

سنتر ۴، ۴' - ایزو پروپیلیدین دی فنول با استفاده از کاتالیزور رزینی تبادلگر کاتیونی پلی استیرن - دی وینیل بنزن

Synthesis of 4,4'-Isopropylidene Diphenol with Cation-exchange Resin Catalyst Based on Polystyrene-divinyl Benzene

اعظم رحیمی*، دیبا قاسمی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۵/۲۵، پذیرش: ۸۴/۷/۲۶

چکیده

بیس فنول A (۴، ۴' - ایزو پروپیلیدین دی فنول) جامدی سفید رنگ است که مولکول آن شامل دو گروه فنولی متصل به اتم کربن مرکزی مولکول پروپان بوده، وزن مولکولی آن ۲۲۸ و دمای ذوب آن ۱۵۷°C است. بیس فنول A مهمترین بیس فنولی است که در صنعت کاربرد فراوانی دارد و با گسترش صنعت پلاستیک رشد روز افزونی داشته است. در روشهای قدیمی سنتز BPA، از سولفوریک اسید یا هیدروکلریک اسید به عنوان کاتالیزور استفاده می شد. در روش جدیدتر کاتالیزور رزینی تبادلگر کاتیونی جامد اسید قوی بکار می رود. مهمترین رزین تبادلگر یونی قابل دسترس از نظر تجاری در حال حاضر پلی استیرن برپایه دی وینیل بنزن (DVB) یا برپایه فنول است. در آزمایشهایی که انجام شد، بیس فنول A از واکنش تراکمی استون با فنول در مجاورت کاتالیزور رزین تبادلگر کاتیونی اصلاح شده با ترکیب تیازولیدین و اصلاح نشده سنتر و بازده واکنش با استفاده از این دو نوع رزین مقایسه شد. نکته قابل توجه و مهم در استفاده از رزین تبادلگر یون، مراقبت از غیرفعال شدن آن در تماس با هوا و آب زدایی کامل آن است تا حدی که مقدار آب موجود به ۴ درصد یا کمتر برسد. این کار با استفاده از شستشوی رزین ابتدا با آب مقطر تا وقتی که ناخالصیهای رنگی حذف شده و pH به ۵-۴/۵ برسد، سپس با فنول خشک تا زمانی که مقدار آب موجود در رزین به ۴ درصد یا کمتر برسد انجام شد. استفاده از اصلاح کننده به عنوان عامل شتاب دهنده سرعت است که این کار یا در حین واکنش یا افزودن پیش برندهای مثل مرکاپتان انجام می شود یا ابتدا از رزین اصلاح شده آماده استفاده می شود با این کار مقدار گزینش پذیری افزایش می یابد، در نتیجه مقدار BPA بیشتری تولید می شود. در این پژوهش، رزین اصلاح شده مورد استفاده پتروشیمی خوزستان بکار برده شد. محصول پس از خالص سازی به وسیله IR، NMR و H و DSC شناسایی و درجه خلوص زیاد آن تأیید شد.

واژه های کلیدی

بیس فنول A، واکنش تراکمی، کاتالیزور تبادلگر یون، رزین اصلاح شده، تیازولیدین

مقدمه

مصرفی در لاستیک، پلاستیک، روغنها و چربیها مصرف می شود. مهمترین کاربرد بیس فنول A در تهیه رزینهای اپوکسی و پلی کربناتهاست که به ویژه برای تولید پلی کربنات بیس فنول A با درجه خلوص زیاد مورد نیاز است [۳]. بیس فنول A به روشهای مختلفی تهیه

۴، ۴' - ایزو پروپیلیدین دی فنول یا بیس فنول A (BPA) یا ۲، ۲' - بیس (۴ - هیدروکسی فیل) پروپان مهمترین ترکیب در خانواده بیس فنولها بشمار می رود [۱، ۲]. این ماده به عنوان واسطه در تهیه گرمانرماها، گرماسختهای مرغوب و مواد اولیه در جلادهنده ها و ضد اکسنده های

Key Words

bisphenol A, condensation reaction, ion exchange catalyst, modified resin, thiazolidine

بنزن متبلور می شود که بدین ترتیب BPA بسیار خالص بدست می آید. سایر حلالها مانند تولوئن و متیلن کلرید نیز می توانند برای این کار استفاده شوند. اگر روش تشکیل امولسیون بکار 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 خلأ نیز استفاده می شود تا محصول خالصتری بدست آید.

