(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년07월14일
(11) 등록번호 10-0907674
(24) 등록일자 2009년07월07일

(51) Int. Cl.
C01B 21/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7003159
(22) 출원일자 2002년09월03일
심사청구일자 2007년05월29일
(85) 번역문제출일자 2004년03월03일
(65) 공개번호 10-2004-0041594
(43) 공개일자 2004년05월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/009811
(87) 국제공개번호 WO 2003/022738
국제공개일자 2003년03월20일
(30) 우선권주장
60/317,651 2001년09월06일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
us5762897A
US4202765A
US5872295A
전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루드빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)
(72) 발명자
창친-시웅
미국일리노이주60067팔라틴리베르레인511
(74) 대리인
강승옥, 김성기

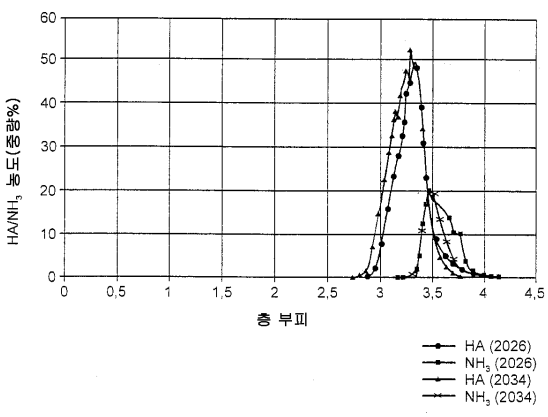
심사관 : 이성렬

(54) 고농축 히드록실아민의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 히드록실암모늄 이온 및 짝 음이온을 포함하는 수용액으로부터 히드록실아민을 농축 및 제조하는 개선된 이온 교환법에 관한 것이다. 상기 방법은 처리 온도의 제어에 조력하며 더 농축되고, 정제된 수성 히드록실아민 용액을 유도하는 수성 히드록실아민 세척 단계의 이용을 포함한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 1종 이상의 양이온 교환 수지를 함유하는 컨테이너 내로 히드록실암모늄 이온 및 오염물을 포함하는 원료 수용액을 공급하여 히드록실암모늄 이온 로딩된 수지를 형성하는 단계;

(b) 상기 컨테이너 내로 세척수를 공급하여 상기 로딩된 수지를 세척하여 상기 오염물을 제거함으로써 세척수가 결합된, 정제된 히드록실암모늄 이온 로딩된 수지를 형성하는 단계;

(c) 상기 컨테이너 내로 히드록실아민을 포함하는 수용액을 공급하여 상기 결합된 세척수의 적어도 일부분을 상기 정제된, 로딩된 수지로부터 분리시켜 히드록실아민 용액 결합된 수지를 형성하는 단계;

(d) 상기 컨테이너 내로 수성 탈착제를 공급하여 상기 결합된 수지로부터 상기 히드록실암모늄 이온을 탈착시켜 결합되지 않은 히드록실아민 함유 수용액을 형성하는 단계; 및

(e) 상기 컨테이너내로 세정수를 공급하여 상기 컨테이너로부터 상기 결합되지 않은 용액을 제거하여 상기 히드록실아민을 포함하는 순수하고 농축된 수용액을 형성하는 단계

를 포함하는, 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (a) 내지 (e)는 50℃ 내지 70℃ 범위의 컬럼 온도에서 수행하는 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 원료 수용액은 황산 히드록실아민을 포함하는 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수지는 설폰화 양이온 교환 수지인 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탈착제는 일가 아민 염기, 일가 수산화물 염기 및 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 탈착제는 수성 수산화 암모늄인 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 수산화 암모늄은 암모니아 농도가 40 중량% 이상인 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 컨테이너는 이온 교환 수지 컬럼이고, 상기 단계 (d) 및 (e)에서 상기 컬럼에 첨가된 상기 수성 탈착제 및 상기 세정수의 공탑 속도는 3.5 ㎝/분 미만인 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 시클로헥산디아미노테트라아세트산, 티오우레아, 테트라메틸티우람디설파이드, 4,8-디히드록시퀴놀린-2-카르복실산 및 이들의 임의의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 금속 킬레이트화제를 이용하여 상기 순수한 농축 용액을 처리하는 단계를 추가로 포함하는 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 (a) 내지 (e)에서, 상기 컨테이너를 냉각하기 위해 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜과 물, 에틸렌 글리콜과 물, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 냉각제로 상기 컨테이너를

처리하여 상기 컨테이너의 온도를 10℃ 내지 70℃로 유지하는 것을 추가로 포함하는 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 냉각 이전에, 상기 냉각제는 시클로헥산디아미노테트라아세트산, 티오우레아, 4,8-디히드록시퀴놀린-2-카르복실산 및 이들의 임의의 혼합물로부터 선택되는 금속 킬레이트화제로 전처리하여 그 킬레이트화제에 금속 이온 오염물을 결합시켜서 상기 냉각제로부터 상기 오염물을 제거하는 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

(a) 1종 이상의 설폰화 양이온 교환 수지를 함유하는 이온 교환 컬럼 내에 히드록실암모늄 이온, 수소 이온, 암모늄 이온, 금속 이온 및 음이온 오염물을 포함하는 원료 수용액을 공급하는 단계;

(b) 상기 이온 교환 컬럼 유출물의 전기전도도가 200 mMhos/cm를 초과하는 경우, 상기 이온 교환 컬럼 내로 원료 수용액의 공급을 중단하고 물의 공급을 개시하여 제1 이온 교환 컬럼 수 세척 유출물 스트림을 얻고, 상기 교환 컬럼 유출물의 전기전도도가 0 mMhos/cm에 이르는 경우 상기 물 공급을 중단하는 단계;

(c) 상기 이온 교환 컬럼 내로 히드록실아민 수용액을 공급하여 상기 컬럼으로부터 상기 공급수 중의 모든 물을 분리하는 단계;

(d) 상기 이온 교환 컬럼 내로 암모니아 농도가 40% 이상인 수산화 암모늄 수용액을 공급하고, 히드록실아민을 완전히 탈착시키기에 충분한 양의 상기 수산화 암모늄 수용액이 첨가된 경우, 이온 교환 컬럼내로 상기 수산화 암모늄 수용액의 공급을 중단하는 단계;

(e) 상기 이온 교환 컬럼 내로 세정수를 공급하고, 유출물의 밀도가 1.085 g/cm^3 이상으로 증가하는 경우, 상기 이온 교환 컬럼으로부터 유출되는 생성물 스트림을 수집하고, 상기 생성물 스트림은 순수한 히드록실아민으로 이루어지며 음이온 오염물을 함유하지 않는 수성 스트림이며, 상기 유출물의 밀도가 1.075 g/cm^3 이하로 감소하는 경우, 생성물 스트림의 수집을 중단하고, 상기 이온 교환 컬럼내로 세정수의 공급을 중단하는 단계

를 포함하는 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 단계 (a) 내지 (e)는 10℃ 내지 70℃의 컬럼 온도에서 수행하는 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 단계 (a) 내지 (e)는 단계 (e)에서 세정수 공급을 중단한 후 순환 공정으로 반복하는 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 방법은 연속 모의 이동 베드 이온 교환 장치에서 수행하는 것인 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 각각의 이온 교환 컬럼이 설폰화 양이온 교환 수지로 로딩되어 있는 5 이상의 이온 교환 대역을 포함하는 연속 모의 이온 교환 장치를 이용하는 히드록실아민의 제조 방법으로서,

(a) 제1 이온 교환 대역 내로 제1 농도의 히드록실암모늄 이온, 수소 이온, 암모늄 이온, 금속 이온 및 음이온 오염물을 포함하는 원료 수용액을 공급하여 히드록실암모늄 이온으로 로딩된 설폰화 양이온 이온 교환 수지를 얻는 단계;

(b) 히드록실암모늄 이온으로 로딩된 설폰화 양이온 이온 교환 수지를 포함하는 제2 이온 교환 대역내로 세척수

를 공급하여 제1 이온 교환 컬럼 수 세척 유출물 스트림을 얻는 단계;

(c) 결합된 물을 보유하는 설폰화 양이온 이온 교환 수지를 포함하는 제3 이온 교환 대역내로 히드록실아민 수용액을 공급하여 제2 이온 교환 컬럼 유출물 스트림을 얻는 단계;

(d) 결합된 히드록실암모늄 이온을 보유하는 설폰화 양이온 이온 교환 수지를 포함하는 제4 이온 교환 대역 내로 암모니아 농도가 40% 이상인 수산화 암모늄 수용액을 공급하고, 제3 이온 교환 대역 유출물을 수집하는 단계;

(e) 제5 이온 교환 대역 내로 세정수를 공급하여 제4 이온 교환 대역 생성물 스트림을 얻고, 유출물의 밀도가 1.085 g/cm^3 이상으로 증가하는 경우 제4 이온 교환 대역 유출물 스트림을 수집하고, 상기 유출물 밀도가 1.075 g/cm^3으로 감소하는 경우 상기 제4 이온 교환 대역 유출물 스트림의 수집을 중단하여 상기 원료 수용액내 제1 히드록실아민 농도 보다 더 큰 제2 히드록실아민 농도를 보유하며 음이온 오염물을 포함하지 않는 수성 히드록실아민 생성물을 얻는 단계

를 포함하는 히드록실아민의 제조 방법.

