



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월07일  
(11) 등록번호 10-0877310  
(24) 등록일자 2008년12월29일

(51) Int. Cl.  
C08J 5/22 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2002-0038391  
(22) 출원일자 2002년07월03일  
심사청구일자 2007년06월26일  
(65) 공개번호 10-2003-0004142  
(43) 공개일자 2003년01월14일  
(30) 우선권주장  
60/302,858 2001년07월03일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP361 685 A  
GB1 269 986A

(73) 특허권자  
롭 앤드 하스 캄파니  
미국 19106-2399 펜실베이니아, 필라델피아, 인디펜  
덴스 몰 웨스트 100  
(72) 발명자  
패프포드마가렛마리  
미국, 펜실베이니아19067,  
야드레이, 폴로런드라이브1211  
레이츨제니퍼아네트  
미국, 펜실베이니아19087, 세인트데이비스, 넘버3에이  
아이벤애버뉴282  
로젠바움부루스모리스  
미국, 펜실베이니아19034, 에프티워싱턴, 하젤우드드라  
이브1255  
(74) 대리인  
이은선, 최규팔

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 신귀임

(54) 음이온 교환수지의 제조방법

(57) 요약

비-교반 플러그-흐름 켄치 공정 후, 회수된 클로로메틸화 반응 유체의 일부분이 후속적인 클로로메틸화 반응으로 재순환되도록 하는 것에 기초한 개선된 음이온 교환수지 제조방법이 개시된다. 매우 고농도의 회수된 황산을 제 공하는 플러그-흐름 수화와 회수된 고농도 황산의 재순환 및 재사용의 조합은 음이온 교환 수지 제조 도중에 요 구되는 원료물질을 감소시키며 폐황산처리에 의한 환경적 영향을 감소시킨다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(i)(a)제 1클로로메틸화된 중간체와 황산의 혼합물을 제공하기 위하여 황산의 존재하에서 제 1가교 폴리(비닐 방향족) 공중합체를 클로로메틸화 하는 단계;

(b)30~90% 황산을 포함하는 제 1모액 유출물을 얻기 위하여 제 1클로로메틸화된 중간체와 황산의 혼합물에 켄치용액을 비-교반 플러그-흐름 하류첨가하여 켄치된 제 1클로로메틸화된 중간체를 제공하도록 제 1클로로메틸화된 중간체를 켄치하는 단계; 및

(c)하나 혹은 그 이상의 후속적인 클로로메틸화 반응에서 재사용하기 위해 제 1모액 유출물을 분리하는 단계;

로된 제 1클로로메틸화 반응; 및

(ii)(a')제 2클로로메틸화된 중간체와 황산의 혼합물을 제공하기 위하여 황산 및 상기 클로로메틸화-켄치 반응 전에 얻어진 모액 유출물의 일부분의 존재하에서 제 2가교 폴리(비닐방향족) 공중합체를 클로로메틸화하는 단계;

(b')30~90%의 황산을 포함하는 제 2모액 유출물을 얻기 위하여 제 2클로로메틸화된 중간체와 황산의 혼합물에 켄치 용액을 비-교반 플러그-흐름 하류첨가하여 켄치된 제 2클로로메틸화된 중간체를 제공하도록 제 2클로로메틸화된 중간체를 켄치하는 단계; 및

(c')하나 혹은 그 이상의 후속적인 클로로메틸화 반응에서 재사용을 위하여 제 2모액 유출물을 분리하는 단계

로된 제 2클로로메틸화 반응을

포함하는 멀티-배치 방법으로의 음이온 교환수지 제조방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제 1 혹은 제 2모액 유출물이 파트(ii)의 단계 (a')내지 (c')로 반복되는 하나 혹은 그 이상의 후속적인 클로로메틸화반응에서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체는 겔상 공중합체임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 켄치 용액은 물, 묽은 염산, 묽은 황산, 메탄올 및 메틸알 중 하나 혹은 그 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 클로로메틸화 중간체는 모액 유출물을 제공하기 위하여 클로로메틸화된 중간체 1부당 0.5~5중량부의 켄치용액으로 켄치되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제 1항에 있어서, 파트 (i) 및 (ii)에서 각각 단계 (b) 및 (b') 중 하나 혹은 그 이상은 모액 유출물을 얻기 위하여 클로로메틸화된 중간체와 황산의 혼합물로부터 액체를 먼저 제거한 다음, 클로로메틸화된 중간체에 켄치 용액을 비-교반 플러그-흐름 하류첨가하여 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 클로로메틸화-켄치-반응 전에 얻어진 모액 유출물 0.75~4부는 파트(ii)의 단계 (a')에서 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체의 1부당 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 8

제 1항에 있어서, 파트(ii)의 단계 (a')에서 사용된 상기 클로로 메틸화-켄치-반응 전에 얻어진 상기 모액 유출물은 40~70%의 황산과 1~20%의 클로로메틸 메틸에테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 9

제 1항에 있어서, 나아가 음이온 교환수지를 제공하기 위하여 켄치된 클로로메틸화된 중간체와 충분한 아미노화 시약을 접촉하여 단계 (b) 혹은 (b')로부터의 켄치된 클로로메틸화된 중간체를 아미노화하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 10

(a)30~90%의 황산을 포함하는 모액 유출물을 얻기 위하여 클로로메틸화된 중간체와 황산의 혼합물에 켄치용액을 비-교반 플러그-흐름 하류첨가하여 클로로메틸화된 중간체를 켄치하는 단계;

(b)후속 클로로메틸화 반응에서 재사용하기 위해 모액 유출물을 분리하는 단계; 및

(c)황산 및 상기 클로로메틸화-켄치 반응 전에 얻어진 30~90%의 황산을 포함하는 모액 유출물의 일부분의 존재 하에서 추가의 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체를 클로로메틸화하는 단계;

