

تهیه و شناسایی بیس فنول A

Preparation and Identification of Bisphenol A

اعظم رحیمی، سلوی فرهنگزاده

مرکز تحقیقات پلیمر ایران

دریافت: ۱۳۹۳/۳/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۳/۴/۲۲

چکیده

اهمیت بیس فنولها با رشد صنعت پلاستیک پیوسته رو به فزونی نهاده است. این مواد به عنوان واسطه در تهیه گرمانرمها و گرماسختهای مرغوب و مواد اولیه در تهیه جلاها و ضد اکسنده‌های مصرفی در لاستیکها، پلاستیکها، روغن‌ها و چربیها به کار می‌روند.

در آزمایشهایی که انجام شد، بیس فنول A از واکنش تراکمی استون با فنول در محیطی اسیدی به دست آمد. بهره واکنش بیش از ۹۰٪ بود. محصول پس از خالص‌سازی به وسیله DSC و NMR، IR شناسایی و درجه خلوص بالای آن تایید شد. در آزمایشهای بعدی از استون صنعتی استفاده شد، که با توجه به طیفهای IR، NMR و DSC معلوم شد که محصول بسیار خالص و قابل مقایسه با بیس فنول A به دست آمده از مواد اولیه خالص است. طبق آزمایشهای انجام شده برای استفاده از فنول صنعتی باید ابتدا فنول خالص‌سازی و بعد به کار گرفته شود. نکته قابل توجه در این آزمایشها تکرارپذیری و اکشهاست که کارایی روشهای تهیه و خالص‌سازی را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: بیس فنول A، تهیه، واکنش تراکمی، شناسایی، فنول

Key Words: bisphenol A, preparation, condensation reaction, characterization, phenol

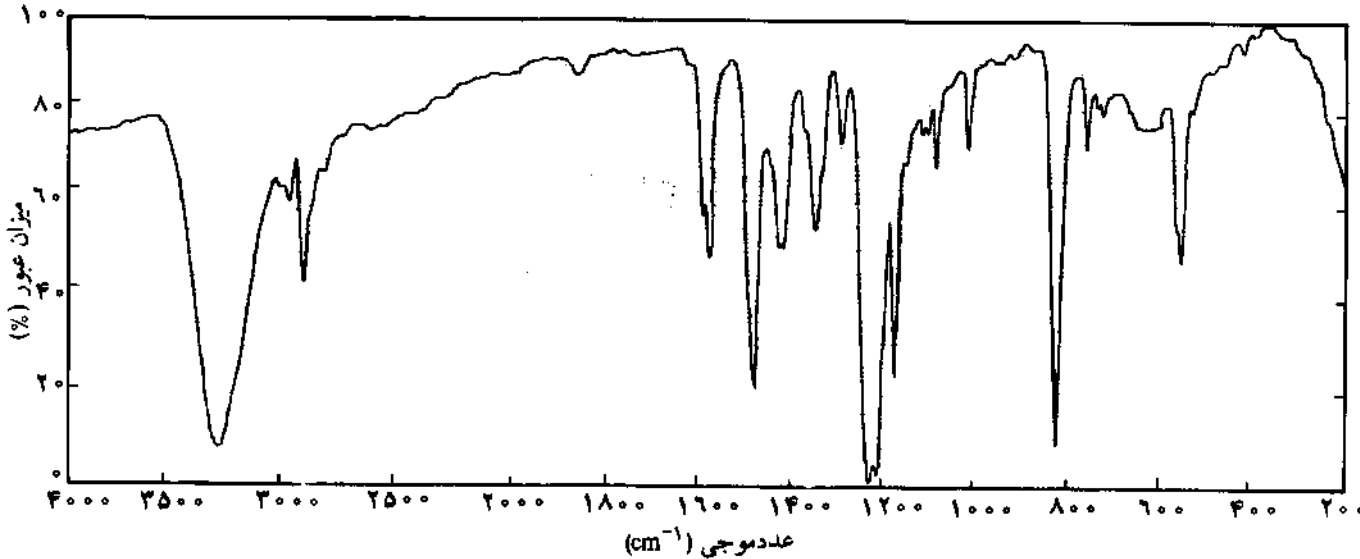
مقدمه

اپی کلروهیدرین است که منجر به تشکیل دی‌گلیسیدیل‌اتریس فنول شده و اساس تولید بیشتر رزینهای اپوکسی را تشکیل می‌دهد. برای تولید پلی‌کربنات تجاری نیز بیس فنول A با درجه خلوص زیاد مورد نیاز است. پلیمرهای مفید دیگری که از این ماده تهیه می‌شوند عبارت‌اند از: پلی‌اتر سولفونها و رزینهای فنوکسی [۱].