청구항 17

제1항, 제12항 또는 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 히드록실아민 생성물은 음이온 교환 수지를 이용하여 후처리하는 것인 히드록실아민의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 히드록실아민의 제조 방법에 관한 것이며, 더 구체적으로 이온 교환 수지를 이용하여 정제되고 농축된 무염기 히드록실아민 용액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 히드록실아민은 라쉬그법(Raschig process) 또는 이의 변법을 이용하여 상업적으로 제조되는데, 암모늄 또는 아질산 나트륨은 수용액 중에서 암모늄 또는 2아황산 나트륨 및 이산화황과 결합하고, 생성된 2아황산염은 본질적으로 황산 히드록실암모늄, 황산, 황산 암모늄 및/또는 황산 나트륨 + 소량의 상응하는 질산염을 함유하는 용액으로 후속적으로 가수분해된다. 상기 용액은, 암모니아로 중화한 후 혼합물로부터 히드록실아민 또는 순수한 히드록실암모늄 염의 공급원으로서 사용할 수 있다.

<3> 순수한 히드록실암모늄 염을 얻는 한가지 방법은 히드록실암모늄을 함유하는 혼합물을 이용하여 케톤으로부터 옥심을 합성하는 단계, 사용된 용액으로부터 옥심을 분리하는 단계 및 강한 광물산을 이용하여 상기 옥심을 가수분해하여 히드록실암모늄 염과 재사용할 수 있는 케톤을 회수하는 단계로 구성된다. 이 방법은 가수분해를 위해 장기간의 가열을 이용하며 사용된 용액으로부터의 옥심의 분리 및 케톤으로부터 히드록실암모늄 염의 분리를 필요로한다. 더구나, 약산 또는 산화성 산을 가진 히드록실아민의 염은 이 방법으로 제조할 수 없는데, 그 이유는 이들 산은 옥심의 가수분해를 수행하지 않거나 가수분해중 형성된 히드록실암모늄 염을 분해하지 않기 때문이다. 상기한 바와 같은 산의 염은 상응하는 산을 이용하는 히드록실아민의 냉 용액을 중화시켜 제조할 수 있다.

<4> 문헌(Heinz Holsapfel in Z. Anorg. und Allgem. Chemie, Vol. 288 page 28 (1956))에는 OH 형태의 음이온 교환 수지를 이용하여 히드록실암모늄 염으로부터 히드록실아민을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 상기 문헌은 다른 양이온을 함유하는 용액으로부터 히드록실아민을 분리하는 것에 관한 것은 아니다. 미국 특허 제3,508,864호(1970년 4월 28일; Wallace T. Thompson 등)에 기술된 바와 같이, 히드록실암모늄 퍼클로레이트는 음이온 교환 수지를 통해 통과시켜 히드록실암모늄 염으로부터 히드록실아민을 유리시키고 퍼클로르산으로 중화시키거나, 양이온 교환 수지를 통해 히드록실암모늄 이온을 흡착하고 이어서 상기 수지를 통해 퍼클로르산을 통과시키는 방법으로 제조된다. 이 방법은 다른 음이온으로부터 히드록실아민을 분리하지 않는다. 양이온 교환 방법은 문헌(Earl. J. Wheel-wright in Industrial Engineering Chemistry Process Design Development, Vol. 16, No. 2 (1977), page 220)에 기재되어 있는데, 이는 질산 히드록실암모늄을 제조하는 방법이다. 이 방법은 다른 양이온으로부터 히드록실아민을 분리하는 것은 아니며, 더구나 생성된 질산 히드록실암모늄 용액은 상당량의 질산을

함유한다.

<5> 히드록실아민 용액 및 질산 히드록실암모늄을 제조하고, 회수하고, 농축하는 다른 방법은 당업계에 공지되어 있다. 미국 특허 제5,213,784호는 농축 정제된 질산 히드록실암모늄의 제조 방법을 기술하고 있다. 상기 방법은 약 70% 미만의 농도를 보유하는 질산을 과량의 히드록실아민을 함유하는 용액에 혼합하는 과정을 포함한다. 이 방법은 생성물의 자연 분해를 막을 수 있다.

<6> 미국 특허 제4,725,360호는 황산 히드록실암모늄의 형태로 폐수로부터 히드록실아민을 회수하는 방법을 기술하고 있다. 상기 방법은 강한 산성 이온 교환기 위로 폐수를 통과시키는 단계, 이어서 상기 이온 교환기와 결합된 히드록실아민을 황산으로 용출시키는 단계로 구성되어 있다.

<7> 미국 특허 제4,202,765호는 음이온 교환기를 이용하여 히드록실아민을 정제하는 방법을 기술한다. 상기 방법은 양이온 교환 수지 층을 가로질러 히드록실아민을 함유하는 용액을 통과시키는 단계 및 일가 아민 및 수산화물 염기를 이용하여 흡착된 히드록실아민을 탈착시키는 단계로 구성된다.

<8> 종래 기술은 히드록실아민 및 히드록실암모늄 염을 제조하는 방법을 기술하고 있지만, 이온성 오염물을 함유하는 용액으로부터 히드록실아민을 분리하는 단순하고 저렴한 연속 방법이 계속 요구되고 있다. 또한, 실질적으로 황산염과 같은 음이온 불순물을 함유하지 않는 히드록실아민 용액을 제조할 수 있는 방법에 대한 요구가 매우 큰 상황이다.

발명의 상세한 설명

<9> **발명의 개요**

<10> 본 발명은 히드록실아민의 제조 방법, 더 구체적으로 이온 교환을 이용하는 히드록실아민의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 상기 방법은 다양한 단계를 이용함으로써 히드록실아민의 농축 용액은 정제된 상태로 얻어진다.

실 시 예

<61> **실시예 1 및 2**

<62> 실시예 1 및 실시예 2는 본 발명을 예시하는데, 롬 앤 하스의 앰버제트 브랜드 1500 수지 485 cm^3를 구비한 1 인치 ID x 37.7'' 길이(PFA) 컬럼을 이용하였다. 상기 수지는 40% 황산으로 전처리하여 수지상 금속을 제거하였으며, 14% 수성 NH_3용액을 이용하여 NH_4^+ 형태로 교환하였다. 35 중량%의 수성 HAS 원료는 14분 동안 16 cm^3/분의 유속으로 상기 컬럼 내로 펌핑하였다. 이어서, 54분 동안 17 cm^3/분의 유속으로 세척수를 펌핑하였다. 물 세척 말미에 재순환된 HA 수용액(34 중량%)을 8분 동안 16 cm^3/분의 유속으로 공급하고, 이어서 수성 NH_3(45 중량%) 용액을 5분 동안 17 cm^3/분의 유속으로 투입하였다. 그 직후, 53분 동안 16 cm^3/분의 유속으로세정수를 공급하였다. 유출물 스트림 샘플은 2분 마다 수집하였다. 생성물 회수 영역내 HA 및 NH_3의 농도는 도 1에 예시한 바와 같이 층 부피에 대해 플롯하였다. 비교를 위해, 상기 일반 절차에 따라 테스트 운전하였으나, 재순환된 HA 용액은 사용하지 않았다. 재순환된 HA를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우의 유출 생성물 농도는 도 2에 도시한 바와 같이 비교하였다. 재순환된 HA 용액을 사용한 경우의 내부 컬럼 온도의 감소는 도 3에 나타냈다.

<63> 도 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 48 중량% 내지 50 중량% 이상의 HA로 이루어진 순수한 생성물은 농축 단계(들)를 수행하지 않고도 얻어졌다.

<64> **실시예 3 내지 6**

<65> 실시예 1 및 실시예 2에 기술한 일반 절차에 따라 수행하였으나, 4 인치 PFA-라이닝처리된 컬럼을 사용하였다. HAS 공급 유속은 240 cm^3/분이었으며, 세척수 및 세정수 공급 유속은 240 cm^3/분이었으며, 재순환된 HA 공급 유속은 220 cm^3/분 내지 240 cm^3/분이었으며, 수성 NH_3 공급 유속은 160 cm^3/분 내지 220 cm^3/분이었다. 상기 HAS는 16분 동안 공급한 반면, 세척수와 세정수는 각각 52분 및 50분 동안 공급하였다. 스케일을 이용하여 재순환된 HA 및 수성 NH_3에 대해 사용한 중량을 모니터링하였다. 이들 실시예를 위해 사용한 매개변수는 하기 표 1에 요약하였다.

표 1

4 인치의 PFA-라이닝 처리된 단일 컬럼을 이용하는 HA 생성물 산출 효율

실시예	3	4	5	6
수지 부피(cm^3)	8617	8770	8641	8641
로딩된 HA(g)	568.7	578.8	570.3	570.3
34%에서 재순환 HA(g)	2240	2220	2210	2200
50%에서 수성 NH_3(g)	1330	1361	1330	1283
생성물(49%), cm^3	1006.6	980.85	1017.2	910.2
g	1115.0	1066.5	1114.3	993.3
순 HA (g)	546.4	522.6	546.0	486.7
회수 가능함 (40% HA, 2-3% NH_3), cm^3	433.0	538.1	375.0	767.9
g	459.8	501.3	416.4	777.3
순 HA(g)	183.9	200.0	166.5	310.1
재순환 HA, (23-34%) cm^3	1438.5	1653.6	1200.1	1079.1
g	1526.6	1718.5	1284.5	1141.2
순 HA(g)	458.0	378.1	436.7	365.2
회수가능한 총 HA(g)	1188.3	1100.7	1149.2	1162.0
생성된 순 HA(g)	242.8	145.9	232.3	103.9
효율(%)	42.7	25.2	40.6	18.2

<66>

<67> 유출물 스트림 샘플은 화학적 확인을 위해 2분 마다 수집 및 분석한 반면, 생성물은 1분 마다 수집하여 생성물 농도 및 수율을 계산하였다. 4개의 실시예에서 수집된 생성물은 하기 표 2에 정리한 반면, 생성물 샘플내 HA 및 NH_3의 농도는 도 4에 예시하였다. 생성물 농도 프로필로부터, 평균 48 중량% 내지 50 중량%의 순수한 HA 샘플은 생성물 유분으로서 합쳤다. 평균 농도 22% 내지 34%의 순수한 HA를 함유하는 생성물 샘플은 재순환 HA 유분으로서 수집하였다. 최종적으로 평균 40 중량%의 HA 및 2 중량% 내지 3 중량%의 NH_3인 샘플은 잠재적으로 HA 회수가능한 생성물로서 합쳤다.

