

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C07C 36/16	(45) 공고일자 1999년09월 15일
	(11) 등록번호 10-0221806
	(24) 등록일자 1999년06월29일
(21) 출원번호 10-1995-0703370	(65) 공개번호 특1996-0700987
(22) 출원일자 1995년08월 11일	(43) 공개일자 1996년02월24일
번역문제출일자 1995년08월 11일	
(86) 국제출원번호 PCT/CN 94/00011	(87) 국제공개번호 WO 94/19302
(86) 국제출원일자 1994년02월 16일	(87) 국제공개일자 1994년09월01일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EA EURASIAN특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 룩셈부르크 네덜란드 포르투갈 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체코 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 미국 베트남	
(30) 우선권주장 9310417.4 1993년02월 17일 중국(CN)	
(73) 특허권자 차이나 페트로-케미칼 코퍼레이션    셴 왕 빙 중국, 베이징 100029, 차오양 디스트릭트 휴신동 스트리트 6에이텐진 유니버 시티    슈 안파이 중국 텐진300072 난카이 디스트릭트 웨이진 로드 72	
(72) 발명자 탄, 키우 중국텐진3 72난카이디스트릭트웨이진로드72 장, 민후아 중국텐진3 72난카이디스트릭트웨이진로드72 유, 셴보 중국텐진3 72난카이디스트릭트웨이진로드72 리우, 중창 중국텐진3 72난카이디스트릭트웨이진로드72 기안, 쉹후아 중국텐진3 72난카이디스트릭트웨이진로드72 리, 추안차오 중국텐진3 72난카이디스트릭트웨이진로드72	
(74) 대리인 권석흠, 이영필, 윤창일	

심사관 : 이승실

(54) 고순도 및 초고순도 비스페놀 A의 새로운 제조방법

요약

본 발명은 고순도 및 초고순도 비스페놀-A를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 스크린(44 및 45)을 갖고 있는, 내부에 장착된 복수개의 다공 트레이 (42)와 강수관 (43), 트레이 (42)와 조합되어 있는 스크린 (44 및 45)상에 놓여져 있는 촉매 수지 입자 (46)을 포함하는 다단계 현탁 반응기 컬럼 (41)에서 4 내지 12몰의 페놀 1몰의 아세톤과 반응하여 고순도 및 초고순도 비스페놀-A를 제조하는 방법이 제공되어 있다. 작업시 모든 페놀은 최상층 트레이에 충전되고 필요한 전량의 아세톤은 컬럼 벽 (41)을 따라 여러가지 주입구 (52)를 통하여 컬럼 (41)에 공급되었다. 트레이 (42)와 그 위의 촉매 입자 (46)을 통과하여 상승하는 불활성 가스는 그 안의 반응 액체 및 입자 (46)을 교반하여 현탁액을 형성시키고 페놀과 아세톤이 반응하는 동안 형성된 물을 제거한다. 그 후에 컬럼에 있는 반응 혼합물을 냉각하여 페놀 및 모액과의 비스페놀-A 부가물 결정물 형성하고, 부가물 결정이 모액으로부터 분리되고 페놀 1 부가물 결정으로부터 제거된다. 반응 혼합물로부터 물을 제거함으로써, 결정화전의 농축 단계를 거치지 않고서도 고순도 비스페놀-A를 얻을 수 있다.

## 대표도



## 영세서

[발명의 명칭]

고순도 및 초고순도 비스페놀 A의 새로운 제조방법

[본 발명의 기술적 분야]

본 발명은 고순도 또는 폴리카보네이트 등급 및 초고순도 비스페놀 A의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하기로는, 본 발명은 개질 이온교환 수지 촉매의 존재하에 새로운 다단계 현탁 반응성 스트리핑 기술을 사용하여 페놀과 아세톤을 축합한 다음, 결정화 단계에서 새로운 미세 결정 분쇄 기술 및 페놀 제거 단계에서 새로운 기체-고체 탈페놀화(dephenolization) 기술을 사용함으로써 반응단계로부터 배출되는 축합물 또는 액체 축합 반응 혼합물에 중간 농축없이, 공급원료(페놀 및 아세톤)의 높은 전환율과 비스페놀 A의 높은 선택률로, 고순도 및 초고순도 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀-A, 이하 종종 '4,4-BPA' 또는 'p, p-BPA' 또는 단순히 'BPA'라고 칭함)를 제조하는 단순화된 방법에 관한 것이다.

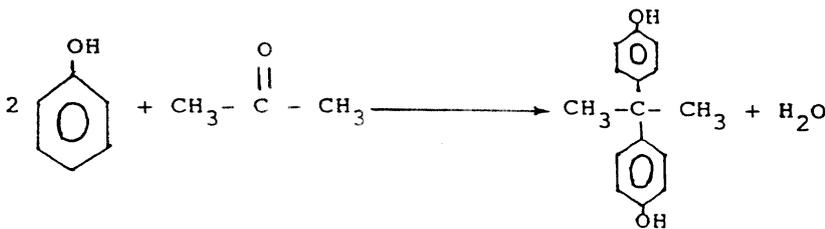
다른 면에서, 본 발명은 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치의 새로운 배치방법에 관한 것으로서, 형성되는 축합 혼합 유출물의 농도가 냉각시 비스페놀 A와 페놀 1:1 몰비의 부가물 결정이 즉시 형성되기에 충분한 것이므로, 얻어지는 축합 반응 혼합 유출물의 중간 농축과정없이, 이 장치로부터 유출물이 결정화 단계로 직접 들어간다.

[본 발명의 기술적 배경]

비스페놀 A는 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에테리미드, 폴리술폰, 폴리카보네이트, 에폭시 수지 및 개질 페놀-포름알데히드 수지 등의 여러가지 폴리머의 상품 제조시 공급원료 또는 중간 생성물이다. 고품질의 폴리카보네이트 제조시 무색이면서 고순도의 비스페놀-A가 사용되어야만 한다.

결국 폴리카보네이트는 필수적인 엔지니어링 플라스틱이다. 고온에서 탁월한 내성을 가지고 있으며, 높은 내충격성 및 양호한 절연저항을 가지고 있다. 이 폴리머는 예를 들면, 화학, 기계 및 전기/전자 엔지니어링과 같은 산업 분야에서 더욱 더 중요한 역할을 한다. 광 데이터 저장 기술이 다양하게 엄청난 잇점을 가지고 있기 때문에 최근 레이저 데이터 저장 디스크가 예를 들면, 컴퓨터화된 비디오-오디오 산업과 같은 산업분야에서 광범위하게 적용되어 왔다. 광 데이터 저장 기판 제조용 공급원료는 거의 무색이면서 초고순도 비스페놀 A (비스페놀-A의 함량은 99.99 중량%이상이다)로부터 제조된 폴리카보네이트임이 틀림없다. 초고순도 비스페놀-A는 고순도일 뿐만 아니라, 칼라, 투과도, 탄분 및 철 함량 등에 대한 매우 엄격한 기준을 만족해야만 한다. 그러므로 일반적인 폴리카보네이트 등급 비스페놀 A의 제조시보다 초고순도 비스페놀-A 제조시 비스페놀-A의 합성 및 정제에 관하여 보다 많은 필요조건이 있게 된다.

비스페놀-A는 산성 촉매 및 선택적으로 촉진제의 존재하에서 과잉의 페놀을 사용하여, 과잉의 페놀과 아세톤의 축합반응에 의하여 제조된다.



반응 생성물 혼합물은 비스페놀-A이외에도 미반응 페놀과 아세톤, 반응동안 생성된 물 및 부산물을 포함한다.

페놀과 아세톤의 축합 반응동안에 생성된 부산물에는 2-(2-하이드록시페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판(이하, 종종 단순히 '2,4-BPA' 또는 'o, p-BPA'라고 칭함)과 다이안닌 화합물(Dianin's compound)이 우세한 화합물로서 포함된다. 또한, 반응 혼합물에는 소량의 2,4-비스[2-(4-하이드록시페닐)이소프로필]페놀(이하, 종종 '트리페놀'이라고 칭함), 폴리페놀 및 약간의 바람직하지 못한 착색물질이 포함되어 있다. 비스페놀-A에 이러한 부산물 및 불순물이 존재함으로써 예를 들면, 비스페놀-A를 이용하여 제조되는 수지의 품질 또는 성능이 저하된다.

일반적으로, 비스페놀-A의 제조방법은 필수적인 두 단계, 즉 페놀과 아세톤의 축합 반응에 의한 비스페놀-A의 합성 및 비스페놀-A를 함유하고 있는 형성된 반응 혼합물의 정제를 포함한다.

통상적으로 비스페놀-A 합성시 이용하는 방법으로는 '염산 촉매 방법' 및 '이온교환수지 촉매 방법'이 주로 사용된다.

염산 촉매 방법에서, 촉매로서 사용하는 염산은 활성이 매우 크고 소량 사용된다. 염산 촉매 반응 속도 및 출발 물질, 특히 아세톤의 전환율이 높다. 그러나, 염산 촉매 방법은 예를 들면, 페놀과 아세톤의 축

합 반응에 사용되는 장치에 대한 산성 반응 용액의 강한 부식성과 같은 단점을 가지고 있다. 그러므로 이 방법에서는 촉합반응 및 후속처리를 실시하는 장치가 특별한 물질로 만들어져 있어야 한다. 또한 원하는 생성물로의 낮은 선택성과 얻어진 비스페놀-A의 분해는 증류하는 동안 존재하는 산성 성분에서 기인된다. 또한, 반응후 염산을 회수하거나 얻어진 생성물을 정제하는데 복잡한 정제 장치가 필요하다. 또한 원하는 BPA 생성물은 오염되기가 쉽다. 보다 중요한 것은 산성 성분과 접촉되는 모든 장치들은 특별한 내부식성 물질로 제조해야만 한다는 것이다.

어떤 경우에는, 염산촉매 방법을 개선하기 위하여 황산, 황화합물 또는 다른 물질들을 보조촉매 또는 촉진제로서 사용하기도 하지만, 일반적으로 산촉매하에서의 비스페놀-A의 제조방법의 단점을 극복하지는 못한다.

또 다른 방법으로서, 이온교환 수지 촉매 방법에서는 비부식성 반응 시스템을 사용한다. 그러므로 이 방법에서는 반응 및 연속적인 처리 장치의 제조시 다양한 물질들이 사용되어 결국 장치에 소요되는 자본 지출을 크게 경감시킨다. 게다가 촉매로서 사용될 수 있는 이온교환수지는 일반적으로 반응 혼합물 시스템에서 불용성이기 때문에 촉합반응후 쉽게 분리될 수 있어서 양질의 비스페놀-A 생성물이 얻어질 수 있다. 최근, 이온교환수지 촉매 방법과 밀접하게 연관되어 있는 촉매 기술의 지속적인 발전에 따라, 촉매물질의 전환율 및 원하는 비스페놀-A 생성물로의 선택률이 크게 향상되었다. 그 결과, 이 방법은 비스페놀-A 합성시 점점 더 폭넓게 사용된다. 많은 특허, 특허 출원 및 그 밖의 다른 출판물에는 이온교환수지 촉매 방법 및 특히 몇몇의 작업단계, 특이한 수지 및 그 때 사용되는 장치에 대해 기재되어 있다. 예를 들면, USP No. 3,073,868, 3,153,001, 3,172,916, 3,234,221, 3,873,275, 3,936,507, 4,054,611, 4,156,089, 4,209,646, 4,212,997, 4,215,011, 4,294,994, 4,308,404, 4,346,247, 4,354,046, 4,391,997, 4,400,555, 4,445,409, 4,471,154, 4,487,430, 4,492,807, 4,590,303, 4,740,634, 4,798,654, 4,847,433, 4,918,245, 4,950,806, 4,954,661, 5,087,767[JP No. 64-332,802(공개)], 5,105,026 및 5,124,265; GB 159,668, 1,183,564, 1,340,869 및 2,053,019; DE 2,733,537; EP 0,144,735A, 0,268,318A, 0,319,326A3[CN 1,034,361A 및 JP No. 62-304,941(공개)], 0,324,080, 0,329,075, 0,330,146, 0,332,877, 0,343,349 및 0,442,122A; JP No. 소 36-23,335(공고), 38-1,368(공고), 40-7,186(공고), 47-43,937(공고), 49-48,319(공고), 50-13,334(공고), 54-159,378(공개), 55-27,108(공개), 56-46,831(공개), 57-88,137(공개), 60-122,004(공개), 61-78,741(공개), 62-148,441(공개), 62-178,532(공개), 63-56,335(공개) 및 63-60,227(또한 CN 1,002,560C); SU 715,100 및 CN 1,034,360A, 1,035,282A, 1,036,559A, 1,048,987A, 1,059,480A 및 1,069,961에는 이온교환수지 촉매 방법, 또는 그 때 사용되는 장치 및 수지 촉매뿐만 아니라 몇몇의 작업 단계에 대해 기재되어 있다.

촉합반응동안에 형성되는 부산물 또는 불순물을 제거하여 고순도의 비스페놀-A를 얻는 많은 방법들이 제안되었다.

이온교환수지 촉매 방법에 따라 비스페놀-A를 합성하기 위해서는 일반적으로 다음의 정제과정이 일반적이다 : 감압하의 분별증류에 의하여 액체 촉합반응 혼합물로부터 물, 미반응 아세톤 및 페놀을 제거하고나서 잔류 액체 혼합물을 냉각하여 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정 형태로 비스페놀-A를 침전시키고, 부산물 및 불순물을 함유하는 혼합물로부터 형성된 부가물 결정을 분리하고 마지막을 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하여 고순도의 비스페놀-A 생성물을 얻는다. 또한, 부가물 결정이 분리된 모액(mother liquid)의 처리에 대한 많은 방법들이 이미 제공되어 있다.

비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하는 방법중의 하나로 감압하에서 페놀을 증류하는 증류방법이 있다. 그러나, 증류 방법으로 부가물 결정내에 있는 모든 페놀을 제거하는 것은 불가능하다. 그러므로 JP No. 47-43, 937(공고) 또는 40-7, 186(공고)에 기재된 바와 같은 후속 절차에서 스트리핑 단계를 실시하거나 JP No. 57-88, 137(공개)에 기재되어 있는 바와 같이 온수를 사용한 재결정단계를 실시하는 것이 필요하다.

보다 특별하게는, 프란시스 엔. 아펠 등에 의한 USP. No. 3,049,569에는 실질적으로 불용성의 양이온 교환 수지 촉매하에서 연속적으로 불용성의 양이온 교환 수지 촉매하에서 연속적으로 아세톤과 과잉의 페놀 혼합물을 연속적으로 접촉시키는 단계, 반응 영역으로부터 유출물을 두 스트림으로 분리하는 단계, 제1스트림으로부터 반응 부산물 및 비스페놀-A를 분리하는 단계, 제2스트림을 탈수하고 분리된 반응 부산물, 아세톤 및 페놀을 반응 영역을 재순환하는 단계를 포함하는, 초고순도 비스페놀-A의 제조방법이 기재되어 있다. 아펠에 따르면 비스페놀-A의 이론 수율이 약 99%이기 때문에 약 50중량%의 전환율이 가장 바람직하다. 형성된 반응 혼합물은 약 15중량%의 비스페놀-A만을 포함한다. 그러므로 혼합물은 농축되어야만 하고 재순환량은 매우 크다. 또한, 99%의 순도가 얻어진다. (실시예에서는 약 99.7%가 얻어진다).

리차드 씨. 베네트에 의한 USP No. 3,873,275에서는 일반적으로 결정화 장치 및 방법을 기재하고 있는데, 여기에서는 모액 재순환 속도 및 미세 결정 분쇄 회로를 통해 제거된 결정 입자 크기가 독립적으로 조절됨으로써 결정화되는 슬러리로부터 제거된 바람직하지 못한 미세 결정과 그 머무름 시간이 조절되어 실질적으로 입자 균일성이 개선된 생성물이 제공된다. 그러나, 베네트 장치는 상당히 복잡하고 그 성능의 조절 또는 제어가 어렵다.

칼루이레 알, 가크 등에 의한 USP 4,209,646에서는 약 70 내지 약 100°C의 온도에서 약 10 내지 약 50% 중량%의 디페닐을 프로판, 페놀 및 약 15중량% 미만의 물로 이루어진 액체를 준비하고, 준비된 용액을 냉각하여 거의 순수한 디페닐을 프로판을 결정의 형태로 침전시키면서 동시에 혼합물의 증기압과 일치하는 약 20 내지 약 120mmHg과 같은 감압을 가함으로써 디페닐을 프로판(비스페놀A)을 정제하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 얻어진 디페닐을 프로판에는 여전히 약 2중량%의 불순물이 포함되어 있고 용해후 부가물 결정의 착색정도는 30APHA이다.

로렌스 에이. 스미스, 주니어에 의한 USP No. 4,218,011에는 밀폐된 천 주머니(cloth pocket)과 긴밀하게 연관된 와이어 메시에 의하여, 미립자 촉매 물질을 함유하고 있는 복수개의 밀폐된 천 주머니가 배열되어 있고 지지되어 있는 반응-증류 컬럼을 포함하는 반응-증류 컬럼용 촉매 시스템이 개시되어 있다. 촉매 입자의 이러한 복잡한 배열이 특히 적어도 하나의 올레핀 및 대응하는 일반적이 올레핀의 혼합물을 포함하는 스트림으로부터의 이소올레핀 분리시 이용된다. 이 특허는 일반적인 부탄을 함유한 스트림으로부터

터 이소부텐을 분리하는데 특히 유용하다. 이것은 비스페놀-A의 제조시 유용한 것을 알려져 있지 않으며 또한 사용된 적이 있었던 것으로 알려져 있지 않다.

밍 케이. 리에 의한 USP 제4,294,994호에는 약 50 내지 약 150°C의 온도에서 부가물 공급을 페놀보다 낮은 끓는점을 갖는 소량의 액체운반체와 함께 약 150 내지 약 250°C의 온도와 같은 건조 조건으로 스프레이하고 방출된 페놀로부터 비스페놀-A를 회수함으로써, 비스페놀-A와 페놀의 부가물로부터 페놀을 제거하는 방법이 기재되어 있다. 비록 비스페놀-A와 페놀의 부가물이 250°C 이상의 고온에서 일반적으로 분해 또는 바람직하지 못한 반응을 일으키는 단점이 명백하게 있다고 하더라도, 리에 의해 실시예 2에서 보여진 바와 같이, 얻어진 비스페놀-A의 순도는 약 99중량%이다.