به طور کلی روشهای خالص سازی بیس فنول را می توان به تقطیر در خلأ، شستشو با آب یا حلال و تبلور در حلال خلاصه کرد [۱۱]. از عوامل موثر بر سرعت واکنش نسبت مواد واکنش دهنده، دما، عامل تراکم، فشار و کاتالیزور است. به طور 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 می شود. نسبت مولی فنول به استون بستگی به شرایط واکنش دارد و می تواند بین ۳ تا ۲۰ مول فنول برای یک مول استون باشد [۱۲].

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

برای تعیین مقدار خلوص بیس فنول A روشهای استاندارد تعریف شده است. روشهای نمونه برداری و جابه جایی BPA [۱۳]، تعیین درصد آهن [۱۴]، تعیین رنگ محلول BPA [۱۵] و اندازه گیری دمای جامد شدن [۱۶] برای این ترکیب در استاندارد ASTM تدوین شده است.

روشهای کروماتوگرافی متعددی برای تجزیه BPA استفاده شده اند. روشهای قدیمی شامل کروماتوگرافی کاغذی و لایه نازک است، ولی نتایج کمی با این روشها به سختی بدست می آیند [۱۷].

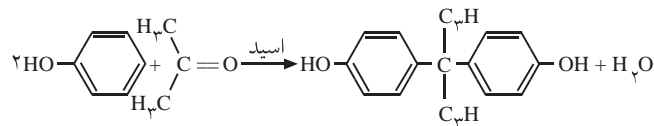
روشهای معمول آزمایشگاهی برای تعیین ناخالصی به کمک گاز کروماتوگرافی، طیف بینی جرمی یعنی GC-MS و HPLC انجام می گیرد [۱۸، ۱۹].

با وجود گسترش کاربردهای BPA به عنوان ماده خام برای تولید پلیمرها، روش مناسب کمی برای تجزیه سریع این محصول در مقالات مشاهده نشده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، فنول و استون صنعتی از بازار داخلی و کاتالیزور رزینی تبادلگر کاتیونی از پتروشیمی خوزستان تأمین شد.



طرح ۱ واکنش سنتز بیس فنول A از واکنش تراکمی فنول و استون.

می شود. ولی، به طور کلی از واکنش تراکمی فنول و استون در مجاورت کاتالیزور اسیدی بدست می آید [۱، ۴] (طرح ۱).

از سال ۱۹۰۰ به بعد استفاده از کاتالیزورهای اسیدی ناهمگن به جای کاتالیزور اسید معدنی، به دلیل مشکلاتی که این نوع اسیدهای معدنی در فرایند ایجاد می کنند، متداول شد. کاتالیزورهای جامد اسیدی که به طور گسترده بکار گرفته می شوند، رزینهای تبادلگر یون اسیدی قویند. از مزایای کاتالیزور رزین تبادلگر کاتیونی این است که مانند اسیدهای معدنی خاصیت خوردگی نداشته، نیاز به جداسازیهای پیچیده نیست. بنابراین، محصولی با خلوص زیاد به راحتی بدست می آید [۵].

عیب اصلی که این نوع کاتالیزورها دارند، غلظتهای کم اسیدی فراهم شده در واکنش است که این مشکل نیز با وارد کردن پیش برنده ها مثل مرکاپتان مرتفع [۶، ۷] و با واکنشی شیمیایی در ساختار رزین تبادلگر یون وارد می شود.

اصلاح رزین ممکن است از روش استری کردن آن با مرکاپتو الکل یا به وسیله خنثی سازی جزء رزین با آلکیل مرکاپتو آمین انجام شود [۸].

این روش خنثی سازی جزئی نه فقط کارایی رزین اسید قوی را افزایش می دهد، بلکه چون اتصال قوی بین مرکاپتو آمین و ساختار رزینی از روش پیوند نیتروژن به گوگرد برقرار است، این امر آلودگی محصول را کاهش داده، کیفیت آن را بهبود می بخشد در نتیجه، این نوع کاتالیزورها در مجاورت آب نیز پایدارند [۹].

وقتی که فنول و استون بدون شتاب دهنده با هم واکنش می دهند گزینش پذیری از ۸۵ درصد بیشتر نمی شود ولی، اگر مولکول شتاب دهنده به کاتالیزور اضافه شود گزینش پذیری تا ۹۵ درصد افزایش می یابد زیرا، با افزودن این کاتالیزور محصولات میانی پایدارتری تولید می شوند که سبب افزایش گزینش پذیری می شوند.

