

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C01B 17/66

C01D 5/14

(45) 공고일자 1990년07월30일

(11) 공고번호 90-005505

(21) 출원번호

특 1986-0011769

(65) 공개번호

특 1987-0007056

(22) 출원일자

1986년12월31일

(43) 공개일자

1987년08월14일

(30) 우선권주장

61 1986년01월03일 영국(GB)

18577 1986년07월30일 영국(GB)

(71) 출원인

모르톤티오콜, 인코오포레이티드 제랄드 케이. 화이트

미합중국, 일리노이 60606, 시카고, 노쓰 와커 드라이브 110

(72) 발명자

필립프 산그렐

벨기에왕국, 켄트 B-9600, 란게 비올레트 스트라트 114

(74) 대리인

유영대, 나영환

**심사관 : 정훈 (책자공보 제1969호)****(54) 소디움 하이드로설파이트의 제조방법 및 장치****요약**

내용 없음.

**대표도****도1****명세서**

## [발명의 명칭]

소디움 하이드로설파이트의 제조방법 및 장치

## [도면의 간단한 설명]

제1도는 종래 기술의 공정을 간단하게 예시한 도면.

제2도는 본 발명의 제1구체예에 따른 본 공정을 나타낸 개략도.

제3도는 본 발명의 제2구체예에 따른 시스템의 개략도.

제4도는 본 발명 공정에서 사용된 운동 혼합 노출을 도시한 도면.

제5도는 SO<sub>2</sub>가 수화물형태일 때 그 조건 및 농도를 보여주는 물/SO<sub>2</sub> 상 다이아그램.

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 개량된 소디움 하이드로설파이트(Sodium hydrosulfite)의 제조방법 및 장치에 관한 것이다.

소디움 하이드로설파이트인 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (소디움 디티오나이트라고도 함)는 제지 및 직물산업에 표백제로 널리 사용되고 있으며 다른 분야에도 광범위하게 사용되고 있다. 이 화합물은 비교적 불안정하기 때문에 사용되는 그 장소에서, 예를 들면 펄프 밑에서 일반적으로 제조된다.

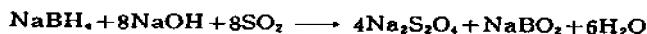
소디움 하이드로설파이트를 제조하는 종래의 방법은 소디움 바이설파이트 용액중에 아연을 용해시킨 뒤, 아연-소디움 설파이트를 석회수로 침전시켜 용액중에서 하이드로설파이트를 산출하고 소디움 포르메이트를 수산화나트륨 및 아산화황과 반응시키는 것이다.

최근에, 본 출원인은 가성소다 및 이산화황을 수용액 매체중에서 소디움 보로하이드라이드와 반응시켜 하이드로설파이트 수용액을 제조하는 공정을 개발하였다.

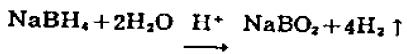
소디움 보로하이드라이드는 수산화나트륨 용액과의 혼합물로 공정이 들어간다. 'BOROL'이라는 상표명으로 Morton Thiokol Inc. 의 Ventron Division에서 시판되는 이 혼합물은 우수한 안정도를 지니는데, 이는 소디움 보로하이드라이드의 산 가수분해를 방지할 수 있기 때문이다.

편리상, 이러한 형태의 공정을 이후에는 보롤(Borol)공정이라 칭한다.

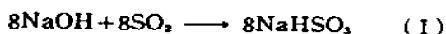
이상적인 조건과 100% 수율을 가정했을 때 보를 공정의 이론 반응은 다음과 같이 표시될 수 있다 :



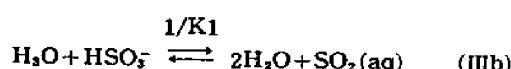
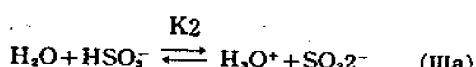
하지만 상기 반응은 소디움 보로하이드라이드가 가수분해되는 부반응이 일어나 반응의 총효율도가 감소된다.



상기 반응은 pH와 함수관계가 있으며, pH가 감소됨에 따라 반응이 빨라진다. 하지만 pH를 올림으로서 문제가 간단히 해결될 수 없는데 이는 pH를 올리면 주반응에 역효과를 가져오기 때문이다. 반응은 효과적으로 다음의 두단계로 일어날 수 있다 : (a) 이산화황과 가성소다와의 반응에 의하여 소디움 바이설파이트 (I)를 산출하는 단계. (b) 바이설파이트와 소디움 보로하이드라이드를 반응시켜 소디움 하이드로설파이트(III)를 산출하는 단계.



바이설파이트와 소디움 설파이트사이에는 pH의 함수인 다음의 평형식(III)이 이루어지게 된다.



$$\text{K}_2 = 1.02 \times 10^{-1} \quad (18^\circ\text{C})$$

$$\text{K}_1 = 1.54 \times 10^{-2} \quad (18^\circ\text{C})$$

pH 70이상에서 바이설파이트 농도는 pH에 반비례한다. pH 50이하에서 바이설파이트의 농도는 pH에 정비례한다. 이러한 형태의 공정이 일반적으로 작동되는 pH 5-7의 범위내에서, pH가 낮아지면 바이설파이트가 생성된다.