아리엔 관테스 등에 의한 USP 제4,308,404호에는 산성 이온교환수지 촉매 존재하에 일련의 반응기를 포함하는 반응 영역에서 페놀과 아세톤으로부터 비스페놀-A와 같은 비스페놀을 연속적으로 제조하는 계산된 방법이 제시되어 있는데, 여기에서는 마지막 반응기를 제외한 적어도 하나의 반응기에서의 유출물 일부가 이전 반응기, 바람직하기로는 제1반응기로 재순환되고, 다음의 반응기로 공급되는 스트림에 대해 재순환되는 스트림의 비율(재순환 비율)이 0.1:1내지 10:1이다. 그럼에도 불구하고, 관테스의 작업 방법에 따르면 확실히 촉합 반응이 진행됨에 따라 반응속도가 상당히 감소된다.

존 더블유. 플라에 의한 USP 제4,351,966호는 비스페놀-A 제조시 파생된 체재 잔류물로부터 페놀을 회수하는 방법에 관한 것이다. 플라에 따르면, 비스페놀 타르가 약 200 내지 약 500°C의 온도 및 대기압에서 처리되어 트랩된 페놀 및 다양한 페놀-기재 화합물로부터 유리된 페놀 모두가 회수된다. 플라는 소위 분자체 촉매, 즉 결정성 수화물 실리카 알루미나 촉매를 사용하고 있다.

글램 알. 라데위그 등에 의한 USP 제4,354,046호에서는 촉합 반응시 생성된 물 뿐만 아니라 모든 미반응 페놀 및 아세톤을 함유한 미정제 비스페놀-A를 결정화기에 주입하고, 톨루엔과 같은 유기 용매 및 물을 부가하고, 얻어진 혼합물을 가열하여 단일 액상을 형성하고, 액상을 냉각하여 비스페놀-A 결정을 얻고, 얻어진 모액으로부터 용매와 물을 제거하고 모액과 페놀을 혼합하고, 이 혼합물을, 양이온교환수지 촉매 또는 염산과 접촉시켜 불순물을 비스페놀-A로 변환시키고, 혼합물로부터 페놀을 제거하고 나머지 및 분리된 페놀을 결정화기 및 촉합반응기로 각각 재순환시켜 비스페놀-A의 순도 및 수율을 향상시키는 방법을 제공하고 있다. p, p-비스페놀의 생성수율 및 전체 불순물의 전환률은 각각 약 95%라는 것이 명백하게 밝혀질 수 있다.

애쇼크 케이. 멘디라타에 의한 USP 제4,391,997호에는 양이온교환수지의 촉매하, 연속반응기 시스템에서 페놀과 아세톤을 반응시킴으로써 비스페놀-A를 제조하는 방법이 기재되어 있는데, 이 시스템에서는 반응 온도가 반응기 길이를 따라 증가하며 또는 다른 방법으로서 연속적으로 증가하는 온도에서 작동되는 일련의 반응기에서 반응이 이루어져 비스페놀-A, 페놀, 아세톤, 물의 촉합 반응 혼합물을 생성하고 그 후에 페놀/아세톤 촉합반응 부산물은 통상적인 방법으로 처리되어 제한된 양의 착색물질, 다른 촉합 반응 부산물 및 불순물을 포함하는 비스페놀-A 생성물을 형성한다. 멘디라타의 연구에 의하면, 부산물 또는 불순물 및 재료 손실을 감소시켜서, 사용된 시스템에서 재료 이용률 및 BPA의 품질을 개선하였다. 그러나 아세톤 반응의 전환율 및 선택률은 또한 매우 제한된다. 실질적으로 아세톤과 페놀의 몰비는 약 10.7:1이고 약 90°C의 온도에서 아세톤의 전환률은 약 69%로 일정하게 유지된다. 일정한 작업조건에서 p, p-비스페놀-A는 약 94%의 수율로 형성되고 p, p-BPA와 o, p-BPA는 합해서 약 98% 내지 약 99%의 수율로 형성된다.(p, p-BPA, o, p-BPA 및 기타 소량 부산물을 기준으로 함). p, p-BPA의 선택률은 약 96%정도까지 가능하다고 알려져 있다 (p, p-BPA, o, p-BPA 및 기타 소량의 부산물에 토대를 둠).

애쇼크 케이. 멘디라타에 의한 USP 제4,400,555호는 양이온교환수지 촉매 비스페놀-A 제조방법에 다중 아세톤 주입 기술을 사용하여 개선된 비스페놀-A 합성 반응기 시스템을 제공한다. 애쇼크 케이. 멘디라타는 물질 이용률을 높이고 반응기에 주입된 아세톤에 대한 페놀, 과잉 페놀의 회수 및 재순환과 관련된 장치 투자 비용/운전 단가를 감소시킬 뿐만 아니라 비스페놀-A 생성물의 칼라 및 색상을 개선하고자 하였다. 작업시 아세톤의 공급 스트림의 25 내지 75%가 제1반응기 또는 반응기의 시작부에 주입되고 나머지는 다음 반응기 또는 반응기의 길이를 따라 주입되고 모든 페놀은 제1반응기 또는 반응기 시작부에 주입된다. 이러한 실험절차로 아세톤에 대한 페놀의 몰비가 가능한 낮게 되고, 페놀 농도는 촉합 반응동안내내 비교적 높게 유지된다. 멘디라타에 따르면, 다중 아세톤 주입 시스템에 의하여 아세톤 반응의 p, p-BPA로의 전환률 및 선택률은 상당히 제한된다.(p, p-BPA, o, p-BPA 및 기타 소량 부산물에 기준을 둠).

프레드릭 씨. 프랭클린에 의한 USP 제4,471,154호에서는 서로 수직으로 일정한 간격을 두고 떨어져 있고 반응 액체를 아래쪽 트레이로 유도하는 각각의 강수관에 의하여 서로 연결되어 있는 복수개의 트레이가 들어있는 반응 용기를 포함하는 단계적이고 유체화된 베드 종류 반응기를 제시하고 있는데, 이 트레이의 적어도 일부는 각 트레이에 연결되어 있는 스크린에 의해 함유될 수 있는 부피이내의 양으로 한정되어 증기작용에 의하여 유체화되는 양의 미립자 촉매를 함유한다. 작업이 시작되면 증기 스트림 및 액체 스트림이 촉매를 포함하는 각각의 트레이를 통하여 상하로 각각 통과한다. 끓는점이 낮은 물질과 높은 물질은 반응기의 상층 부분과 하층 부분에서 각각 제거된다. 프레드릭 씨. 프랭클린의 연구결과 의하면, 이 특허는 비스페놀-A 생성물의 순도 및 칼라 또는 색상을 개선하기보다는 단계적이고 유체화된 베드 종류 반응기를 제공함과 동시에 비스페놀-A 제조방법을 단순화시킴으로써 반응물질 A와 B의 반응을 유도하는데 그 초점을 맞추고 있다.

비네이 피. 아네자에 의한 USP 제4,492,807호는 약 15중량%의 물과 약 15중량%의 유기 액체를 불순한 비스페놀-A 및 페놀을 함유하는 혼합물에 동시에 부가하는 방법을 제안하고 있다. 이 유기 액체는 비스페놀-A 및 페놀과 반응하지 않고 비스페놀-A의 합성시 생성되는 상당량의 불순물과 부산물을 용해시킨다.

바람직한 유기 액체로는 톨루엔과 아세톤이 있다. 아네자의 발명은 생성물의 순도에 영향을 미치지 않고 비스페놀-A가 약 90% 정도의 높은 수율로 회수된다는 면에서 잇점이 있다. 명백한 것은 회수율 및 순도는 기대했던 바처럼 향상되지는 않는다는 것이다.

애쇼크 케이. 멘디라타에 의한 USP 제4,590,303호는 페놀과 아세톤으로부터 비스페놀-A를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 촉합 반응기 유출물에서의 생성물 분포가 실질적으로 유지되도록 하기 위하여 단위시간당 촉합 반응기에 공급되는 아세톤의 총중량 기준으로 하여 단위시간당 공급되는 아세톤의 5 내지 70중

량%, 바람직하기로는 10 내지 40중량%를 재배치 반응기로 전환시켜 운반하는 방법이 기재되어 있다. 재배치 반응기에 공급되는 전체 아세톤이 전환된 결과 아세톤 전환률이 향상되고 BPA 생산성이 향상된다는 것이 알려져 있다. 그러나, 비록 아세톤 전환률이 약 35중량%로 증가한다고 할지라도, 최대 전체 아세톤 전환률은 약 65중량%이다.

이사벨 엠. 고네스 드 마토스 등에 의한 USP 제4,740,634호에는 비스페놀-A의 제조방법에 대한 특이한 태양을 개시하고 있는데, 물이 비스페놀-A, 약 0.5 내지 약 15중량%의 디페놀 이성질체 및 페놀이 들어있지 않는 기타 다른 불순물을 함유하고 있는 혼합물에 부가된다. 얻어진 형성된 혼합물을 그 안에 존재하는 고체 물질을 녹이기에 충분한 온도로 가열한 다음 90°C이하의 온도로 냉각하여 비스페놀-A 결정을 형성하고, 이를 후에 분리, 세척 및 건조하여 비스페놀-A 생성물을 얻는다. 그러나, 이렇게 얻어진 비스페놀-A 생성물을 유기 용매를 사용하여 더 정제한다고 하더라도 얻어진 비스페놀-A 생성물은 0.111의 초기 흡수도를 가지고 있으며 99.5중량%미만의 p, p-BPA를 포함한다.

시게루 이무로 등에 의한 USP 제4,798,654호에는 160 내지 200°C의 온도, 탈페놀화 컬럼에서 비스페놀-A와 페놀 중간체 부가물을 증류하는 단계, 증류 컬럼의 상부로부터 페놀을, 증류컬럼의 하부에서 비스페놀-A를 회수하는 단계 및 하부 액체의 일부분을 비스페놀-A와 페놀의 부가물을 주입하는 단계로 재순환시키는 단계를 포함하는 비스페놀-A의 제조방법이 기재되어 있다. 이무로의 특허에 의하면, 증류 컬럼의 막힘이 방지되고 1년 정도의 장기간동안 연속적으로 작업하는 것이 가능함을 알 수 있다. 그러나, 탈페놀화 컬럼의 하부로부터 채취한 비스페놀-A 생성물에서의 페놀의 함량은 여전히 약 2중량%이다.

게일로드 엠. 키싱어에 의한 USP 제4,847,433호에는 촉매로부터 회수되는 스트림에는 산성 이온 교환수지 촉매로부터 비롯되는 상당량의 산성 불순물이 존재한다는 사실에 토대를 둔 방법을 둔 비스페놀-A와 같은 2가 페놀의 제조방법을 제공하고 있다. 이 불순물은 비스페놀-A 생성물의 소멸(분해)을 야기하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 키싱어는 산화수가 +2인 II족 금속 또는 전이금속 탄산염을 산중화에 효과적인 양만큼 사용하여 탄산바륨과 함께 부가하는 것이 특히 바람직하다고 제시하였다. 키싱어의 특허에는 비스페놀-A의 순도 및 아세톤의 전환률에 대한 특별한 데이터가 없다.

시게루 이무로 등에 의한 USP 제4,918,245호에는 비스페놀-A의 제조방법이 기재되어 있다. 이 특허에 의하면, (1) 메르캅토에틸아민과 같은 메르캅토기를 함유한 화합물로 개질 술포산형 양이온 교환수지 촉매의 존재하에서 1몰의 아세톤이 4 내지 12몰의 페놀과 반응하고, (2) 미반응 아세톤을 함유한 반응 혼합물이 염산 촉매하에서 연속적으로 반응된다. 그러나, 이 특허의 문제점은 염산 촉매가 사용되고 이 발명의 단 하나의 실시예에서 보여지는 바와 같이 얻어진 p, p-BPA의 순도가 단지 약 98.3%이라는 것이다.

시게루 이무로 등에 의한 USP 제4,950,806호에는 물 존재하에서 비스페놀-A의 페놀 용액으로부터 비스페놀-A와 페놀의 부가물을 결정화하는 방법이 기재되어 있는데, 용액 밀도 측정에 토대를 둔 피드백 컨트롤에 따라서 상기 용액으로부터 페놀의 일부분을 제거하거나 또는 상기 용액에 페놀을 부가함으로써 상기 용액의 비스페놀-A의 농도를 조절하여 20 내지 50중량%의 비스페놀-A를 함유하는 조정된 용액을 얻는 단계, 조정된 용액을 결정화기에 공급하여 약 35 내지 약 70°C 온도의 용액을 형성하는 단계 및 온도 차이를 5°C보다 작게하여 결정화기의 내벽의 온도를 용액의 온도보다 높게 유지하는 단계를 포함한다. 또한 이 특허는 염산이 촉매로써 사용되고 반응 시스템으로부터 유출된 반응 혼합물이 농축되어야만 하는 단점을 가지고 있다.

시게루 이무로 등에 의한 USP 제4,954,661호에는 비스페놀-A와 페놀의 부가물이 분리된 모액으로부터 고수율의 비스페놀-A를 회수하고 착색 물질 및 다른 불순물을 제거함으로써 고순도 및 고품질의 비스페놀-A를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이무로 발명의 제1태양에 의하면, 비스페놀-A로 회수되지 않는 부산물의 일부는 반응 시스템으로부터 제거하여 부산물이 어느 공정으로든 재순환되는 것을 방지하고 각 공정으로 재순환되는 것을 최소화시킴으로써 부산물의 일축적으로 인한 비스페놀-A의 오염이 방지될 수 있다. 게다가, 비스페놀-A가 회수될 수 있는 부산물의 채취된 모든 부분이 공정에 보내지기 때문에 각 공정의 생산성이 최대한도로 증가될 수 있다. 이 특허는 페놀과 아세톤의 축합 반응후 농축, 결정화 및 분리 또는 분쇄 등과 같은 작업을 포함한 전체공정에 대해 언급하고 있다.

케니치 오카모토 등에 의한 USP 제5,087,767호에는 산성 이온교환수지 촉매 존재하에 아세톤과 페놀을 반응시켜 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판을 제조하는 방법을 제시하고 있는데, 다공성 유리, 실리카, 알루미나 및 세라믹 멤브레인과 같은, 물이 선택적으로 투과할 수 있는 막을 사용한 증발 방법에 의해 반응 동안 아세톤과 페놀을 함유하는 반응 혼합 용액으로부터 생성된 물의 일부를 제거하면서 아세톤과 페놀의 반응이 실시된다. 이 특허에 기재되어 있는 방법에 따르면, 반응에서 생성된 물은 증발 방법에 의하여 반응과 동시에 또는 선택적으로 제거될 수 있어서 이온교환수지의 촉매활성은 전혀 감소되지 않는다. 또한, 탈수와 연관된 모든 복잡한 작업이 불필요하다. 그래서 산성 이온교환수지 촉매는 재생 처리과정없이 장기간 동안 연속적으로 사용될 수 있다. 또한 이 특허의 방법에 따르면, 비스페놀-A는 아세톤과 페놀로부터 높은 전환률 및 우수한 수율로 경제적으로 제조될 수 있다. 그러나, 실시예에 나타나 있는 물의 제거 능력은 그다지 강하지 않아서 배치식 교반 반응기에서의 8시간동안의 축합 반응후 아세톤의 전환률 또는 p, p-비스페놀-A의 수율은 무기-유기 복합체 멤브레인을 사용하는 경우에는 약 75%이고, 유기 멤브레인을 사용하는 경우에는 약 80%이고, 무기 멤브레인을 사용하는 경우에는 약 90%이다.

조세프 비. 포월에 의한 USP 제5,105,026호에는 비스페놀 이성질체가 원하는 비스페놀 생성물로 이성질화되는 비스페놀 부산물 이성질화 반응에서의 비스페놀 생성물의 순도 향상에 관한 것이다. 이성질화하는 동안에 산성수지 미세물질이 산성 이온 교환 수지이성질화 촉매로부터 반응 유출물로 유출된다. 이러한 수지 미세물질은 효과적으로 여과될 수 있고 알루미나 또는 카본과 같은 고체 입자 베드에 의하여 오염되지 않는다. 수지 미세물질 제거는, 수지 미립자를 제거하고 이어지는 정제과정 및 마무리 단계동안 비스페놀의 산 촉매 분해를 감소시킴으로써 생성물 수율 및 수율을 향상시킨다.

에드워드 엠. 존스에 의한 USP 제5,133,942호에 의하면 증류 컬럼 반응기에서 화학적 반응을 실시하고, 분별 증류에 의하여 반응물질과 생성물을 분리하고, 증류 컬럼 반응기로부터 반응 촉매를 제거하고 사용된 촉매를 새로운 및/또는 재생 촉매로 대체하는 과정을 동시에 실시하는 장치가 제공된다. 증류 컬럼은 복수개의 적합한 액체-기체 접촉 트레이를 포함한다. 상기 트레이 각각은 강수관을 가지고 있고, 서로 연

결되어 있는데, 상기 강수관은 각각의 트레이를 그 트레이의 하부 트레이와 연결시킨다. 고체 미립자 촉매는 와이어 메시 또는 스크린 또는 필터 매질에 의하여 상기 트레이의 적어도 한 부분에 지지되고, 거의 상기 트레이의 액체 깊이까지 잠겨진다. 트레이 위의 액체를 따라 상승하는 증기는 미립자 촉매를 액체에서 현탁액 형태로 유지하려는 경향이 있다. 명백한 것은 반응물질의 반응온도와 분별증류에 의하여 분리되는 성분 또는 생성물의 증류 온도가 서로 일치할 수 없거나 그 사이에 큰 차이가 있기 때문에 실시될 수 없는 화학 반응이 많이 있다는 것이다.