를 포함함을 특징으로 하는

클로로메틸화 중간체와 황산 혼합물을 제공하기 위해 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체가 황산의 존재하에서 클로로메틸화되고 그 후, 클로로메틸화된 중간체를 켄치용액으로 켄치한 후, 마지막으로 클로로메틸화된 중간체를 아미노화제로 기능화시키는 멀티-배치 방법에 의한 개선된 음이온 교환수지 제조방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 가교 폴리(비닐방향족)공중합체의 클로로메틸화 단계중에 증진된 황산회수 및 재순환을 포함하는 음이온 교환수지의 개선된 제조 방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 비-교반된 플러그-흐름(plug-flow) 켄치(quench)방법 사용후에, 회수된 반응 유체를 후속적인 클로로메틸화 반응에 재순환시키는 것에 관한 것이다.
- <2> 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체의 클로로메틸화는 클로로메틸 메틸 에테르( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$  혹은 CME)를 제조되고, 포르말데히드, 메탄올 및 클로로수프산(식 I 을 참고)을 함유하는 반응 혼합물로부터 원위치(*in situ*) 반응되는 방법을 사용하여 여러해동안 행하여져 왔다. 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체의 클로로메틸화는 식 II에 나타내었으며, "Ar"은 방향족 고리를 나타낸다.
- <3> 
$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCHO} + \text{HSO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (\text{I})$$
- <4> 
$$\text{폴리(Ar)} + \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{폴리(ArCH}_2\text{Cl)} + \text{CH}_3\text{OH} \quad (\text{II})$$
- <5> 독성 및 취급에 따른 문제점에 있어서, CME의 원위치 발생 및 반응(EP 277,975 및 미국 특허 제 4,225,677에 개시된 바와 같은)은 CME를 별도로, 예를들어 모든-CME 클로로메틸화 혹은 클로로메틸화로 발생하는 바람직한 방법이며, 여기서 CME 그 자체가 클로로메틸화 반응 혼합물로부터 회수되거나 혹은 재생되며, 저장 혹은 후속 클로로메틸화 반응에 원료물질로서 첨가된다.
- <6> 클로로메틸화 반응 완료시, 반응 매질은 열을 분산시키고 완전히 비활성되도록(미국 특허 제 4,636,554, 독일 특허출원 DD 250,128 및 미국 특허 제 5,600,022에 개시된 바와 같은)혼합 혹은 교반하면서 물 혹은 적합한 유기용매를 첨가하여 비활성화시키거나 혹은 켄치(quench)된다. 반응 생성물을 분리하여 일반적으로 물 혹은 유기용매 뿐만 아니라 수산화나트륨 수용액과 함께 교반하면서 세척하여, 비드에 남아있는 과량의 황산 및 어떠한 반응하지 않은 CME를 제거한다.

- <7> 음이온 교환수지 생성물은 그후 통상적인 아미노화 반응에 의해 제공된다. 클로로메틸화 반응에서 HCl의 공급원으로서 혹은  $H_2SO_4$  반응 매질로 CSA를 사용함에 따른 단점은 환경적인 이유로 인한 처리 및 처분을 요구하는 많은 양의 폐기산의 발생이다.
- <8> 본 발명에 의해 개시된 문제점은 황산의 사용 및 후속적인 폐기 처분을 최소화하여 황산 클로로메틸화를 기초로 한 음이온 교환수지의 제조에 사용되는 종래 방법의 결함을 극복하는 것이며 한편, 통상적인 황산 클로로메틸화 반응에 더욱 의존함으로써 어떠한 물리적인 안정성의 감소없이 바람직한 음이온 교환수지가 제공된다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 본 발명에 의해 가교(비닐방향족) 공중합체는 황산의 존재하에서 클로로메틸화되어 클로로메틸화된 중간체와 황산의 혼합물을 제공하고, 그 후 켄치(quench)용액으로 클로로메틸화 중간체를 켄치하고 마지막으로 아미노화제로 클로로메틸화 중간체에 작용기를 도입하는 멀티-배치(multi-batch)방법으로 음이온 교환수지를 제조하는 방법이 제공되며,
- <10> (a)30~90%의 황산을 포함하는 모액 유출물을 얻기 위하여 클로로메틸화된 중간체와 황산의 혼합물에 켄치용액을 비-교반된 플러그-흐름 하부 첨가하여 클로로메틸화 중간체를 켄치하는 단계(quenching); (b)연속 클로로메틸화 반응에서 재사용을 위해 모액 유출물을 분리하는 단계; 및 (c)황산 및 클로로메틸화-켄치 전에 얻어진 30~90%의 황산을 포함하는 모액 유출물의 일부의 존재하에 부가적인 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체를 클로로메틸화하는 단계를 포함함을 특징으로한다.
- <11> 나아가 상세한 구현에 있어서, 본 발명은
- <12> (i)(a)제 1클로로메틸화된 중간체와 황산의 혼합물을 제공하기 위하여 제 1가교 폴리(비닐방향족) 공중합체를 황산의 존재하에서 클로로메틸화하는 단계;
- <13> (b)30~90%의 황산을 포함하는 제 1모액 유출물을 얻기 위하여 제 1 클로로메틸화된 중간체와 황산의 혼합물에 켄치용액을 비-교반된 플러그-흐름으로 하부첨가하여 켄치된 제 1 클로로메틸화 중간체가 제공되도록 제 1클로로메틸화 중간체를 켄치하는 단계; 및
- <14> (c)하나 혹은 그 이상의 후속적인 클로로메틸화 반응에서 재사용하기 위하여 제 1모액 유출물을 분리하는 단계;를 포함하는 제 1클로로메틸화 반응 및
- <15> (ii)(a')제 2클로로메틸화된 중간체 및 황산의 혼합물을 제공하기 위하여 황산과 상기 후속적인 클로로메틸화-켄치 반응 전에 얻어진 모액 유출물 일부의 존재하에서 제 2가교 폴리(비닐방향족) 공중합체를 클로로메틸화하는 단계;
- <16> (b')30~90%의 황산을 포함하는 제 2모액 유출물을 얻기 위하여 제 2클로로메틸화 중간체와 황산의 혼합물에 켄치용액을 비-교반 플러그-흐름 하부로 첨가하여 켄치된 제 2클로로메틸화된 중간체가 제공되도록 제 2클로로메틸화된 중간체를 켄치하는 단계; 및
- <17> (c')하나 혹은 그 이상의 연속 클로로메틸화 반응에서 재사용하기 위해 제 2모액 유출물을 분리하는 단계를 포함하는,
- <18> 제 2클로로메틸화 반응을 포함하는 방법으로 음이온 교환수지를 멀티-배치 방법으로 제조하는 방법이 제공된다.
- <19> 또 다른 견지에서, 본 발명에 의하여 제 1혹은 제 2 모액 유출물의 일부가 상기 부분(ii)에서 단계(a')내지 (c')에 걸쳐 반복되는 하나 혹은 그 이상의 후속적인 클로로메틸화 반응에 사용되는 후자의 방법이 제공된다.