그러므로 이러한 평형상태를 고려하는 것은 공정의 최적 pH를 결정하기 위해 상기에서 논의된 산가수분해의 평형 상태에 있어 중요하다. 지금까지 사용된 공정에 pH가 6.5일때 가장 많은 수율을 산출하는 것으로 나타났다.

그럼에도 불구하고 85%이상의 수율을 얻는 것은 어려운 것으로 입증되었다.

지금까지 사용된 보를 공정에서,  $\text{SO}_2$ , 물, 수산화나트륨 및 소디움 보로하이드라이드/수산화나트륨/물과의 혼합물(Borol)은 유동 라인에 공급되어 정전기 혼합기(static mixer)로 간뒤 탈개스 탱크에 보내지고 여기서 유입 개스는 대기중으로 배출된다.

소디움 하이드로설파이트 수용액을 탈개스 탱크로부터 펌프로 끌어 올려 이것의 일부분은 필요시 사용하기 위하여 저장 탱크로 보내고, 나머지는  $\text{SO}_2$ , 물 및  $\text{NaOH}$  입구의 하류에 위치하나, 보를입구의 상류에 위치하는 유동 라인으로 재순환시킨다. 각 반응물의 유입량은 탈개스 탱크 또는 저장 탱크 준위의 상승 또는 하강, 또는 압력, 유속 및/또는 pH 변화에 따라 자동적으로 조절된다.

본 출원인은 화학 약품의 비율, pH 측정, 조절 및 별개의 첨가법을 변화시켜 상기 공정의 수율을 개선하고자 하였다.

본 발명은 소디움 보로하이드라이드/수산화나트륨/물의 혼합물을 수용액중에서 이산화황/수산화나트륨 및/또는 소디움 하이드로설파이트와 반응시켜 소디움 하이드로설파이트를 생산할 목적으로, 하이드로설파이트가 배출되는 반응 혼합물에 일정하게 반응물을 공급하는 공정에 관한 것으로서, 순환 반응 혼합물은 2개의 류(streams)즉, 하이드로설파이트가 배출되는 지점의 하류와 반응물이 시스템 내로 들어가는 지점의 상류로 나누어지는 것을 특징으로 한다. 소디움 보로하이드라이드 혼합물이외의 다른 반응물들은 이들 류중 하나에 급송되며 나머지 류와 결합하여 소디움 보로하이드라이드/수산화나트륨/물의 혼합물이 첨가되는 단일 류를 형성한다.

소디움 보로하이드라이드 혼합물 이외의 다른 반응물들은 바람직하게는 수산화나트륨, 이산화황 및 물로 이루어진 시스템에 공급되나 사용될 수 있는 여러가지의 반응 혼합물은 이산화황/물 혼합물 수산화나트륨과 미리 반응시켜 생성된 소디움 바이설파이트를 포함한다.

본 발명에 있어서, 상기 형태의 공정은 이산화황이 지금까지 사용된 공정에서 처리 시스템의 상류가 아닌 수산화나트륨이 시스템으로 유입되는 하류지점에서 시스템내로 급송되는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는  $\text{SO}_2$ 는 수산화나트륨을 함유하는 반응류내로 급송되기전 물과 혼합된다.

본 출원인은 상기의 일반적인 공정에서 다음과 같은 형태의 공정을 수행함으로서 수율이 개선될 수 있다는 것을 발견하였다.

i ) 5.5-6.0, 바람직하게는 5.7-6.0의 pH 하에서 반응을 수행하는 단계, ii ) 12°C 이하의 온도에서

반응을 수행하는 단계, iii) 배출 지점에서 하이드로설파이트의 농도가 9~12중량%가 되도록 반응물의 농도를 조절하는 단계.

이 범위 이상의 농도는 저장시 하이드로설파이트의 결정화를 일으킬 수 있다.

본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 각각의 반응물이 난류를 감소시킬 수 있는 유속으로 흐름(Stream)과 결합되도록, 반응물은 반응물류의 중앙에 위치해 있으며, 흐름 방향으로 배열된 노즐을 통하여 반응물류내로 급송된다.

이러한 방식으로 얻어지는 개선된 '운동' 혼합은 반응 혼합물의 pH가 급격히 변화하는 것을 예방 또는 감소시킨다.

본 발명 공정에 있어서, 수산화나트륨과 이산화황이 시스템에 공급된다면, 상술한 반응(I)이 일어나 소디움 바이설파이트와 이산화황 혼합물이 산출된다.

이 혼합물은 바람직하게는 95~120g/l의 SO<sub>2</sub> 농도, 더욱 바람직하게는 100~115g/l의 SO<sub>2</sub> 농도를 지니고 있다.