시게루 이무로 등에 의한 EP 제0,319,326A3에서는 고순도의 2,2-비스(4-하이드록시페놀)프로판 (또한 비스페놀-A라 칭함)을 제조하는 방법을 제공한다. 사실상 시게루 이무로 등은 특히 아세톤과 페놀의 축합반응과 이어서 예를 들어 생성되는 반응 혼합물의 증류 또는 농축 및 결정화같은 후속처리에 의해 얻어지는, 비스페놀-A와 아세톤의 부가물이 탈페놀화 단계를 거치기 전의 전처리 단계를 제시하고 있을 뿐이다. 이무로의 발명에 의하면 이 부가물은 비스페놀-A와 페놀의 부가물이 분해되어 비스페놀-A 생성물로 될 때 그 자체가 부산물로 얻어지는 페놀로 세척된다. 이무로의 설명에 따르면, 세척된 부가물의 분해에 의하여 얻어진 비스페놀-A의 색상은 약 10APHA이고 비스페놀-A 생성물의 순도는 광저장 폴리카보네이트 제조시 사용되는 물질로서 만족스럽다는 것이 발견되었다. 그러나 이무로의 특허에는, 비스페놀-A 생성물의 순도가 특별하게 언급되지 않았다.

미치이 토아츠 케미칼 인코포레이션에 양도된 JP 제62-78,741호에는 2,2-비스(4-하이드록시페놀)프로판(BPA)의 제조방법으로서, 페놀과 아세톤을 포함하는 혼합 반응 용액이 이온교환수지 및 탈수제와 동시에 또는 교대로 접촉하는 방법이 기재되어 있다. 그 결과로서 제공된 실시예는 이러한 방법에 따라 8시간동안의 축합 반응후 전환율은 기껏해야 약 95%이고 얻어진 비스페놀-A 생성물의 순도는 약 97.5%를 초과하지 않는다.

CN 제1,069,961A호는 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정의 제조, 정제, 결정화 수단 및 고순도의 비스페놀-A 생성물 제조방법에 관한 것이다. 이 특허 출원에 의하면, 아세톤과 과잉의 페놀의 축합 반응으로부터 방출된 부가물 혼합물이 복수의 결정화 처리 단계를 통과하면서 비스페놀-A와 페놀의 부가물은 각각의 결정화 단계에서 결정화되고 분리되어 부가물 결정을 세척하고 완전히 정제하는 특별한 방법에 따라서 이미 정제되어 있는 페놀 생성물과 접촉하게 된다. 그 후에 예를 들면 증발, 추출 및 증기 스트리핑에 의하여 부가물 결정으로부터 페놀이 제거된다. 여기에서는 고순도, 우수한 색상(15APHA미만), 우수한 저장 안정성 및 녹였을 때 내변색성을 갖고 있는 비스페놀-A 생성물이 얻어진다. 명백하게, 이 특허출원에서는 얻어진 비스페놀-A의 순도를 단순화된 반응기 시스템과 후속 처리 방법을 사용한 여러가지 작업 단계의 개선을 통하여 증가시키는 방법보다는 이미 형성된 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정의 결정화 작업의 성능에 대해서만 강조하고 있다.

비록 이온교환 수지 촉매 방법에 따라서 정제 작업을 한 후 얻어진 비스페놀-A가 통상적이 폴리카보네이트 제조시 사용될 수 있는 품질에 대한 요건을 만족시킬 수 있다고 하더라도, 예를 들면 광데이터 저장 물질의 제조에 사용되기에 충분한 예를 들면, 약 99.95%이상 또는 약 99.99% 정도의 순도를 갖는 비스페놀-A는 지금까지 공지되어 있지 않다.

상기 언급된 특허 및 특허 출원 등의 문헌에 지금까지 제안되어 있는 이온 교환 교환 수지 촉매 방법에 따른 고순도 비스페놀-A의 합성 방법에서는 아세톤에 대한 페놀의 비율이 일반적으로 약 8:1보다 높음과 동시에 반응 온도 및 머무름 시간이 약간의 제한을 받아서 결과적으로 형성되는 액체 축합 반응 혼합물에서 비스페놀-A의 농도는 일반적으로 약 15%미만으로 매우 낮다. 그러므로 냉각되어 결정의 형태의 비스페놀-A와 페놀의 부가물로 침전되기 전에, 액체 축합 반응 혼합물이 농축되어야만 한다. 지금까지, 매우 묽은 반응 용액을 직접 결정화시키면 비스페놀-A의 수율이 매우 낮고, 칼라 또는 색상이 15APHA 이상으로서 전혀 허용될 수 없는 것이기 때문에 농축단계를 생략하는 제안이 없었다. 그러므로 얻어진 비스페놀-A 생성물의 순도가 상당히 감소되었다. 반응 혼합물을 농축한다는 것은 공정 스트림이 한번 이상 강한 열적 효과를 받는 것을 의미하고, 반응기 시스템으로부터의 액체 축합 반응 혼합물에는 약간의 산성 불순물이 포함되어 있기 때문에 이로 인해 원하는 생성물의 분해 또는 이차적 반응의 유도가 가능하여 착색 물질이 형성된다.

또한 예를 들면 상기 언급된 특허 또는 특허 출원에 기재된 바와 같은 이온교환 수지 촉매 방법은 축합 반응 속도가 느리고 반응기 시스템에서의 공급원료의 머무름 시간이 길다는 점에서 여전히 단점을 가지고 있다. 아세톤에 대한 페놀의 높은 비율과 미반응 페놀 스트림의 재순환량이 많아서 후속처리는 복잡하고 큰 부하가 걸린다. 어떤 경우에는 사용된 반응기 시스템의 조립 또는 해체하는 것이 어렵다. USP 제 4,487,430호에 기재되어 있는 백(bag) 구조의 경우 약간의 액체가 백사이의 공간을 통해 흐를 수 있다.

그러므로 비록 많은 비스페놀-A(BPA)의 제조방법이 상기 언급된 바와 같은 다양한 특허 및 특허출원에 기재되어 있고 개별적으로는 각각의 종래방법에 비하여 몇몇의 잇점을 가지고 하더라도, 여러가지 측면에서 일반적인 공정 또는 그 몇몇 단계를 더 개선하거나 보다 높은 품질의 비스페놀-A 생성물을 생산하기 위한 새로운 공정을 더 개발하여 산업 분야에서의 큰 수요에 부응하는 것이 언제나 바람직하다.

#### [발명의 개시]

촉매로서 개질 이온교환수지를 사용하고 특별히 고안된 다단계 현탁 반응성 스트리핑 기술을 사용하여 페놀과 아세톤의 축합 반응으로 비스페놀-A를 보다 단순하고 경제적으로 제조할 수 있다는 것이 밝혀졌는데, 이 때 결정화 전에 축합 반응기 시스템으로부터 방출되는 축합 반응 혼합물의 중간 농축없이, 새롭게 개발된 미세 결정 분쇄 기술 및/또는 기체-고체 탈페놀화 기술을 조합하여 활성 가스 스트림을 스트리핑 매질로 사용함으로써 폴리카보네이트 등급 비스페놀-A 생성물뿐만 아니라 초고순도 비스페놀-A 생성물을 제조할 수 있는 동시에 장치 및 공정 비용에 대한 투자 지출을 상당히 감소시킬 수 있다.

따라서, 본 발명의 목적중의 하나는 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서 페놀과 아세톤을 반응시켜 비스페놀-A 함량이 높은 반응 혼합물을 형성하는 것을 특징으로 하는 고순도 비스페놀-A의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 반응성 스트리핑 장치로부터의 비스페놀-A 생성물을 함유하는 반응 혼합물을 직접 결정화하는 것을 특징으로 하는 고순도 비스페놀-A의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 두 개의 여과장치가 내부에 장착되어 있고 적어도 하나의 결정 분쇄기와 연결되어 있는 결정화기에서 비스페놀-A 생성물을 포함하는 반응 혼합물을 냉각하는 것을 특징으로 하는 고순도 비스페놀-A의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 기체-고체 탈페놀화기에서 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하는 것을 특징으로 하는 고순도 비스페놀-A의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 탈페놀화기로부터의 비스페놀-A 결정을 재결정화하는 것을 특징으로 하는 초고순도 비스페놀-A의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정을 분리한 다음 얻어지는 모액을 농축, 이차 결정화 및 결정분리한 다음 이차 결정을 반응 스트리핑 장치로부터 방출된 반응 혼합 유출물로 재순환시키는 것을 특징으로 하는 고순도 또는 초고순도 비스페놀-A를 우수한 수율과 높은 선택률로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 태양에 의하면,

(1) 약 60°C 내지 약 130°C의 온도범위, 개질 이온 교환 수지 촉매의 존재하에,

(i) 내부에 장착된 복수개의 다공 트레이,

(ii) 각각의 트레이상에 위치하는 제1스크린,

(iii) 트레이를 서로 연결하는 복수개의 강수관, 여기서 각각의 강수관은 그 상부에 연결되어 있으며, 제2 스크린과 상기 각각의 강수관의 일부분, 반응기 컬럼의 촉벽의 일부분과 상부에 제1스크린을 갖는 다공 트레이중의 하나가 조합하여 촉매챔버를 한정하며,

(iv) 촉매 챔버내에 함유되어 있는 고체 미립자 촉매를 포함하는, 실질적으로 수직의, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서, 아세톤과 이에 대해 약 4 내지 12배 물비로 과잉인 페놀을 반응시키는데, 상기 반응은 아세톤과의 촉합 반응에 필요한 모든 페놀이 최상층 트레이 상부로부터 반응기 컬럼에 충전되고, 필요한 전량의 아세톤의 최상층 트레이에 인접한 트레이 및 몇몇의 하층 트레이 또는 모든 하층 트레이에 각각 충전되고, 불활성 가스 스트림이 촉매 챔버를 통하여 위쪽으로 통과함으로써 고체-액체 현탁액을 형성하고 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 이루어지는 단계,

(2) 결정화기에서 반응성 스트리핑 장치로부터의 액체 촉합 반응 혼합 유출물을 냉각하여 1:1 물비의 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정 및 모액을 포함하는 슬러리를 형성하는 단계,

(3) 모액으로부터 부가물 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 부가물 결정을 세척하는 단계, 및

(4) 상기 단계 (3)에서 얻어진 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하여 고순도 비스페놀-A 생성물을 얻는 단계를 포함하는 고순도 비스페놀-A의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 다른 태양에 의하면,

(1) 약 60°C 내지 약 130°C의 온도 범위, 개질 이온 교환 수지 촉매의 존재하에

(i) 내부에 장착된 복수개의 다공 트레이,

(ii) 각각의 트레이 상에 위치하는 제1스크린,

(iii) 트레이를 서로 연결하는 복수개의 강수관, 여기서 각각의 강수관은 그 상부에 연결되어 있으며 제2 스크린과 상기 각각의 강수관의 일부분, 반응기 컬럼의 촉벽의 일부분과 상부의 제1스크린을 갖는 다공 트레이중의 하나가 조합하여 촉매챔버를 한정하며,

(iv) 촉매 챔버내에 함유되어 있는 고체 미립자 촉매를 포함하는, 실질적으로 수직의, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서, 아세톤과 이에 대해 약 4 내지 12배 물비로 과잉인 페놀을 반응시키는데, 상기 반응은 아세톤과의 촉합반응에 필요한 모든 페놀이 최상층 트레이 상부로부터 반응기 컬럼에 충전되고, 필요한 전량의 아세톤의 최상층 트레이에 인접한 트레이 및 몇몇의 하층 트레이 또는 모든 하층 트레이에 각각 충전되고, 불활성 가스 스트림이 촉매 챔버를 통하여 위쪽으로 통과함으로써 고체-액체 현탁액을 형성하고 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 이루어지는 단계,

(2') 두 개의 필터가 장착된 결정화기에서 반응성 스트리핑 장치로부터의 액체 촉합 반응 혼합 유출물을 냉각하여 1:1 물비의 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정 및 모액을 포함하는 슬러리를 형성하고, 소정의 결정 컷보다 작은 입자 크기를 갖는 비스페놀-A와 페놀의 미세 부가물 결정을 포함하는 슬러리의 일부가 순환 펌프에 의해 필터 수단중의 하나를 교대로 통과한 다음, 적어도 하나의 미세 결정 분쇄기에 도입되고 미세 결정의 분쇄후 얻어진 용액이 상기 또는 다른 순환 펌프에 의해 다른 필터 수단을 통해 결정화기로 들어가는 단계 :

(3) 모액으로부터 부가물 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 부가물 결정을 세척하는 단계, 및

(4) 상기 단계 (3)에서 얻어진 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하여 고순도 비스페놀-A 생성물을 얻는 단계를 포함하는 고순도 비스페놀-A의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면,

(1) 약 60°C 내지 약 130°C의 온도범위, 개질 이온 교환 수지 촉매의 존재하에,

(i) 내부에 장착된 복수개의 다공 트레이,

(ii) 각각의 트레이 상에 위치하는 제1스크린,

(iii) 트레이를 서로 연결하는 복수개의 강수관, 여기서 각각의 강수관은 그 상부에 연결되어 있으며, 제2 스크린과 상기 각각의 강수관 일부분, 반응기 컬럼의 측벽의 일부분과 상부에 제1스크린을 갖는 다공 트레이중의 하나가 조합하여 촉매 챔버를 한정하며,

(iv) 촉매 챔버내에 함유되어 있는 고체 미립자 촉매를 포함하는, 실질적으로 수직의, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서, 아세톤과 이에 대해 약 4 내지 12배 몰비로 과잉인 페놀을 반응시키는데, 상기 반응은 아세톤과의 촉합 반응에 필요한 모든 페놀이 최상층 트레이 상부로부터 반응기 컬럼에 충전되고, 필요한 전량의 아세톤이 최상층 트레이에 인접한 트레이 및 몇몇의 하층 트레이 또는 모든 하층 트레이에 각각 충전되고, 불활성 가스 스트림이 촉매 챔버를 통하여 위쪽으로 통과함으로써 고체-액체 현탁액을 형성하고, 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 이루어지는 단계,

(2) 결정화기에서 반응성 스트리핑 장치로부터의 액체 촉합 반응 혼합 유출물을 냉각하여 1:1 몰비의 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정 및 모액을 포함하는 슬러리를 형성하는 단계,

(3) 모액으로부터 부가물 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 부가물 결정을 세척하는 단계, 및

(4') 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스 흐름 탈페놀화기로 공급함으로써 상기 단계 (3)에서 얻어진 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하고, 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스 스트림하에서, 그 녹는점 이하의 온도에서 방치하여 결정을 기체상과 고체상으로 분해시키고, 진공 또는 불활성 가스 스트림으로 기체상을 인출하고 고순도 비스페놀-A 생성물로서 고체상을 방출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 비스페놀-A의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면,

(1) 약 60°C 내지 약 130°C의 온도범위, 개질 이온 교환 수지 촉매의 존재하에,

(i) 내부에 장착된 복수개의 다공 트레이,

(ii) 각각의 트레이상에 위치하는 제1스크린,

(iii) 트레이를 서로 연결하는 복수개의 강수관, 여기서 각각의 강수관은 그 상부에 연결되어 있으며, 제2 스크린과 상기 각각의 강수관의 일부분, 반응기 컬럼의 측벽의 일부분과 상부에 제1스크린을 갖는 다공 트레이중의 하나가 조합하여 촉매 챔버를 한정하며,

(iv) 촉매 챔버내에 함유되어 있는 고체 미립자 촉매를 포함하는, 실질적으로 수직의, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서, 아세톤과 이에 대해 약 4 내지 12배 몰비로 과잉인 페놀을 반응시키는데, 상기 반응은 아세톤과의 촉합 반응에 필요한 모든 페놀이 최상층 트레이 상부로부터 반응기 컬럼에 충전되고, 필요한 전량의 아세톤이 최상층 트레이에 인접한 트레이 및 몇몇의 하층 트레이 또는 모든 하층 트레이에 각각 충전되고, 불활성 가스 스트림이 촉매 챔버를 통하여 위쪽으로 통과함으로써 고체-액체 현탁액을 형성하고, 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 이루어지는 단계,

(2') 두 개의 필터가 장착된 결정화기에서 반응성 스트리핑 장치로부터의 액체 촉합 반응 혼합 유출물을 냉각하여 1:1 몰비의 비스페놀-A와 페놀이 부가물 결정 및 모액을 포함하는 슬러리를 형성하고, 슬리의 결정 크기보다 작은 입자 크기를 갖는 비스페놀-A와 페놀의 미세 부가물 결정을 포함하는 슬러리의 일부가 순환 펌프에 의해 필터 수단중의 하나를 교대로 통과한 다음, 적어도 하나의 미세 결정 분쇄기에 도입되고 미세 결정의 분쇄후 얻어진 용액이 상기 또는 다른 순환 펌프에 의해 다른 필터 수단을 통해 결정화기로 들어가는 단계 :

(3) 모액으로부터 부가물 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 부가물 결정을 세척하는 단계, 및

(4') 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스 흐름 탈페놀화기로 공급함으로써 상기 단계 (3)에서 얻어진 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하고, 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스 스트림하에서, 그 녹는점 이하의 온도에서 방치하여 결정을 기체상과 고체상으로 분해시키고, 진공 또는 불활성 가스 스트림으로 기체상을 인출하고 고순도 비스페놀-A 생성물로서 고체상을 방출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 비스페놀-A의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면,

(1) 약 60°C 내지 약 130°C의 온도범위, 개질 이온 교환 수지 촉매의 존재하에,

(i) 내부에 장착된 복수개의 다공 트레이,

(ii) 각각의 트레이상에 위치하는 제1스크린,

(iii) 트레이를 서로 연결하는 복수개의 강수관, 여기서 각각의 강수관은 그 상부에 연결되어 있으며, 제2 스크린과 상기 각각의 강수관의 일부분, 반응기 컬럼의 측벽의 일부분과 상부의 제1스크린을 갖는 다공 트레이중의 하나가 조합하여 촉매 챔버를 한정하며,