### 발명의 구성 및 작용

- <20> 발명자들은 비-교반 플러그-흐름 켄치단계를 행한후에 회수된 클로로메틸화 반응유체를 후속적인 클로로메틸화 반응에 재순환시키는 것을 기초로 한 멀티-배치공정으로 음이온 교환수지를 제조하는 개선된 방법을 발견하였다. 발명자들은 고농도로 회수되는 황산을 제공하는 플러그-흐름 켄치와 회수된 황산 혼합물을 후속 클로로메틸화 반응에서 선택된 양으로 순환 혹은 재사용하는 결합으로 인하여 놀랍게도, (1)음이온 교환수지 제조

도중에 필요로 하는 원료물질을 감소시키고 폐기 황산처리공정의 환경에 대한 영향이 감소되고 (2)통상적인 교반-켄치 비-재순환 황산 클로로메틸화에 의해 제조된 음이온 교환수지의 모든 구체적인 성능을 충족하는 음이온 교환수지가 생성된다.

- <21> 본 명세서에 개시된 바와 같이, 하기의 용어는 내용중에 명백하게 달리 기재하지 않는한 다음과 같이 정의된다. 용어 "공중합체"는 위치 이성질체를 포함하는 둘 혹은 그 이상의 다른 단량체의 단위를 함유하는 중합체 조성물을 말한다. 용어 "음이온 교환수지"는 본 명세서에서 통상적으로 사용되며, 강염기 음이온 교환수지(SBA), 약염기 음이온 교환수지(WBA) 및 관련된 음이온성 작용 수지를 말하며, 4차 암모늄 작용기(클로라이드, 히드록시드 혹은 카르보네이트 형태), 디알킬아미노 혹은 치환된 디알킬아미노 작용기(유리 염기 혹은 산 염형태) 및 아미노알킬포스포네이트 혹은 이미노디아세테이트 작용기를 각각 함유하는 겔상(gelular) 혹은 거대다공성(macroporous)중 하나이다. 본 명세서에서 사용된 용어 "클로로메틸화된 중간체" 혹은 "CMI" 혹은 "클로로메틸화된 공중합체"는 가교된 폴리(비닐방향족) 공중합체를 말하여 이는 클로로메틸화되며, 상기 중합체는 방향족 고리당 평균 0.5~2의 클로로메틸 기를 함유한다.
- <22> 다음의 약자가 본 명세서에서 사용된다: SAB = 강염기 음이온 교환수지; WBA = 약염기 음이온 교환수지; g = 그램; ml = 밀리리터; mm = 밀리미터, cm = 센티미터; 압력은 킬로파스칼(kPa)이다. 달리 언급되지 않는 한, 열거된 범위는 포함 및 조합되며 온도는 섭씨(℃)이며 퍼센트(%)는 중량기준이다.
- <23> 본 발명의 방법은 매질로 황산을 포함하는 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체의 어떠한 클로로메틸화 반응을 기초로 하는 음이온 교환수지의 제조에 유용하다. 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체는 공중합체, 수성 포름알데히드 용액, 염산수용액, 메탄올 및 프리델-크래프트 촉매(예, 염화 제2철)의 교반된 혼합물에 CSA를 첨가하여 본 발명의 방법에서 전형적으로 클로로메틸화된다. 선택적으로, 공중합체와 프리델-크래프트 촉매는 CSA, 포름알데히드, 염산 및 메탄올로된 용액을 형성한 후에 첨가될 수 있다.
- <24> 전형적으로, 클로로메틸화 반응은 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체 1몰당 CME 0.5~7몰, 바람직하게는 1.5~4.5몰에 상응하는 양으로 CME 혹은 CME-형성 반응물과 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체를 접촉시킴으로써 행하여진다.
- <25> 전형적으로 클로로메틸화 반응은 반응 온도를 50℃이하로, 바람직하게는 20~45℃ 및 보다 바람직하게는 30~45℃로 유지시켜 진행되며, 그 후 0~8시간동안, 바람직하게는 1~4시간동안 유지된다.
- <26> 적합한 프리델-크래프트(Friedel-Craft) 촉매는 예를 들어, 징크(zinc) 클로라이드, 징크 옥사이드, 제 2염화 철(ferric chloride), 페릭 옥사이드, 틴(스테인) 클로라이드, 지르코늄 클로라이드 및 알루미늄 클로라이드를 포함하며; 바람직한 촉매는 제 2염화철이다. 프리델-크래프트 촉매는 전형적으로 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체 1몰당 촉매 0.01~0.2몰, 바람직하게는 0.02~0.1몰 그리고 보다 바람직하게는 0.03~0.07몰에 상응하는 양으로 사용된다. 본 발명의 목적에 있어서, 공중합체의 몰은 전형적으로 1그램 몰당 106그램의 당량(equivalent)분자량을 갖는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 (p(St-DVB))를 기준으로 한다.
- <27> 클로로메틸화 반응 완료시, 반응 유체(모액)은 주로 황산, 미반응 CME, 메탄올, 물, FeCl<sub>3</sub> 및 예를 들어, 황화철 복합물(complex), 메틸알(디메톡시메탄), 포름알데히드의 올리고머 및 선형 폴리스티렌 유도체와 같은 클로로메틸화 반응의 다른 부생성물로 구성된다.
- <28> 유지시간의 마지막에, 반응 혼합물은 약 25~30℃로 냉각되고 교반이 중단된다. 반응 혼합물을 약 5분~1시간동안 침전되도록 하며 클로로메틸화 반응 유체(모액)의 일부분은 중력 혹은 사이펀(siphon) 수단(공기 혹은 질소압에 의한 배출(draining) 혹은 완전한 진공 흡입)에 의해 수집용기로 침전된 비드층의 하부로부터 제거된다.
- <29> 켄치용액은 그 후, 침전된 비드층의 하부로부터 모액을 상기와 같은 수집용기내로 혹은 제 2의 수집용기(내용물은 제 1수집용기의 내용물과 후에 합쳐질 수 있다)내로 수집된 모액이 원하는 수준의 황산 함량을 나타낼때까지 연속적으로 그리고 동시에 제거와 함께 침전된 비드층의 상부에 첨가된다. "켄치" 단계의 목적은 클로로메틸화 반응을 회색 및 켄치시키는 것이며 이에 따라 CMI는 나아가 안정성 및 환경적인 이슈와 관련된 염려없이 상응하는 음이온 교환수지의 전반적인 제조에서 공정처리될 수 있다.
- <30> 전형적으로, 켄치 용액은 물, 묽은 염산, 묽은 황산, 메탄올 및 메틸알 중 하나 혹은 그 이상으로부터 선택되며; 바람직하게 켄치 용액은 물 혹은 메탄올 혹은 이들의 혼합물이며 보다 바람직하게는 물이다. 임의로 켄치 용액은 1~10% HCl 혹은 1~20%의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 묽은 산용액일 수 있다. 그러나, 묽은 산이 켄치용액으로 사용되는 경우, CMI 세척량의 증가가 음이온 교환수지에 작용기 도입 전에 요구된다. 전형적으로 사용된 켄치용액



의 양은 모액 유출물을 제공하도록 CMI 1부당 켄치용액 0.5~5부, 바람직하게는 1~4부, 보다 바람직하게는 2~3중량부에 해당하는 비율로 사용된다.