표 2

1분당 수집된 생성물(cm^3)

실시예	3	4	5	6
시간(분)에서 수집된 생성물				
95	242.11			207.52
96	243.71	246.28		199.25
97	217.76	251.64	230.68	206.57
98	207.85	244.97	232.28	227.4
99	176.98	245.56	224.85	238.34
100	156.3	231.02	211.5	230.26
101	193.79	203.6	205.37	225.26
102	192.55	230.57	193.93	228.1
103	199.95	230.79	192.96	226.54
104	213.93	245.4	192.96	263.2
105	187.48	258.68	203.36	243.5
106	212.71	245.98	203.89	261.24
107	207.34	224.63	209.82	253.67
108	225.66	313.42	199.15	
109			197.18	
110			207.96	
111			186.15	
112			188.8	

<68>

<69> 본 발명의 한 목적은 높은 순도로 무염기 농축 히드록실아민을 제조하는 것이다. 하기 표 5는 출발 원료 및 실시예 3 내지 6에서 생성된 HA 생성물을 (ICP-AES) 분석에 의해 10억분의 1(ppb)로 나타낸 것이다. 하기 표는 약 1 ppm 레벨로 금속을 함유하는 HAS 원료로부터 ppb 레벨의 금속을 보유하는 농축 HA를 제조하는 본 발명의 능력을 예시한다.

표 5

본 발명에 따른 고순도 HA의 제조

	HAS 원료	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
금속 함량 (ppb)					
Ca	710	<10	<10	<10	<10
Fe	850	<10	52	73	70
Na	1200	<10	60	11	<10

<70>

<71> **실시예 7 내지 13**

<72> 38 중량% 내지 42 중량% 농도의 HA 및 2 중량% 내지 3 중량% 농도의 NH_3를 함유하는 회수가능한 생성물 유분은 2 리터 들이 회전 증발기로 이전하였다. 이들 샘플에서, 상기 용액 약 1200 g 내지 1400 g은 일차로 70 ppm의 CDTA 안정화제와 함께 첨가하고 상기 증발기로 이전하였다. 기계 펌프를 이용하여 시스템을 진공으로 만들고, 증발기내 응축기는 약 4℃의 온도에서 수 냉각제로 냉각하였다. 스트립핑 과정의 말미에 HA의 농도는 다소 증가하였다. 스트립핑 테스트의 결과는 하기 표 3에 요약하였다. 생성물 유분과 스트립핑 과정으로부터 회수된 HA 둘 다로부터의 생성물을 합친 결과, 하기 표 4에서 확인할 수 있는 바와 같이 생성물 효율은 실질적으로 증가하였다.

표 3

NH_3 오염물을 보유하는 생성물 유분으로부터 NH_3의 진공 스트립핑

실시예 #	초기 HA (중량%)	초기 NH_3 (중량%)	초기 Wt (g)	순 HA (g)	최종 HA (g)	최종 Wt (g)	총 Wt (g)
7	41.89	3.13	1173	491.5	53.97	882	881.5
8	41.89	3.13	1235	517.22	51.45	848	1729.7
9	39.48	1.97	1350	532.98	55.83	733	4451.5
10	39.48	1.97	1239	489.32	52.67	760	5211.1
11	39.24	2.696	1350	529.7	47.91	1060	9732
12	39.24	2.696	1163	456.17	50.07	835	10567
13	39.24	2.696	1229	482.34	49.33	913	11479

실시예 #	최종 순 HA (g)	응축물 HA (%)	응축물 NH_3 (%)	응축물 (wt)	HA 회수율 (%)	온도 (°C)	진공 (torr)	시간 (분)
7	475.75	13.63	1.193	253.8	103.83	37-38.5	66-12.7	90
8	453.36	11.63	1.193	213.5	93.28	37-38	62-12.9	90
9	409.46	12.61	1.106	412.2	86.58	37.38	62 12.8	140
10	400.08	12.61	1.106	382.8	91.63	37.38	52 12.9	120
11	507.8	9.65	1.2	346.7	102.18	38-39	70-13	120
12	417.88	11.5	1.2	279.7	98.66	38.5	79-13	120
13	450.19	12.2	1.2	264.5	100.02	35-38.5	70-13	120

<73>

표 4

4 인치 PFA-라이닝처리된 단일 컬럼을 이용하는 증강된 HA 생성물 산출 효율

실시예	3	4	5	6
수지 부피(cm^3)	8617	8770	8641	8641
로딩된 HA(g)	568.7	578.8	570.3	570.3
34%에서 재순환 HA(g)	2240	2220	2210	2200
50%에서 수성 NH_3(g)	1330	1361	1330	1283
생성물(49%), cm^3	1006.6	980.85	1017.2	910.2
g	1115.0	1066.5	1114.3	993.3
순 HA(g)	545.4	522.6	546.0	486.7
회수가능함(40% HA, 2 ~ 3% NH_3), cm^3	433.0	538.1	375.0	767.9
g	459.8	501.3	416.4	777.3
순 HA(g)	183.9	200.0	166.5	310.1
재순환 HA(23 ~ 34%) cm^3	1438.5	1653.6	1200.1	1079.1
g	1526.6	1718.5	1284.5	1141.2
순 HA(g)	458.0	378.1	436.7	365.2
회수가능한 총 HA(g)	1188.3	1100.7	1149.2	1162.0
생성된 순 HA(g)	426.7	345.9	397.8	414.0
효율(%)	75.0	59.8	69.8	72.6

<74>

<75> **실시예 14 내지 15**

<76> 상기 구체예에 따라 제조된 히드록실아민 용액은 NH_4^+-형태의 양이온 교환 수지(롬 앤 하스 앰버제트 1500)로 처리하였다. HA 용액은 100 ppm의 농도 레벨로 CDTA를 이용하여 안정화시켰다. 이 용액은 15 cm^3/분의 유속으로 300 cm^3의 음이온 교환 수지(롬 앤 하스 앰버제트 4200)가 구비된 1 인치 컬럼내로 펌핑하였다. 상기 수지는 설폰산과 함께 예열하여 금속을 제거하고, 이어서 Cl 형태를 OH 형태로 교환하였다. 유출 HA는 ICP-MS 법(실시예 14)으로 분석하였다. 분석 결과는 양이온 교환 수지(롬 앤 하스 앰버제트 1500(NH_4^+))를 통해 유출된 초기 HA 용액 및 18 Megohm(메그옴, 100만옴) 물과 비교하였으며, 그 결과는 하기 표 6에 나타냈다.

표 6

양이온/음이온-교환 연구로부터 샘플에 대해 실시한 ICP 분석 개요

실시예			14	14	15	15
샘플	18 Megohm H_2O	57% HA	본 발명의 음이온 교환 수지만으로 정제된 57% HA	양이온 교환 수지 (R&H 1500 NH_4^+) 만으로 처리된 57% HA	일차로 양이온 교환 수지 (R&H 1500 NH_4^+)로 처리된 57% HA	양이온 교환 수지 (R&H 1500)로 처리하고 이어서 본 발명에 따라 처리한 57% HA
금속 함량 (ppb)						
Al	<0.20	40	15.45	9.71		
Sb	<0.10		<1.00	<1.00		
As	<0.10		<1.00	<1.00		
Ba	<0.10		<1.00	<1.00		
Be	<0.10		<1.00	<1.00		
Bi	<0.10		<1.00	<1.00		
B	1.72		14.81	28.22		
Cd	<0.10		<1.00	<1.00		
Ca	<0.20	110	20.22	85.87	61	<10
Cr	<0.10	0.99	<1.00	<1.00		

<77>

<78>

실시예			14	14	15	15
샘플	18 Megohm H_2O	57% HA	본 발명의 음이온 교환 수지만으로 정제된 57% HA	양이온 교환 수지 (R&H 1500 NH_4^+) 만으로 처리된 57%	일차로 양이온 교환 수지 (R&H 1500 NH_4^+)로 처리된 57% HA	양이온 교환 수지 (R&H 1500)로 처리하고 이어서 본 발명에 따라 처리한 57% HA
Co	<0.10		<1.00	<1.00		
Cu	<0.10	99	19.11	17.29		
Ga	<0.10		<1.00	<1.00		
Ge	<0.10		<1.00	<1.00		
Au	<0.10		<1.00	<1.00		
Fe	<0.20	140	<1.00	114.17	170	<10
Pb	<0.10	84	<1.00	6.72		
Li	<0.20		<1.00	<1.00		
Mg	<0.29	15	7.21	8.28		
Mn	<0.10	<0.5	<1.00	<1.00		
Mo	<0.10		<1.00	<1.00		
Ni	<0.36	5.1	<1.00	5.19		
Nb	<0.10		<1.00	<1.00		
K	<0.64	330	139.81	16.17		
Si	<0.50		<1.00	<1.00		
Ag	<0.10		<1.00	<1.00		
Na	5.40	2500	1314.42	43.12	<10	<10

등록특허 10-0907674

실시예				14	14	15	15
샘플	18 Megohm H_2O	57% HA		본 발명의 음이온 교환 수지만으로 정제된 57% HA	양이온 교환 수지 (R&H 1500 NH_4^+) 만으로 처리된 57% HA	일차로 양이온 교환 수지 (R&H 1500 NH_4^+)로 처리된 57% HA	양이온 교환 수지 (R&H 1500)로 처리하고 이어서 본 발명에 따라 처리한 57% HA
Sr	<0.50			<1.00	<1.00		
Ta	<0.10			<1.00	<1.00		
Th	<0.10			<1.00	<1.00		
Sn	<0.10	0.78		<1.00	<1.00		
Ti	<0.10			10.99	9.18		
V	<0.20			<1.00	<1.00		
Zn	0.32	18		<1.00	32.59		
Zr	<0.10			<1.00	<1.00		

<79>

<80> 착화제의 반복 첨가 및 음이온 교환 수지를 사용한 재안정화된 HA의 처리는 무염기 HA의 순도를 더 개선시킬 수 있다. 양이온 교환 수지 및 음이온 교환 수지의 NH_4^+ 형태를 사용하는 연합 처리도 도 6에 예시되어 있다(실시예 15).