امروزه بیش از ۹۰٪ BPA تولید شده در جهان صرف تهیه رزینهای اپوکسی و پلی‌کربناتها می‌شود. بیس فنول A از واکنش تراکمی استون با فنول در دمای بین ۴۰ تا ۵۰°C و در حضور محلولهای غلیظ اسیدهای قوی مانند کلریدریک اسید [۲] یا سولفوریک اسید [۳] به عنوان عامل تراکم تهیه می‌شود. با این روشها معمولاً بیش از ۹۵٪ ایزومر p-p'، یعنی بیس فنول A، به دست می‌آید و باقیمانده را ایزومرهای o-p' و o-o' تشکیل می‌دهند [۳].

اهمیت بیس فنولها از اواخر دهه ۱۹۳۰ با رشد صنعت پلاستیک پیوسته رو به فزونی گذاشته است. این مواد به عنوان واسطه در تهیه گرمانرمها و گرماسختهای مرغوب و مواد اولیه در جلاها و ضد اکسنده‌های مصرفی در لاستیکها، پلاستیکها، روغن‌ها و چربیها به کار می‌روند.

۲ و ۲- بیس (۴- هیدروکسی فنیل) پروپان یا بیس فنول A (BPA) برای نخستین بار در سال ۱۸۹۱ توسط دیانین، شیمیدان روسی، معرفی شد و مهمترین ترکیب در مجموعه بیس فنولها به شمار می‌رود [۱]. تولید تجاری این ماده در سال ۱۹۲۳ توسط یک شرکت آلمانی آغاز شد، ولی تا سال ۱۹۴۰ که در تهیه رزینهای اپوکسی به کار رفت، مصرف آن محدود بود. در اواخر دهه ۱۹۵۰ کاربرد مهم دیگری در تهیه پلی‌کربناتها پیدا کرد [۲]. این ماده به عنوان یک دیول برای تهیه انواع پلیمرها مصرف گسترده‌ای دارد، به ویژه واکنش آن با



شکل ۱ - طیف IR محصول بیس فنول A از مواد خالص.

نازک صورت می‌گیرد تا زمان اقامت کم باشد. BPA با درجه خلوص مورد نیاز برای پلی‌کربنات نیز از روش تبلور مجدد از حلال به دست می‌آید [۲]. به‌طور کلی مهمترین روشهای صنعتی عبارت‌اند از:

روش داوکیمال و شل کمیکال

در این فرایند فنول و استون با نسبت مولی مناسب در راکتوری ناپیوسته با جداره داخلی شیشه‌ای واکنش می‌دهند. کاتالیزور واکنش ترکیبی گوگرددار است. گاز کلریدریک اسید به صورت حباب در مخلوط دمیده می‌شود. محصول متبلور می‌گردد و دوغاب به وجود می‌آورد. در پایان واکنش مخلوط با آب شسته شده و آهک برای خنثی‌سازی اسید اضافه می‌شود. پس از جداسازی آب و فنول با تقطیر، محصول مذاب با بخار آب در خلاء و دمای ۵۰ C شستشو داده می‌شود تا کاتالیزور سولفوردار خارج و محصول بوگیری شود. پس از سرد شدن، ماده به دست آمده صاف و خشک می‌شود و پودری شیرین رنگ به دست می‌آید [۵].