(iv) 촉매 챔버내에 함유되어 있는 고체 미립자 촉매를 포함하는, 실질적으로 수직의, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서, 아세톤과 이에 대해 약 4 내지 12배 몰비로 과잉인 페놀을 반응시키는데, 상기 반응은 아세톤과의 촉합 반응에 필요한 모든 페놀이 최상층 트레이 상부로부터 반응기 컬럼에 충전되고, 필요한 전량의 아세톤이 최상층 트레이에 인접한 트레이 및 몇몇의 하층 트레이 또는 모든 하층 트레이에 각각 충전되고, 불활성 가스 스트림이 촉매 챔버를 통하여 위쪽으로 통과함으로써 고체-액체 현탁액을 형성하고, 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 이루어지는 단계,

(2) 결정화기에서 반응성 스트리핑 장치로부터의 액체 촉합 반응 혼합 유출물을 냉각하여 1:1 몰비의 비스페놀-A와 페놀이 부가물 결정 및 모액을 포함하는 슬러리를 형성하는 단계,

- (3) 모액으로부터 부가물 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 부가물 결정을 세척하는 단계, 및
- (4) 상기 단계 (3)에서 얻어진 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하여 고순도 비스페놀-A 생성물을 얻는 단계,
- (5) 상기 단계 (4)에서 얻어진 고순도 비스페놀-A 결정을 재결정화기에서 용매의 존재하에서 재결정하는 단계, 및
- (6) 모액으로부터 비스페놀-A 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 비스페놀-A 결정을 세척하여 초고순도 비스페놀-A를 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 다른 실시예에 의하면,

- (1) 약 60℃ 내지 약 130℃의 온도범위, 개질 이온 교환 수지 촉매의 존재하에,
- (i) 내부에 장착된 복수개의 다공 트레이,
- (ii) 각각의 트레이상에 위치하는 제1스크린,
- (iii) 트레이를 서로 연결하는 복수개의 강수관, 여기서 각각의 강수관은 그 상부에 연결되어 있으며, 제2 스크린과 상기 각각의 강수관의 일부분, 반응기 컬럼의 측벽의 일부분과 상부의 제1스크린을 갖는 다공 트레이중의 하나가 조합하여 촉매챔버를 한정하며,
- (iv) 촉매 챔버내에 함유되어 있는 고체 미립자 촉매를 포함하는, 실질적으로 수직의, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서, 아세톤과 이에 대해 약 4 내지 12배 몰비로 과잉인 페놀을 반응시키는데, 상기 반응은 아세톤과의 축합 반응에 필요한 모든 페놀이 최상층 트레이 상부로부터 반응기 컬럼에 충전되고, 필요한 전량의 아세톤의 최상층 트레이에 인접한 트레이 및 몇몇의 하층 트레이 또는 모든 하층 트레이에 각각 충전되고, 불활성 가스 스트림이 촉매 챔버를 통하여 위쪽으로 통과함으로써 고체-액체 현탁액을 형성하고, 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 이루어지는 단계,
- (2') 두 개의 필터가 장착된 결정화기에서 반응성 스트리핑 장치로부터의 액체 축합 반응 혼합 유출물을 냉각하여 1:1 몰비의 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정 및 모액을 포함하는 슬러리를 형성하고, 소정의 결정 컷보다 작은 입자 크기를 갖는 비스페놀-A와 페놀의 미세 부가물 결정을 포함하는 슬러리의 일부가 순환 펌프에 의해 필터 수단중의 하나를 교대로 통과한 다음, 적어도 하나의 미세 결정 분쇄기에 도입되고 미세 결정의 분쇄후 얻어진 용액이 상기 또는 다른 순환 펌프에 의해 다른 필터 수단을 통해 결정화기로 들어가는 단계 :

- (3) 모액으로부터 부가물 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 부가물 결정을 세척하는 단계, 및
- (4) 상기 단계 (3)에서 얻어진 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하여 고순도 비스페놀-A 생성물을 얻는 단계,
- (5) 상기 단계 (4)에서 얻어진 고순도 비스페놀-A 결정을 재결정화기에서 용매의 존재하에서 재결정하는 단계, 및
- (6) 모액으로부터 비스페놀-A 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 비스페놀-A 결정을 세척하여 초고순도 비스페놀-A를 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면,

- (1) 약 60℃ 내지 130℃의 온도범위, 개질 이온 교환 수지 촉매의 존재하에,
- (i) 내부에 장착된 복수개에 다공 트레이,
- (ii) 각각의 트레이상에 위치하는 제1스크린,
- (iii) 트레이를 서로 연결하는 복수개의 강수관, 여기서 각각의 강수관은 그 상부에 연결되어 있으며, 제2 스크린과 상기 각각의 일부분, 반응기 컬럼의 측벽의 일부분과 상부에 제1스크린을 갖는 다공 트레이중의 하나가 조합하여 촉매챔버를 한정하며,
- (iv) 촉매 챔버내에 함유되어 있는 고체 미립자 촉매를 포함하는, 실질적으로 수직의, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서, 아세톤과 이에 대해 약 4 내지 12배 몰비로 과잉인 페놀을 반응시키는데, 상기 반응은 아세톤과의 축합 반응에 필요한 모든 페놀이 최상층 트레이 상부로부터 반응기 컬럼에 충전되고, 필요한 전량의 아세톤이 최상층 트레이에 인접한 트레이 및 몇몇의 하층 또는 모든 하층 트레이에 각각 충전되고, 불활성 가스 스트림이 촉매 챔버를 통하여 위쪽으로 통과함으로써 고체-액체 현탁액을 형성하고, 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 이루어지는 단계,
- (2) 결정화기에서 반응성 스트리핑 장치로부터 액체 축합 반응 혼합 유출물을 냉각하여 1:1 몰비의 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정 및 모액을 포함하는 슬러리를 형성하는 단계 :
- (3) 모액으로부터 부가물 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 부가물 결정을 세척하는 단계, 및
- (4') 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스 흐름 탈페놀화기로 도입함으로써 상기 단계 (3)에서 얻어진 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하고, 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스 스트림하에서 그 녹는점 이하의 온도에서 방치하여 결정을 기체상과 고체상으로 분해시키고, 진공 또는 불활성 가스 스트림으로 기체상을 인출하고 고체상을 방출하여 고순도 비스페놀-A 생성물을 얻는 단계,
- (5) 상기 단계 (4)에서 얻어진 고순도 비스페놀-A 결정을 재결정화기에서 용매의 존재하에서 재결정하는 단계, 및
- (6) 모액으로부터 비스페놀-A 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 비스페놀-A 결정을 세척하여 초고순도

비스페놀-A를 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면,

(1) 약 60°C 내지 약 130°C의 온도범위, 개질 이온 교환 수지 촉매의 존재하에,

(i) 내부에 장착된 복수개의 다공 트레이,

(ii) 각각의 트레이상에 위치하는 제1스크린,

(iii) 트레이를 서로 연결하는 복수개의 강수관, 여기서 각각의 강수관을 그 상부에 연결되어 있으며, 제2 스크린과 상기 각각의 강수관의 일부분, 반응기 컬럼의 촉매의 일부분과 상부에 제1스크린을 갖는 다공 트레이중의 하나가 조합하여 촉매챔버를 한정하며,

(iv) 촉매 챔버내에 함유되어 있는 고체 미립자 촉매를 포함하는, 실질적으로 수직의, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서 아세톤과 이에 대해 약 4 내지 12배 몰비로 과잉인 페놀을 반응시키는데, 상기 반응은 아세톤과의 촉합 반응에 필요한 모든 페놀이 최상층 트레이 상부로부터 반응기 컬럼에 충전되고, 필요한 전량의 아세톤이 최상층 트레이에 인접한 트레이 및 몇몇의 하층 트레이 또는 모든 하층 트레이에 충전되고, 불활성 가스 스트림이 촉매 챔버를 통하여 위쪽으로 통과함으로써 고체-액체 현탁액을 형성하고, 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 이루어지는 단계,

(2') 두 개의 필터가 장착된 결정화기에서 반응성 스트리핑 장치로부터의 액체 촉합 반응 혼합 유출물을 냉각하여 1:1 몰비의 비스페놀-A와 페놀 부가물 결정 및 모액을 포함하는 슬러리를 형성하고, 소정의 결정 컷보다 작은 입자 크기를 갖는 비스페놀-A와 페놀의 미세 부가물 결정을 포함하는 슬러리의 일부가 순환 펌프에 의해 필터 수단중의 하나를 교대로 통과한 다음, 적어도 하나의 미세 결정 분쇄기에 도입되고 미세 결정의 분쇄후 얻어진 용액이 상기 또는 다른 순환 펌프에 의해 다른 필터 수단을 통해 결정화기로 들어가는 단계 :

(3) 모액으로부터 부가물 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 부가물 결정을 세척하는 단계, 및

(4') 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스 흐름 탈페놀화기로 도입함으로써 상기 단계 (3)에서 얻어진 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하고, 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스 스트림하에서 그 녹는점 이하의 온도에서 방치하여 결정을 기체상과 고체상으로 분해시키고, 진공 또는 불활성 가스 스트림으로 기체상을 인출하고 고체상을 방출하여 고순도 비스페놀-A 생성물을 얻는 단계,

(5) 상기 단계 (4)에서 고순도 비스페놀-A를 재결정화기에서 용매의 존재하에서 재결정하는 단계, 및

(6) 모액으로부터 비스페놀-A 결정을 분리하고 선택적으로 분리된 비스페놀-A 결정을 세척하여 초고순도 비스페놀-A를 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에 의하면, 아세톤과 페놀을 반응시켜 비스페놀-A와 물을 포함하는 반응 혼합물을 형성하는 단계, 반응 혼합물의 나머지를 냉각하여 비스페놀-A와 페놀 부가물 결정을 형성하는 단계, 모액으로부터 부가물 결정을 분리하는 단계, 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하여 비스페놀-A를 제조하는 단계를 포함하는 비스페놀-A의 제조방법에 있어서, 고체 미립자 촉매를 지지하는 복수개의 가공 트레이를 갖고 있는 반응기 컬럼에서 아세톤과 페놀의 반응이 실시되고 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 촉매를 교반하기 위해 불활성 가스가 반응동안에 반응기 컬럼을 통하여 상층으로 통과함으로써 물의 함량이 감소된 반응 혼합물을 형성하는 것을 특징으로하는 비스페놀-A의 제조방법이 제공된다.

특히 바람직한 형태에서, 본 발명의 후자 실시예는 냉각 단계동안 반응 혼합물이 적어도 제1 및 제2필터 수단을 포함하는 결정화기에서 냉각되고, 소정의 결정 컷보다 작은 입자 크기를 갖는 결정화된 반응 혼합물의 일부가 제1필터 수단을 통과한 다음 결정 분쇄기에 주입되어 용해된 용액이 제2필터 수단을 통하여 결정화기로 되돌아가고, 결정화된 반응 혼합물의 일부분이 결정 분쇄기로 공급되기 전에 제2필터 수단을 통과한 다음 제1필터 수단을 통해 결정화기로 되돌아갈 수 있도록 소정시간 후에 필터 수단을 통과하는 순환 흐름의 방향이 반전되는 것을 특징으로 한다.

보다 바람직한 형태에서, 본 발명의 바람직한 실시예는 또한 페놀이 진공 페놀화기 또는 불활성 가스 흐름을 가지고 있는 공기 탈페놀화기에서 부가물로부터 제거되는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따르면, 실질적으로 수직의, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서의 페놀과 아세톤의 반응으로 비스페놀-A를 우수한 수율 및 탁월한 선택률로 얻을 수 있다. 본 발명에 따르면, 반응 혼합물에서의 비스페놀-A의 농도가 25%이상으로 증가되고 부산물의 농도는 비교적 낮다. 반응 혼합물은 농축됨이 없이 결정화될 수 있고, 우수한 품질의 생성물을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 공정이 단순하다. 고순도 및 균일한 크기의 부가물 결정을 얻기 위하여 미세 결정 분쇄 기술이 부가물 결정화 단계에서 적용되어 결정 입자 크기 및 입자 분포가 개선된다. 기체-고체 반응 기술을 탈페놀화 단계에 적용하고 비교적 낮은 온도를 유지함으로써 비스페놀-A가 칼라를 띠고 분해되는 것을 방지한다. 고순도 비스페놀-A는 더 이상의 정제없이 탈페놀화 단계로부터 얻어진다.

초고순도 비스페놀-A는 용매를 이용하여 고순도 비스페놀-A를 재결정화시킴으로써 얻어진다. 이차 부가물 결정 용해물은 촉합 반응 단계로부터 방출된 반응 혼합물과 혼합되고 난 다음 일차 결정의 세척 단계로부터의 세척 매질을 사용하여 세척되어 일차 결정화기로 재순환된다. 그러므로 본질적인 반응 스트림은 부산물 농도가 낮고 착색물질로 오염되지 않는다.

#### [도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 따른 새로운 다단계 현탁 반응성 스트리핑 공정 및 각 트레이에 지지되어 있는 촉매를 갖고 있는 여러가지 트레이를 보여주는 장치에 대한 개략도이다.

제2도는 새로운 반응성 스트리핑 공정을 포함하는 본 발명의 일 실시예에 의한 고순도 비스페놀-A 제조방법에 대한 개략적인 흐름도이다.

제3도는 새로운 반응성 스트리핑 공정과 미세 결정 분쇄 공정을 포함하는 본 발명의 일실시에 따른 고순도의 비스페놀-A 제조방법에 대한 개략적인 흐름도이다.

제4도는 새로운 반응성 스트리핑 공정 및 페놀의 기체-고체 제거 공정을 포함하는 본 발명의 또 다른 일실시에 따른 고순도의 비스페놀-A 제조방법에 대한 개략적인 흐름도이다.

제5도는 새로운 반응성 스트리핑 공정, 미세 결정 분쇄 공정 및 페놀의 기체-고체 제거 공정을 포함하는 본 발명의 또 다른 일실시에 따른 고순도의 비스페놀-A의 제조방법에 대한 개략적인 흐름도이다.

제6도는 비스페놀-A의 고순도 결정의 재결정화를 포함하는 본 발명의 또 다른 일실시에 따른 초고순도 비스페놀-A 제조방법에 대한 개략적인 흐름도이다.

제7도는 본 발명에 따른 고순도 및 초고순도 비스페놀-A 제조방법의 단계 (3)에서 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정이 분리된 모액의 처리과정을 보여주는 개략적인 흐름도이다.

제8도는 본 발명에 따른 미세 결정의 분쇄와 함께 반응성 스트리핑 장치로부터 반응 혼합물을 결정화하는 것을 보여주는 개략적인 흐름도이다.

[발명 실시를 위한 최적의 모드]

본 발명자들은 페놀이(그 예로써 삼차 부틸 페놀 및 2,6-디-t-부틸파라크레졸과 같은 알킬 페놀, 폴리올레핀에서 사용가능한 향산화제 1010, 168과 같은 많은 힌더드 페놀 향산화제가 있음) 사용시 매우 좋은 칼라를 가져야 함을 발견하였다. 일반적으로 좋은 칼라를 얻기 위한 방법으로는 산소를 피하고 반응 및 후속 처리시 온도를 낮추고 가능한 열적 효과에 대한 시간을 감소시키는 방법이 알려져 있다. 페놀형 물질로서, 비스페놀-A 제조시 산소와의 접촉을 피하고 열적 효과를 감소시키는 것이 매우 중요하다.

페놀과 아세톤의 축합 반응으로부터의 비스페놀-A 제조반응 또한 선택적으로 촉진제를 포함한 촉매의 존재하에서 실시된다. 종래 기술에서는 증류 반응 시스템에서 반응과 증류가 결합되어 반응과정에서 일단 형성된 반응 생성물중의 일부를 분별 증류에 의하여 분리함으로써, 원하는 생성물의 수율 또는 공급원료의 전환률이 크게 증가된다. 지금까지, 고정된 베드 반응기 시스템이 비스페놀-A 제조시 일반적으로 사용되고 아세톤의 전환률은 1회 운전시 약 50중량%였다. 그러므로 아세톤 전환률을 향상시키고 에너지 소비, 재순환량, 물질 특히 비스페놀-A의 손실 및 장치의 부피를 감소시키기 위해서는 비스페놀-A 제조시 공지되어 있는 증류 반응기를 적용하는 것이 기대되어왔다.

비록 반응성 증류가 이론적으로 가치가 있다고 하더라도, 증류 반응기 시스템을 실질적으로 적용하기는 매우 제한적이다. 전형적인 예로서 반응성 증류 시스템이 증류 반응기 시스템에서 MTBE 및 저분자량 에스테르의 제조시 사용되지만, 다른 산업 분야에서는 좀처럼 사용되지 않는다. 비록 이론적으로는 적용가능하다고 할 지라도 아미드화, 수소화 및 메톡시화와 같은 반응에서는 아직 사용된 적이 없다. 촉매가 활성을 나타내는 온도와 반응 혼합물의 끓는점 사이에 큰 차이가 있다는 점에서 언제나 어려움이 존재하게 된다.

예를 들면, 비스페놀-A와 제조를 위한 축합 반응에서 촉매가 활성을 나타내기 위한 온도는 일반적으로 60 내지 100°C이고 최대 120°C까지이다. 이러한 온도와 압력하에서는 과잉 또는 미반응 페놀 및 물 등이 끓지 않으므로 반응 시스템으로부터 증류될 수 없다, 이와는 달리, 만약 보다 높은 온도가 사용된다면 페놀, 반응 생성물 및 부산물의 반응 혼합물의 끓는점이 180°C보다 높기 때문에 촉매는 약화되거나 에이징되어서 비활성화 또는 완전 분해되기 쉽다. 명백하게 증류 반응기 시스템은 비스페놀-A 제조시 사용될 수 없다. 반응속도론 측면에서 볼 때, 축합 반응동안 형성된 물은 반응 속도를 늦춘다. 알려진 공정에서 물이 예를 들면 상기 언급된 특허와 같은 문헌에 기재되어 있는 반투과성 멤브레인 또는 탈수제 등을 사용하여 반응 시스템으로부터 방출된다.

이제 기대치않게도, 페놀과 아세톤의 축합 반응동안에 생성된 물이 80°C 정도의 물의 끓는점보다 낮은 반응 온도에서 불활성 가스 스트림을 사용하여 반응 시스템으로부터 제거될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 이와 관련된 실험은 축합반응동안에 물의 제거시 필요한 불활성 가스 스트림 양이 많지 않기 때문에 산업상 이용 가능하다는 것을 보여준다.

