

TECHNOLOGIA BISFENOLU A - INFORMACJE OGÓLNE

Bisfenol A (BPA) zaliczany jest do grupy kluczowych, wielkotonażowych półproduktów przemysłowej syntezy organicznej. Rozwój technologii wytwarzania tego surowca o istotnym znaczeniu dla przemysłu tworzyw sztucznych (poliwęglany, żywice epoksydowe) posiada w Polsce wieloletnią tradycję. Głównym twórcą w tym zakresie jest dr inż. Maciej Kiedik. Wymiernym efektem jego działań naukowych i rozwojowych są liczne licencje na sprzedaż polskiej technologii wytwarzania bisfenolu A, zawarte z kontrahentami w Tajwanie, Chinach, Indiach, Korei, Iranie i w Rosji, jak i ponad 30-to letnia realizacja produkcji BPA w Zakładach Chemicznych "Blachownia" (później PCC Synteza S.A.) w Polsce. Zagadnienia rozwoju omawianej technologii BPA opisano obszernie w kilku artykułach opublikowanych w ostatnich latach ^{1,2,3,4,5,6}.

Realizacja technologii produkcji bisfenolu A w skali wielkoprzemysłowej, uwzględniająca wysokie wymagania ekonomiczne i środowiskowe, wykazuje znaczny stopień technicznej złożoności jak również wysoki poziom zaawansowania inżynierskiego. Z uwagi na właściwości fizykochemiczne strumieni materiałowych, przebieg szeregu procesów ubocznych czy to wysokie wymagania odnośnie czystości produktu dedykowanego dla wytwarzania poliwęglanów, jak również ze względu na liczne aspekty pozafizyczne procesu wytwórczego (zagadnienia gospodarki ściekami i odpadami, ekonomiki procesu, bezpieczeństwa procesowego i in.) instalacja wytwarzania BPA wymaga implementacji większości znanych inżynierii chemicznej operacji jednostkowych, w tym: destylacji, krystalizacji, rozdziału faz w wieloskładnikowych układach ciecz-ciecz, ciecz-ciało stałe, złożone operacje wymiany ciepła itp.

Proces wytwarzania BPA w instalacji skonstruowanej w oparciu o aktualny przedmiotowy stan wiedzy technicznej, realizowany jest w 9 węzłach technologicznych, obejmujących poszczególne etapy procesu wytwórczego, jak: synteza, wydzielanie i rekrytalizacja produktu, formowanie (granulacja lub płatkowanie) i konfekcjonowanie produktu, oczyszczanie strumieni technologicznych i ścieków, regeneracja i recyrkulacja surowców i in.,

Pomimo znaczącej pozycji produkcji BPA w światowym przemyśle chemicznym (ponad 5 mln ton produktu rocznie) i eksploatacji jej od kilkadziesiąt lat, omawiana technologia dotychczas nie została kompleksowo opisana w literaturze naukowej od strony procesowo inżynierskiej. Doświadczenie autorów niniejszej pracy w obszarze procesu wytwarzania BPA w skali przemysłowej stanowiące efekt m.in. ponad 30-letnich doświadczeń eksploatacji instalacji przemysłowej skonstruowanej według własnej technologii, pozwoliło na usystematyzowanie wiedzy w tym zakresie.

¹ Kiedik M., Grzywa E., Chruściel A., *Przem. Chem.* 86/1:29-32 (2007)

² Kiedik M., Chruściel A., Sokołowski A., *Przem. Chem.* 87/9:969-974 (2008)

³ Kiedik M., Kubica S., Hreczuch W., Basta A., *Przem. Chem.* 91/8:1000-1004 (2012)

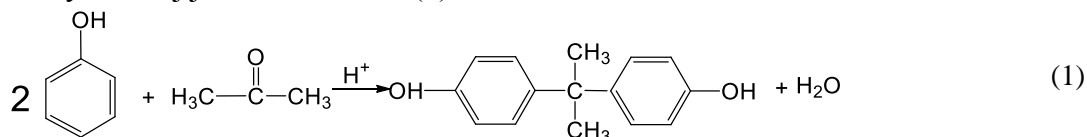
⁴ Kiedik M., Kubica S., Chruściel A., Hreczuch W., *Chemik*, 67: 1097-1104 (2013)