<31> 상기와 같이 수집된 모액 유출물의 양은 클로로메틸화된 공중합체의 특정한 종류 및 원하는 작용화 정도에 따라 변화할 것이다. 상기 모액 유출물은 여러단계에서 수집되고 행하여져, 황산농도가 30~90%, 바람직하게는 40~70%, 보다 바람직하게는 45~60%인 재순환에 적합한 용액으로 제공된다. 전형적으로 모액 유출물은 CME 혹은 이것의 성분 반응물(메탄올, 포름알데히드, 염산)으로서 CME 1~20%; 물 0~60%, 바람직하게는 5~50%, 보다 바람직하게는 10~30%; 메탄올 5~30%, 바람직하게는 5~25%, 그리고 보다 바람직하게는 8~20%를 함유한다. 바람직하게 후속적인 클로로메틸화 반응에서 사용되는 상기 클로로메틸화-켄치-반응전에 얻어진 모액 유출물은 황산 40~70% 및 CME 1~20%를 포함한다.

<32> 바람직하게 상기 모액 유출물은 부가의 정제없이 후속적인 클로로메틸화 반응에 사용된다. 전형적으로 후속 클로로메틸화 반응에 사용되는 모액 유출물(상기 클로로메틸화-켄치-반응 결과로부터 얻어진)의 양은 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체 1부당 중량을 기준으로 모액 유출물 0.75~4부, 바람직하게는 1~3부, 보다 바람직하게는 1.2~2.5 중량부이다.

<33> 바람직하게, 켄치방법은 모액 유출물을 얻기 위하여 교반하지 않고 CMI와 황산의 혼합물로부터 액체 혹은 이들의 일부분을 먼저 제거한 후, 클로로메틸화된 중간체에 켄치용액을 비-교반 플러그-흐름 하류 첨가함으로써 행하여진다. 그러나, 켄치 용액의 첨가는 임의로 초기의 모액 유체를 유출시킴과 동시에 시작될 수 있다. 켄치완료 후에, CMI는 추가적인 물을 첨가하여 세척되고, 바람직하게 상기된 바와 같이, 플러그-흐름 켄치 혹은 임의로 혼합(교반) 및 배수된다.

<34> 전형적으로, CMI는 충분한 아미노화제와 접촉되고 기능화되어 음이온 교환수지를 제공한다. 예를 들어, 세척된 CMI는 NaOH 수용액으로 약 pH 8~10로 중화되며, 아미노화 시약(원하는 음이온 교환수지의 형태에 따라 트리에틸아민, 디메틸아민, 디에탄올아민, 아미노알킬포스포나 시약, 이미노디아세테이트 혹은 N-메틸글루카민등)이 CMI의 수성 슬러리에 첨가된다. 바람직한 아미노화제(aminating agent)는 하나 혹은 그 이상의 디메틸아민, 트리에틸아민, 디에탄올아민, 이미노디아세테이트 및 N-메틸글리카민으로부터 선택된다. 반응 혼합물의 온도는 그 후, 1~8시간동안에 걸쳐 25~60°C로 상승되며 25~60°C에서 추가적으로 1~8시간동안 유지된다. 이때 소량의 50% NaOH 수용액이 반응 혼합물에 첨가되며 어떠한 과량의 휘발성 아미노화제가 증류에 의해 회수된다.

<35> 결과 음이온 교환수지 비드는 잔류 액체없이 배수되며, 고온수 및 묽은 HCl 수용액으로 잔류 촉매와 아미노화제를 제거하도록 세척된다. 결과 SBA, WBA 혹은 음이온성 작용기 수지는 음이온 교환용량(밀리당량/밀리미터(meq/ml) 혹은 meq/g(건조수지)), 광학적 외관(% 비드의 완전성) 및 요구되는 다른 물성으로 특성화된다.

<36> "비활성화" 혹은 "켄치" 및 플러그-흐름 기술을 사용하여 CMI로부터 모액의 분리, 그리고 후속 클로로메틸화 반응에서 회수된 모액의 최소 일부분을 직접 재-사용(바람직하게는 정제없이)하는 것은 결과물인 음이온 교환수지 비드의 물리적 안정성의 손상없이 클로로메틸화 반응에서 사용된 황산의 회수가 증대되도록 한다. 플러그-흐름 켄치방법의 사용은 유체 그 자체를 켄치시킴으로써 현저하게 희석하지 않고 클로로메틸화 반응 모액이 보다 효율적으로 회수되도록 한다. 게다가, 회수된 모액을 후속 클로로메틸화 반응 배치에 직접 재순환하는 것은 나아가 새로운 원료물질의 사용을 감소시키며 폐황산 처리의 필요성을 감소시킴으로 전체의 비용을 감소한다. 선택적으로, 후속 클로로메틸화 반응으로 재순환되지 않은 회수된 모액의 어떠한 부분은 증류되어 농축된 형태의 황산으로 회수되며, 그 후 이는 판매되거나, 다른 화학 공정에서 사용될 수 있다.

<37> 본 발명의 방법에 따라 부가의 정제없이 회수된 모액이 후속 클로로메틸화 반응에서 원료물질의 일부분을 대체하도록 사용될 수 있는 것은 모액에 클로로메틸화 반응 부산물의 존재(황산철 복합물, 메틸알(디메톡시메탄), 포름알데히드와 선형 폴리스티렌 유도체의 올리고머와 같은)로 인하여 예기치 못하였던 것이다; 이들 부산물은 원하는 클로로메틸화 반응을 가능한한 방해하는 것으로 예상될 수 있다. 미국 특허 제 4,636,554, 독일 특허 출원 DD 250,128 및 미국 특허 제 5,600,022에서는 클로로메틸화 반응으로부터 반응 유체는 HCl로 처리되며 나아가 정제되고 클로로메틸화 반응에서 사용되기 전에 만족되는 원료물질로 분리된다. 그러나, 본 발명의 방법은 이러한 부가적인 분리와 정제 단계를 필요로 하지 않고 선택된 양의 모액이 후속 클로로메틸화 반응에 직접 사용되도록 한다.