روش هوکرکمیکال

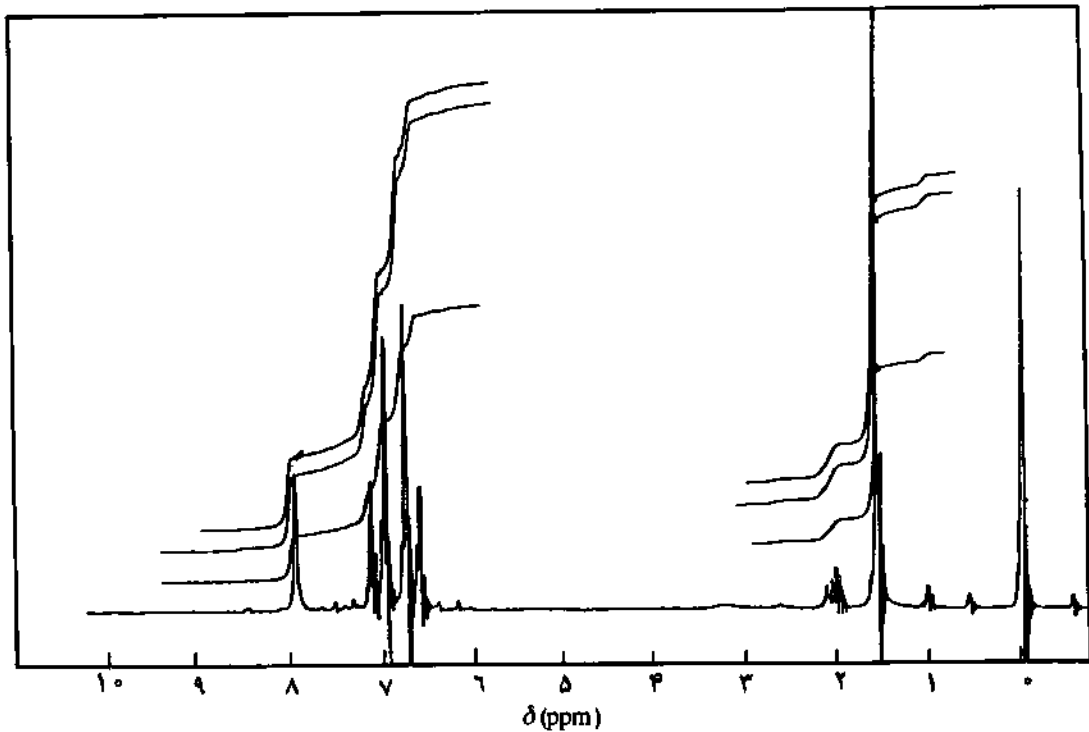
در این روش استون، فنول اضافی و هیدروژن کلرید گازی به‌طور پیوسته به چند راکتور پشت سرهم فرستاده می‌شوند. سیال خروجی از آخرین راکتور وارد ستون تقطیر اسید می‌شود که در این مرحله محلول آبی کلریدریک اسید از بالای ستون خارج شده و خروجی ته ستون دوباره تقطیر می‌شود تا فنول و ایزومرها خارج گردد و در مرحله بعد، جداسازی بیس فنول A از ناخالصیهای رزینی در خلاء صورت می‌گیرد.

بلورهای بیس فنول A توسط سردکردن مخلوط واکنش و شستشوی آنها با آب جدا می‌شوند. آن‌گاه به روش تقطیر ناخالصیها، به ویژه فنول، جداسازی شده و بیس فنول A نسبتاً خالص به دست می‌آید [۲]. از عوامل موثر بر سرعت واکنش نسبت مواد واکنش دهنده، دما، عامل تراکم، فشار و کاتالیزور است [۴]. به‌طور نظری، برای تشکیل یک مول BPA دو مول فنول و یک مول استون لازم است، ولی در عمل برای افزایش درصد تبدیل مقدار فنول بیش از دو مول در نظر گرفته می‌شود. نسبت مولی فنول به استون بستگی به شرایط واکنش دارد و می‌تواند بین ۳ تا ۲۰ مول فنول برای یک مول استون باشد [۲].

در تمام روشهای تهیه بیس فنول A تجاری از مواد اولیه فنول و استون استفاده می‌شود و فرایندهای مختلف تولید در روش تخلیص بایکدیگر متفاوتند. افزون بر این تفاوتهایی از نظر پیوستگی و ناپیوستگی سیستم تولید و نوع عامل تراکم، کاتالیزور یا پیش برنده مورد استفاده نیز وجود دارد.

بیس فنولهای مصرفی در تهیه رزینهای اپوکسی به ویژه پلی‌کربناتها باید از درجه خلوص بالایی برخوردار باشند. بنابراین، تولیدکنندگان به عملیات فرورش مراحلی چون تقطیر، تبلور مجدد، شستشو و یا ترکیبی از این روشها را اضافه می‌کنند. پیش برنده‌ها برای افزایش سرعت واکنش و در نتیجه کاهش زمان اقامت به کار می‌روند.

دمای جوش بالای BPA، ۱۵۲ تا ۱۵۳ C در ۳ میلیمتر جیوه، مستلزم تقطیر در خلاء برای جلوگیری از تجزیه آن است، ولی مقدار کمی BPA در هر شرایطی تجزیه می‌شود و تولید مواد رزینی می‌کند. به همین جهت تقطیر BPA در تجهیزاتی مانند تبخیر کننده‌های جداره



شکل ۲- طیف NMR محصول بیس فنول A از مواد خالص.

کنترل شرایط واکنش می توان از به وجود آمدن محصولات جانبی جلوگیری کرد [۸].

روش خالص سازی بیس فنول A

به طور کلی روشهای صنعتی خالص سازی بیس فنول A بسیار متنوع است و به مواد اولیه، شرایط واکنش و به نوبه خود به کیفیت محصول بدست آمده و ناخالصیهای همراه آن بستگی دارد.