비스페놀-A 제조를 위한 이온교환수지 촉매 반응은 일반적으로 원하는 생성물, 즉 p, p-비스페놀-A에 대한 선택률이 80중량%이다. 그러나 축합반응 동안에 제조된 많은 양의 이성질체가 반응기시스템으로 재순환되고 여기에서 재순환량 : 반응시스템으로 공급되는 주흐름의 비가 더 이상의 이성질체 형성을 방지하기 위하여 0.7:1까지 되어, 이 실시예와 관련된 단점이 명백해진다. 그러나, 원하는 생성물(p, p-비스페놀-A)로의 선택률은 특별히 고안된 다단계 현탁 장치를 통하여 1회 운전시 약 90%이상이다. 종래 기술에서 이미 확립된 바와 같이, 비록 페놀:아세톤의 이론적인 비율이 2:1이라고 할지라도 페놀의 비율을 증가시키면 p, p-비스페놀-A의 선택률이 확실하게 증가된다. 일반적으로 원하는 생성물로의 선택률은 페놀/아세톤의 비율이 8-10/1일때 향상될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 본 발명자들은 강한 또는 집중적인 교반하에서 상기 불활성 가스 스트림의 작용에 의하여 아세톤을 적가하면 언제나 원하는 생성물로의 우수한 선택률 및 현저한 아세톤의 탁월한 전환률이 얻어진다는 것을 발견하였다. 이러한 조건하에서 축합 반응이 배치식 공정으로 실시된다.

비록 어떤 이론에 따른 것은 아니지만, 본 발명에 따라서 아세톤을 적가함으로써 축합 반응 과정동안 내 아세톤에 대해 페놀이 극히 높은 비율로 존재한다는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명자들은 노르버트 위에너의 콘트롤 이론(CYBERNETICS, 1961)에서 정립된 '타임 시리즈(time series)'의 개념을 이해한다. 위에너에 의하면, 시간경과에 따라 일어나는 모든 실험 절차는 '타임 시리즈'로 기재될 수 있다. 모든 배치식 작업은 시간경과에 따른 실험 절차이다. 그러나 산업화될 모든 공정은 대규모로 연속적으로 실시되어야만 한다. 그러므로 위에너에 의하여 적립된 '타임 시리즈'는 '스페이스 시리즈'로 전환되어야만 한다. 즉, 아세톤에 대한 페놀의 비율은 가능한한 작은 반면 비스페놀-A가 바람직하게 제조되는 경우, 비스페놀-A가 농도가 매우 향상되고 재순환 유량이 상당히 감소되기 위하여 아세톤에 대한 페놀의 매우 높은 비율을 실현시킬수 있는 다단계 배열을 제공하는 것이 필요하다. 그래서 반응시스템에 아세톤 공급원료를 분산된 방식으로 충전하는 것이 요구된다. 그럼에도 불구하고 공급원료 공급을 위해 너무 많

은 주입구가 사용되는 경우, 장치의 작동, 제어 및 구조가 의심할 여지없이 복잡해진다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 본 발명자들은 필요한 모든 페놀을 최상 또는 제1다공 트레이에 충전하고, 이어서 즉시 아세톤의 단계적인 부가와 분무화 및 촉매 미립자가 지지되어 있는 복수개의 다공 트레이를 통과하여 상승하는 불활성 가스 스트림이 동시적으로 도입되는 새로운 공정을 개발했다. 아세톤이 촉매의 존재하에서 페놀과 반응하는 동안에 분무화된 아세톤은 상승하는 불활성 가스 스트림과 함께 반응 시스템의 액체상에서 미립자 촉매 현탁액에 흡수된다. 기체 형태의 아세톤 분자의 분산도가 액체 방울의 분산도에 비해 약  $10^{12}$  배이기 때문에 반응기 컬럼의 모든 공간내에서 아세톤에 대한 페놀의 비율이 언제나 높게 얻어진다. 이러한 발명개념은 공급원료의 적가 방식으로 이루어지는 많은 소규모 반응에 토대를 두고 있는 산업분야에도 확장적용된다.

이 새로운 공정에 따라서 본 발명의 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치로부터의 반응 혼합 유출물에 존재하는 불순물의 함량이 수백ppm이므로 반응 생성물인 비스페놀-A의 복잡한 정제를 실질적으로 피할 수 있다. 일차적인 비스페놀-A 부가물 결정의 순도는 약 99.99%이고 이러한 경우에 부가물 결정의 재결정은 물론 불필요하다.

비록 불순물이 어느 정도 축적된다고 하더라도 모액에서의 불순물 함량은 매우 작다. 모액은 이차 결정화 과정을 거친다. 더 이상의 이성질체 형성을 방지하기 위하여 p, p-비스페놀 이성질체를 촉합 반응으로 재순환시킬 필요도 없다. 그 결과로써 비록 이하 기재된 바와 같이 또한 재순환시킬 수 있다고 할지라도, 모액을 반응성 스트리핑 장치에도 재순환시킬 필요가 없다.

보다 중요하기로는, 일차 결정화전에 반응성 스트리핑 장치로부터의 액체 반응 혼합 유출물을 농축시키는 것은 완전히 불필요하다. 또한 주입된 아세톤의 높은 전환률로 인하여 아세톤의 회수는 생략된다.

종래의 비스페놀-A의 합성방법에서 탈수 수단으로서 반투과성 멤브레인 등이 촉합 반응으로부터 반응 혼합물에서 비스페놀-A 생성물의 농도를 증가시키는데 사용된다. 참고 문헌은 상기 언급된, USP 제 5,087,767호이다. 그러나 반응 실험절차가 너무 복잡해서 대규모로 산업화될 수 없다.

일반적으로 반응 혼합 유출물에서 BPA의 농도는 광범위하게 사용되는 BPA합성을 위한 이온교환수지 촉매 반응에서의 약 15중량%이다. 만약 이러한 반응 혼합물이 직접 결정화되면 비스페놀-A 부가물 결정의 수율은 약 30 내지 약 40중량% 낮다. 또한 아세톤의 전환률은 약 50중량%정도이고 반응 혼합물에는 미반응 아세톤이 상당량이 포함된다. 명백한 단점은, 빛 또는 물 및 아세톤과 같은 끓는점이 낮은 성분을 제거한 다음, 물로부터 아세톤을 분리하는 단계가 제공되어 있지 않다는 점이다.

놀랍게도, 새로운 반응성 스트리핑 장치로부터 방출된 반응 혼합물에서 비스페놀-A 함량이 30중량%이고, 이차 결정화에서 회수된 비스페놀-A를 부가한 후에는 그 함량이 약 35중량%라는 것이 발견되었다. 이러한 반응 혼합물이 직접 결정화된다. 반응 혼합물의 농축과 관련한 중간 단계를 생략할 수 있다는 잇점이 현저하다. 예를 들면 에너지 소비 및 공정 설비는 상당히 감소된다. 보다 중요한 것은 비스페놀-A 생성물이 그 농도에서의 악영향으로부터 보호되어 비스페놀-A 생성물의 칼라 레벨이 현저하게 개선된다는 것이다. 따라서 본 발명은 상기 언급된 것과 같은 비스페놀-A의 합성을 위한 현재의 상업적 공정과는 분명히 다르다.

또한 본 발명자는 놀랍게도 실험을 통하여, 만약 촉합 반응기로부터의 반응 혼합물이 농축된다면 칼라 품질이 수 APHA만큼 저하된다는 것이 발견되었다. 그러므로 반응 혼합물의 중간 농축을 생략함으로써 본 발명에서는 적어도 수 APHA만큼 비스페놀-A 생성물의 칼라 레벨이 개선될 수 있다. 실제로 본 발명에 따른 비스페놀-A 생성물의 칼라 레벨은 7 APHA, 심지어는 4 APH정도로 낮다.

본 발명의 바람직한 실시예에서, 미립자 촉매는 복수개의 트레이상에 지지되어 있는 복수개의 스크린에 놓인다. 촉매는 상승하는 불활성 가스 스트림하의 교반하에서 실질적으로 균질화된 혼합물의 형태로 액체 반응 혼합물에 존재하다. 이는, 예를 들면 촉매가 액체상(페놀과 아세톤)과 고체상(촉매)간의 경계선(촉매 자리)으로의 아세톤의 이동에 대해 강하게 저항하는 메시 용기 또는 포켓에 봉쇄되어 있는 상기 언급된 전형적인 반응기시스템의 성능과는 대조적이다. 본 발명에서는 새로운 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치의 배열 및 불활성 가스 스트림의 교반 작용 때문에 물질 이동에 대한 이러한 저항이 상당히 감소된다.

다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치의 작동시 불활성 가스 스트림을 스트리핑 매질로서 사용하면 아세톤이 99.9%이상으로 전환되고 원하는 생성물, 예를 들면 비스페놀-A가 약 80°C에서 약 96 내지 약 97%의 수율로 60°C에서 99.7%의 수율로 우수한 선택률로 얻어진다. 그럼에도 불구하고 반응 혼합물에서 비스페놀-A의 함량은 예를 들면 60°C 이하 정도의 저온에서는 작다. 따라서 반응성 스트리핑 장치에서 바람직한 온도는 60 내지 130°C, 보다 바람직하기로는 80 내지 100°C이다. 만약 반응 온도가 130°C 이상이면 촉매는 완전히 파괴될 것이다.

유사하게, 본 발명의 바람직한 실시예에서 아세톤에 대한 페놀의 바람직한 몰비는 4:1 내지 12:1이다. 만약 그 비율이 4:1보다 작다면 비스페놀-A로의 선택률이 크게 감소될 것이다. 이와 대조적으로 만약 대조적으로 12:1보다 크다면 페놀의 재순환량은 너무 커서 비경제적이다.

이하, 첨부된 도면에 따라 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

제2도에서 도시되어 있는 바와 같이, 1단계에서 새롭고 실질적으로 수직인, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서 페놀이 아세톤과 반응하여 비스페놀-A가 제조된다. 반응이 양이온교환 수지 촉매에 의해 촉진된다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 한 번의 통과로 아세톤의 전환률 및 비스페놀-A의 선택률이 각각 적어도 96중량% 내지 99.9%까지 매우 증가되고 아세톤에 대한 페놀의 몰비는 상당히 감소된다. 반응 혼합물에서 비스페놀-A의 농도는 25중량% 이상이다. 이 반응 혼합물은 직접 농축됨이 없이 직접 결정화되어서 1:1 몰비의 비스페놀-A와 페놀 부가물 결정이 제조된다. 원하는 생성물, 즉 비스페놀-A로의 선택률이 높기 때문에 반응 혼합물에서 부산물의 양은 비교적 낮다. 모든 이러한 장점은 본 발명자에 의하여 제공되는 반응성 스트리핑 장치를 사용함으로써 얻어지는 것이다.

본 발명에 따른 반응성 스트리핑 작업에 사용되는 장치는 또한 반응성 스트리핑용 다단계 현탁 베드라고 일컬어진다. 본 발명에 따르면, 이 장치는 공간적으로 서로 수직으로 일정간격으로 떨어져 있는 복수개의 트레이를 가지고 있는 반응기 컬럼을 포함한다. 이들 트레이는 트레이에서 그 하부 트레이로 액체를 운반하는 강수관에 의하여 서로 연결되어 있다. 체 스크린은 모든 트레이상에 위치해 있는데, 스크린의 체 메시보다 큰 직경을 갖는 고체 미립자 촉매는 직접 체 스크린상에 놓여있다. 강수관의 입구는 동일한 체 스크린으로 밀봉되어 있다. 불활성 가스 스트림은 반응기 하부의 가스 입구를 통해 반응기 컬럼에 주입되고 트레이 상부의 액체층을 통과하여 상승하고 반응기 상부의 가스출구를 통해 나간다. 반응기 상부에 적어도 하나의 액체 주입 스트림 입구가 있고 최하 트레이위의 반응기 컬럼의 벽을 따라 다른 높이별로 여러 개의 측면 공급 스트림 입구가 있고 반응기 컬럼의 하부에는 액체 생성물 출구가 있다. 각 트레이에는 사용된 또는 비활성화된 촉매를 제거하고 새로운 및/또는 재생 촉매를 공급하는 측면 파이프가 있다. 반응성 스트리핑 컬럼에 제공된 트레이는 체 트레이, 플로트 밸브 트레이 또는 모든 다른 적합한 기체-액체 접촉 트레이이다.

촉매로서 이온교환수지의 존재하에서 페놀과 아세톤간의 연속적인 반응으로 비스페놀-A를 제조하는 방법은 고정된 베드 반응기 대신 새로운 다단계(베드) 반응성 스트리핑 장치를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법이다. 반응에 필요한 모든 페놀은 반응기 상부의 액체 공급 스트림 입구로부터 충전되고 아세톤은 여러 개의 측면 공급 스트림 입구로부터 충전된다. 새로운 반응성 스트리핑 장치를 사용하면 이전에 언급된 단점을 극복할 수 있다.

본 발명에 따르면, 불활성 가스 또는 가스 스트림, 다공 트레이 및 측면 아세톤 입구의 효과는 페놀과 아세톤의 반응을 실시하는 본 발명의 바람직한 실시예에서 다음과 같이 요약된다 :

상승하는 불활성 가스의 효과는,

트레이에 있는 제1스크린을 통하여 반응 액체가 유출되는 것을 방지하여 각 트레이상의 반응 액체 높이를 유지하고 트레이상에서 페놀과 아세톤을 신속하게 반응시키고,

각 트레이가 이상적인 혼합 탱크와 같고 전체 반응기가 일련의 수많은 탱크와 같고, 반응에 영향을 미칠 수 있는 물질이동에 대한 저항을 크게 감소시키기 위하여 불활성 가스를 교반하여 수지 촉매입자가 트레이의 반응 용액 층에서 현탁될 수 있도록 하고,

불활성 가스와 반응 액체와의 버블 접촉을 통해 불활성 가스를 사용하여 페놀과 아세톤의 반응으로 생성된 물을 제거하는 것이다.

다공 트레이의 효과는

반응 액체의 역혼합 영역을 한 트레이에 한정해서 처음 또는 상층 트레이의 보다 빠른 반응 속도를 완전히 이용하고,

아세톤, 페놀 및 비스페놀-A 생성물을 함유하는 혼합된 용액으로부터 반응시 생성된 물을 제거하기 위하여 필요한 기체-액체 물질 이동 영역을 공급하고,

트레이상의 정적(static) 액체 레벨을 감소시켜 수지 입자가 액체에 균일하게 현탁되도록 하고,

전체적인 페놀/아세톤 주입 물비는 비교적 낮는데 반해, 개별적인 챔버에서 비교적 높은 페놀 농도를 유지함으로써 비스페놀로의 선택률을 향상시키고 페놀 재순환량을 감소시키고,

보다 높은 반응 온도가 이용될 수 있도록 하는 것이다.

먼저 제1도를 참고하면, 반응 혼합물 또는 반응시스템으로부터 적어도 끓는점이 낮은 한 성분을 분리시키면서 화학 반응을 연속적으로 실시하기 위한 새로운 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치는 반응 시스템에는 수직으로 일정간격으로 떨어져 있는 복수개의 트레이 (42)를 가진 반응기 컬럼 (41)을 포함한다. 아래 쪽으로 흐르는 액체 흐름 통로는 강수관 (43)에 의하여 트레이사이에 제공된다. 체 스크린 (44)는 트레이 위에 있고, 강수관이 모든 상부 입구는 트레이상에 있는 것과 동일한 체 스크린 (45)으로 밀봉되어 있다. 체 스크린(44) 및 (45)는 반응 조건에 따라 영향을 받지 않는, 예를 들면 스테인레스 스틸 또는 다른 물질로 이루어져 있다. 체 메시보다 큰 직경을 갖고 있는 미립자 촉매 (46)(현탁된 상태로 도시됨)이 트레이에 놓여져 있다. 반응기 컬럼의 상부에는 액체 운행 포착 구조(47)이 있다. (48)과 (49)는 각각 불활성 가스 입구 및 출구를 표시한다. (50) 및 (51)은 각각 액체 반응 혼합물 입구 및 출구를 나타낸다. 반응기 촉매를 따라, 각 트레이로부터 사용된 미립자 촉매를 회수하거나 새로운 촉매 및/또는 재생 촉매를 충전하기 위한 여러 개의 측면 반응 입구 (52) 및 측면 파이프 (53)이 있다.

제1도에 도시되어 있는 바와 같이, 반응기 컬럼에는 적어도 두 개의 다공 트레이 (42)가 있다. 물론 보다 많은 트레이 (42)가 사용될수록 보다 우수한 효율이 얻어지지만 장치에 소요되는 비용이 증가된다. 트레이 (42)의 기공도는 일반적으로 약 1 내지 약 50%정도, 바람직하기로는 약 10 내지 약 30%이다. 스크린 (44)의 메시는 미립자 촉매 (46)의 입자 크기에 따라 달라지지만, 언제나 전자가 후자보다 약간 작다. 강수관 (43)은 모두 그 말단에 스크린 캡 (45)를 가지고 있고 캡 (45)는 용접등의 모든 통상적인 방법에 의하여 강수관 (43)과 연결된다. 캡 스크린 (45)는 트레이 (42) 상부에 있는 스크린 (44)와 동일한 물질로 이루어져 있다. 강수관과 연결되어 있는 트레이 상부위의 각 강수관 (43)의 길이는 인접한 두 트레이 (42) 사이 높이의 약 1/2 내지 약 3/4정도이다.

반응기 컬럼의 압력은 대기압 또는 약간의 고압이다. 반응기 컬럼 (41)에 각각 충전된 아세톤 여러 부분의 비율은 우선적으로 비스페놀-A의 바람직한 수율 및 선택률에 따라 달라진다. 또한 아세톤이 주입되는 트레이 (42)의 수 및 측면 아세톤 입구의 수는 원하는 비스페놀-A의 수율 및 선택률에 의존된다. 물론 아세톤 입구가 많을수록 반응기 컬럼의 구조는 보다 복잡해진다. 본 발명의 바람직한 실시예에서 비록 모든 트레이 (42) 상부에 아세톤 입구를 만들 수 있다고 할지라도 두 개의 인접한 측면 아세톤 입구사이에 적어도 하나의 트레이 (42)가 있다. 보다 바람직하기로는, 실제로 본 발명의 두 개의 인접한 측면 아세톤 입구사이에는 1 내지 5개의 트레이가 있다. 아세톤 공급 스트림은 기체 또는 액체 또는 그 혼합물 형태이

다.