⁵ Kiedik M., Akhmetov F., *Przem. Chem.*, 94: 677-681 (2015)

⁶ Kiedik, M., Chruściel, A., Hreczuch, H. *Przem. Chem.* 95,9,1000-1006 (2016)

ISTOTNE PRZEMIANY CHEMICZNE W TECHNOLOGII BISFENOLU A

Bisfenol A powstaje w reakcji kondensacji fenolu z acetonem w obecności silnie kwaśnej żywicy jonowymiennej jako katalizatora (1):

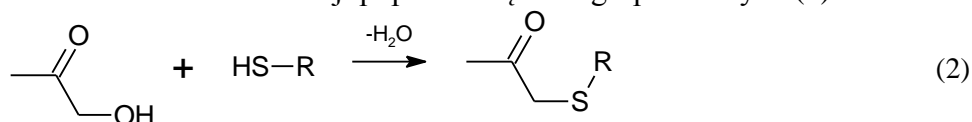


Mechanizm reakcji syntezy bisfenolu A został kompleksowo opisany w literaturze^{6,7}. W węźle syntezy BPA zachodzą również reakcje równoległe, w wyniku których tworzy się szereg produktów ubocznych. Możliwość aktywacji pozycji *para* w cząsteczce fenolu prowadzi zarówno do wytworzenia 3 izomerów grup hydroksylowych bisfenolu A, jak również szeregu homologów różniących się stopniem kondensacji podstawników hydroksykumylowych.

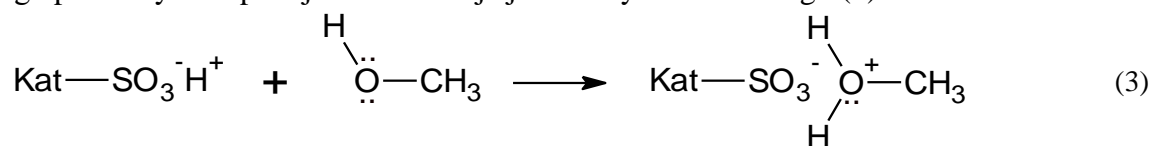
Istotną rolę w katalitycznej syntezie BPA odgrywa zastosowanie promotorów (kokatalizatorów) tiolowych.

Propozycje wyjaśnienia mechanizmu działania tioli pełniących rolę kokatalizatorów syntezy BPA, związanych z kationitem sulfonowym oddziaływaniem jonowym, zostały przedstawione przez kilku autorów^{6,8,9,10}. Wyjaśnienia te bazują na koncepcji uprzywilejowanego tworzenia karbokationów sulfanylopropyliowych, powstających w efekcie protonowania cząsteczki acetonu. Elementem struktury cząsteczki promotora decydującym o jego właściwościach jest grupa tiolowa, która z uwagi na jej reaktywność w warunkach prowadzenia procesu narażona jest na zatrucia przez niektóre zanieczyszczenia występujące w stosowanych surowcach, jak hydroksyaceton w fenolu i metanol w acetonie, oraz na utlenianie tlenem z powietrza.

Reakcje powodujące dezaktywację promotorów katalizatora przez hydroksyaceton występujący jako zanieczyszczenie fenolu w ilości do kilkudziesięciu *ppm* opisano w literaturze^{6,11}. Najogólniej, hydroksyaceton reaguje z promotorem związanym z kationitem redukując jego stężenie w środowisku reakcji poprzez wiązanie grup tiolowych (2).



Dezaktywacja promotora zachodzi także intensywnie poprzez kontakt z metanolem, który jest zanieczyszczeniem, występującym we wsadowym acetonie, występującym w ilości 200 do 300 *ppm*. Przyczyną powyższego zjawiska może być przebieg procesu *S,S*-dimetylowania tiolowego promotora metanolem, na powierzchni silnie kwaśnego katalizatora sulfonowego, którego pierwszym etapem jest stabilizacja jonu metylooksoniowego (4) :



⁷ H. Schnell and H. Krimm, *Angew. Chem.* **75**, 662 (1963).