<38> 표 1에 본 발명의 방법 사용을 기초로 한 황산 회수에 있어서 상대적으로 향상된 사항을 정리하였다. 동량의 켄치 용액(물)을 사용하여, 교반하는 통상적인 켄치(실시예 1)는 1~6 재순환 배치(실시예 3)에서 회수된 모액의 사용을 기준으로 하여 본 발명의 플러그-흐름 켄치 방법을 사용하여 회수된 동일한 양의 모액중의 약 50% 황산

(85~90% 회수)에 비하여 28% 황산(클로로메틸화 반응에서 사용된 황산의 양을 기준으로 52% 회수)을 함유하는 모액을 제공한다.

### 표 1

<39> 황산 회수

	교반하고/재순환된 모액을 사용 하지 않는 표준 켄치	교반하지 않고/모액을 재순환시키 는 플러그-흐름 켄치
실시예	1	3*
클로로메틸화 반응당 총 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	206	242
켄치수(g)	330	330
모액중의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	28%	50~54%
모액(380g) 중 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 의 회수 %	52%	85~90%

<40> \* = 1-6 재순환 배치

<41> 표 2에는 본 발명에 의한 방법의 사용을 기초로 한 클로로메틸화 반응에 있어서 원료물질 사용의 상대적인 감소를 정리하였다. 실시예 3은 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체 1부당 1.2부 모액의 사용을 나타내며, 이는 후속 클로로메틸화 반응에서 전반적으로 새로운 원료물질(비-중합체)사용이 16%의 감소되는 것에 상응한다.

### 표 2

<42> 클로로메틸화 반응에 대한 원료물질의 사용

원료물질	실시예 #1	실시예 #3*	% 감소
p(St-DVB)	106	106	---
CSA	244	207	15
55% HCHO/35% MeOH/10% H <sub>2</sub> O	136	122	10
MeOH	32	10	69
35% HCl(aq)	40	42	---
40% 제 2염화철(aq)	18	13	28
회수된 모액	---	130	---
총("새로운 비-공중합체 물질")	470	394	16%

<43> \* = 1-6 재순환 배치

<44> 표 3에, 교반하고 모액을 재순환하지 않는 통상적인 켄치에 비하여 (1)보다 높은 산농도에서 황산 회수가 증대되고 및 (2)후속 클로로메틸화 반응에서 원료물질 요구가 감소되는 잇점을 정리하였다.

### 표 3

<45> 황산 회수 및 원료물질 감소

	교반하고/재순환되는 모액을 사용하지 않는 표준 켄치	교반하지 않고/모액을 재순환시키는 플러그-흐름 켄치
실시에	1	3*
모액중의 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	28%	50-54%
모액(380g)중의	52%	80-90%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 의 회수 %	470	394
클로로메틸화 배치(g)당	0	16%
사용되는 "새로운" 물질(g)		
"새로운" 물질 사용의 감소%		

<46> \* = 1-6 재순환 배치

<47> 플러그-흐름 수화/켄치는 강산 양이온 교환수지의 제조에서 슬론화된 공중합체 반응 혼합물의 회수에 사용되어 왔다(보다 일반적이고 상세한 내용은 EP 223,596-B를 참조); 그러나, 이러한 방법은 수화 혹은 켄치 유체의 주요한 부분으로서 상대적으로 고농도인 황산(예를 들어, 60% 혹은 그 이상)의 사용을 필요로 한다. 상기된 바와 같이, 심지어 묽은 산 켄치용액의 사용은 기능화(functionalization, 작용화)전에 CMI 세척량을 증가시키며-켄치용액으로서 보다 고농도인 산의 사용은 이러한 문제를 악화시킨다.

<48> 본 발명에 의한 방법의 실시예 유용한 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체로는 배치-케틀중합, 연속적인-반연속 켄팅 컬럼 중합 및 이들의 조합과 같은 통상의 수성 서스펜션 중합방법으로 형성된 공중합체를 포함한다. 본 발명의 방법에서 유용한 적합한 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체로는 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬-치환된 스티렌 및 비닐나프탈렌과 같은 단일치환된 비닐방향족 단량체를 기초로 한 것들을 포함하며; 바람직하게 비닐방향족 단량체는 스티렌 및 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬-치환된 스티렌으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 적합한 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬-치환된 스티렌에 포함되는 것은 예를 들어, 에틸비닐벤젠, 비닐톨루엔, 디에틸스티렌, 에틸메틸스티렌 및 디메틸스티렌이며; 앞서 언급된 비닐방향족 단량체 각각의 어떠한 다양한 위치 이성질체는 적합한 것으로 이해된다. 어떠한 상기된 단량체의 혼합물로부터 제조된 것과 같은 공중합체는 또한 본 발명에서 사용될 수 있다. 전형적으로 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체는 중합된 단위로서 비닐방향족 단량체 80-99%, 바람직하게는 90-99% 그리고 보다 바람직하게는 93%-98%를 함유할 것이다.

<49> 임의로, 지방족 불포화 단량체와 같은 비-방향족 비닐 단량체 예를 들어, 비닐클로라이드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 (메트)아크릴산의 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬 에스테르(메틸아크릴레이트와 같은) 또한 비닐방향족 단량체에 첨가하여 사용될 수 있다. 사용되는 경우, 비-방향족 비닐 단량체는 전형적으로 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체를 형성하기 위하여 사용된 총 단량체의 중량을 기준으로 중합 유니트로서 0-20%, 바람직하게는 0-10중량% 그리고 보다 바람직하게는 0-5중량%를 포함한다.

<50> 본 발명에서 유용한 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체를 제공하기 위하여 상기로부터 단일 불포화 단량체와 공중합될 수 있는 교차결합체(crosslinker)는 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐피리딘, 디비닐나프탈렌, 및 디비닐자일렌과 같은 방향족 폴리비닐화합물(전형적으로 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체의 0.1-20%, 바람직하게는 0.5-10% 및 보다 바람직하게는 2-7%); 및 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리비닐시클로hex산, 1,5-헥사디엔, 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 및 트리알릴 이소시아누레이드와 같은 비-방향족 가교 단량체이다. 사용되는 경우, 지방족 가교 단량체는 중합단위로서 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체를 0-10%, 바람직하게는 0-5% 그리고 보다 바람직하게는 0-2% 포함된다. 바람직하게, 본 발명의 방법에서 사용된 가교 폴리(비닐방향족)중합체는 중합된 디비닐벤젠 단량체 단위를 0.1-20%, 바람직하게는 2-7%를 함유하는 스티렌 에틸비닐벤젠-디비닐벤젠 공중합체(St-DVB 공중합체 혹은 p(St-DVB)로 칭함)이다.