با استفاده از کاتالیزور رزین تبادلگر کاتیونی واکنش تراکمی استون با فنول در دمای بین ۷۰-۶۰°C انجام می شود که معمولاً بیش از ۹۵ درصد ایزومر p-p' یعنی بیس فنول A بدست می آید و باقیمانده را ایزومرهای o-o' و o-p' تشکیل می دهند. روشهای خالص سازی BPA و جداسازی آن از محصول اضافی این ترکیب با فنول اهمیت ویژه ای دارد. در این باره روشهای متعددی پیشنهاد شده است که اغلب آنها مبتنی بر تبلور مجدد با حلال است [۱۰].

در بسیاری از فرایندهای بیس فنول A نیز تقطیر شده سپس، در حلال

دستگاهها

از طیف سنجهای زیرقرمز (IR)، Philips مدل ۹۷۱۲ PU و رزونانس مغناطیسی هسته NMR، Jole مدل ۶۰ PMX و گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC)، Polymerlab مدل ۶۲۵ STA برای شناسایی نمونه‌ها استفاده شد. برای اندازه‌گیری دمای ذوب محصول دستگاه Buchi B-۵۴۵ بکار گرفته شد.

روشها

روش فعالسازی رزین تبادلگر کاتیونی

چون رزینهای قابل دسترس در بازار به شکل نمک آن رزین هستند بنابراین، اولین قدم احیای رزین است. برای احیا و بازیابی رزین از شکل نمک کلسیم و منیزیم، از محلول نمک طعام استفاده می‌شود و برای تبدیل رزین به شکل اسیدی از اسیدهای معدنی مثل سولفوریک اسید استفاده می‌شود.

مسئله مهم در روش استفاده از کاتالیزور رزین تبادلگر کاتیونی غیرفعال شدن آن است، به ویژه در مورد کاتالیزور رزین اصلاح شده که بسیار سریع اکسید می‌شود، غیرفعال شدن کاتالیزور به عوامل مختلفی همچون مسمومیت رزین، سولفون زدایی، غیرفعال شدن شیمیایی یا فیزیکی و خنثی شدن مواضع فعال بستگی دارد [۲۰، ۲۱]. روشهای معمولی احیای مجدد رزین، استخراج با حلال و واکنشهای اسیدی - بازی است که این کار باعث حذف ناخالصیهای جذب شده به طور فیزیکی می‌شود ولی مشاهده شده است که فعالیت به مقدار اولیه و اصلی خود نمی‌رسد [۲۲].

از طرفی رزینهای تبادلگر یونی که به عنوان کاتالیزور در سنتز BPA استفاده می‌شوند، باید حتماً کمتر از ۲ تا ۳ درصد آب داشته باشند که با استفاده از روش تیتراژ کردن کارل - فیشر به اثبات می‌رسد [۲۳]. پس مرحله بعدی آب زدایی رزین است. وجود آب به طور جدی بر سرعت و بازده واکنش اثر می‌گذارد. از آنجا که آب محصولی جانبی در واکنش است بنابراین، مقدار آن باید به شدت کنترل شود.

آب مانع فعالیت مطلوب کاتالیزور می‌شود، چون مولکول آب با گروههای سولفونیک اسید در رقابت با واکنش دهنده پیوند یافته، باعث کاهش بازده می‌شود. آب زدایی به روشهای مختلفی انجام می‌شود:

- گرم کردن رزین در گرمخانه در دماهای کمتر از 100°C ،
- گرم کردن رزین با معرفی که با آب به آسانی آزنوتروپ تشکیل دهد،
- شستشو با فنول مذاب [۱۱، ۲۴].

آب جذب شده به وسیله فنول از بستر رزینی به عنوان جریان خروجی خارج شده، سرانجام آب و فنول با روشهای متداول جداسازی مثل تقطیر و استخراج، از هم تفکیک می‌شوند. حذف آب باعث کاهش

حجم بستر رزین می‌شود.

روش تهیه BPA

بیس فنول A به چند روش تهیه شد که در آنها نسبت مواد اولیه، دما، زمان واکنش، نوع و مقدار کاتالیزور متغیر بود. از مقایسه نتایج آزمایشها به ویژه زمان واکنش نسبتهای بهینه مواد واکنش دهنده و کاتالیزور بدست آمد. واکنش تولید بیس فنول از استون و فنول در مجاورت رزین تبادلگر یون اصلاح شده و اصلاح نشده مورد استفاده در واحد پتروشیمی خوزستان در دمای حدود 70°C در بالن سه دهانه مجهز به دماسنج که در حمام آب گرم قرار گرفته بود انجام شد. ساختار ۱ کاتالیزور رزین اصلاح شده با ترکیب تیزولیدین را نشان می‌دهد.