در برخی از روشهای ابداعی به ثبت رسیده، محصول خام به دست آمده با سودسوزآور خنثی و با آب سرد می شود [۹، ۱۰] که قبلاً درباره آن توضیح داده شد. در بعضی روشها نیز از حلالهایی چون اتیلن کلرید [۱۱]، هپتان [۱۲، ۱۳]، ایزوپروپیل الکل [۱۴]، کرزول [۱۵] و تولوئن [۱۶، ۱۷] برای تشکیل امولسیون یا حل کردن ناخالصیها استفاده شده است. بدین ترتیب که با عبور حلال از بستری آکنده از بیس فنول A خام ناخالصیها همراه با آن خارج می شود. اگر روش تشکیل امولسیون به کار رود، مخلوط سرد و با تبلور مجدد بیس فنول A جدا می شود. در برخی از روشهای تخلیص از یک یا چند مرحله تقطیر در حلال [۱۸، ۱۹] نیز استفاده می شود تا محصول خالصتری به دست آید.

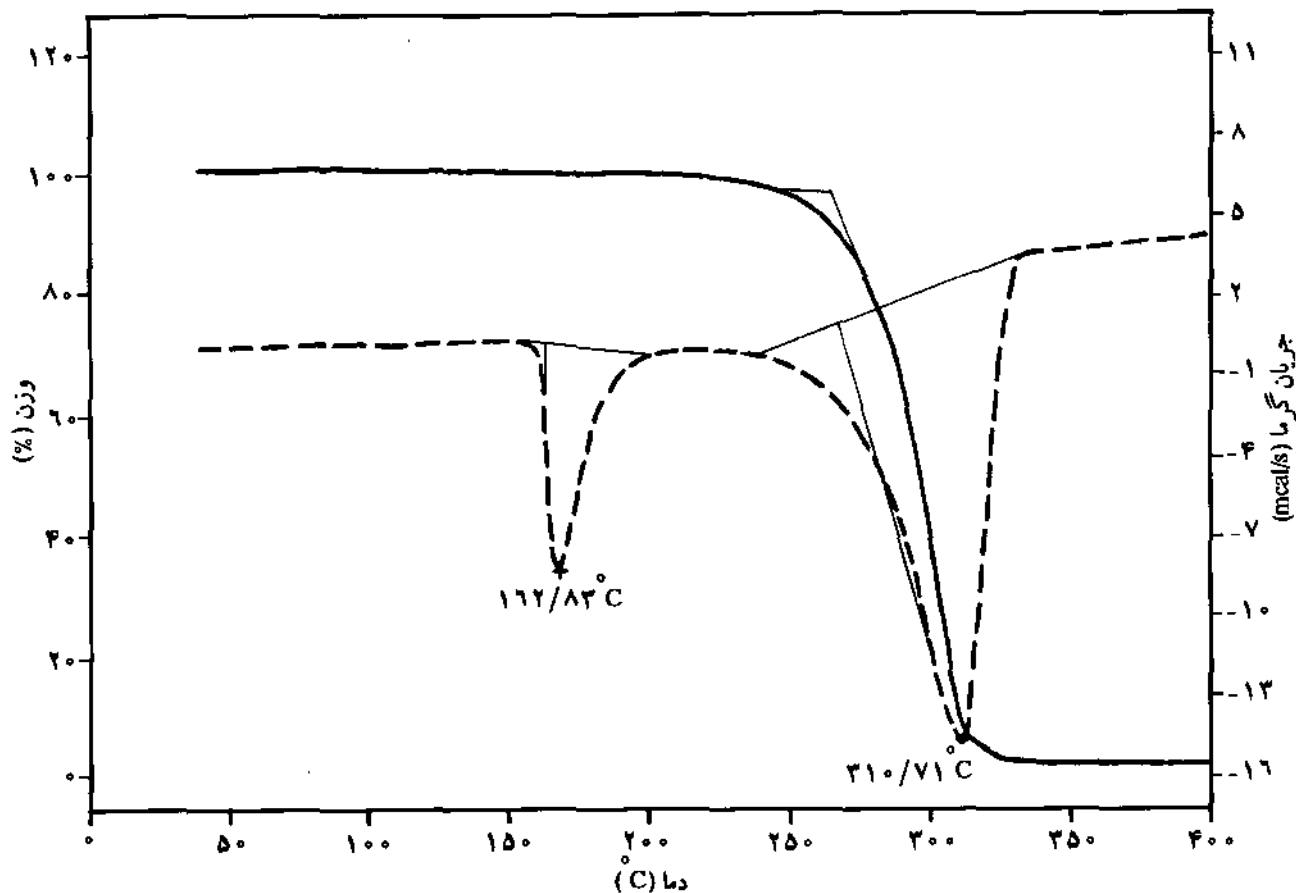
سرانجام، بیس فنول به طور پی در پی با تبلور مجدد و به وسیله سانتریفوژ از حلال جداسازی و سپس خشک می گردد تا محصول خالصی به دست آید. دمای ذوب محصول در این حالت $156/9^{\circ}\text{C}$ است [۶].