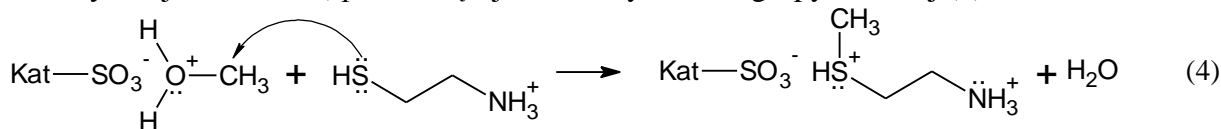
⁸ Zeidan R K, Dufaud V, Davis M E. *J. Catal.*, 2006, 239(2): 299–306

⁹ Chen C C, Cheng S, Jang L Y. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2008**, 109, 258–270

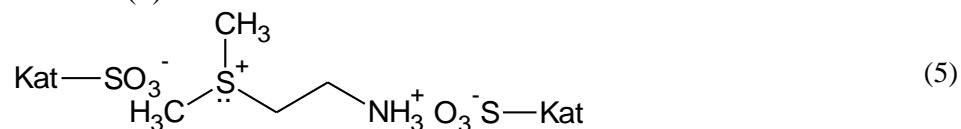
¹⁰ Shimizu K, Kontani S, Yamada S, Takahashi G, Nishiyama T, Satsuma A. *Applied Catalysis A, Gen.*, **2010**, 380, 33–39

¹¹ Kiedik, M. *at al.* Internal Report from realization of R&D topic 10-21/Ex/I/97. Institute of Heavy Organic Synthesis (ICSO), Kędzierzyn-Koźle, Poland. Dec. 1997. Not published.

Ten stosunkowo trwały jon przejściowy, znany ze swej reaktywności i podatności na atak nukleofilowy¹², może ulegać dalszej reakcji z tiolem, konkurencyjnej względem reakcji katalitycznej z acetonem, prowadzącej do *S*-metylowania grupy tiolowej (5):

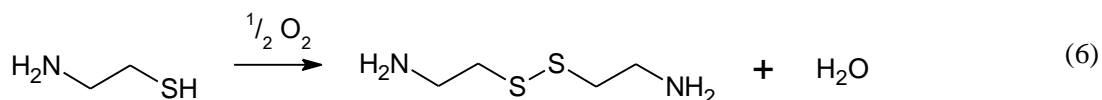


W wyniku kolejnego etapu *S*-metylowania jak i protonowania grupy aminowej (w tym przypadku 2-aminoetanoliolu), wytworzony jon dwudodatni może skutecznie neutralizować centra aktywne katalizatora (5):



Jak wynika z praktyki eksploatacji instalacji przemysłowej BPA, zawartość kumulowanego metanolu w acetonie regenerowanym wzrasta w cyklu eksploatacyjnym i staje się z czasem wielokrotnie większa niż początkowy poziom jego występowania w surowcu.

Pokrewnym zagadnieniem związanym z reakcjami ubocznymi promotora, prowadzącymi do obniżenia aktywności katalizatora, jest utlenianie promotorów tiolowych. Jakkolwiek powszechnie znany szereg reakcji utleniania tioli jest złożony i prowadzi do wytworzenia grup sulfonowych, poprzez etapy tworzenia kwasów sulfinowych, sulfenowych czy wreszcie sulfonów, najbardziej prawdopodobną reakcją dezaktywacji promotora w analizowanym przypadku jest delikatne utlenianie katalityczne do disulfidów, których nieaktywne cząsteczki mogą wiązać dwie grupy sulfonowe katalizatora (6).



Wspomniane powyżej procesy uboczne, implikujące nieodwracalne wiązanie promotorów tiolowych w trwałe związki, prowadzą do stopniowego, warstwowego obniżania aktywności katalizatora jak również jego selektywności.

Jednym z istotnych elementów prezentowanej technologii jest konstrukcja oraz sposób eksploatacji reaktora syntezy BPA umożliwiający kontrolowane eliminowanie z procesu stref dezaktywującego się złoża katalizatora, co pozwala na podwyższenie selektywności procesu syntezy BPA, w stosunku do tradycyjnego reaktora jednostopniowego.

¹² Olah, G.A., White, A.M., O'Brien, D.H. *Chem. Rev.* **1970**, 70, 561