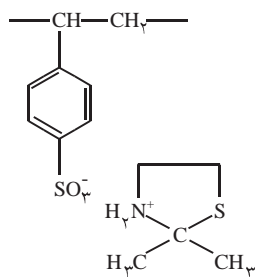
اولین اقدام قبل از استفاده از رزین، فعال کردن آن ابتدا با شستشو به وسیله آب مقطر و سپس آب زدایی با فنول خشک طی دو مرحله متناوب و پیوسته است. کاتالیزور رزینی با آب مقطر به دفعات مکرر برای حذف ناخالصیهای رنگی شسته شد. این مرحله ممکن است ساعتها طول بکشد و تا جایی ادامه می‌یابد که pH به مقدار ۴/۵ تا ۵ کاهش یابد. سپس، آب مقطر به مدت ۱۰-۱۲ h گردش پیدا می‌کند.

همچنین، به علت عدم دسترسی به سامانه گردش آب، کل مراحل به طور نوبتی انجام می‌گیرد (مرحله آبزدایی ممکن است روزها طول بکشد).

آبزدایی تا جایی ادامه می‌یابد که مقدار آب در فنول خروجی از راکتورها به ۲ درصد و pH برابر ۴/۵ شود. مقدار درصد آب به وسیله تیتراژ کردن کارل - فیشر به اثبات می‌رسد.

بعد از این مرحله رزین را در جو گاز نیتروژن تقریباً به مدت ۶ h تا ۷ h قرار داده، در نهایت آبزدایی با فنول خشک ابتدا به طور نوبتی و سپس به طور پیوسته انجام می‌شود. (در آزمایشگاه به علت عدم دسترسی به گاز نیتروژن، رزین به مدت ۴ تا ۵ h در گرمخانه خلا 850 mbar و دمای 60°C قرار داده شد).

واکنش با نسبت ۱۰ به ۱ فنول به استون (به عنوان نسبت بهینه) با افزودن



ساختار ۱ کاتالیزور رزین اصلاح شده با ترکیب تیزولیدین.

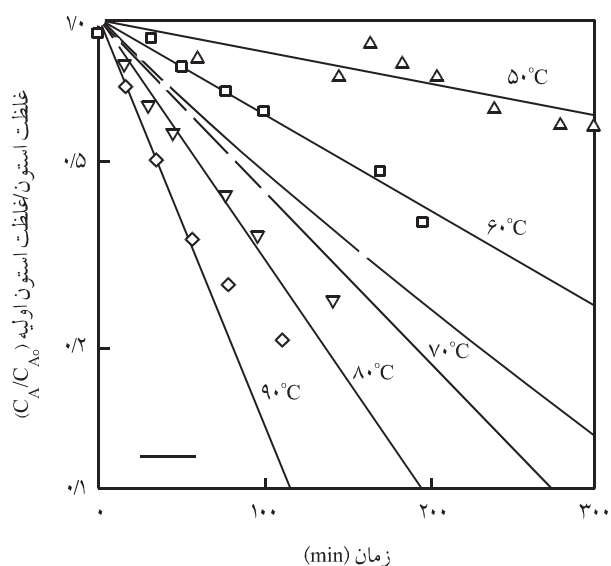
کمتر از 40°C رخ می دهد و به منظور دستیابی به سرعت های قابل ملاحظه محدود دمای بین $70-90^{\circ}\text{C}$ انتخاب می شود [۲۵]. شکل ۱ تغییرات دمایی را با عمر مفید کاتالیزور نشان می دهد [۲۶].

- اثر نسبت واکنش دهنده ها: نسبت فنول به استون اثر مهمی بر تشکیل محصولات جانبی و رنگ جریان خروجی از راکتور واکنش داشته، همچنین مواد مصرفی و کیفیت رنگ محصول را نیز تحت تأثیر قرار می دهد. به نظر می رسد بهترین نسبت مولی فنول به استون ۵ و ۱۰ باشد. نسبت فنول به رزین نیز اثر مهمی روی سرعت واکنش دارد به طوری که هر چه مقدار رزین بیشتر باشد درصد تبدیل استون افزایش یافته، بازده افزایش می یابد [۲۷].

- اثر فشار: به طور کلی از فشارهای محیطی یا کمی بیشتر از آن استفاده می شود تا از جریان کافی مواد در طول سامانه به روش پیوسته اطمینان حاصل شود [۲۵].

- اثر آب: آب در سنتز BPA باعث کاهش بازده و کارایی سامانه می شود. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده بعد از اینکه تبدیل استون به حدود $5/10$ رسید، سرعت واکنش بتدریج کاهش می یابد که به جذب آب روی رزین مربوط است. در ابتدای واکنش غلظت آب تا حدی کم است که بیانگر سرعت واکنش نسبت به غلظت استون از درجه اول است. با پیشرفت واکنش و افزایش غلظت آب، اثر بازدارنده آب، سرعت واکنش را کاهش می دهد [۱۸]. بنابراین، آبدایی رزین در هر واکنش نوبتی لازم و ضروری است.