هنشوکیمیکال

در این روش فنول، استون و عامل تراکم در یک سیستم پیوسته واکنش می دهند. سیال خروجی با سودسوزآور خنثی می شود و یک لایه آلی حاوی فنول و بیس فنول Aی خام از لایه آبی جدا می گردد. فنول با تقطیر بازیابی و بیس فنول A با آبشویی خالص می شود. درجه خلوص محصول در این روش برای تهیه پلی کربنات مناسب است. جزئیات این شستشو، بازده و درجه خلوص محصول گزارش نشده است [۷].

پرومیل الکتروشیمی

در این روش فنول و استون و هیدروژن کلرید گازی وارد راکتورهای پیوسته ای می شوند که پشت سرهم قرار گرفته اند. سیال خروجی از راکتور در دو ستون جداگانه تقطیر می شود. در ستون اول آب و هیدروژن کلرید و در ستون دوم فنول جدا می گردد. در این روش با



شکل ۳- منحنیهای DSC و TG محصول بیس فنول A از مواد خالص.

تجربیه

در این بخش مواد مصرفی برای تهیه مونومر بیس فنول A، دستگاههای مورد استفاده در تجزیه و شناسایی و روشهای تهیه این ماده ارائه می شود.

مواد

فنول، استون، کلریدریک اسید و مواد دیگر از شرکت مرک آلمان تهیه شد. فنول و استون صنعتی از بازارهای داخلی تامین شد.

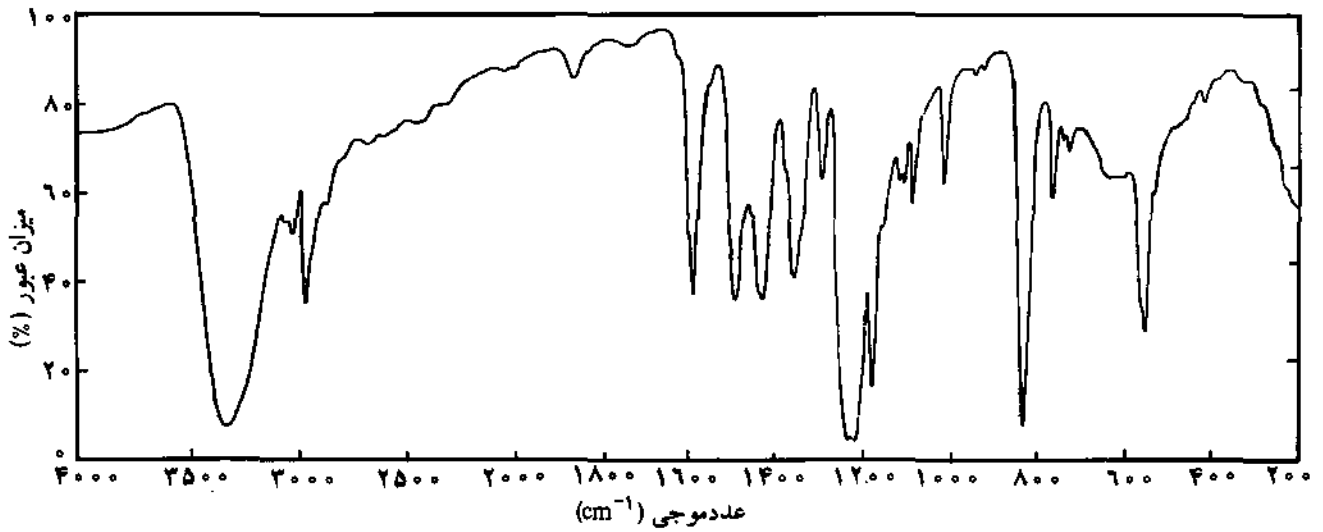
دستگاهها

از طیف سنجهای زیر قرمز (IR) فیلیپس مدل ۹۷۱۲ PU و رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) ژول مدل ۶۰ PMX و گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) پلیمرلاب مدل ۶۲۵ STA برای شناسایی نمونه ها استفاده شد. برای اندازه گیری دمای ذوب محصول دستگاه بوچی (BÜCHI) ۵۳۵ به کار گرفته شد.

روشها

بیس فنول A به چند روش تهیه شد که در آنها نسبت مواد اولیه، دما، مقدار عامل تراکم و کاتالیزور متغیر بود. از مقایسه نتایج آزمایشها به ویژه زمان واکنش نسبتهای بهینه مواد واکنش دهنده، عامل تراکم و کاتالیزور به دست آمد.