<51> 본 발명에서 유용한 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체는 예를 들어, 벤조일 퍼옥시드, 큐멘 퍼옥시드, 테트라린 퍼옥시드, 아세틸 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, 카프로일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥토에이트(tert-부틸퍼옥시-



2-에틸헥사노에이트로도 또한 알려짐), tert-부틸 퍼벤조에이트, tert-부틸 디퍼프탈레이트, 비스(4-tert-부틸 시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트 및 tert-부틸 퍼옥시피발레이트와 같은 유기퍼옥시드, 하이드로퍼옥시드 및 관련된 개시제와 같은 단량체-가용성 개시제를 포함하는 자유-라디칼 개시제를 사용하여 제조된다. 또한 아조디 이소부티로니트릴, 아조디이소부티르아미드, 2,2'-아조-비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 아조-비스( $\alpha$ -메틸부티로니트릴) 및 디메틸-, 디에틸 혹은 디부틸 아조-비스-(메틸발레레이트)와 같은 아조개시제가 유용하다.

<52> 본 발명의 방법에서 사용되는 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체의 제조에 유용한 적합한 수성상 분산제 및 서스펜션 안정화제로는 예를 들어, 전분, 젤라틴, 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 미분된 입자(실리카, 점토(clay), 분쇄된 이온교환수지) 및 칼슘 히드록시포스페이트, 특히 수산화 인회석과 배합된 것과 같은 무기염을 포함한다. 무기염은 물에 완전히 가용성이거나 혹은 아닐 수 있으며, 완전히 가용성이 아닌 경우에 미분된 입자와 같이 행동한다. 분산제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 소듐클로라이드 및 소듐설페이트와 같은 가용성 무기염이 수성상에서 불포화 단량체의 용해도를 감소시키기 위해 상기 언급한 분산제에 첨가되어 함께 사용될 수 있다.

<53> 바람직하게, 가교 폴리(비닐방향족)공중합체는 겔상(gelular) 공중합체이나, 거대다공성(macroporous) 공중합체가 본 발명의 방법에서 또한 사용될 수 있다. 바람직한 거대다공성 공중합체 비드는 미국 특허 No. 4,382,124에 개시된 타입의 것들이며, 다공성은 단량체에 대하여는 용매이나 중합체에 대하여는 용매가 아닌 포로젠(porogen)("상증량제" 혹은 "침전제"로 알려진)의 존재하에서 서스펜션 중합에 의해 공중합체 비드에 도입된다.

<54> 전형적인 거대다공성 공중합체 제조는 예를 들어, 서스펜션 보조제(분산제, 보호적인 콜로이드 및 완충용액과 같은)를 함유하는 연속적인 수성상 용액을 제조한 후 비닐방향족 단량체 80~99%(바람직하게는 90~99%, 보다 바람직하게는 93~98%) 폴리비닐 가교 단량체, 자유-라디칼 개시제 0.1~20% 및 단량체 1부당 포로젠(톨루엔, 자일렌, (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)-알카놀, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-포화 탄화수소 혹은 폴리알킬렌 글리콜과 같은) 0.2~1부를 함유하는 단량체 혼합물과 혼합하는 것을 포함한다. 단량체 및 포로젠의 혼합물은 그 후, 상승된 온도에서 중합되고 포로젠은 다양한 방법으로 결과 중합체 비드로부터 후속적으로 제거된다: 예를 들어, 톨루엔, 자일렌 및 (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)알콜이 증류 혹은 용매 세척에 의해 그리고 폴리알킬렌글리콜은 물 세척으로 제거될 수 있다. 적합한 (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)-알카놀은 예를 들어, t-아밀 알콜(2-메틸-2-부탄올), 메틸이소부틸카르비놀(MIBC 혹은 4-메틸-2-펜타놀), n-부틸알콜, 2차-부틸알콜, 이소부틸알콜, 2-에틸헥사놀 및 데칸올을 포함한다. 적합한 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-포화된 탄화수소로는 예를 들어, 헥산, 헵탄 및 이소옥탄을 포함한다.

<55> 본 발명의 방법에서 사용된 가교 폴리(비닐방향족) 공중합체는 전형적으로 약 0.1~2mm직경의 부피평균입자 크기 분포를 갖는 구형 비드의 형태이다. 바람직하게, 입자 크기분포는 0.15~1.0mm(전형적으로 95%이상), 보다 바람직하게는 0.3~0.7mm 가장 바람직하게는 0.4~0.6mm(전형적으로 90%이상)이며, 이는 각각 대략 18~100, 20~50 및 30~40메쉬(미국 표준 스크린 크기)에 상응한다.

<56> 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 모든 비율, 부 및 퍼센트는 달리 상세하게 언급되지 않는 한 중량을 기준으로 하며, 사용된 모든 시약은 달리 언급하지 않는 한 우수한 공업용급을 사용하였다. 실시예와 표에 사용된 약자는 하기한 바와 같다.

<57>	p(St-DVB) = 스티렌-디비닐벤젠 공중합체
	CME = 클로로메틸 메틸 에테르
	CSA = 클로로술폰산
	HCHO = 포름알데히드
	MeOH = 메탄올
	meq/ml = 밀리당량/밀리리터
	meq/g = 밀리당량/그램(건조)
	PB % = % 완전한 비드(홀 및 균열이-없는)

<58> **실시예 1** (비교)

<59> 반응기 용액의 회수 및 재순환이 없는 통상적인 교반 켄치방법의 사용을 설명한다. 클로로메틸화 중간체는 제 2 염화철 대 p(St-DVB)의 몰비율이 0.04/1이 되도록 4.3% DVB, 136g의 포름알데히드 수용액(55% 포름알데히드,

35%MeOH), 40g의 HCl 수용액(35%), 32g의 MeOH 및 충분한 양의 수성 제 2염화철(40%)(전형적으로 약 15g)을 함유한 106g의 p(St-DVB)를 포함하는 교반 반응용기에 4시간에 걸쳐 244g의 CSA를 첨가하여 제조하였다. CSA 첨가 도중 반응 혼합물의 온도는 40℃이하로 유지되었다. CSA첨가 완료후에, 반응 혼합물을 교반하면서 2.5시간동안 38-40℃에서 유지되었다. 반응 혼합물은 25-30℃로 냉각되었고 켄치용액(330g의 물)이 클로로메틸화 중간체에 교반하면서 첨가되었다. 켄치반응 혼합물을 10-30분동안 혼합한 후에, 모액은 반응용기 바닥으로부터 수집병으로 380g이 수집될 때까지(%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 28%, 계산에 의해) 배수되었다. 클로로메틸화된 중간체는 그 후, 상기와 같이 추가의 물로 세척되었다.