- نوع رزین: زمانی که رزین تبادلگر یون به عنوان کاتالیزور استفاده می شود مرحله ایزومر شدن مربوط به تبلور بیس فنول همراه با فنول



شکل ۲ تغییرات گذرا در غلظت استون [۱۸].

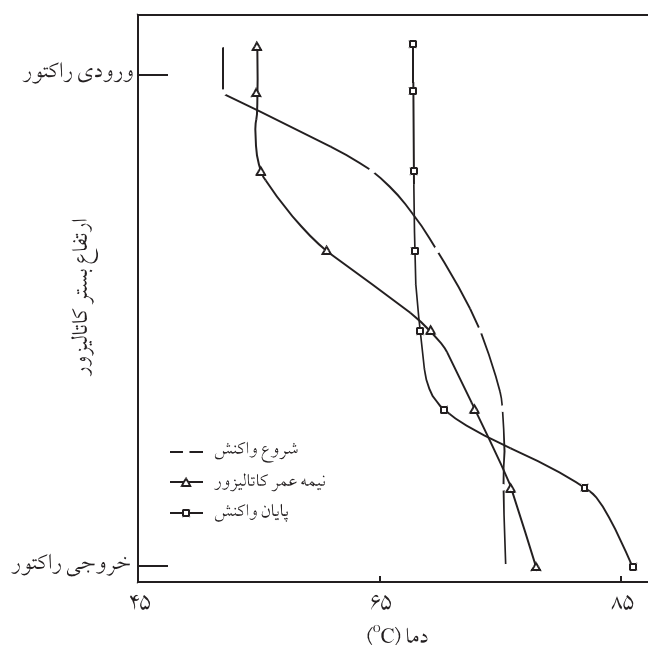
مقدار محاسبه شده استون در ستون پر شده با رزین کاملاً غوطه ور در فنول به مدت ۵ h در فشار محیط و دمای 70°C انجام شد.

با بررسی نتایج معلوم شد که بازده واکنش و خلوص محصول در حالتی که از رزین تبادلگر کاتیونی اصلاح شده استفاده می شود بیشتر از حالتی است که رزین بکار می رود. بازده واکنش برای رزین اصلاح شده حدود ۵۰ درصد و برای رزین اصلاح نشده حدود ۴۰ درصد بدست آمد. خلوص محصول با رزین اصلاح شده ۹۰ درصد بود که بیشتر از رزین اصلاح نشده است. دمای ذوب محصول 157°C بدست آمد. ساز و کار پیشنهادی برای رزین اصلاح شده در طرح ۲ نشان داده شده است.

نتایج و بحث

همان طور که اشاره شد بیس فنول A از واکنش فنول و استون در مجاورت کاتالیزور رزین تبادلگر کاتیونی اسید قوی تهیه می شود. محصول واکنش جامدی سفید رنگ است که محدوده دمای ذوب آن پس از تخلیص و خشک شدن $156-157^{\circ}\text{C}$ است.

از عوامل مؤثر بر سرعت تهیه BPA می توان به موارد زیر اشاره کرد: - اثر دما: دمای واکنش بسته به دیگر شرایط واکنش مثل درصد تبدیل، زمان اقامت یا طول زمان تماس کاتالیزور و واکنشگرها از $30-125^{\circ}\text{C}$ متغیر است. به منظور جلوگیری از انسداد منطقه واکنش که در دماهای



شکل ۳ اندازه گیری تغییرات دمایی در طول ارتفاع بستر کاتالیزور [۲۶].

زیرقرمز، رزونانس مغناطیسی هسته، گرماسنجی پویسی تفاضلی و تجزیه گرمائزنی استفاده شد.