برای تهیه بیس فنول A مواد اولیه استون (۱ مول)، فنول (در مقادیر اضافی)، کلریدریک اسید (کاتالیزور) و پیش برنده واکنش به ظرف واکنش انتقال یافت و مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای ۴۰ C هم زده شد تا بلورهای بیس فنول A تشکیل شود. برای شستشو و تخلیص بیس فنول A حلالهای مختلف مورد استفاده قرار گرفت و روشهایی چون تبلور مجدد آزمایش و معلوم شد که بهترین روش آب شویی و مناسبترین حلال دی اتیل اتر است. بهره واکنش ۹۴% بود و دمای ذوب محصول پس از خشک شدن در آن خلاء ۸۵۰ mbar و دمای ۱۰۰ C برابر ۱۵۶-۱۵۷ به دست آمد. این آزمایش با فنول و استون صنعتی نیز انجام شد که در مورد فنول صنعتی محصول ناخالصی به دست آمد. با انجام آزمایشهای مختلف خالص سازی معلوم شد که

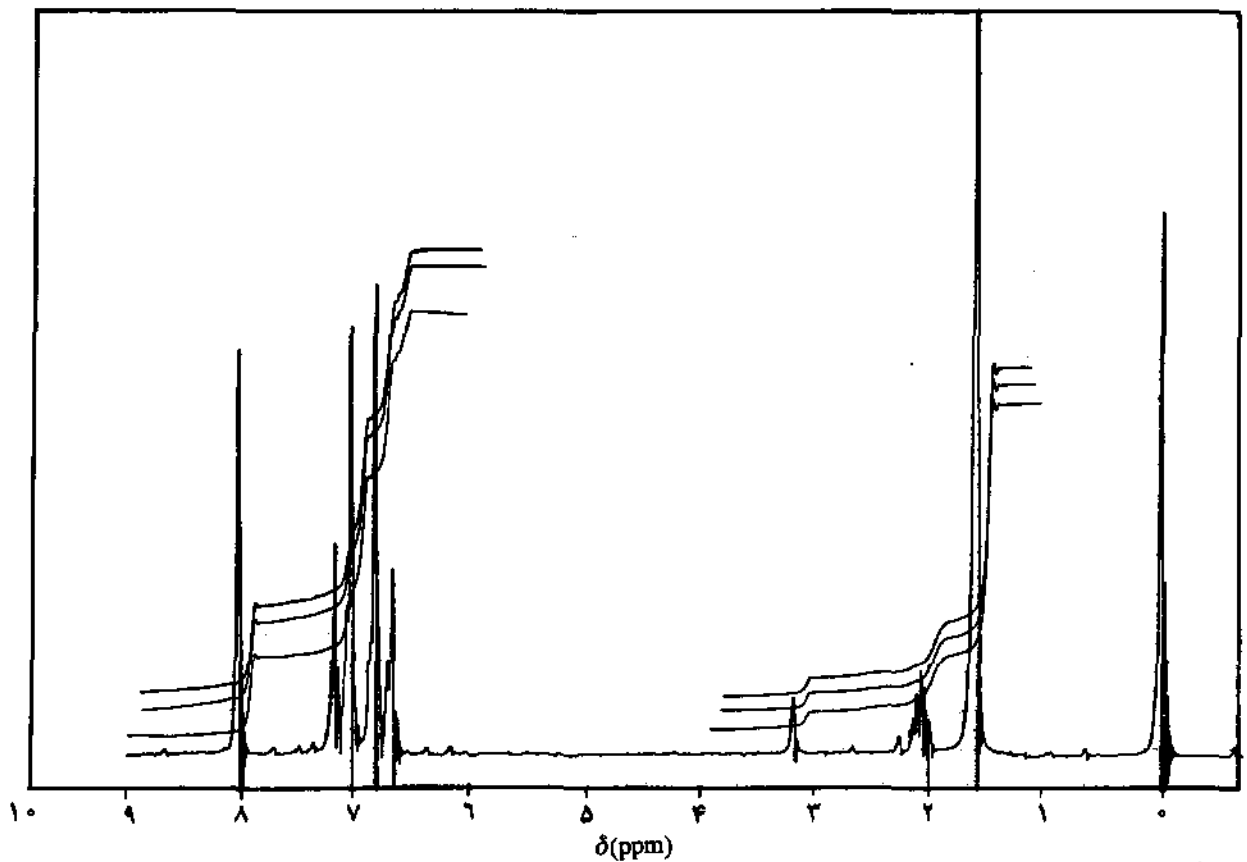


شکل ۴- طیف IR محصول بیس فنول A از استون صنعتی.