<81> **실시예 16**

<82> 무염기 HA의 제조에서, 프로필렌 글리콜과 같은 냉각제는 여러가지 공정 스트림의 냉각을 위해 사용하였다. 농축 HA를 함유하는 공정 스트림내 냉각제의 임의의 유출은 냉각제내 금속 불순물이 높을 경우 바람직하지 않은 결과를 초래할 수 있다. 시판되는 프로필렌 글리콜은 몇가지 중요 금속에 대해 분석하였으며, 냉각제는 CDTA와 함께 사용하였으며, 음이온 교환 수지로 처리하고 이어서 실시예 14 내지 15에 기술된 일반 절차에 따라 처리하였다. 초기 냉각제 및 본 발명에 따라 정제된 샘플에 대한 금속 분석 결과는 하기 표 7에 나타냈다. 표 7에서 확인할 수 있는 바와 같이, 양이온 교환 수지(PG(USP)/+ 교환)으로 처리한 샘플은 여전히 높은 레벨의 Cu 및 Fe를 함유하였다. 본 발명을 적용한 결과, 3회의 처리(PG(USP)/+/-/-/- 교환)후 Cu 및 Fe의 금속 함량은 각각 <10 ppb 및 140 ppb로 감소되었다.

표 7

시판되는 프로필렌 글리콜 및 정제된 샘플의 금속 함량

샘플	처리하지 않은 PG(USP)	PG(USP)/- 교환	PG(USP)/+/- 교환	PG(USP)/+/-/- 교환	PG(USP)/-/-/-/- 교환
금속 함량 (ppb)					
Ca	8800	14	<10	<10	11
Cu	3600	1200	<10	<10	<10
Fe	22000	10000	780	210	140
Ni	190	<30	<30	<30	<30
Na	4500	<10	<10	<10	36
Ti	<10	<10	<10	<10	<10

<83>

<84> **실시예 17**

<85> 본 발명의 다른 구체예에서는 재순환 스트림내에 CDTA 안정화제를 첨가하여 제조 방법의 안정성을 증가시키고, 생성물 컨테이너내 안정화제의 첨가는 생성물 저장 및 선적의 안정성을 개선시킨다. 무염기 히드록실아민의 안정성은 가속 열량계(accelerating rate calorimeter(ARC))를 이용하여 연구하였다. ARC 테스트에 있어서, HA 및 안정화제와 함께 HA 5 g을 파이렉스 유리 테스트 셀 내로 도입하였는데, 도입 이전에 상기 셀은 질산으로 세척한 다음 18 Megohm 탈이온수로 세정하였다. 상기 테스트 셀은 ARC 유닛내 공기 중에서 밀봉하였는데 약간의 헤드 공간을 남겨두었다. 상기 테스트 셀은 상기 셀의 바닥과 접촉하는 열전쌍을 장착하였다. 가열기 어셈블리를 구비시켜 샘플 셀의 주변을 가열하여 샘플 셀의 주변을 샘플 셀의 온도와 동일한 온도로 유지하였다. 온도가 균일하게 유지된 후, 가열-대기-조사 프로토콜(heat-wait-search protocol)을 위해 컴퓨터 소프트웨어 프로그램을 가동시켰다. 일단 샘플의 자가 가열이 검출되면, 가열 프로그램을 개시시켜 테스트 샘플을 위해 단열 상태를 유지하였다. 온도 및 압력 데이타를 수집하고, 자가 가열 속도를 측정하였다.

<86> 철 이온 함량이 140 ppb인 무염기 57% HA는 ARC 유닛 내에서 조사하였다. 유사한 HA 용액은 100 ppm의 CDTA와 함께 첨가하였으며, 동일한 ARC 유닛을 이용하여 조사하였다. 자가 가열 속도 측정 결과는 도 5에 도시한 바와 같이 비교하였다. 도 5는 금속 킬레이트화제인 CDTA의 첨가에 의해 농축 HA의 안정성이 증가되었음을 나타내고 있다.

<87> 재순환 스트림내 CDTA의 첨가는 HA가 생성되는 경우 본 발명의 방법에서 농축된 HA를 안정화시킬 것이다. 또한, 농축된 HA가 제조되기 때문에, CDTA를 첨가하여 예정된 선적 및 저장시 HA의 안정성을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

<11> 본 발명은 발명의 상세한 설명과 함께 하기 개략적으로 설명하는 첨부 도면에 의해 보다 용이하게 이해될 것이다.

<12> 도 1은 1 인치 이온 교환 컬럼과 본 발명을 이용하여 얻은 히드록실아민(HA) 및 NH_3의 유출물 농도를 나타내는 그래프이다.

<13> 도 2는 재순환된 HA 수용액의 효과를 반영하는, 시간에 따라 본 발명을 이용하여 얻은 히드록실아민(HA) 생성물 농도를 나타내는 그래프이다.

<14> 도 3은 재순환된 HA 용액을 이용한 경우 및 이용하지 않은 경우, 본 발명을 이용하여 HA 생성중 시간에 따른 내부 컬럼 온도를 나타내는 그래프이다.

<15> 도 4는 본 발명을 이용하여 HA 생성의 유출물 농도 프로필을 나타내는 그래프이다.

<16> 도 5는 57 중량%의 HA 용액의 자가 가열 속도에 대한 CDTA 안정화제의 효과를 나타내는 그래프이다.

<17> **발명의 상세한 설명**

<18> 본 발명은 H^+, NH_4^+, 금속 및 황산염 이온과 같은 이온성 오염물과 히드록실암모늄 이온을 포함하는 수용액으로

부터 히드록실아민을 제조하기 위한 이온 교환 방법에 관한 것이다.

<19> 본 발명의 이온 교환 방법은 질산 히드록실아민 뿐만 아니라 황산 히드록실아민과 같은 히드록실아민 염의 후속 제조 및 여러가지 중간체를 위해 다른 히드록실아민 염을 제조하고 최종 용도로 사용하기 위한 고순도의 수성 히드록실아민 용액을 제조하는데 유용하다. 본 발명의 추가 잇점은 양이온성 오염물 뿐만아니라 황산염 이온과 같은 음이온성 오염물을 실질적으로 함유하지 않는 정제된 수성 히드록실아민 생성물을 제조할 수 있는 능력이다. 본원에서 사용한 "~을 실질적으로 함유하지 않는(essentially free)"이라는 표현은 황산염과 같은 음이온성 오염물을 400 ppm 미만, 바람직하게는 음이온성 오염물을 200 ppm 이하로 함유하는 정제된 수성 히드록실아민을 의미한다. 또한, 상기 표현은 모든 금속 양이온을 포함하는 200 ppb 미만의 이온성 오염물을 기술하기 위해 사용된다.

<20> 본 발명의 이온 교환 방법은 여러가지 공정에서 제조된 히드록실암모늄 이온으로부터 히드록실아민을 정제 및 농축하는 데 유용하다. 상기한 바와 같은 공정은 예를 들어, 전적으로 본원에 참고로 인용한 미국 특허 제5,213,784호 및 제4,491,567호에 기술되어 있는데, 구체적으로 질산 히드록실암모늄(HAN) 및 황산 히드록실암모늄(HAS)과 같은 히드록실암모늄 이온 염을 제조하는 방법을 기술하고 있다. 히드록실암모늄 이온을 함유하는 용액을 제조하는 통상적인 방법은 라쉬그법이다. 라쉬그법은 히드록실암모늄 이온, 수소 이온, 암모늄 이온 및 황산염을 포함하는 수용액을 생성한다.

<21> 본 발명의 방법은 라쉬그 용액, HAN 용액 및 HAS 용액(이로 제한되는 것은 아님)을 포함하는 임의의 수성 히드록실암모늄 이온 함유 용액으로부터 정제되고 농축된 히드록실아민 수용액을 제조하는데 유용하다. 그러나, 본 발명의 방법은 일반적으로 라쉬그법의 수성 히드록실암모늄 이온 함유 용액 생성물 및 HAS 용액으로부터 히드록실아민을 정제하고 농축하는 것으로 기술될 것이다.