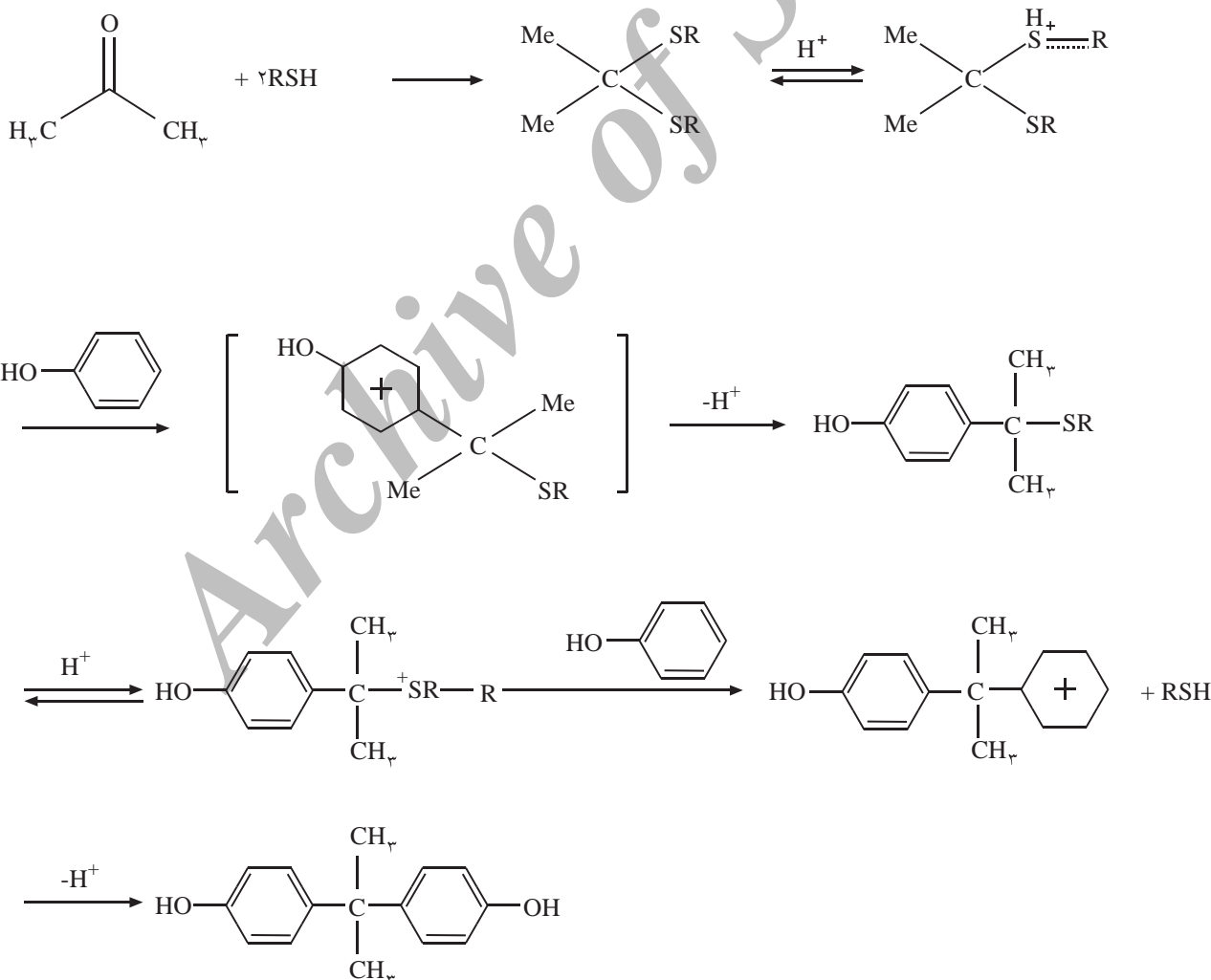
طیف زیر قرمز نمونه جامد در شکل ۳ نشان داده شده است. در این طیف نوارهای جذبی ناحیه 3350 cm^{-1} مربوط به OH فنول، ناحیه 3100 cm^{-1} متعلق به CH آروماتیک، ناحیه 2975 cm^{-1} مربوط به CH گروه متیل و 1600 مربوط به C=C پیوند دو گانه است. با مقایسه این طیف با طیف مرجع معلوم می شود که این طیفها به ویژه در ناحیه اثر انگشت کاملاً با یکدیگر مطابقت دارند.

طیف رزونانس مغناطیسی هسته نمونه به شکل محلول در استون دوتریم دار گرفته شد. در این طیف که در شکل ۴ نشان داده شده است، پیک دارای جابه جایی شیمیایی حدود ۸ مربوط به پروتون فنولی، چهار پیک محدوده ۶/۵ تا ۷/۵ مربوط به هیدروژنهای حلقه آروماتیک و پیک حدود ۷/۵