<60> 세척된 클로로메틸화 중간체는 200-400g의 물로 슬러리화되었으며 50%의 수성 NaOH로 pH8-10가 되도록 중화한 다음; 20-25℃의 온도가 유지되도록 냉각하면서 176g의 40% 트리메틸아민 수용액을 첨가하였다. 반응 혼합물의 온도는 그 후, 3시간에 걸쳐 50℃로 올리고 추가의 2시간동안 50℃에서 유지되었다. 이때 8g의 50% NaOH 수용액을 반응 혼합물에 첨가하고 과량의 트리에틸아민이 증류로 회수되었다. 결과 음이온 교환수지 비드(SBA)가 잔류 액체없이 배수되었고 고온수와 묽은 HCl수용액으로 세척하여 잔류 철 및 트리메틸아민 오염물을 제거하였다. 결과 SBA는 전형적으로 PB 99%이며 1.3meq/ml(4.1meq/g)의 음이온 교환 용량을 갖는다.

## <61> 실시예 2

<62> 클로로메틸화된 중간체는 제 2염화철 대 p(St-DVB)의 물비율이 0.04/1이 되도록 4.3% DVB, 136g의 포름알데히드 수용액(55% 포름알데히드, 35% 메탄올), 40g의 HCl수용액(35%), 32g의 MeOH 및 충분한 양의 제 2염화철(40%)용액(전형적으로 약 15g)을 함유하는 106g의 p(St-DVB)가 포함된 교반 반응 용기에 4시간에 걸쳐 244g의 CSA를 첨가하여 제조하였다. CSA첨가 도중에 반응 혼합물의 온도는 40℃이하로 유지되었다. CSA 첨가후에, 반응 혼합물은 교반하면서 2.5시간동안 38-40℃로 유지되었다.

<63> 반응 혼합물은 그 후, 25-30℃로 냉각되었고, 교반을 중단하였으며 혼합물을 최소 5분에서 1시간동안 침전되도록 하였다. 액체의 처음 부분은 비드층의 하부로부터 수집병으로 배수되었다. 켄치용액(330g의 물)이 그 후, 천천히 비드층의 상부에 첨가되면서 반응 용기 하부로부터 동일한 수집병으로 380g(모액, %H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 50%)이 될 때까지 추가의 액체가 배수되었다. 나머지 액체는 그 후, 비드층으로부터 배수되었고 클로로메틸화된 중간체는 하부로부터 액체를 배수하면서 비드층의 상부에 부가의 물을 첨가하여 세척되었다.

<64> 세척된 클로로메틸화된 중간체는 200-400g의 물로 슬러리화되었고 50%의 NaOH로 pH 8-10로 중화된 다음; 20-25℃의 온도가 유지되도록 냉각하면서 176g의 40% 트리메틸아민 수용액을 첨가하였다. 반응 혼합물의 온도를 그 후, 3시간에 걸쳐 50℃로 올리고 추가 2시간동안 50℃를 유지하였다. 이 때, 8g의 50% NaOH 수용액을 반응 혼합물에 첨가하고 과량의 트리메틸아민을 증류하여 회수하였다. 결과 음이온 교환수지 비드(SBA)는 잔류 액체가 없도록 배수하고 고온수와 묽은 HCl 수용액으로 세척하여 잔류철과 트리메틸아민 오염물을 제거하였다. 결과 SBA는 PB 99%이며 1.3meq/ml(4.1meq/g)의 음이온 교환용량을 갖는다.

## <65> 실시예 3

<66> 제 2염화철 대 p(St-DVB)의 물비율이 0.03-0.1/1, 전형적으로 0.04/1이 되도록 4.3% DVB, 122g의 포름알데히드 수용액(55% 포름알데히드, 35%메탄올), 42g의 HCl 수용액(35%), 10g의 MeOH, 실시예 2로부터 회수된 130g의 모액 및 약 15g의 제 2염화철(40%) 용액을 함유하는 106g의 p(St-DVB)를 포함하는 교반 반응기에 207g의 CSA를 첨가하는 것을 제외하고 실시예 2의 클로로메틸화 방법을 반복하였다. SBA를 제공하기 위한 켄치, 세척 및 아미노화는 실시예 2에 개시된 바와 같이 수행되었다. 결과 SBA는 전형적으로 PB 98%이며 1.3meq/ml(4.0meq/g)의 음이온 교환용량을 갖는다.

<67> 클로로메틸화 반응의 후속 반복은 실시예 3에 개시된 바와 같이 최대 6개의 재순환 배치에서 수행되었다. 모든 생성된 결과 SBA는 실시예 2에 개시된 SBA와 실질적으로 같은 음이온 교환용량과 PB % 특성을 갖는다.

## <68> 실시예 4

<69> 클로로메틸화 중간체는 제 2염화철 대 p(St-DVB)의 물비율이 0.04/1이 되도록 6%의 DVB, 134g의 포름알데히드 수용액(55%의 포름알데히드, 35%의 메탄올), 216g의 96% 황산, 91g의 HCl수용액(35%), 14g의 MeOH 및 제 2염화

철 용액을 함유하는 100g의 거대다공성 p(St-DVB)를 포함하는 교반 혼합물에 178g의 CSA를 천천히 첨가하여 제조하였다. 제 2염화철은 40%의 수용액으로 사용되었다. CSA첨가 도중의 반응 혼합물의 온도는 45℃이하로 유지되었다. CSA첨가 완료후에, 반응 혼합물은 교반하면서 40-50℃로 6시간동안 유지하였다.

<70> 반응 혼합물은 그 후, 25-30℃로 냉각되었고, 교반을 중단하고 혼합물을 최소 5분에서 최대 1시간동안 침전되도록 하였다. 액체의 처음 부분은 비드층의 하부로부터 수집병으로 배수되었다. 켄치 용액(240g의 물)은 그 후, 반응용기의 하부로부터 동일한 수집병으로 모든 액체가 비드층으로부터 배수될 때까지 부가적인 액체를 배수하면서 비드층의 상부에 서서히 첨가되었다; 이 단계에서 550g의 모액( $\text{H}_2\text{SO}_4 = 56\%$ )이 수집되었다. 클로로메틸화된 중간체는 그 후, 하부로부터 액체를 배수하면서 추가의 물을 비드층의 상부에 첨가하여 세척되었다.