<22> 본 발명의 방법은 컨테이너, 예를 들어 히드록실암모늄 이온과 결합하는 양이온 교환 수지가 로딩된 컬럼 형태의 컨테이너 내에서 이온 교환 수지를 이용하여 히드록실아민 정제 및 농축을 수행한다. 적합한 양이온 교환 수지를 선택한다. 모든 유형의 양이온 교환 수지가 적합하며, 그 예로는 설폰산 유형, 인산 유형 또는 카르복실산 유형의 양이온 교환 수지를 들 수 있다. 설폰산 수지가 바람직한데, 그 이유는 이들이 다른 양이온 및 음이온에 비해 히드록실암모늄 이온에 대한 높은 선택성을 구비하고 있기 때문이다.

<23> 본 발명의 이온 교환 방법에서, 교환 수지내에 함유된 수지로부터 히드록실암모늄 이온의 탈착이 이루어져야만 한다. 이는 전형적으로 적합한 염기 용액, 예를 들어 히드록실아민 보다 양이온 교환 수지에 대한 친화성이 더 높은 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 암모늄 등을 이용하여 수행된다.

<24> 수지로부터 히드록실암모늄 이온의 분리를 위해, 임의의 수 가용성 일가 아민 또는 수산화물 염기를 사용할 수 있다. 다가염기는 덜 바람직한데, 그 이유는 그들의 양이온이 양이온 수지의 교환 부위에 대한 큰 친화성을 보유하며, 따라서 후속되는 이온 교환 로딩 사이클에서 히드록실암모늄 이온에 의해 용이하게 분리될 수 없기 때문이다. 적합한 일가 염기의 예로는 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬 등; 메틸아민, 에틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민 등을 들 수 있다. 바람직한 염기는 상대적으로 저렴하고, 비독성이며, 저분자량이며, 휘발성이라는 장점을 가진 수산화 암모늄이다. 게타가 황산염의 혼합물로부터 히드록실아민을 회수하기 위한 염기로서 암모니아를 사용하는 경우 얻어진 부산물은 황산 암모늄이며, 이는 비료로서 유용하게 사용될 수 있다. 가장 바람직한 탈착 염기는 암모니아 농도가 30% 이상, 바람직하게는 40% 이상인 암모니아 수용액이다.

<25> 암모니아의 휘발성으로 인해 수지로부터 히드록실아민을 안전히 분리하기 위한 탈착 단계에서 약간 과량의 암모니아를 사용할 수 있는데, 그 이유는 히드록실아민 생성물을 오염시킬 소량의 암모니아(이 조작중 약 3% 미만)는 증발에 의해 용이하게 제거될 수 있기 때문이다. 또한, 허용할 수 없는 레벨의 암모늄 이온으로 오염된 임의의 생성물은 스트림을 공급하기 위해 재순환될 수 있다. 그러나, 히드록실아민을 분리하기 위한 부족량의 암모니아를 이용하여 수지로부터 실질적으로 암모니아를 함유하지 않으며 이온 오염물을 함유하지 않는 히드록실아민 용액을 얻는 것이 가능하다는 것이 확인되었다.

<26> 탈착 단계중 이온 교환 수지로부터 히드록실아민을 탈착하기 위해 사용된 염기 수용액은 임의적으로 히드록실아민을 포함할 수 있다. 염기 수용액이 히드록실아민을 포함하는 경우, 물로 수지 층을 후속 세정하여 최종적으로 얻어진 이온 교환 컬럼 유출물은 염기 수용액 내에 히드록실아민이 존재하지 않는 경우 얻어진 농도 보다 실질적으로 더 높은 농도의 히드록실아민을 함유한다. 이러한 효과는 단순히 히드록실아민 생성물 용액의 일부분을 염기와 혼합한 후 다음 사이클의 비로딩 단계에 재순환함으로써 순환식 및/또는 연속식 이온 교환 방법에서 상대적으로 농축된 히드록실아민 액을 회수하는 것이 가능하다.

<27> 본 발명의 이온 교환 방법은 본질적으로 다섯 단계로 수행된다. 처음 두 단계는 "로딩 단계"이며 (1) 히드록실암모늄 이온 함유 용액을 양이온 교환 수지를 가로질러 통과시켜 양이온 교환 수지에 히드록실암모늄 이온이 결합되도록 하는 이온 교환 단계; 및 (2) 탈이온수 또는 몇몇 다른 세척 용액을 양이온 교환 수지를 가로질러 유도하여 히드록실암모늄 이온과 양이온 교환 수지의 결합을 최대화하는 세척 단계로 구성된다. 또한, 물 세척 단계는 수소 이온, 암모늄 이온과 같은 임의의 비교환된 이온성 오염물, 및 양이온성 설페이트와 같은 음이온성 오염물, 및 칼슘 이온, 나트륨 이온, 철(II) 및 철(III) 이온 등과 같은 금속 이온을 양이온 교환 수지 입자, 즉 수지와 "결합된" 빈 공간을 충전하는 용액으로부터 제거한다. 또한, 세척수는 후속 탈착 단계 이전에 수지 컬럼의 온도를 조정하는데 사용할 수도 있다.

<28> 다음 단계는 온도 유지 단계 및 농축 단계인데, 히드록실아민(HA) 수용액을 이용하여 수지 컬럼을 세척하여 수지 공극으로부터 및 수지 입자 사이의 빈 공간내의 물의 적어도 일부분을 분리시키는 단계이다. 농도가 12% 내지 13% 보다 큰 순수한 HA 수용액을 얻기 위해, 재순환 HA 및 고농축 탈착제의 이용이 필수적이다. 고농축 탈착제의 이용은 탈착제의 희석열에 기인하여 탈착 온도를 증가시킬 것이다. 재순환 HA의 이용은 공정 온도, 즉 수지 컬럼의 온도를 전체 공정을 통해 최대 50℃ 내지 80℃로 유지시킬 것이다. 상기 온도가 유지되는 경우, 생성된 HA의 열분해는 최소화되며, 생성된 순수한 HA 생성물은 50 중량% 과량의 수용액으로 얻어진다.

<29> 또한, 예를 들어 50℃ 내지 80℃의 온도 제어는 생성된 HA의 분해를 예방함으로써 더 순수한 생성물이 얻어질 수 있다. 최종적으로, 수성 HA 재순환 단계의 이용은 후술하는 바와 같이 수지로부터 히드록실암모늄 이온의 후속 탈착이 수행되는 경우 공정 온도를 유지한다. 이러한 탈착은 수성 HA 재순환에 의해 조절되는 발열성 열교환을 포함한다.

<30> HA 수용액은 전형적으로 후술하는 바와 같은 비로딩 단계후 히드록실아민 생성물의 일부분을 재순환시킴으로써 얻어진다.

<31> 본 발명의 방법의 최종 단계는 "비로딩 단계"로 공지되어 있다. 상기 비로딩 단계는 (4) 탈착 단계; 및 (5) 세정 단계이다. 이미 기술한 바와 같이, 탈착 단계는 히드록실암모늄 이온 보다 양이온 교환 수지에 대한 친화성이 더 큰 가용성 아민 또는 수산화물 염기를 포함하는 농축 염기 수용액을 이용한다. 상기 가용성 아민 또는 수산화물 염기는 히드록실아민 및 양이온 수지를 대체함으로써 히드록실아민을 탈착하며 이의 이온 교환 컬럼 유출물 스트림내로 수집되는 것을 가능하게 한다. 탈착 단계 이후에 세정 단계가 수행되며, 탈이온수 또는 몇몇 기타 세정 수용액을 이용하여 이온 교환 컬럼으로부터 탈착된 히드록실아민을 용출시키는데, 여기서 정제된 농축 생성물이 수집된다. 또한, 세정 단계는 수지 층을 충분히 세정하여 탈착제와 용출된 생성물 및 후속 원료 사이의 액상 반응이 일어나지 않도록 한다.

<32> 강조하고 싶은 점은, 종래의 이온 교환 방법과는 달리, 생성된 수성 HA 생성물은 약 10 내지 20 ppb 이하의 금속성 이온 불순물을 함유한다는 것인데, 이는 약 5 ppm을 함유하는 생성물을 산출하는 다른 방법과 비교되는 것이다. 또한, 이미 기술한 바와 같이, 다른 이온 교환 방법과는 달리, 상기한 바와 같은 생성물의 농도는 50 중량%이며, 다른 방법으로 얻어지는 12 중량% 내지 13 중량% 농도와 비교되는 값이다.

본원 발명의 히드록실아민의 제조 방법은 (a) 1종 이상의 설폰화 양이온 교환 수지를 함유하는 이온 교환 컬럼내에 히드록실암모늄 이온, 수소 이온, 암모늄 이온, 금속 이온 및 음이온 오염물을 포함하는 원료 수용액을 공급하는 단계; (b) 상기 이온 교환 컬럼 유출물의 전기전도도가 약 200 mMhos/cm를 초과하는 경우, 상기 이온 교환 컬럼 내로 원료 수용액의 공급을 중단하고 물의 공급을 개시하여 제1 이온 교환 컬럼 수 세척 유출물 스트림을 얻고, 상기 교환 컬럼 유출물의 전기전도도가 약 0 mMhos/cm에 이르는 경우 상기 물 공급을 중단하는 단계; (c) 상기 이온 교환 컬럼 내로 히드록실아민 수용액을 공급하여 상기 컬럼으로부터 상기 공급수 중의 실질적으로 모든 물을 분리하는 단계; (d) 상기 이온 교환 컬럼 내로 암모니아 농도가 40% 이상인 수산화 암모늄 수용액을 공급하고, 히드록실아민을 완전히 탈착시키기에 충분한 양의 상기 수산화 암모늄 수용액이 첨가된 경우, 이온 교환 컬럼내로 상기 수산화 암모늄 수용액의 공급을 중단하는 단계; (e) 상기 이온 교환 컬럼 내로 세정수를 공급하고, 유출물의 밀도가 약 1.085 g/cm^3 이상으로 증가하는 경우, 상기 이온 교환 컬럼으로부터 유출되는 생성물 스트림을 수집하고, 상기 생성물 스트림은 실질적으로 순수한 히드록실아민으로 이루어지며 음이온 오염물을 실질적으로 함유하지 않는 수성 스트림이며, 상기 유출물의 밀도가 약 1.075 g/cm^3 이하로 감소하는 경우, 생성물 스트림의 수집을 중단하고, 상기 이온 교환 컬럼내로 세정수의 공급을 중단하는 단계로 수행된다.

