5 - Recupero dei difenoli mediante idrodeossigenazione (HDO)

idrodeossigenazione dei sottoprodotti, che ne consente la trasformazione a fenolo attraverso l'impiego di catalizzatori a base di ossidi di nichel e molibdeno supportati su allumina. La tecnologia sviluppata consente una conversione quantitativa dei difenoli con una selettività a fenolo superiore al 96% [8].

Il processo integrato, comprendente l'ossidazione e l'idrodeossigenazione (HDO) è schematizzato nella Figura 5. Accoppiando le due reazioni è possibile ottenere una selettività sul benzene del 97,7% e una selettività sull'acqua ossigenata del 71% (Fig. 3), eliminando di fatto ogni tipo di co-produzione [9].

Descrizione del processo

Come rappresentato nella Figura 6, il processo, è articolato nelle seguenti sezioni:

- ossidazione
- distillazione del fenolo
- purificazione del solfolano
- recupero dei sottoprodotti (catecolo e idrochinone)
- idrodeossigenazione dei sottoprodotti a fenolo.

La sezione di ossidazione (Fig. 6 - sezione 1) prevede l'uso del catalizzatore TS-1B in forma estrusa e di reattori a letto fisso (PFR), con ripartizione dell'alimentazione dell'acqua ossigenata lungo il letto di reazione. La scelta dei reattori tipo PFR garantisce le migliori prestazioni in termini di selettività, limitando le reazioni di ossidazione consecutiva.

I reattori sono di tipo adiabatico con temperature di ingresso e di uscita rispettivamente a 95 e 110 °C, e asportazione del calore prodotto dalla reazione ($\Delta H = -69$ kcal/mole circa) fra uno stadio e il successivo.

La sezione di ossidazione è alimentata con una miscela costituita da benzene/acqua/solfolano in rapporto 30/20/50 e con acqua ossigenata al 30% in peso.

Nella sezione di distillazione (Fig. 6 - sezione 2), che comprende 3 colonne, vengono separati i componenti più volatili della miscela di reazione, cioè il benzene, l'acqua (ottenuti come azeotropo di minima) e il fenolo. In uscita da questa sezione si ottiene una corrente com-

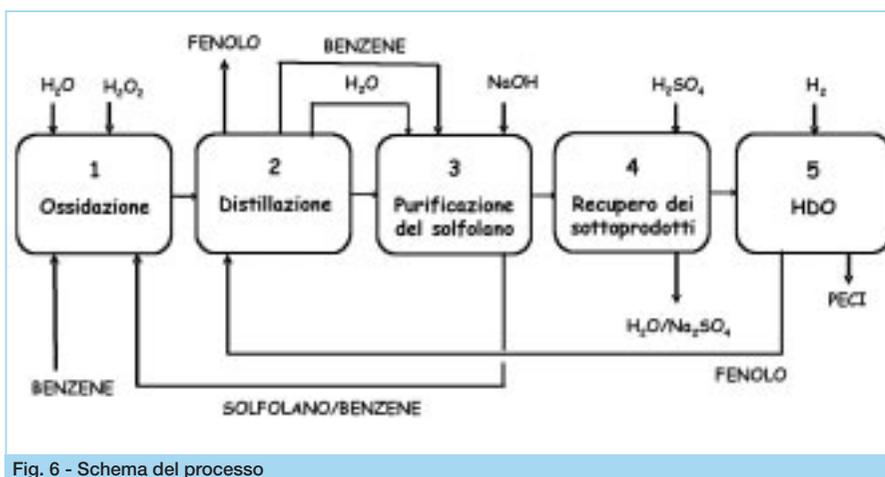


Fig. 6 - Schema del processo

posta dal solvente (solfolano) e dai sottoprodotti (catecolo, idrochinone e peci). A causa dell'elevato punto di ebollizione del solfolano (287 °C), la separazione dei prodotti pesanti mediante distillazione risulterebbe troppo onerosa in termini di consumo energetico. Il recupero del solvente è stato perciò realizzato mediante un'estrazione basica dei prodotti fenolici, utilizzando NaOH acquosa (Fig. 6 - sezione 3). In questa fase, la corrente di solfolano viene riunita con quella del benzene proveniente dalla sezione di distillazione, in modo da migliorare i coefficienti di ripartizione.

La risultante corrente organica, costituita da solfolano e benzene, viene direttamente riciclata nella sezione di reazione. I difenoli e le peci, presenti nella corrente acquosa in forma di sali sodici, vengono invece recuperati mediante acidificazione (con H₂SO₄) ed estrazione con metil isobutil chetone (Fig. 6 - sezione 4). Dopo separazione del solvente mediante distillazione, i sottoprodotti vengono inviati alla sezione di idrodeossigenazione (Fig. 6 - sezione 5). Tale sezione impiega un reattore a letto fisso, di tipo adiabatico con temperatura di ingresso di 400 °C alimentato con idrogeno alla pressione di 25 bar. Il fenolo risultante viene inviato alla sezione di distillazione

(Fig. 6 - sezione 2) per la purificazione.

Il fenolo proveniente dalla sezione di HDO corrisponde a circa il 13% del fenolo totale prodotto.

Conclusioni

Il nuovo processo Polimeri Europa per l'ossidazione diretta del benzene a fenolo offre la possibilità di

svincolare la produzione del fenolo dalla situazione di mercato dell'acetone. L'utilizzo di acqua ossigenata come ossidante presenta dei vantaggi, non solo per il suo limitatissimo impatto ambientale, ma anche perché essa è disponibile su larga scala e ha beneficiato negli ultimi anni di una considerevole diminuzione di prezzo.

Il maggiore ostacolo tecnico allo sviluppo di un tale processo, legato alla co-produzione di sottoprodotti diossigenati, è stato drasticamente superato grazie alla scoperta del nuovo catalizzatore TS-1B e all'integrazione della reazione di ossidazione con quella di HDO, sviluppata *ad hoc*, che permette di raggiungere una selettività a fenolo maggiore del 97%.

Allo stato attuale la fattibilità del processo è stata verificata in impianti in continuo su scala di laboratorio.

Gli aspetti economici del processo dipendono, in maniera determinante, dal prezzo dell'acqua ossigenata e dalle integrazioni offerte dal sito; non v'è dubbio, però, che il disporre di un processo di ossidazione diretta svincolato dalla co-produzione di acetone, conferirà importanti vantaggi (in versatilità e competitività) alle società che per prime potranno disporre.

Bibliografia

- | | |
|--|---|
| [1] G.I. Panov <i>et al.</i> , <i>Appl. Catal. A</i> , 1993, 98 , 1. | [6] R.S. Drago <i>et al.</i> , <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1963, 85 , 3125. |
| [2] L. Balducci <i>et al.</i> , <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 2003, 42 , 4937. | [7] R. Ungarelli <i>et al.</i> , <i>EP</i> 958861. |
| [3] M.G. Clerici, P. Ingallina, <i>J. Catal.</i> 1993, 140 , 71. | [8] D. Bianchi <i>et al.</i> , Domanda di Brevetto Italiano MI2002A 002522. |
| [4] P. Roffia <i>et al.</i> , <i>Stud. Surf. Sci. Catal.</i> , 1990, 55 , 43. | [9] D. Bianchi <i>et al.</i> , <i>Ital. Pat.</i> MI2004A 002169. |
| [5] A. Esposito <i>et al.</i> , <i>US Pat.</i> 4 396 783 (1983). | |