반응 혼합물로부터 적어도 끓는점이 낮은 한 성분 또는 생성물을 제거하는데 유용한 불활성 가스 스트림으로는 질소 또는 아르곤 또는 그 혼합물과 같이 상업적으로 이용가능한 모든 불활성 가스가 사용될 수 있고 유용성 및 경제적인 측면을 고려해 볼 때 질소가 특히 바람직하다.

본 발명의 반응성 스트리핑 공정에 따르면, 전체 페놀/아세톤 공급 몰비는 약 4-12:1, 보다 바람직하기로는 7-10:1, 가장 바람직하기로는 7:1이다. 반응온도는 약 60 내지 약 130°C, 바람직하기로는 약 80 내지 약 100°C 범위이고 건조 촉매 중량을 기준으로 하여 계산된 머무름 시간은 0.25 내지 2시간이다. 반응 압력은 대기압 또는 약간의 고압이다. 상승하는 불활성 가스의 속도는 컬럼 단면적을 기준으로 하여 약 0.006 내지 약 0.075m/s이다. 각 트레이 또는 챔버에 주입되는 촉매량은 촉매와 반응 액체를 포함한 혼합물 전체 부피의 약 3 내지 약 10%의 범위이다.

가스 주입구 (48)로부터의 불활성 가스 스트림은 액체 반응물질 입구(50) 및 측면 반응물질 입구 (52)를 통하여 들어오는 액체 스트림과 함께 흐른다. 액체 반응물질 입구 (50)로부터의 과잉 페놀과 측면 반응물질 입구 (52)로부터의 아세톤간의 반응이 트레이 상부의 액체-고체 현탁액에서 일어난다. 본 발명에 따르면, 상기 언급한 단단계 반응성 스트리핑 공정 및 장치는 다음과 같은 잇점을 가지고 있다 :

불활성 가스의 교반으로 인하여 미립자 촉매가 반응기 컬럼에서 반응 액체에 현탁되어, 촉매 표면으로 흐르는 반응물질의 분산에 대한 저항이 감소되고 반응속도는 매우 증가된다.

불활성 가스는 반응 액체로부터 물을 제거하고, 그 결과로 촉매는 높은 활성을 유지하고 반응 속도는 더 증가된다. 이와 대조적으로 종래의 시스템에서는 물은 촉매 활성을 없앤다.

낮은 상태의 전체 페놀/아세톤 공급 몰비로 고순도 및 초고순도 BPA를 제조하기 위하여 이온교환수지 촉매에 의한 BPA 합성공정에 복수개의 아세톤 주입구를 사용함으로써 각각의 트레이에서 비교적 높은 페놀 농도가 유지된다.

불활성 가스의 교반 효과 및 열 전달 효과로 발열 반응에 의하여 야기되는 컬럼의 축 및 직경방향 온도 차이를 감소시킬 수 있어서 국부적인 과잉가열이 피해질 수 있고 최적의 반응 조건이 용이하게 조절될 수 있다.

반응기 컬럼의 각 트레이에는 수지를 각 트레이에 부가하거나 트레이로부터 제거할 수 있는 측면 파이프가 선택적으로 제공될 수 있다. 그러므로 촉매는 트레이마다 변화될 수 있고 따라서 여분의 컬럼이 불필요하다. 또한 한 트레이의 촉매가 변화된다 하더라도 컬럼을 연속적으로 작동시킬 수 있다.

본 발명에 따르면, 높은 BPA 농도를 갖는 촉합 반응 액체가 얻어진다. 이 액체는 결정화기로 직접 운반되어 모액에서 1:1 몰비의 페놀/BPA 부가물 결정 슬러리가 모액에 제조된다. 그러므로 결정화전에 농축기에 서 증발에 의하여 아세톤, 물 및 약간의 페놀을 제거하는 작업이 BPA 제조공정에서는 생략될 수 있다. 이로 인하여 비스페놀-A 생성물의 품질이 상당히 증가된다.

낮은 전체 페놀/아세톤 공급 몰비는 미반응 페놀 재순환 스트림이 부피를 감소시켜서 촉합 반응후의 공정에 대한 부하가 경감된다.

액체 끓는점과 촉매 활성 온도를 조화시켜야 할 필요성으로 인해 증류 반응기 컬럼의 효율적인 사용이 제한된다. 본 발명에 따르면, 보다 휘발성인 성분이 불활성 가스에 의하여 제거되기 때문에 반응 및 분리 공정시 온도에 요건은 요구되지 않는다.

본 발명의 방법에 따르면, 한 번 통과시 평균하여 촉합 반응 용액에서 BPA 농도는 30중량% 이상, 아세톤의 전환률은 96%이상, BPA 선택률은 95%이상이다.

본 발명에 따르면, 비스페놀-A를 제조하기 위한 반응성 스트리핑 공정에서 사용되는 촉매는 통상적으로 이러한 분야에서 사용되는 강산성 이온교환수지 촉매이다. 바람직하기로는, 선택적으로 메르캅토아민에 의해 개질 술폰산 이온교환수지이다. 제2도 내지 제7도에서 도시되어 있는 바와 같이, 촉합 반응 단계 1로부터 반응 혼합물은 일차 결정화 단계 2 또는 2' 또는 1:1 몰비의 비스페놀-A와 페놀 부가물 결정의 형태로 비스페놀-A를 침전시키기 위한 일차 결정화기로 직접 도입된다. 결정화기를 통과하는 반응 혼합물에서 비스페놀-A의 농도는 약 2 내지 약 45중량%, 바람직하기로는 약 30 내지 약 40%중량, 보다 바람직하기로는 약 30 내지 약 35중량%, 가장 바람직하기로는 약 30 내지 33중량%이다.

비스페놀-A의 일차 결정화는 모든 통상적인 방법으로 이루어질 수 있다. 그러나 본 발명에 따르면, 일차 결정화과정에서, 역시 본 발명의 일부분인 미세 결정 분쇄 기술이 결정 크기 및 크기 분포를 변화시키는 데 이용될 수 있으므로, 고순도 부가물 결정을 얻을 수 있도록 비스페놀-A와 페놀 부가물 결정에 함유된 모액의 양을 줄인다. 또한, 이하 상세하게 설명될 부가물 결정의 연속적인 여과 및 세척 효율은 미세 결정 분쇄 기술의 사용이므로 매우 증가된다.

본 발명의 다른 태양은 미세 결정 분쇄 기술을 사용하여 고순도 비스페놀-A 생성물의 새로운 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 또한 균일한 결정 크기를 갖는 결정형 비스페놀-A/페놀 부가물의 새로운 제조방법을 제공한다. 이러한 바람직한 방법을 실시하기 위하여,

A. 두 개의 필터가 결정화기에 설치되고 :

B. 비스페놀-A/페놀 부가물을 함유한 슬러리의 일부가 결정화기로부터 인출되어 순환 펌프를 이용하여 제1필터를 통해 여과되고, 미세 결정 컷 크기보다 작은 크기의 미세물질만을 함유한 슬러리가 적어도 하나의 미세 결정 분쇄기로 공급된 다음, 미세 물질이 분쇄된 상태로 있는 용액이 제2필터를 통해 결정화기로 다시 공급되어 제2필터를 세척하고 더 결정화시키고 :

C. 스위칭 간격후, 결정형 비스페놀-A/페놀 부가물을 함유한 슬러리의 일부가 결정화기로부터 인출되어

순환 펌프를 이용하여 제2필터를 통해 여과되고, 미세 결정 컷 크기보다 작은 크기의 미세물질만을 함유한 슬러리가 적어도 하나의 미세 결정 분쇄기에 공급된 다음, 미세 물질이 분쇄된 상태로 있는 용액이 제1필터를 통해 결정화기로 다시 공급되어 제1필터를 세척하고 더 결정화시키고 :

D. 스위칭 간격후, 절차 B를 반복하고 제2필터를 세척한 다음, 절차 B 및 C를 교대로 반복하여 미세 결정 분쇄 공정을 연속적으로 실시한다.

본 발명에서 사용되는 결정화기로는 여러가지 형태 및 구조의 결정화기가 사용된다. 바람직한 결정화기로는 교반 결정화기, 스웬슨-워커 결정화기 및 세르니 디렉트-쿨런트 결정화기와 같은 냉각 결정화기; 증발 결정화기; 솔팅 결정화기; 반응 결정화기 및 진공 결정화기 등이 있다.

본 발명에 사용되는 필터는 예를 들면, 다공성 공동 실린더, 필터 클로스로 피복된 또는 피복되지 않은 회전 타원체형 및 테이블형 입체필터와 같이 컷 크기보다 작은 크기의 미세 물질이 통과될 수 있는, 여러가지 형태 및 구조의 필터를 포함한다. 가장 바람직한 필터는 니트메시 물질로 피복된 다공성 동공 실린더로 이루어진 필터이다. 상기 공동 실린더는 취급되는 물질에 따라서 금속, 세라믹스 또는 폴리머로 만들어질 수 있다. 니트메시 물질은 금속 와이어, 유리 섬유, 인조섬유 또는 면, 모, 견, 마 등과 같은 천연 섬유로부터 제조된 일종의 섬유로 만들어질 수 있다. 상기 니트메시는 컷 크기보다 작은 크기의 결정이 통과될 수 있도록 일정한 기공크기를 갖는데, 이것은 미세 결정 컷 크기, 즉 분쇄될 미세 물질의 최대 크기에 의하여 결정된다. 미세 결정 컷 크기는 다공성 공동 실린더를 피복하는 기공 크기가 다른 니트메시 물질을 사용하여 조절될 수 있다. 본 발명에서 가장 바람직한 니트메시 물질은 금속 스크린이다.

필터는 슬러리의 액체 레벨미만의 어떤 위치에라도 설치될 수 있는데, 바람직하기로는 두 필터는 슬러리 상층 부분에서 실질적으로 수직으로 및 반대로 장긴다.

본 발명에서는 사용되는 미세 결정 분쇄기는 가열에 의해 미세물질을 용해시킬 수 있는 열-교환기, 바람직하기로는 쉘 및 튜브 교환기, 코일 열 교환기 또는 재킷형 열 교환기 등이다.

본 발명의 방법에서는, 순환 펌프자체의 성능 및 결정이 순환 펌프에 미치는 영향에 따라, 하나 또는 두 개의 미세 결정 분쇄기가 사용된다. 두 개의 미세 결정 분쇄기가 사용될 때, 두 개가 동일할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있으며, 순환 펌프는 두 개의 미세 결정 분쇄기 사이에 설치된다. 하나의 분쇄기가 사용되는 경우, 순환펌프는 분쇄기 이전이나 이후에 설치된다.

본 발명의 방법은 연속적 및 배치식 결정화 공정에 모두 적합하다. 슬러리의 순환량은 결정화 시스템 및 결정 생성물의 원하는 결정 크기 분포에 의하여 결정된다. 일반적으로, 연속적인 결정화 공정에서 슬러리의 순환량은 결정화기의 취급용량의 약 3 내지 10배정도이지만 배치식 결정화 공정에서는 순환량이 결정화기 공급량 약 1/6 내지 약 1/4이다. 순환시간은 결정화 시간과 동일하다.

본 발명은 제8도를 참고로 보다 상세하게 설명된다.

제8도에서, 미세 결정 컷 크기보다 작은 크기의 미세 물질만을 함유한 슬러리가 결정화기 (35)에 설치된 필터 (34)를 통하여 결정화기 (35)로부터 미세결정 분쇄기 (31)로 이동되며, 여기에서 미세물질은 가열에 의하여 용해된 다음 순환 펌프 (32)에 의해 결정화기 (35)의 필터(36)을 통과함으로써 필터(36)을 세척하고 마지막으로 결정화기(35)로 되돌아간다. 일정시간 경과후, 상기 언급된 공정은 반대방향으로 진행되는 데, 즉 미세 결정 컷 크기보다 작은 크기의 미세물질만을 함유한 슬러리가 결정화기 (35)의 필터 (36) 및 순환 펌프 (32)를 통하여 결정화기 (35)로부터 미세 결정 분쇄기 (31)로 인출된 후 필터 (35)를 세척하고 다시 결정화기(35)로 되돌아간다. 상기 언급된 공정은 일정시간 간격으로 변환되고 연속적으로 실행된다.

종래 기술과 비교하여 본 발명은 다음과 같은 장점을 가지고 있다 :

1. 결정화기에 설치된 필터를 통하여 미세 결정 컷 크기보다 작은 크기의 미세물질만을 함유한 슬러리가 미세 결정 분쇄기로 공급되고 결정화기로부터 인출되고, 여기에서 미세 물질은 용해되어 결정화기로 다시 되돌아간다. 상기 공정은 원래의 결정화기를 전혀 변화시킬 필요없이 단순하고 효과적이다. 미세 결정 컷 크기는 다른 기공 크기를 갖는 피복 니트메시 물질을 선택함으로써 조절될 수 있다.
2. 결정화기에는 두 개의 필터가 있다. 슬러리가 한 필터에서 미세물질을 용해시키는 미세 결정 분쇄기로 이동된 다음, 다른 필터를 통하여 먼저 필터를 세척하고 결국 결정화기로 다시 공급된다. 두 필터는 서로 스윙팅되고 일정시간 간격으로 세척되어 막힘을 방지하고 공정의 연속적인 작동을 가능하게 한다.
3. 순환 펌프의 전 후의 양쪽에 미세 결정 분쇄기가 있다. 이러한 배열에 의해 결정이 순환 펌프로 유입되는 것을 방지함으로써 펌프이 성능에 대한 요건이 덜 엄격하다.
4. 결정화기에서 얻어지는 결정 크기 및 그 분포는 순환하는 미세 결정 슬러리의 유속을 조절함으로써 효과적으로 조절이 될 수 있고 결정크기가 균일하고 크며 고순도의 결정 생성물이 얻어질 수 있다.

일차 결정화 단계 (2) 또는 (2')로부터 방출된 유출물은 부가물 결정 및 모액을 포함하는 슬러리이다. 그 후 슬러리가 고상-액상 분리 단계 (3)으로 공급되고 여기에서 부가물 결정이 모액으로부터 분리되고 선택적으로 세척된다.

모액으로부터의 부가물 결정 분리는 모든 통상적인 방법으로 실시될 수 있다. 본 발명에서 사용가능한 예시적인 방법은 여과 및 원심분리 등이다.

분리된 부가물 결정이 용매, 바람직하기로는 페놀, 보다 바람직하기로는 이하 보다 상세하게 기재될, 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하는 후속적인 단계에서 얻어지는 용매를 사용하여 선택적으로 세척된다. 부가물 결정에 대한 세척 용매의 중량비는 바람직하기로는 약 1/4 내지 약 1/2의 범위이다. 세척단계 동안의 온도는 약 40 내지 약 50°C이다.

고체-액체 분리 단계 (3)으로부터 분리되고 선택적으로 세척된 부가물 결정의 수분 함량은 약 30중량%미만, 바람직하기로는 약 15중량%미만이다. 이러한 부가물 결정은 비스페놀-A로부터 페놀이 분리되는단계 또는 탈페놀화기 (4) 또는 (4')로 유입된다. 부가물 결정으로부터 제거되는 페놀은 부가물 결정에서 자유

화합물이거나 비스페놀-A와 결합되어 있다.

부가물 결정의 탈페놀화는 모든 일반적인 방법으로 실시될 수 있다. 그럼에도 불구하고 또한 발명의 일부 분인 새로운 기체-고체 탈페놀화 기술이 부가물 결정으로부터 자유 페놀 및 결합된 페놀을 포함하여 페놀을 거의 완전히, 즉 100% 제거하는데 사용된다. 기체-고체 탈페놀화기는 탈페놀화기에서 진공 또는 불활성 가스 스트림에서 이루어질 수 있다. 페놀을 제거하는 온도는 약 60 내지 약 130°C, 바람직하기로는 약 80 내지 약 110°C이다.

부가물 결정으로부터 페놀을 제거하는 공지된 공정에서 높은 온도로 인한 비스페놀-A의 낮은 수율 및 품질(칼라 수준 등), 용매 회수, 재결정, 증류 또는 증기 스트리핑 방법 등으로 인한 자본 및 용매 회수 비용의 증가와 같은 문제점에 불가피하게 당면하게 된다. 또한 증기 스트리핑 방법에서 폐수 처리에 큰 어려움이 있다.

고온에서의 부가물 결정의 가열을 피하고, 자본 및 공정 비용을 감소시키고 고순도 및 초고순도 비스페놀-A를 얻기 위하여, 본 발명자들은 저온에서 일어나는 새로운 기체-고체 탈페놀화 방법을 개발하였다.

비스페놀-A와 페놀의 부가물은 불안정한 결정 화합물이어서 가열했을 때 분해되는 경향이 있다. 진공 또는 불활성 가스 스트림의 존재하에서, 녹는점 이하에서 가열하면 부가물 결정은 분해되어 고체상태 비스페놀-A와 기체상태의 페놀을 형성하고, 녹는점 이상으로 가열하면 부가물 결정은 녹는다. 기대치 않게, 본 발명자들은 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정의 분해 압력이 액체 페놀, 페놀과 비스페놀-A의 혼합 용액의 포화 증기압보다 상당히 크다는 것을 발견했는데, 이는 페놀이 제거되는 동안에 페놀과 비스페놀-A의 부가물 결정이 비교적 낮은 온도에서 분해될 수 있다는 것을 나타낸다. 실험으로 증명된 바와 같이, 비스페놀-A는 산소에 매우 민감하다. 본 발명자들은 저온에서 부가물 결정으로부터 고순도 비스페놀-A를 직접적으로 얻는 본 발명의 완성하기 위하여 진공 또는 불활성 가스 스트림하에서 부가물 결정의 기체-고체 반응에서 페놀을 제거하는 방법을 개발하였다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 용매와 물을 사용하지 않을 뿐만 아니라 고온 실험을 사용하지 않고 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정으로부터 페놀을 제거함으로써 고순도의 비스페놀-A를 제조하는 방법이 제공된다. 그대신 본 발명의 탈페놀화 공정은 기체-고체 반응을 이용하여 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하여 고순도 비스페놀-A를 직접 얻을 수 있다.