본원 발명의 히드록실아민의 제조 방법은 각각의 이온 교환 컬럼이 설폰화 양이온 교환 수지로 로딩되어 있는 5 이상의 이온 교환 대역을 포함하는 연속 모의 이온 교환 장치를 이용하고, (a) 제1 이온 교환 대역 내로 제1 농

도의 히드록실암모늄 이온, 수소 이온, 암모늄 이온, 금속 이온 및 음이온 오염물을 포함하는 원료 수용액을 공급하여 히드록실암모늄 이온으로 로딩된 설폰화 양이온 이온 교환 수지를 얻는 단계; (b) 히드록실암모늄 이온으로 로딩된 설폰화 양이온 이온 교환 수지를 포함하는 제2 이온 교환 대역내로 세척수를 공급하여 제1 이온 교환 컬럼 수 세척 유출물 스트림을 얻는 단계; (c) 결합된 물을 보유하는 설폰화 양이온 이온 교환 수지를 포함하는 제3 이온 교환 대역내로 히드록실아민 수용액을 공급하여 제2 이온 교환 컬럼 유출물 스트림을 얻는 단계; (d) 결합된 히드록실암모늄 이온을 보유하는 설폰화 양이온 이온 교환 수지를 포함하는 제4 이온 교환 대역 내로 암모니아 농도가 40% 이상인 수산화 암모늄 수용액을 공급하고, 제3 이온 교환 대역 유출물을 수집하는 단계; (e) 제5 이온 교환 대역 내로 세정수를 공급하여 제4 이온 교환 대역 생성물 스트림을 얻고, 유출물의 밀도가 약 1.085 g/cm^3 이상으로 증가하는 경우 제4 이온 교환 대역 유출물 스트림을 수집하고, 상기 유출물 밀도가 약 1.075 g/cm^{3}으로 감소하는 경우 상기 제4 이온 교환 대역 유출물 스트림의 수집을 중단하여 상기 원료 수용액내 제1 히드록실아민 농도 보다 더 큰 제2 히드록실아민 농도를 보유하며 음이온 오염물을 실질적으로 포함하지 않는 수성 히드록실아민 생성물을 얻는 단계를 포함한다.

<33> 이하, 각 단계를 상세히 기술한다.

<34> **이온 교환 단계**

<35> 이온 교환 단계에서 히드록실암모늄 이온 및 이온성 불순물, 예를 들어 황산염 또는 질산염 불순물을 포함하는 원료 용액은 양이온 교환 수지의 컬럼내로 공급한다. 원료 용액은 다른 이온성 오염물, 예를 들어 수소 이온, 암모늄 이온, 금속 이온, 황산염 이온, 질산염 이온, 염화 이온 및 인산염 이온을 포함할 수 있다. 존재하는 원료 오염물의 유형 및 양은 대개 히드록실암모늄 이온 함유 원료를 제조하기 위해 사용된 방법에 따라 달라진다. 그러나, 전형적으로, 20 중량% 내지 40 중량%가 히드록실암모늄 염, 예를 들어 30 중량% 내지 35 중량%의 황산 히드록실암모늄(HAS) 용액을 포함하는 원료 수용액을 수지 컬럼 내로 공급하여 히드록실아민 로딩된 수지를 형성시킨다.

<36> 수지 충전 컬럼 내로 공급된 히드록실암모늄 이온은, 수지가 히드록실암모늄 이온이 컬럼 유출물내에 나타나기 시작하고 누출(breakthrough)에 도달하는 시점에서 히드록실암모늄 이온으로 적어도 부분적으로 포화될 때까지, 양이온 교환 수지에 의해 유지된다. 누출점에 이를 때 까지 히드록실암모늄 이온으로 수지를 로딩하는 첫번째 방법은 교환 단계 컬럼 유출물 내에서 히드록실암모늄의 손실을 최소화시키면서 원료 용액으로부터 양이온 교환 수지에 의해 정량적으로 제거될 수 있는 히드록실암모늄 이온의 최대 량을 의미한다. 히드록실아민 누출이 발생한 후 수지 충전 컬럼내로 히드록실암모늄 이온 원료를 계속 공급하는 것은 수지를 로딩하는 두번째 방법을 의미하는 것으로써, 히드록실암모늄 이온은 유출물내 히드록실암모늄 이온의 몰 분획이 원료 용액내 히드록실암모늄 이온의 몰 분획에 접근할 때 까지 점진적으로 더 큰 농도를 갖게 된다. 이 지점에서의 수지는 원료 용액과 실질적으로 평형상태이며, 히드록실암모늄 이온이 로딩되는 양이온 교환 수지는 과량의 원료 용액의 존재 하에서 히드록실암모늄 이온에 대한 수지의 평형 용량을 의미한다.

<37> 상기한 바와 같이 히드록실암모늄 이온으로 양이온 교환 수지를 로딩하기 위한 두번째 방법은 히드록실암모늄 이온을 로딩하기 위한 양이온 교환 수지의 능력을 최대화하나, 이는 대량의 소정 히드록실암모늄 이온을 함유하는 정제되지 않은 유출물을 생성한다. 이 스트림은 필요에 따라 원료 스트림으로 재순환될 수 있다.

<38> 이온 교환 단계중 컬럼 유출물내 히드록실암모늄 이온의 농도는 최소화되는 반면, 양이온 교환 수지 상에서 히드록실암모늄 이온의 로딩은 최대로 되는 것이 바람직하다. 이는 본원에 참고 인용한 미국 특허 제5,762,897호에 기술된 바와 같이 이온 교환 단계중 이온 교환 컬럼으로부터 유출되는 유출물 스트림의 여러가지 매개변수를 주의깊게 모니터링함으로써 수행된다.

이미 기술한 바와 같이, 생성된 HA 생성물의 순도 및 농도는 공정 전체에서 유지된 수지 컬럼의 온도에 따라 달라진다. 약 10 내지 20 ppb 이하의 금속성 이온 불순물을 함유하는 히드록실아민 생성물은 단지 이온 교환 수지 컬럼이 40℃ 내지 100℃, 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 70℃에서 유지되는 경우에 얻어질 수 있다.

<39> 삭제

<40> 이온 교환 수지 컬럼으로의 공급 선속도는 전형적으로 2.0 내지 5.0 cm/분이다. 공급 선속도가 상기 선속도로 유지되지 않는 경우, 수지 물질에 대한 히드록실암모늄 이온의 최대 로딩은 달성될 수 없다.

<41> 본 발명의 방법에서 유용한 이온 교환 컬럼내에 로딩된 양이온 교환 수지는 전형적으로 과립 또는 구형 비드 형태의 미립자일 것이다. 결과적으로, 여러가지 공정 단계 중에 이온 교환 컬럼 내로 공급된 임의의 유체에 의해 점유되거나 결합되는 입자 사이의 공간이 존재한다. 이온 교환 단계 중, 히드록실암모늄 이온, 음이온성 오염물 및 양이온성 오염물을 함유하는 원료는 양이온 교환 수지 입자 사이의 빈 공간을 점유하며 수지로부터 히드록실암모늄 이온을 탈착시키기 이전에 컬럼으로부터 플러싱되어야만 한다. 이와 같이 수행하여 음이온성 오염물 및 기타 원료 오염물이 실질적으로 순수한 수성 히드록실아민 생성물을 오염시키지 않도록 한다.

<42> 따라서, 생성되는 히드록실암모늄 이온 로딩된 수지는 세척 단계에서 세척수로 처리하여 수지로부터 임의의 과량의 히드록실암모늄 이온, 예를 들어 HAS 용액 및 이온성 불순물(음이온성 불순물 및 양이온성 불순물)을 제거하여 정제된 히드록실암모늄 이온 로딩된 수지를 형성시킨다. 상기한 바와 같은 물 세척은 전형적으로 미국 특허 제5,762,897호에 기술된 방법으로 수행한다.

<43> **온도 유지 및 농축 증가를 위한 세척**

<44> 이미 기술한 바와 같이, 이온 교환 컬럼의 온도는 제어하여야만 하는데, 그 이유는 염기 용액에 의한 히드록실아민의 궁극적인 탈착 중에 일어나는 발열성 열교환 때문이다. 이는 히드록실아민(HA) 수용액으로 생성되는 정제된 히드록실암모늄 이온 로딩된 수지를 세척함으로써 수행된다. HA 수용액은 HA 농도가 전형적으로 25 중량% 내지 34 중량%인 저농도 용액이다.

<45> HA 용액은 전형적으로 2.0 내지 5.0 cm/분의 선속도로 이온 교환 수지내로 공급되어 양이온 교환 수지 입자들 사이의 빈 공간에 함유되거나 결합된 물을 대체하여 HA 로딩된 수지를 형성시킨다. HA 세척 용액은 탈착 및 세정 단계 이후에 전형적으로 생성되는 HA 생성물로부터 재순환된다.

<46> 다시 한번 강조하지만, 상기 단계는 후속 탈착 단계중 더 낮은 온도를 생성하며, 이는 차례로 HA 생성중 HA의 분해를 감소시키며, 궁극적으로 매우 순수한 HA 생성물을 얻을 수 있다.