<71> 세척된 클로로메틸화 중간체는 200-400g의 물로 슬러리화되었고 50%의 NaOH로 pH 8-10으로 중화되었다. 그 후, 20-25℃의 온도가 유지되도록 냉각하면서 535g의 24% NaOH 수용액과 190g의 40% 디메틸아민 수용액을 첨가하였다. 반응 혼합물의 온도는 그 후, 25℃에서 74℃로 올렸고, 74℃에서 가압하에서( $0.7-1.4 \times 10^2$  kPa 혹은 평방 인치당 10-20파운드) 추가의 2시간동안 유지되었고 그 후, 증류로 잔류 아민을 제거하였다. 결과 음이온 교환수지 비드(WBA)는 잔류액체가 없도록 배수되었고, 고온수와 묽은 HCl수용액으로 세척하여 잔류철과 디메틸아민 오염물을 제거하였다. 결과 WBA는 PB 100% 그리고 1.4meq/ml(5.0meq/g)의 음이온 교환수지 용량을 갖는다.

#### <72> 실시예 5

<73> 실시예 4의 클로로메틸화 방법은 제 2염화철 대 p(St-DVB)의 몰비율이 0.03-0.1/1로, 전형적으로 0.04/1의 비율로 되는 6%의 DVB, 115g의 포름알데히드 수용액 (55%의 포름알데히드, 35%의 MeOH), 36g의 96% 황산, 20g의 HCl 수용액(35%), 실시예 4로부터 회수된 250g의 모액 및 약 15g의 제 2염화철(40%) 용액을 함유하는 100g의 거대다공성 p(St-DVB)를 포함하는 교반 반응 용기에 223g의 CSA가 첨가되는 것을 제외하고 반복하였다. 켄치, 세척 및 아미노화는 WBA가 제공되도록 실시예 4와 같이 시행되었다. 결과 WBA는 전형적으로 PB 100%이며 1.4meq/ml(4.8meq/g)의 음이온 교환용량을 갖는다.

<74> 클로로메틸화 반응의 연속 반복은 실시예 5와 같은 방법으로 최대 7개의 배치에서 수행되었다. 제조된 모든 결과 WBA는 실시예 4에 개시된 WBA와 실질적으로 같은 음이온 교환용량 및 PB %특성을 갖는다.

#### <75> 실시예 6

<76> 클로로메틸화 혼합물은 115g의 포름알데히드 수용액(55% 포름알데히드, 35% MeOH), 27g의 MeOH 및 44g의 물을 함유하는 교반 반응 용기에 249g의 CSA를 4-5시간에 걸쳐 첨가하여 제조되었다. CSA를 첨가하는 도중의 반응 온도는 45℃이하를 유지하였다. 혼합물에 6.5% DVB를 함유하는 106g의 p(St-DVB)를 첨가한 다음, 충분한 양의 제 2염화철(40%)용액을 천천히 첨가하여 제 2염화철 대 p(St-DVB)의 몰비율이 0.04/1되도록 제조하였다. 제 2염화철의 첨가 후에, 반응 혼합물을 40℃로 유지하면서 4시간동안 교반하였다.

<77> 반응 혼합물은 그 후, 25-30℃로 냉각되었고, 교반을 중단하고 혼합물을 최소 5분에서 최대 1시간동안 침전되도록 하였다. 액체의 처음부분(195g)이 비드층의 하부로부터 수집병으로 배수되었다. 켄치 용액(75g의 MeOH)이 그 후, 반응 용기의 하부로부터 제 2수집병(125g의 모액,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 54\%$ )으로 배수되면서 비드층의 상부에 천천히 첨가되었다. 클로로메틸화된 중간체는 그 후, 하부로부터 액체를 배수하면서 추가의 메탄올을 비드층의 상부에 첨가하여 세척된다.

<78> 세척된 클로로메틸화 중간체에 그 후, 220g의 물과 165g의 디메톡시메탄(메틸알)을 첨가하였다. 혼합물은 교반되었고 50% NaOH 수용액으로 (pH 8-10) 중화되었다. 혼합물에 212g의 40% 트리메틸아민 수용액을 첨가한 다음, 40℃에서 4시간동안 반응 혼합물의 온도를 유지하였다. 과량의 트리메틸아민과 디메톡시메탄은 그 후, 증류로 제거 회수되었다. 결과 음이온 교환수지 비드(SBA)는 잔류액체로부터 배수되었고, 고온수와 묽은 HCl 수용액으로 세척하여 잔류철과 트리메틸아민 오염물을 제거하였다. 결과 SBA는 PB 98%이며 1.6meq/g(3.8meq/g)의 음이온 교환용량을 갖는다.

#### <79> 실시예 7

<80> 실시예 6의 클로로메틸화 방법이 114g의 포름알데히드 수용액(55%의 포름알데히드, 35% MeOH), 50g의 HCl 수용액(35%) 및 실시예 6에서 제2수집병으로부터 회수된 125g의 모액의 교반 혼합물에 177g의 CSA를 첨가하는 것을 제외하고 반복되었다. CSA의 첨가 도중의 반응 혼합물의 온도는 45℃이하로 유지되었다. 혼합물에 6.5%의 DVB를 함유하는 106g의 p(St-DVB)를 첨가한 다음, 충분한 양의 제 2염화철(40%) 용액을 천천히 첨가하여 제 2염화철 대 p(St-DVB)의 몰비율이 0.03-0.1/1이 되도록 제공되었다. 제 2염화철의 첨가 후에, 반응 혼합물을 40℃에서 유지하면서 4시간동안 교반하였다. 생성물의 켄치, 세척 및 아미노화를 실시예 6에 개시된 바와 같이 시행하였다. 결과 SBA는 전형적으로 PB 97%이며 1.6meq/ml(4.0meq/g)의 음이온 교환용량을 갖는다.

<81> 클로로메틸화 반응의 연속 반복은 실시예 7에 개시된 바와 같이, 최대 7개의 순환 배치에서 수행되었다. 제조된 모든 SBA는 실시예 6에 개시된 SBA와 실질적으로 동등한 음이온 교환 용량과 PB % 특성을 갖는다.

### 발명의 효과

<82> 매우 고농도의 회수된 황산을 제공하는 플러그-흐름 수화와 회수된 고농도 황산의 재순환 및 재사용의 조합은 음이온 교환 수지 제조 도중에 요구되는 원료물질을 감소시키며 폐황산처리에 의한 환경적 영향을 감소시킨다.