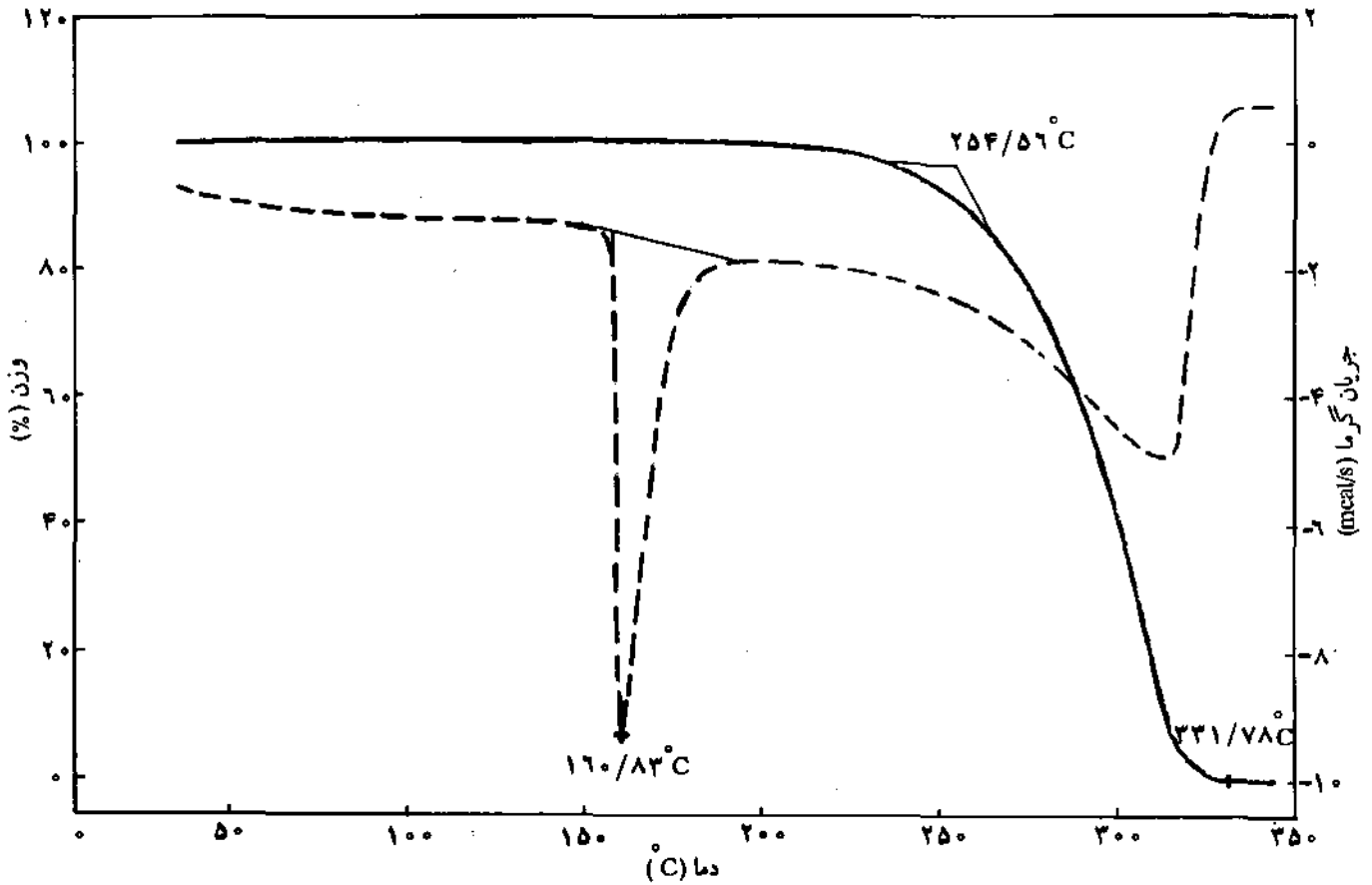
نتایج و بحث

همان طور که اشاره شد بیس فنول A از واکنش فنول و استون در حضور کاتالیزوری اسیدی به عنوان عامل تراکم تهیه می شود. محصول واکنش جامدی سفید رنگ است که محدوده دمای ذوب آن پس از تخلیص و خشک شدن دمای ذوب این

تخلیص محصول به سادگی میسر نبوده و بسیار هزینه بردار است. بنابراین راه عملی برای تهیه بیس فنول A خالص، خالص کردن فنول قبل از استفاده است. در آزمایش انجام شده با استون صنعتی در همان شرایط واکنش محصول خوبی به دست آمد. بهره واکنش ۹۲٪ و دمای ذوب محصول ۱۵۶ C بود.



شکل ۵- طیف NMR محصول بیس فنول A از استون صنعتی.



شکل ۶- منحنیهای DSC و TG بیس فنول A از استون صنعتی.

نمونه $156-157^{\circ}\text{C}$ است.

برای شناسایی محصول به دست آمده از روشهای طیفسنجی زیر قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته، گرماسنجی پوشی تفاضلی و تجزیه گراموزنی استفاده شد.