<47> **탈착 단계**

<48> 탈착 단계의 목적은 양이온 교환 수지 결합 위치에서 히드록실암모늄 이온을 우선적으로 대체할 이온을 포함하는 흡착제 용액을 이온 교환 컬럼으로 공급함으로써 수지로부터 및 컬럼으로부터 히드록실아민을 용출시키는 것이다. 상기한 바와 같이, 유용한 흡착제 용액은 바람직하게는 일가 아민 염기, 수산화물 염기 또는 이의 배합물이다. 바람직한 흡착제는 농도가 약 40 중량% 내지 55 중량%인 수성 수산화 암모늄이다. 수산화 암모늄 수용액의 농도는 45 중량% 이상이 가장 바람직하다. 수산화 암모늄 수용액은 1.5 내지 3.5 cm/분의 선속도로 HA 수용액 세척된 이온 교환 컬럼에 첨가한다. 탈착제 용액의 선속도를 상기한 바와 같이 낮게 유지하여 양이온 교환 수지로부터 히드록실아민을 효율적이면서 완전하게 탈착하는 것이 중요하다. 또한, HA 용액 세척된 이온 교환 컬럼에 기설정된 양의 탈착제를 첨가하는 것이 바람직하다. 사용된 양은 사용된 이온 교환 수지, 탈착제 및 탈착제 농도에 따라 달라진다. 예를 들어, 탈착제로서 수성 수산화 암모늄의 48 중량% 암모니아 용액을 사용하는 경우, 수지 1 ml 당 수산화 암모늄 4.5 내지 4.7 밀리당량과 동일한 탈착제의 양이 탈착 단계 중에 첨가되어야만 한다. 또한, 탈착제 스트림의 온도는 탈착중 생성된 열의 온도 제어를 위해 조정할 수 있다.

<49> 탈착 단계의 말미에, 이온 교환 컬럼은 양이온 교환 컬럼으로부터 결합된 히드록실암모늄 이온을 탈착시키기에 충분한 탈착 물질을 함유한다. 그러나, 이온 교환 컬럼에 첨가된 탈착제의 부피는 일반적으로 매우 소량이며, 이온 교환 컬럼에 탈착제를 첨가하는 동안 히드록실아민은 전형적으로 이온 교환 컬럼 유출물 스트림내에 나타나지 않는다. 따라서, 컬럼을 통해 탈착제를 방출하여 양이온 교환 수지로부터 히드록실아민을 완전히 탈착하고, 후속 이온 교환 단계를 위한 양이온 교환 수지를 제조하기 위한 세정 단계가 필요하다.

<50> **세정 단계**

<51> 세정 단계는 2가지 기능을 수행한다. 이는 히드록실아민을 컬럼 밖으로 이동시키고 이온 교환 컬럼으로부터 유출물 스트림 내로 이동시키며, 후속적으로 실시될 이온 교환 단계를 위한 이온 교환 컬럼을 제조한다. 세정 단계를 제어하는 가장 중요한 국면은 언제 히드록실아민 함유 이온 교환 컬럼 유출물 스트림 생성물을 수집하기 시작할 것인지와 언제 히드록실아민 함유 이온 교환 유출물 스트림 생성물의 수집을 중단한 것인지를 결정하여 수집된 생성물내 임의의 오염물을 최소화하면서 히드록실아민 생성물의 부피와 농도를 최대화하는 것이다. 세정수 온도 및 선속도와 같은 세정 매개변수를 정확하게 제어하고 밀도, 전기전도도 및 pH와 같은 이온 교환 컬럼 유출물 스트림 매개변수를 모니터링함으로써 순도가 최대화되며, 세정 단계중 이온 교환 컬럼으로부터 유출되는 유출물 스트림내 히드록실아민의 농도도 최대화될 수 있는 것으로 확인되었다.

<52> 세정 단계는 온도가 약 15℃ 내지 약 30℃인 탈이온수를 이용하여 수행하는 것이 바람직하다. 가온수는 미사용 흡착제의 동력학 및 용해도를 증가시키며, 흡착 동력학도 개선시킨다. 세정 단계중 이온 교환 컬럼에 공급되는 세정수의 선속도는 약 2.0 내지 약 5.0 cm/분으로 유지되어야만 한다.

<53> 세정 단계 중에 이온 교환 컬럼으로부터의 유출물 스트림은 히드록실아민이 유출물 스트림 내에서 검출되자마자 수집하는 것이 바람직하다. 이는 미국 특허 제5,762,897호에 기술된 바와 같이 유출물의 밀도, 전기전도도 및/또는 이온 교환 컬럼 베드 높이 및/또는 유출물 스트림 pH를 측정함으로써 수행한다.

<54> 양이온 교환 수지는 원료 혼합물 및 탈착 물질과 교대로 접촉하는 치밀하고 촘촘한 고정층 형태의 수지를 본 발명에서 사용할 수 있다. 본 발명의 가장 단순한 구체예에서, 이온 교환 수지는 반연속식의 단일 정적 층 형태로 사용된다. 다른 구체예에서, 2개 이상, 바람직하게는 4개의 정적 이온 교환 수지 층이 적합한 밸브 시스템과 함께 사용하여 원료 용액을 하나 이상의 이온 교환 수지 함유 층을 통해 통과시키면서, 탈착 용액을 하나 이상의 나머지 정적 층을 통해 통과시킬 수 있다. 원료 용액 및 탈착 용액의 흐름은 수지 층을 통해 상향 또는 하향일 수 있다. 또한, 정적 층 유체-고체 접촉에 사용되는 기존의 임의의 장치를 사용하여 본 발명의 방법을 수행할 수 있다.

<55> 향류 이동층 또는 모의 이동층 향류 시스템이 본 발명에서 사용하기에 바람직한데, 그 이유는 이들이 고정 흡착층 시스템 보다 분리 효율이 훨씬 더 크기 때문이다. 이동층 또는 모의 이동층 공정에서, 흡착 조작 및 탈착 조작은 추출물 및 라피네이트 스트림의 연속적인 생성 및 원료와 탈착제 스트림의 연속적인 이용이 둘 다 가능하도록 연속적으로 수행한다. 상기 라피네이트 스트림은 원료 불순물, 탈착제 등을 포함하며, 상기 이온 교환 단계로부터의 유출물 및 물 세척 단계로부터의 유출물 스트림에 필적한다.

<56> 본 발명의 방법의 한가지 바람직한 구체예는 당업계에 모의 이동 층 향류 시스템으로 공지된 시스템을 이용하는 것인데, 이는 대역의 수에 관한 변경과 함께 미국 특허 제5,762,897호에 일반적으로 기술되어 있다.

<57> 생성되는 HA 생성물이 NH_3 오염, 예를 들어 2 중량% 내지 3 중량%의 NH_3를 함유하는 경우, HA 생성물은 상기 용액으로부터 NH_3를 스트립핑함으로써 처리한다. 상기 스트립핑은 예를 들어 35℃ 내지 45℃ 및 60 mmHg 내지 15 mmHg의 진공에서 질소 퍼징하거나 진공 스트립핑에 의해 수행될 수 있다.

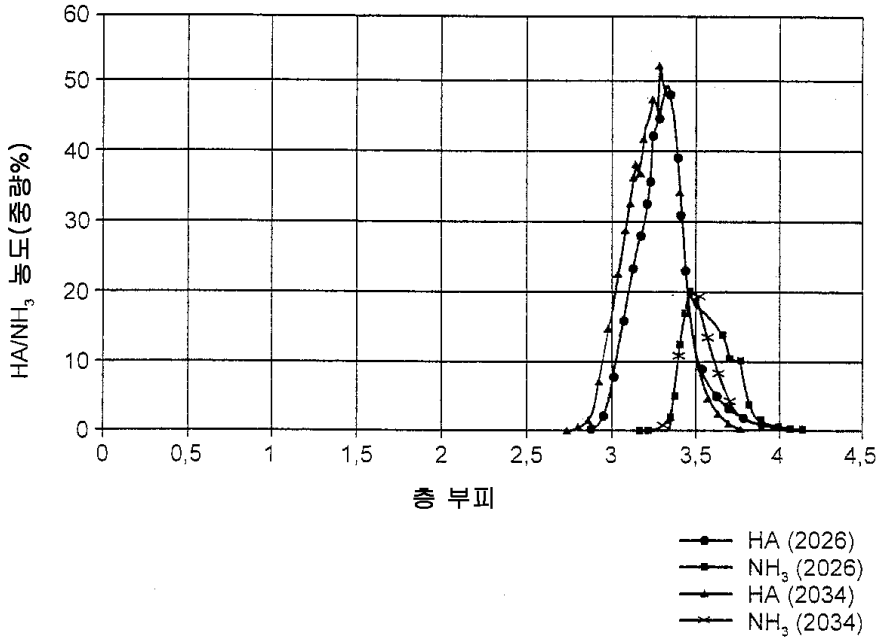
<58> < 5 ppb의 금속 불순물을 요구하는 반도체 산업에의 적용에서는 후처리 공정이 사용된다. 금속 이온을 제거하기 위한 종래의 방법은 양이온 교환 수지를 사용하는 것이다. 그러나, 고순도의 생성물을 얻기 위해, 몇몇 유형의 양이온 교환 수지가 필요할 수 있으며, 다단계 공정이 사용된다. 금속 킬레이트화제, 예를 들어 CDTA(시클로헥산디아미노테트라아세트산), 티오우레아, 테트라메틸티우람디설파이드, 4,8-디히드록시퀴놀린-2-카르복실산 또는 이들의 임의의 혼합물 등이 고 농축 HA 용액의 존재 하에서 금속 이온의 착화에 효과적인 것으로 확인되었다. 또한, 상기 킬레이트화제는 음으로 하전되어 있다.