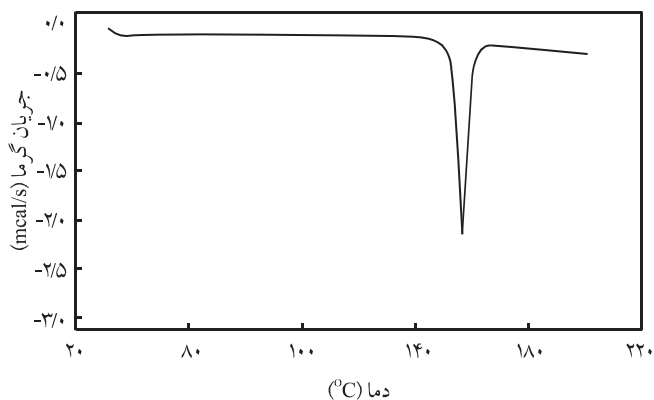
نمی تواند بکار برده شود و بنابراین، ایزومر ارتو - پارا نسبت به زمانی که کاتالیزور هیدروکلریک اسید بکار برده می شود بیشتر است ولی، وقتی که گروههای عاملی رزین با گروههای مرکابتو اصلاح می شوند، این کار باعث کاهش قابل توجه ایزومرهای BPA (مخصوصاً دیانین) می شود [۵].

یکی از عوامل دیگری که بر درصد تبدیل استون اثرگذار است، درصد پیوندهای عرضی موجود در ساختار رزین است. نتایج دیگری نشان می دهد که با افزایش غلظت پیش برنده، تبدیل استون و بازده افزایش می یابد. اندازه ذرات کاتالیزور و درصد پیوندهای عرضی نیز شرایط عمل سامانه را تحت تأثیر قرار می دهد و معمولاً بین ۸-۲ درصد انجام نمی شود [۲۸].

برای شناسایی محصول بدست آمده از روشهای طیف سنجی



طرح ۲ ساز و کار پیشنهادی واکنش با رزین اصلاح شده.



شکل ۵ طیف DSC ترکیب بیس فنول A.

صرفه خواهد بود. با توجه به این نکته 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

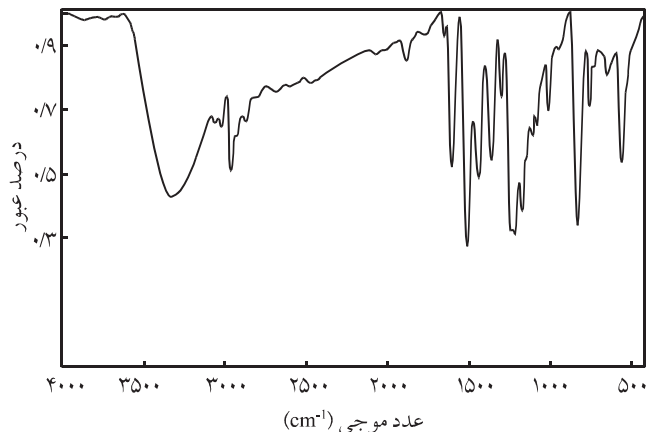
با توجه به نتایج تجزیه گرماورزی، گرماسنجی پوششی تفاضلی، طیفهای زیرقرمز و روزنانس مغناطیسی هسته درجه خلوص زیاد محصول مشخص می شود. دمای ذوب و رنگ محصول نیز دلیل دیگری بر مرغوب بودن بیس فنول A است. افزون بر این، بازده زیاد واکنش و خلوص محصول تأییدی بر مؤثر بودن روشهای تخلیص مورد استفاده در این پژوهش است.

قدردانی

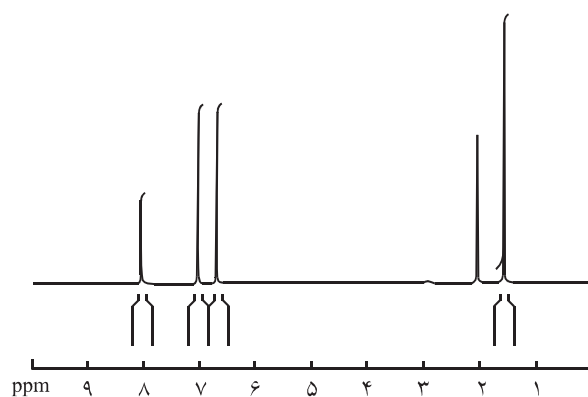
بدین وسیله از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی واحد تهران به دلیل حمایت مالی و مسئولان و همکاران واحد پتروشیمی خوزستان که با تأمین برخی مواد امکان انجام این پژوهش را فراهم کرده اند قدردانی می شود.

مراجع

- Kim W.B., Park K.H. and Lee J.S., Coupled Oxidative Carbonylation of Bisphenol-A and Phenol into Phenylcarbonate-ended Polycarbonate Precursors over a Homogeneous Pd-Ce Redox Catalyst, *J. Mole. Catal.*, **184**, 39-49, 2002.
- June R.L., Process for the Production of Bisphenols, *US Pat.*



شکل ۳ طیف IR ترکیب بیس فنول A.