طیف زیر قرمز نمونه جامد در شکل ۱ نشان داده شده است. در این طیف نوارهای جذبی ناحیه 3250 cm^{-1} مربوط به OH فنول، ناحیه 3100 cm^{-1} متعلق به CH آروماتیک و ناحیه 2975 cm^{-1} مربوط به CH گروه متیل و 1600 مربوط به $\text{C}=\text{C}$ پیوند دوگانه است. با مقایسه طیف شکل ۱ با طیف مرجع معلوم می شود که این طیفها به ویژه در ناحیه اثر انگشت کاملاً با یکدیگر مطابقت دارند.

طیف رزونانس مغناطیسی هسته نمونه به صورت محلول در استون دوتریم دار گرفته شد. در این طیف، که در شکل ۲ نشان داده شده است، پیک دارای جابه جایی شیمیایی حدود 8 مربوط به پروتون فنولی، چهار پیک محدوده $6/5$ تا $7/5$ مربوط به Hهای حلقه آروماتیک و پیک حدود $1/5$ به پروتون گروه متیل مربوط است. نسبت شدت نوارهای جذبی نیز با نسبت پروتونهای موجود در مولکول بیس فنول A مطابقت دارد.

در شکل ۳ نتایج گرماسنجی پوشی تفاضلی و تجزیه گرمایی نشان داده شده است. در این شکل پیک گرمایی در $162/83^{\circ}\text{C}$ ظاهر شده است که با توجه به منحنی TG و نبود افت وزنی، نمایانگر ذوب نمونه است. با توجه به اکسید شدن کامل ماده در $310/71^{\circ}\text{C}$ و بر جای نگذاشتن باقیمانده که منحنی TG نیز آن را تایید می کند و همچنین ظاهر نشدن هرگونه پیک یا تغییری در منحنی می توان نتیجه گرفت که محصول خالص است. این نتیجه گیری اولیه با توجه به نتایج حاصل از طیفهای IR و NMR نمونه تایید می شود.

در شکل ۴، ۵، ۶ به ترتیب طیفهای IR و NMR گرمانگاشت DSC بیس فنول A به دست آمده از استون صنعتی نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده معلوم می شود که کیفیت محصول قابل مقایسه با بیس فنول A حاصل از مواد خالص است. بدین ترتیب، با استفاده از استون صنعتی و فنول صنعتی (پس از تخلیص) و بازیابی فنول مصرفی، این روش از نظر اقتصادی مقرون به صرفه خواهد بود. به همین جهت و به دلیل وارداتی بودن این ماده، طراحی و ساخت واحد نیمه صنعتی تولید بیس فنول A مرحله بعدی کار را تشکیل می دهد که هم اکنون فاز مطالعاتی این واحد آغاز شده است.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج تجزیه گرماوزنی و گرماسنجی پوشی تفاضلی و همچنین طیفهای زیرقرمز و رزونانس مغناطیسی هسته درجه خلوص بالای محصول مشخص می شود. دمای ذوب و رنگ محصول نیز دلیل دیگری بر مرغوب بودن بیس فنول A است. افزون بر این بهره بالای واکنش و خلوص محصول تاییدی بر موثر بودن روشهای تخلیص مورد استفاده در این پژوهش است.

مطالعات بیشتر روی نحوه تولید صنعتی و پیشنهاد یک واحد نیمه صنعتی این طرح آغاز شده است که پیش بینی می شود در آینده نزدیک طراحی این واحد نیز انجام شود.

مراجع

- 3 Alger M.S.; *Polymer Science Dictionary*; Elsevier Applied Science, London and New York, 39, 1990.
- ۴- رضائیان ایرج، زاهدی نیاکی محمدحسن، نشریه دانشکده فنی، شماره ۴۶، صفحه های ۴۸-۴۱، تابستان ۱۳۶۳.
- 5 *Petrol. Refiner*; 38, 11, 225, 1959.
- 6 Hooker Chemical; *Hydrocarbon Process.*, 135, Nov. 1971.
- 7 Sawada Y.; *Kagaku Kogaku*; 169, 1965.
- 8 Progil; *Hydrocarbon Process.*; 158, Nov. 1969.
- 9 Abrahams J.P., US Pat. 2806068, Sept. 10, 1957.
- 10 Putzer-Reybegg A.V., et al., German Pat. 971013, Nov.27, 1958.
- 11 British Pat. 823640, Nov. 18, 1959.
- 12 Luten D.B., US Pat. 2845464, July 29, 1958.
- 13 Hooker Chemical, British Pat. 891800, March 21, 1962; Prah W.H., et al., US Pat. 3207795, Sep. 21, 1965.
- 14 Allied Chemical, British Pat. 910490, Nov. 14, 1962.

- 1 *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; A19, 348-352, 1991.
- 2 Oliver L.D.; *SRI*; 50A, Stanford Research Institute, Sep. 1975.