<59> 따라서, 이들 착체 및 금속 이온은 양이온 교환 수지를 이용하여 HA 용액으로부터 제거할 수 있다. 일반적인 방법을 이용하여 HA 공정의 안전한 조작을 위해 HA 공정 스트림을 냉각하기 위해 사용된 냉각제, 예를 들어 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜과 물, 에틸렌 글리콜과 물 또는 이들의 혼합물 등을 정제할 수 있다.

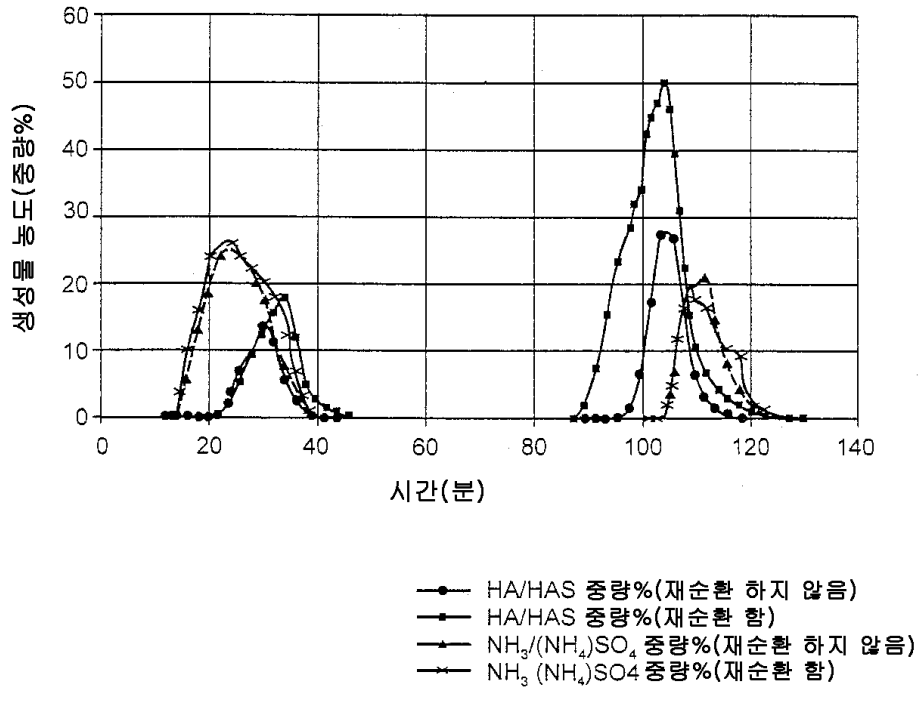
<60> 또한, NH_4^+ 형태의 통상의 강산 양이온 교환 수지, 예를 들어 롬 앤 하스의 앰버제트(Amberjet) 1500은 HA의 급속 분해를 야기하는 다량의 열을 생성하는 H^+ 형태의 양이온 교환 수지를 이용하는데 따른 어려움 없이 고 농축 HA의 존재 하에서 Na 및 K와 같은 알칼리 금속의 제거에 사용된다.

도면

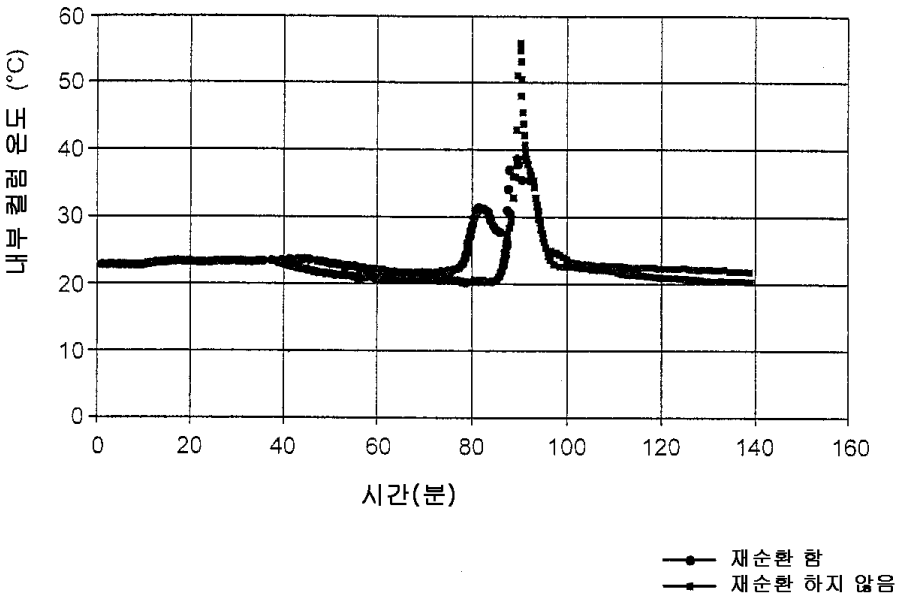
도면1


60
50
40
30
20
10
0
HA/NH3 농도(중량%)
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5
층 부피
HA (2026)
NH3 (2026)
HA (2034)
NH3 (2034)

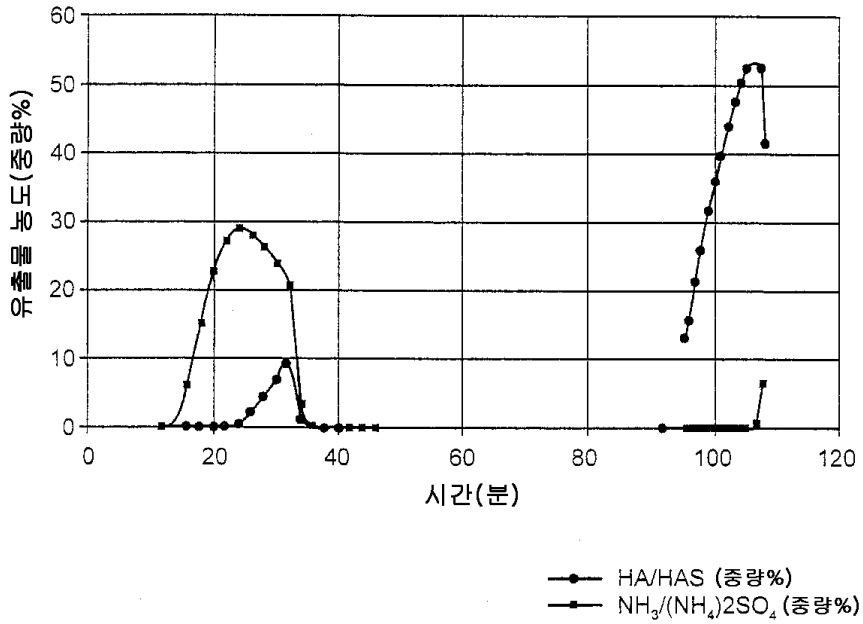
도면2


60
50
40
30
20
10
0
생성물 농도(중량%)
0
20
40
60
80
100
120
140
시간(분)
HA/HAS 중량%(재순환 하지 않음)
HA/HAS 중량%(재순환 함)
NH3/(NH4)SO4 중량%(재순환 하지 않음)
NH3 (NH4)SO4 중량%(재순환 함)

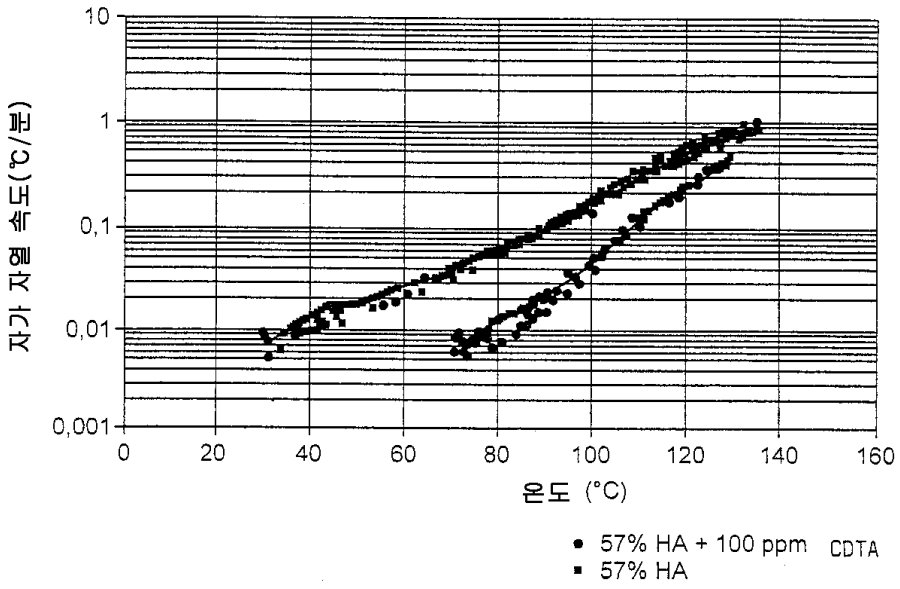
도면3


내부 컬럼 온도 (°C)
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
시간(분)
재순환 함
재순환 하지 않음

도면4


유출물 농도(중량%)
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
시간(분)
HA/HAS (중량%)
NH3/(NH4)2SO4 (중량%)

도면5


10
1
0,1
0,01
0,001
자가 자열 속도(℃/분)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
온도 (°C)
● 57% HA + 100 ppm CDTA
■ 57% HA