شکل ۴ طیف H NMR ترکیب بیس فنول A.

به پروتون گروه متیل مربوط است. نسبت شدت نوارهای جذبی نیز با نسبت پروتونهای موجود در مولکول بیس فنول A مطابقت دارد.

در شکل ۵ نتایج گرماسنجی پوششی تفاضلی و تجزیه گرمایی نشان داده شده است که با توجه به نتایج حاصل دمای ذوب محصول بیس فنول A، $156/52^{\circ}\text{C}$ بدست می آید.

بدین ترتیب با استفاده از استون صنعتی و فنول صنعتی (پس از تخلیص) و بازیابی فنول مصرفی، این روش از نظر اقتصادی مقرون به

5,777,180, 1998.

- Rahimi A. and Farhangzadeh S., Preparation and Identification of Bisphenol A, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **8**, 97-103, 1995.
- Gammill B., Method and System for Bisphenol A Production

- Using Water, *US Pat. 6,033,635*, 2000.
5. Kissinger G.M., Process for Preparing BPA, *US Pat. 4,847,433*, 1989.
 6. Ferninando L., Process for the Production of 2,2-(4,4'-dihydroxy-diphenyl) Propane, *US Pat. 3,936,507*, 1976.
 7. Li M.K., Purification of Bisphenol A, *US Pat. 4,294,994*, 1981.
 8. Kwantes A., Process for Preparation of Modified Ion-Exchange Resin, *US Pat. 4,045,379*, 1977.
 9. Wayne B., Ion Exchang Catalyst for the Preparation of Bisphe-nols, *US Pat. 3,394,089*, 1968.
 10. Bennett R.C., Crystallization Apparatus and Method, *US Pat. 3,873,275*, 1975.
 11. Apel F.N., Cationic Exchanging Polymeric Resin, *US. Pat. 3,153,001*, 1964.
 12. Gac R., Process for Crystallizing an Adduct of 2,2-di(4-hydroxy-phenyl) Propane and Phenol, *US Pat. 4,209,646*, 1980.
 13. Standard Test Method for Sampling and Handling BPA, ASTM D 4297-99, 06.04, 2000.
 14. Standard Test Method for Iron Content of BPA, ASTM D 6143-97, 06.04, 2002.
 15. Standard Test Method for Solution Color of BPA, ASTM D 4789-94, 06.04, 2000.
 16. Standard Test Method for Solidification Point of BPA, ASTM D 4493-94, 06.04, 2000.
 17. Anderson W.M., Carter G.B. and Landua A.J., Landua A.J., Quantitative Analysis of Commercial Bisphenol A by Paper Chromatography, *Anal., Chem.*, **31**, 1214-1217, 1959.
 18. Motoaki K. and Yasunobu I., The Simulated Moving-bed Reac-tor for Production of Bisphenol A, *Catal. Today*, **48**, 199-209, 1999.
 19. Limuro S., Process for Preparing BPA, I., The Simulation Mov-ing-bed Reactor for Production if Bisphenol A, *US Pat. 4,798,654*, 1989.
 20. *Activation Deactivation and Poisoning of Catalyst*, Butt J.B. and Peterson E.E. (Eds.), Academic, San Diego, 495, 1988.
 21. Hegedus L.L., McCabe R.W., *Catalyst Deactivation*, Elsevier, Amsterdam, 471, 1980.
 22. Malshe V.C. and Sujutha E.S., Regeneration and Reuse of Cation-exchange Resin Catalyst Used in Alkylaton of Phenol, *React. Func. Polym.*, **35**, 159-168, 1997.
 23. Standard Test Method for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion-exchange Resins, ASTM D 2187, 97-114, 2000.
 24. Michael J., Process for Preparing Bisphenol A, *US Pat. 5,146,007*, 1992.
 25. Kenichi O. and Hidetoshi K., Method for Preparing Bisphenol A, *US Pat. 5,087,767*, 1992.
 26. Prokop Z., Bisphenol A Synthesis-modeling of Industrial Reac-tor and Catalyst Deactivation, *React. Func. Polym.*, **60**, 77-83, 2004.
 27. Mendiratta A.K., Ion Exchange Catalyzed Bisphenol Synthesis, *US Pat. 4,400,555*, 1983.
 28. Michael J.C., Use of Partial Acetone Conversion for Capacity Increase and Quality/yield Improvement in the Bisphenol A Reaction, *US Pat. 5, 315,042*, 1994.