본 발명의 보다 바람직한 실시예에 따르면 진공 또는 불활성 가스 스트림의 존재하에서 부가물 결정을 진공 또는 공기 탈페놀화 장치로 직접 공급하는 단계, 부가물 결정을 진공 또는 공기 탈페놀화 장치로 직접 조절하는 단계, 부가물 결정을 기체상 및 고체상으로 분해하고 진공 또는 불활성 가스 스트림을 사용하여 탈페놀화 장치로부터 분리된 기체상 페놀을 제거하여 회수함으로써 탈페놀화 장치로부터 고순도의 비스페놀-A 생성물을 얻는 단계를 포함하는, 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정으로부터 페놀을 제거함으로써 고순도의 비스페놀-A를 얻는 제조방법이 제공된다.

본 발명의 탈페놀화 공정에서, 부가물 결정의 수분 함량은 약 30중량% 미만, 바람직하기로는 약 15중량% 미만으로 조절되어야 하고 수분 함량이 낮은 것이 바람직하다. 탈페놀화 장치는 예를 들면, 실린더형 진공 건조기, 진공 오븐 또는 유체화된 반응기와 같은 상업적용 이용가능한 진공 또는 공기 장치이다. 진공하 또는 불활성 가스 스트림의 존재하에서 공급원료는 정적인 상태 또는 유체화된 상태에 있다. 공정 매질로서, 불활성 가스 스트림으로 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정뿐만 아니라 비스페놀-A 및 페놀과 반응성이 없는 질소 및 아르곤, 바람직하기로는 질소와 같은 모든 불활성 가스 스트림이 사용될 수 있다. 가열 교환 수단은 기체-고체 탈페놀화 반응에서 필요한 열을 공급하도록 탈페놀화 장치 내부에 설치되어야 한다. 부가물 결정의 온도는 약 40 내지 약 130°C의 온도로 조절된다. 부가물 결정을 가열하면 분해되어 두 개의 상을 형성하는데, 비스페놀-A는 고체상을 형성하고 페놀은 기체상을 형성한다. 기체상의 페놀은 진공하 또는 불활성 가스 스트림의 존재하에서 탈페놀화 장치로부터 제거되어서 고순도의 비스페놀-A가 직접적으로 얻어진다.

배치식 및 연속식 공정 방법 모두가 본 발명의 탈페놀화 공정에 사용가능하다. 배치식 공정시 진공 탈페놀화 장치에서 공정 조건은 다음과 같다 : 온도는 약 60 내지 약 130°C의 범위이다. 승온속도는 요구되는 머무름 시간에 따라 다르며, 약 0.2 내지 약 2.0°C/min이고 바람직하기로는 약 1.2°C/min이다. 공정 압력은 약 2 내지 약 50torr이고 머무름 시간은 약 1 내지 약 4시간이다. 배치식 공정시, 공기 탈페놀화 장치에서의 공정조건은 다음과 같다 : 온도는 약 60 내지 약 130°C의 범위이다. 최대 승온속도는 약 0.2 내지 약 2.0°C/min, 바람직하기로는 약 1.2°C/min이고 머무름 시간은 약 1 내지 3.5시간, 불활성 가스 스트림의 유속은 약 0.1 내지 약 0.5m/s이다.

반면에 연속식 공정시 공정 온도 프로파일은 적어도 두 개 또는 세 개의 영역, 예를 들면 약 60 내지 약 85°C의 제1영역, 약 85 내지 약 110°C의 제2영역, 약 110 내지 약 130°C의 제3영역으로 분할된다. 세 영역에서의 공정시간의 비율은 2:1:2이고 전체 머무름 시간은 약 1 내지 약 4시간이다.

상기 언급된 특허에 기재된 것과 같은 당해 기술 분야의 공지된 방법과 비교하여 본 발명의 탈페놀화 공정은 다음과 같은 장점을 가지고 있다 :

1. 부가물 결정이 고온 증류에 의하여 탈페놀화될 필요는 없다. 공정 온도는 비스페놀-A의 분해 온도보다 훨씬 낮은 온도이고 불순물 또는 착색 물질이 부가적으로 형성되지 않아서 고순도 및 낮은 칼라 레벨을 갖는 생성물 비스페놀-A가 얻어진다.
2. 부가물 결정을 용매 추출 또는 재결정을 할 필요가 없어서 용매 추출 및 재결정에 의한 탈페놀화로 인하여 야기되는 다량의 용매 회수량에 대한 문제점이 극복될 수 있다. 본 발명의 탈페놀화 절차는 간단하므로 자본 및 작업 비용이 실질적으로 감소된다.
3. 본 발명의 탈페놀화 공정에 따라서 부가물 결정을 분해하여 제조되는 비스페놀-A의 1회 운전시 수율은 거의 100%이다.

본 발명의 탈페놀화 공정을 사용하여 얻어지는 생성물 비스페놀-A의 여러가지 지수는 다음과 같다 :

순도	>99.95중량%
녹는점	>156.8℃
자유페놀	<100ppm
탄분	<0.01중량%
칼라(50% 에탄올)	<10 APHA
철 함량	<0.1ppm

탈페놀화 단계 (3)으로부터의 일차 모액이 농축 단계 7로 유입되고, 여기에서 나머지 비스페놀-A의 농도가 증가된다. 그 후 농축된 모액을 단계 또는 이차 결정화기 (8)에서 이차 결정화하여 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정의 형태로 비스페놀-A를 침전시킨다. 이차 부가물 결정은 단계 9에서 분리된 다음 단계 (3)에서 얻어진 사용된 세척 액체를 사용하여 선택적으로 세척될 수 있다. 분리된 이차 부가물 결정은 반응성 스트리핑 장치로부터 유출된 촉합 반응 혼합물로 되돌아간다. 반응기 컬럼으로부터의 반응 혼합물에 재순환되기 전에 이 결정들은 가열되어 용액이 된다. 그러나 반응성 스트리핑 장치로부터 유출된 반응 혼합물의 온도가 결정을 녹이기에 충분하기 때문에 이러한 가정이 불필요하다.

분리 단계 (9)로부터 방출된 이차 모액이 예를 들면 상기 언급된 특허 또는 특허 출원중에 기재된 일반적인 모든 방법으로 이루어질 수 있는 분리 또는 분해 단계 (10)에 들어간다. 그 후, 분해 과정에서 생성된 타르는 방출되어서 폐기된다. 이 단계에서 회수 불가능한 대부분의 착색 물질 및 불순물을 공정 시스템으로부터 타르로서 폐기된다.

분리 또는 분해 공정에서 이차 모액에 존재하는 o, p-비스페놀-A 및 나머지 p, p-비스페놀-A는 회수될 수 있는 페놀 및 파라-이소프로페닐페놀(PIPH)로 분해된다. 분해불가능한 불순물은 작업 시스템으로부터 타르성 물질로서 방출된다.

분리 또는 분해로 형성된 페놀 및 파라-이소프로페닐페놀을 함유한 잔류 용액은 통상적인 반응기인 재배열 장치로 유입된다. 재배열 반응기에서 페놀 및 파라-이소프로페닐페놀은 반응하여 원하는 p, p-비스페놀-A를 생성한다. 그 후에, 새롭게 형성된 p, p-비스페놀-A를 함유한 용액이 농축 단계 (7)로 되돌아간다.

이차 모액에 방향족 착색물질을 함유한 부산물의 농도가 비교적 높기 때문에 만약 부가물 결정을 세척하지 않고 재순환시키면 부가물 결정에 있는 이차 모액의 부산물이 주 공정 스트림을 상당히 오염시킨다는 것은 의심할 여지가 없다. 이러한 점이 고순도 비스페놀-A의 제조시 단점으로 작용한다. 또한 일차 모액에서 부산물의 농도가 이차 부가물 결정의 불순물 함량보다 훨씬 낮기 때문에 일차적 부가물 결정을 세척한 페놀이 이차 결정의 세척에 사용될 수 있다. 일차 및 이차 부가물 결정을 이러한 방법으로 세척하면 세척 용액의 양은 증가되지 않고 본질상 촉합 반응, 일차 결정화, 일차 부가물 결정의 분리 및 탈페놀화를 포함한 주 공정에 유입되는 부산물양이 최소한으로 감소된다. 이 점이 본 발명의 장점이다.

상기 언급한 바와 같이 얻어진 비스페놀-A의 순도는 현재까지 알려진 방법에 의해 얻는 경우보다 훨씬 높다. 그러므로 당연히 비스페놀-A 생성물은 공지된 비스페놀-A 생성물로 제조된 폴리카보네이트보다 훨씬 우수한 폴리카보네이트를 제조할 수 있다.

초고순도 비스페놀-A를 얻기 위하여 탈페놀화 단계 4에서 회수된 비스페놀-A는 단계 (5)에서 재결정화된다. 고순도 비스페놀-A의 재결정이 용매의 존재하에서 일반적인 방법으로 실시될 수 있다. 이 때 사용되는 용매로는 톨루엔, 물 및 이러한 목적을 위하여 일반적으로 사용되는 다른 적합한 용매가 사용될 수 있다. 그리고나서 재결정화 단계 6에서의 유출물은 분리 단계 (6)으로 유입되어 비스페놀-A 및 용매가 분리되고 초고순도 비스페놀-A 생성물을 얻을 수 있다. 단계 (6)에서, 분리는 전술한 단계 (3)에 대해 이미 언급된 바와 동일한 방법으로 이루어질 수 있다.

상기 언급된 바와 같이 얻어진 비스페놀-A는 99.999%이상의 순도를 갖는다.

본 발명과 그 장점을 보다 명확하게 설명하기 위하여 다음의 실시예가 제공된다. 달리 언급되지 않으면, 전 명세서뿐만 아니라 다음 실시예에서 및 첨부된 청구범위에서 모든 부와 %는 중량으로 표현된 것이며 모든 온도는 섭씨 온도로 표현한다.

#### [실시예 1]

페놀과 아세톤의 촉합 반응은 상기 언급된 바와 같이 단단계 현탁 베드 반응기 컬럼에서 실시되었다. 반응기는 내경이 약 150mm, 높이가 약 2200mm이고, 그 내부에는 약 150mm의 간격으로 서로 공간적으로 수직으로 떨어져 있으며, 약 20%정도의 기공도를 갖는 13개의 다공 트레이가 설치되어 있다. 다공 트레이는 개질 다공성 스티렌-디비닐벤젠 강산 이온교환 수지 촉매가 주입되는 60 메시 체 스크린으로 피복되어 있다. 페놀이 최상 트레이로부터 반응 컬럼에 5.604kg/hr의 공급속도로 공급되었다. 아세톤이 제2, 5 및 10번째 트레이상의 세 영역으로 각각 전체 공급 속도 0.494kg/hr로 공급되어 제2, 5 및 10번째 트레이상의 세 영역의 아세톤 비율은 각각 15.79%; 약 31.58%; 약 52.63%이다. 재순환 질소가 제13트레이 밑의 반응기 컬럼 하부로부터 약 2.9m<sup>3</sup>/hr의 유속으로 반응기 컬럼을 통과하였다. 반응기 컬럼의 온도는 약 80℃였다. 반응 혼합물은 반응기 컬럼의 하부에서 얻어졌고 다음의 조성을 가졌다: 비스페놀-A 약 29.16중량%, 페놀 약 69.94중량%, 2,4-비스페놀-A 약 0.686중량%, 트리페놀 약 0.323중량%, 크로만 약 0.0837중량%, 물 약 0.22중량%, 기타 약 0.135중량%. 반응 혼합물은 연속 방식으로 반응 혼합물의 온도가 약 80 내지 약 45℃로 감소되는 일차 결정화기에 직접 공급되고 1:1 몰비의 비스페놀-A와 페놀 부가물 결정을 함유하는 결정 슬러리가 얻어졌다. 그 후 결정 슬러리가 여과되고 부가물 결정 부피의 약 1/4에 해당하는 양의 신선한 페놀로 한 번 완전히 세척한 다음 부가물 결정이 얻어졌다. 대부분의 부가물 결정은 약 210μm 정도의 입자 크기, 약 37%의 변화계수 및 약 99.90%의 결정 순도를 가지고 있었다.

부가물 결정을 130℃까지 가열하여 녹인다. 그 후 증류 컬럼에 주입하여 적어도 대부분의 페놀을 제거한

다. 증류 컬럼은 약 50mmHg(abs.) 정도의 감압하에서 작동된다. 반응기 컬럼의 상부 온도는 약 104℃였고 반응기 컬럼부의 하부 온도는 약 180℃였다. 약 3%의 페놀을 함유한 비스페놀-A는 증류 컬럼 하부에서 얻어졌고 그 후 하강 필름 탈페놀화 장치에 연속적으로 공급되는데, 이 때 공정조건은 다음과 같다 : 공급 온도는 약 180℃, 장치의 하부 온도는 약 224℃, 장치 시스템의 공정 압력은 5mmHg(abs.)였다. 하강 필름 탈페놀화 장치로부터 방출된 비스페놀-A 생성물은 약 99.9중량%의 순도, 20ppm의 자유 페놀 함량 및 약 10APHA(50% 에탄올)의 칼라를 갖는다. 고품질 비스페놀-A를 제조하고자 하는 경우, 이 생성물은 고순도 비스페놀-A에 대한 요건을 충분히 충족시켜줄 만한 품질을 가지고 있다. 초고순도 비스페놀-A를 제조하기 위하여 고순도 또는 폴리카보네이트 등급 비스페놀-A 결정 약 258g이 톨루엔과 물의 혼합 용매로서 이용되는 용매 재결정화기로 공급되었다. 용매 혼합물에는 톨루엔 약 602g과 물 약 80.6g이 포함되어 있었다. 온도는 약 85℃에서 약 35℃로 낮아졌다. 공정시간은 약 3.5시간이었다. 고체-액체 분리로 얻어진 비스페놀-A를 톨루엔으로 세척하였다. 사용된 톨루엔의 양은 약 120g이었고 세척 온도는 약 40℃였다. 세척된 비스페놀-A 생성물은 진공에서 건조되어 다음 특징을 갖는 초고순도 비스페놀-A 생성물 약 245g을 얻었다 :

비스페놀-A	>99.99%
녹는점	156.8℃
자유 페놀	0
탄분	0.01%
철 이온	측정불가
칼라 (50% 에탄올)	8APHA

#### [비교예 1]

페놀과 아세톤의 축합 반응은 고정된 베드 반응기 컬럼에서 실시되었다. 반응기 컬럼은 직경이 약 70mm, 높이가 약 4186mm였다. 반응기 컬럼에서 밀입자 촉매 베드가 각각 약 1000mm 길이를 갖는 세 영역에 제공되었다. 베드에 다단계 현탁 반응성 스트리핑 컬럼에 사용된 것과 동일한 개질 강산 이온교환 수지 촉매가 공급되었다. 반응기 컬럼에 충전된 공급 원료에서 아세톤에 대한 페놀의 몰비(페놀:아세톤)는 약 8:1 이었고 전체 공급 속도는 약 0.05kg/hr였다. 반응 온도는 약 70℃였다. 고정된 베드 반응기 컬럼으로부터 방출된 축합 반응 혼합물은 다음의 조성을 갖는다 : 비스페놀-A 약 17.96중량%, 페놀 약 81.35중량%, 2,4-비스페놀-A 약 0.373중량%, 물 약 0.187중량%, 트리페놀 약 0.130중량% 및 크로만 약 0.030중량%. 축합 반응 혼합물은 끓는점이 낮은 성분 제거용 컬럼에 주입되었고 여기에서 축합 반응동안에 형성된 물 및 아세톤이 제거되어 다음 조성을 갖는 농축액을 얻었다 : 비스페놀-A 약 30.08중량%, 페놀 약 68.11중량%, 2,4-비스페놀-A 약 0.95중량%, 트리페놀 약 0.57중량%, 크로만 약 0.12중량% 및 기타 약 0.15중량%.

농축액이 실시예 1에 기재된 바와 같이 재결정화, 여과, 세척 및 탈페놀화되어 다음 특징을 갖는 비스페놀-A 생성물을 얻었다 :

비스페놀-A	99.99%
녹는점	156.5℃
자유 페놀	100ppm
칼라(50% 에탄올)	20APHA

비교예에서 볼 수 있듯이, 고정된 베드 반응기 컬럼으로부터 방출된 축합 반응 혼합물의 낮은 농도로 인하여 1:1 몰비의 페놀과 비스페놀-A 부가물 결정을 냉각하여 침전시키기 전에 끓는점이 낮은 성분을 제거하기 위한 농축단계를 거치는 것이 필요하다. 이것은 에너지 소비를 증가시키고 원하는 생성물에 대해 한번 이상 열적 효과를 받게 하여 농축물에서 불순물 함량을 증가시킨다. 사실상, 농축물에서의 불순물 함량이 다단계 현탁 반응기 컬럼으로부터의 축합 반응 혼합물에서의 불순물 함량보다 훨씬 커서 최종적으로 얻어진 비스페놀-A 생성물의 칼라가 크게 영향을 받는다.

#### [실시예 2]

실시예 1에 실질적으로 기재된 바와 같이, 축합반응 혼합물이 다단계 현탁 베드 반응기로부터 얻어졌다. 그 후 반응 혼합물은 약 6kg/hr의 속도로 결정화 수단 점 주입되었다. 부가물 결정의 입자 크기를 증가시키고 크기 분포를 개선하기 위하여 상기 특별하게 기재된 바와 같은 미세 결정 분쇄기 시스템이 사용되었다. 두 개의 실린더형 필터가 일차 결정화기에 제공되었다. 필터는 스테인레스 스틸 필라멘트로 구성된 약 120 메시 체 스크린으로 피복되어 있고 외부의 순환 펌프에 의해 서로 연결되어 있고 펌프 전후에 두 개의 튜브형 미세 결정 분쇄기가 설치되었다.

미세 결정 분쇄기 시스템이 작동되는 동안, 125 $\mu$ m보다 작은 크기의 미세 결정만을 함유한 결정 슬러리가 순환 펌프에 의해 퍼 올려져 결정 분쇄기의 파이프 라인을 통과하였다. 약 85℃ 온도의 운수가 셀 측면을 통과하였다. 미세 결정이 가열되면 녹은 다음 순환 펌프에 의하여 결정화기에 설치되어 있는 다른 필터를 통하여 일차 결정화기로 다시 되돌아갔다. 순환 펌프의 운송 또는 전달 방향은 약 35분 마다 한 번씩 전환되었고 두 필터의 여과 및 세척 기능이 변화된다. 미세 결정 분쇄기 시스템과 연결되어 있는 일차 결정화기로부터 얻어진 부가물 결정 슬러리가 여과되고 세척되어 부가물 결정을 얻어졌다. 대부분의 부가물 결정은 약 390 $\mu$ m의 입자 크기, 약 21%의 변화계수 및 99.99%이상의 결정 순도를 가지고 있다.

실시예 1에서와 같이, 부가물 결정은 탈페놀화되어 다음 특징을 갖는 비스페놀-A 생성물이 얻어졌다 :

비스페놀-A	99.95%
녹는점	156.8℃

자유 페놀 20ppm  
칼라 (50% 에탄올) 10APHA

이렇게 얻어진 비스페놀-A는 실시예 1에 기재된 바와 같은 톨루엔-물 이원 용매로부터 재결정화되어 다음 특징을 갖는 초고순도 비스페놀-A가 얻어졌다 :

비스페놀-A >99.99%  
녹는점 156.8℃  
자유 페놀 0  
칼라(50% 에탄올) 7APHA

#### [실시예 3]

실시예 1에 기재되어 있는 방법에 따라, 부가물 결정을 얻었다. 그 후 부가물 결정을 고체상 탈페놀화시켰다. 본 실시예에서 사용된 진공 탈페놀화 장치는 상업적으로 이용가능한 개질 진공 오븐이다. 특별하게는, 진공 시스템과 농축된 페놀 수집기가 설치되어 있었다. 부가물 결정을 포함하는 시스템에 진공을 걸어 탈페놀화과정동안 약 10mmHg(abs.)로 일정하게 유지되었다. 공정 시간은 약 4시간이었다. 탈페놀화 과정동안 온도는 프로그램에 따라 약 50℃에서 약 130℃ 승온되었고, 다음과 같이 조절되었다 : 약 60분동안 약 50℃에서 약 85℃까지 약 60분동안 약 85℃에서 약 110℃까지 약 120분동안 110℃에서 약 130℃까지. 고순도 또는 폴리카보네이트 등급 비스페놀-A 생성물은 탈페놀화한 후 진공 오븐으로부터 직접 얻어졌다. 이렇게 얻어진 비스페놀-A는 다음의 특징을 나타냈다 :

비스페놀-A 99.90%  
녹는점 156.8℃  
자유 페놀 85ppm  
칼라(50% 에탄올) 7APHA

이렇게 얻어진 비스페놀-A는 실시예 1에 기재된 바와 같이 톨루엔-물 이원 촉매로부터 재결정되어 다음 특징을 나타내는 비스페놀-A 생성물이 얻어졌다.

비스페놀-A >99.99%  
녹는점 156.8℃  
자유 페놀 0  
칼라(50% 에탄올) 5APHA

#### [실시예 4]

실시예 1에 기재된 바와 같이 반응 혼합물이 다단계 현탁 반응기 컬럼으로부터 얻어졌다. 반응 혼합물은 실시예 2에 기재된 바와 같은 미세 결정 분쇄기와 연결되어 있는 동일한 결정화기로 공급되었고 실시예 2에 기재된 바와 동일한 조건하에서 냉각되어 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정이 침전되었다.

이렇게 얻어진 부가물 결정 슬러리가 여과, 세척된 후 실시예 3과 동일한 탈페놀화 조건하에서 분리된 부가물 결정이 진공 탈페놀화 장치에 공급되었고 부가물 결정으로부터 페놀이 제거되었다. 얻어진 부가물 결정은 다음의 특징을 나타냈다 :

비스페놀-A 99.99%  
녹는점 156.8℃  
자유 페놀 80ppm  
칼라(50% 에탄올) 7APHA

비스페놀-A는 실시예 3에 기재된 바와 같은 톨루엔-물 이원 용매로부터 재결정화되었다. 이렇게 얻어진 생성물은 다음과 같은 특징을 나타냈다 :

비스페놀-A >99.999%  
녹는점 156.8℃  
자유 페놀 0  
칼라(50% 에탄올) 5APHA

#### [실시예 5]

축합 반응 혼합물 980g 이 실시예 1에 기재된 바와 같은 다단계 현탁 반응기 컬럼으로부터 얻어졌다. 반응기 컬럼의 공정 온도는 약 80℃였고 머무름 시간이 약 1.5시간이었다. 반응기 컬럼에 충전된 아세톤에 대한 페놀의 몰비는 약 7:1이었다. 얻어진 축합반응 혼합물에는 약 31중량%의 비스페놀-A, 약 0.58중량%의 2,4-비스페놀-A, 약 0.42중량%의 기타 부산물 및 불순물이 포함된다. 반응 혼합물은 약 80℃에서 약 42℃로 냉각되어 1:1 몰비의 부가물-A와 부가물 결정으로 침전된 다음, 고체-액체 분리에 의하여 460.6g의 부가물 결정이 얻어졌다.

얻어진 부가물 결정이 기체-고체 탈페놀화 장치에 공급되었고 페놀이 진공하에서 제거되었다. 탈페놀화 장치에서의 공정 조건은 다음과 같다 : 절대 압력은 약 5mmHg, 장치의 용체 온도는 약 60℃와 약 100℃의

사이로 조절되었고, 공정 시간은 2.5시간이었다. 탈페놀화후 고순도 또는 폴리카보네이트 등급 비스페놀-A 258g을 얻었다. 생성물은 다음과 같은 특징을 나타냈다 :

순도	>99.9%
녹는점	>156.8℃
자유 페놀	<100ppm
탄분	<0.01%
칼라(50% 에탄올)	<10 APHA
철	< 0.1ppm

#### [실시에 6]

실시에 5에 기재된 실험방법에 따라서 고순도 또는 폴리카보네이트 등급 비스페놀-A 생성물 258g을 얻었다. 이 비스페놀-A 생성물이 용매 재결정화기로 주입되었다. 톨루엔 및 물, 즉 약 602g의 톨루엔과 약 80.6g의 물이 용매로 사용되었다. 형성된 혼합물이 약 85℃에서 약 35℃로 냉각되었고 재결정화기에서 머무름 시간은 약 3.5시간이었다. 고체-액체 분리에 의하여 얻어진 비스페놀-A는 톨루엔으로 세척되었고, 이 때 40℃의 세척온도에서 톨루엔의 양은 120g이었다. 그 후에 비스페놀-A 생성물이 진공하에서 건조되어 약 245g의 초고순도 비스페놀-A 생성물을 얻었다. 생성물은 다음과 같은 특징을 나타냈다 :

비스페놀-A	>99.999%
녹는점	>156.8℃
자유 페놀	0
탄분	<0.01%
칼라(50% 에탄올)	5 APHA
철	미측정

#### [산업상 이용가능성]

본 발명의 실시로 99.9%까지의 고순도 또는 폴리카보네이트 등급 순도, 99.9%이상, 바람직하기로는 99.99%이상의 초고순도 및 15APHA미만, 바람직하기로는 10APHA 미만, 보다 바람직하기로는 8APHA 미만, 가장 바람직하기로는 4APHA 미만의 칼라 레벨을 갖는 비스페놀-A 생성물이 제조될 수 있다. 이러한 비스페놀-A 생성물은 많은 폴리머 및 다른 생성물을 제조하는데 사용된다. 보다 특히 이러한 비스페놀-A 생성물은 데이터 저장용 광 디스크 제조에 사용된다.

또한 본 발명은 고순도 및 초고순도 비스페놀-A를 제조하기 위한 특히 바람직한 실시예에 따라 설명과 예시적으로 기재되어 있다. 청구범위에서 일반적으로 한정된 본 발명의 사상과 범위내에서 일반적인 반응성 스트리핑 방법 및 장치, 미세결정 분쇄 수단, 기체-고체 탈페놀화 방법과 관련된 많은 변형과 수정이 이루어질 수 있음은 당업자들에게 명백할 것이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

촉매의 존재하에서 과잉의 페놀과 아세톤을 반응시키는 단계 (2) 반응 혼합물을 냉각하여 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정 및 모액을 형성하는 단계 (3) 모액으로부터 부가물 결정을 분리하는 단계 (4) 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하는 단계를 포함하는 비스페놀-A의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (1)이 (i) 내부에 장착된 복수개의 다공 트레이, (ii) 각각의 트레이상에 위치하는 제1스크린, (iii) 트레이를 서로 연결하는 복수개의 강수관, 여기서 각각의 강수관은 그 상부에 연결되어 있으며, 제2스크린과 상기 각각의 강수관의 일부분, 반응기 컬럼의 촉벽의 일부분과 상부에 제1스크린을 갖는 다공 트레이중의 하나가 조합하여 촉매챔버를 한정하며, (iv) 촉매 챔버내에 함유되어 있는 고체 미립자 촉매 형태의 개질 강산 이온-교환수지 촉매를 포함하는, 실질적으로 수직의, 다단계 현탁 반응성 스트리핑 장치에서 아세톤과 과잉의 페놀을 반응시키는데 상기 반응은 아세톤과의 촉합 반응에 필요한 모든 페놀이 최상층 트레이 상부로부터 반응기 컬럼에 충전되고, 필요한 전량의 아세톤이 최상층 트레이에 인접한 트레이 및 몇몇의 하층 트레이 또는 모든 하층 트레이에 각각 충전되고, 불활성 가스 스트림이 촉매 챔버를 통하여 위쪽으로 통과함으로써 고체-액체 현탁액을 형성하고, 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 이루어지는 것을 특징으로 하는 고순도 비스페놀-A의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서 상기 단계 (2)가 두 개의 필터가 장착된 결정화기에서 반응성 스트리핑 장치로부터의 액체 촉합 반응 혼합 유출물을 냉각하여 1:1 물비의 비스페놀-A와 페놀의 부가물 결정 및 모액을 포함하는 슬러리를 형성하고 소정의 결정 컷보다 작은 입자 크기를 갖는 비스페놀-A와 페놀의 미세 부가물 결정을 포함하는 슬러리의 일부가 순환 펌프에 의해 필터 수단중에 하나를 교대로 통과한 다음, 적어도 하나의 미세 결정 분쇄기에 도입되고 미세 결정의 분쇄후 얻어진 용액이 상기 또는 다른 순환 펌프에 의해 다른 필터 수단을 통해 결정화기로 되돌아가는 것을 특징으로 하는 비스페놀-A의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 (4)가 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스 흐름 탈페놀화기로 공급함으로써 상기 단계 (3)에서 얻어진 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하고, 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스

스트림하에서 그 녹는점 이하의 온도에서 방치하여 결정을 기체상과 고체상으로 분해시키고, 진공 또는 불활성 가스 스트림으로 기체상을 인출하고 고순도 비스페놀-A 생성물으로써 고체상을 방출하는 것을 특징으로 하는 고순도 비스페놀-A의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 용매의 존재하, 결정화기에서 단계 (4)에서 얻어진 고순도 비스페놀-A를 재결정하는 단계 (5)와, 모액으로부터 비스페놀-A를 분리하고 분리된 비스페놀-A 결정을 선택적으로 세척하고 나서 건조하여 초고순도 비스페놀-A 생성물을 얻은 단계 (6)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 컬럼 트레이가 체 트레이 또는 플롯 밸브 트레이인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 트레이상에 있는 스크린의 메시가 촉매의 입자 크기보다 작은 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 반응기 컬럼에서 상기 각 트레이에 제공되는 촉매 주입량이 촉매와 반응 액체의 총 부피의 약 3 내지 약 10%인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 반응성 스트리핑 장치에 공급되는 아세톤에 대한 페놀의 몰비는 약 4 내지 약 12인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 반응성 스트리핑 장치에 공급되는 아세톤에 대한 페놀의 몰비는 약 7 내지 약 12인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 반응성 스트리핑 장치에 공급되는 아세톤에 대한 페놀의 몰비는 약 7인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 반응 온도가 약 60 내지 약 130℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 반응 온도가 약 80 내지 약 100℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 건조 촉매 중량을 기준으로 하여 계산한 상기 머무름 시간이 약 0.25 내지 약 2시간인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 불활성 가스 스트림이 질소를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 가스 스트림의 상승속도가 약 0.006 내지 약 0.075m/s인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 상기 불활성 가스 스트림이 반응성 스트리핑 장치로부터 제거되고, 물이 불활성 가스 스트림으로부터 제거된 후 불활성 가스가 반응기 컬럼의 하부로 재순환되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 단계 (1)로부터의 촉합 반응 혼합 유출물이 직접 냉각되어 1:1 몰비의 비스페놀-A와 페놀을 함유하는 부가물 결정의 형태로 침전되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 약 40℃ 이상으로 냉각되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 약 42℃ 이상으로 냉각되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 20

제2항에 있어서, 페놀:아세톤이 약 4:1 내지 약 12:1 몰비로 반응성 스트리핑 장치에 공급되고, 반응이 약 60 내지 약 130℃의 온도에서 실시되며, 단계 (4)는 부가물 결정을 진공 또는 불활성 가스 스트림 탈페놀화기로 도입하고, 부가물 결정을 녹는점 이하로 방치하여 결정을 기체상과 고체상으로 분해하고, 고체상을 고순도 비스페놀-A 생성물로 방출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 단계 (4)에서 얻어진 고순도 비스페놀-A를 용매의 존재하에 재결정하는 단계 (5)와, 비스페놀-A 결정을 모액으로부터 분리하여 초고순도 비스페놀-A 생성물을 얻는 단계 (6)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 22

아세톤과 페놀을 반응시켜 비스페놀-A와 물을 포함하는 반응 혼합물을 형성하는 단계, 반응 혼합물의 나머지를 냉각하여 비스페놀-A와 페놀 부가물 결정을 형성하는 단계, 모액으로부터 부가물 결정을 분리하는 단계, 부가물 결정으로부터 페놀을 제거하여 비스페놀-A를 제조하는 단계를 포함하는 비스페놀-A의 제조방법에 있어서, 고체 미립자 촉매를 지지하는 복수개의 다공 트레이를 갖고 있는 반응기 컬럼에서 아세톤과 페놀의 반응이 실시되고 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 촉매를 교반하기 위해 불활성 가스가 반응동안에 반응기 컬럼을 통하여 상층으로 통과함으로써 물의 함량이 감소된 혼합물을 형성하는 것을 특징으로 하는 비스페놀-A의 제조방법.

#### 청구항 23

제 22항에 있어서, 상기 냉각 단계동안 반응 혼합물이 적어도 제1 및 제2필터 수단을 포함하는 결정화기에서 냉각되고, 소정의 결정 컷보다 작은 입자 크기를 갖는 결정화된 반응 혼합물의 일부가 제1필터 수단을 통과한 다음 결정 분쇄기에 주입되어 용해된 용액이 제2필터 수단을 통하여 결정화기로 되돌아가고, 결정화된 반응 혼합물의 일부분이 결정 분쇄기로 공급되기전에 제2필터 수단을 통과한 다음 제1필터 수단을 통해 결정화기로 되돌아갈 수 있도록 소정시간후에 필터 수단을 통과하는 순환 흐름의 방향이 반전되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 24

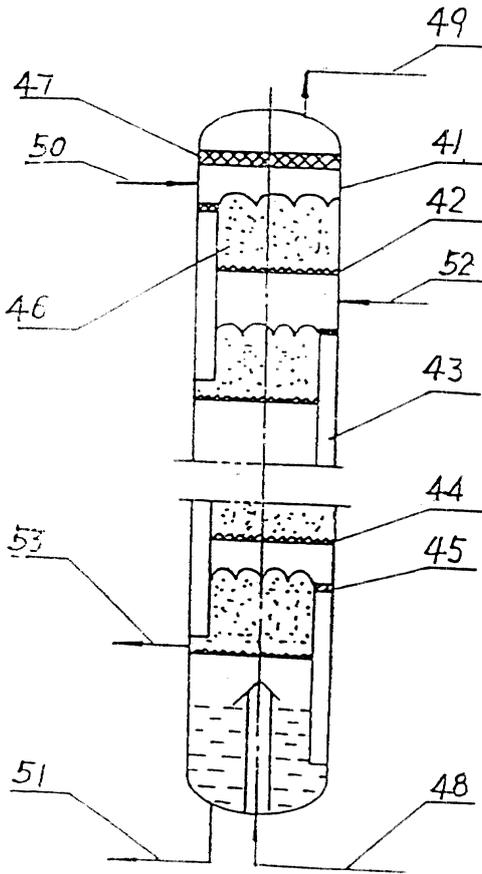
제22항에 있어서, 진공 탈페놀화기 또는 불활성 가스 흐름을 갖고 있는 공기 탈페놀화기에서 페놀이 부가물 결정으로부터 제거되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 25

제23항에 있어서, 진공 탈페놀화기 또는 불활성 가스 흐름을 갖고 있는 공기 탈페놀화기에서 페놀이 부가물 결정으로부터 제거되는 것을 특징으로 하는 제조방법

**도면**

도면1



도면2



도면3



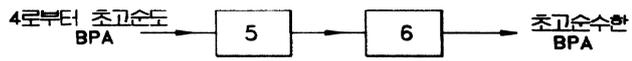
도면4



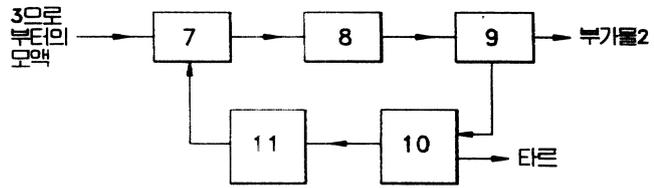
도면5



## 도면6



## 도면7



## 도면8