혼합물중의 바이설파이트/SO<sub>2</sub>의 비는 1 : 1.20~1 : 1.50, 더욱 바람직하게는 약 1 : 1.35이다. 대안으로서, 이산화황과 소디움 바이설파이트의 수성 혼합물을 시스템에 공급할 수 있는데 이 용액의 실례는 EP-A-0202210에 기술되어 있다.

반응 혼합물은 SO<sub>2</sub>를 액체로 유지하기 위해서 최소한 300kPa의 압력하에서 유지되어야 한다. 바람직한 압력 범위는 300~350kPa이지만 이보다 더 높은 압력도 사용할 수 있다.

바람직한 반응 온도는 12°C이하, 보다 바람직하게는 7~10°C이다. 이러한 저온하에서는 산가수분해를 통해 NaBH<sub>4</sub>가 크게 감소된다는 것이 밝혀졌다. 비교적 낮은 온도는 보로하이드라이드의 가수분해의 동력 속도를 간단히 감소시킬 수 있는 하나의 가능성이 존재한다는 실질적인 메카니즘이 무엇이든지 간에, 가수분해의 동력속도 감소는 지금까지 사용된 공정보다 약간 낮은 pH(예를 들면 5.5 내지 6.0)의 pH에서 상기 반응(II)을 실시할 수 있다.

따라서, 이것이 평형 반응(III)에서 바이설파이트의 생성에 도움을 가져와 바이설파이트/보로하이드 라이드(II)의 수율이 증가된다.

또 다른 가능성은 상기 온도 및 압력의 조건하에서 적어도 일부의 이산화황이 헥사하이드레이트 SO<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O의 형태로 존재하여 강산이 유리된 SO<sub>2</sub>와 하류와 만나는 NaBH<sub>4</sub> 사이의 직접 접촉을 어느정도 까지 억제시키므로 NaBH<sub>4</sub>의 산 가수분해를 감소시킬 수 있다는 점이다.

본 발명의 공정에 사용되는 소디움 보로하이드라이드/수산화나트륨/물 혼합물은 그비율이 각각 10~15중량% NaBH<sub>4</sub>, 34~45중량% NaOH 및 40~60중량% 물로 구성되는 것이 바람직하다. 모르톤 티오콜 인코오포레이티드의 보롤(Borol) 혼합물은 12%의 NaBH<sub>4</sub>, 40%의 NaOH 및 48%의 물로 구성된다.

본 발명에 따라, 냉각 수단이 구비된 정전기 혼합기, 정전기 혼합기의 하류 탈개스 탱크, 수환 펌프 및 소디움 하이드로설파이트의 배출지점을 포함하는 재순환 루프로 구성된 소디움 하이드로설파이트의 제조장치가 제공되는데, 여기서 배출 지점에서 재순환 루프는 제1유동 라인 및 제2유동 라인으로 분리되며, 제1유동 라인은 물, 이산화황 및 수산화나트륨 또는 소디움 바이설파이트 또는 이들 혼합물이 유입될 수 있는 하나이상의 유입 지점을 지니며, 제2유동 라인은 상기 유입 지점의 제1하류와 재결합한다.

이하, 첨부된 도면을 참고로하여 본 발명의 바람직한 구체예를 설명한다.

제1도에 있어서, 탱크(10)으로부터 이산화황 액체가, 공급 라인(14)으로부터 물이, 저장 탱크(15)로부터 수산화나트륨이, 저장 탱크(16)으로부터 소디움 보로하이드라이드/수산화나트륨/물 혼합물(이후 보롤이라 칭한다.)이 유동 라인(12)에 공급된다. 수산화나트륨이 유동 라인(12)과 결합될 때 상기에서 언급한 반응(I)이 일어나 소디움 바이설파이트가 산출된다. 보롤(Borol) 혼합물이 추가로 하류 시스템과 결합될 때, 반응(II)이 일어나서 소디움 하이드로설파이트가 생성된다. 반응 혼합물은 정전기 혼합기(18)로 도입된 후, 탈개스 탱크(19)로 이송되며, 이곳에서 수소와 같은 개스 생성물이 배출 파이트(20)를 통해 시스템으로부터 대기중으로 배출된다.

유동 라인(22)은 탈개스 탱크(19)의 하부로부터 출발되는데, 탈개스 탱크로부터 나온 소디움 하이드로설파이트용액은 펌프(24)에 의해 이 유동 라인을 통해 순환된다. 펌프의 하류에서, 유동 라인은 하이드로설파이트 저장 탱크(28)로 통하는 제1라인(26)과 하이드로설파이트 용액의 일부분을 보롤 유입량의 상류가 아닌 수산화나트륨 유입량의 하류가 흐르는 유동 라인(12)로 재순환시키는 제2라인(32)으로 나뉘어진다. 유동 라인(32)으로부터 나온 소량의 용액은 유동 라인(30)을 따라 배출되어 탈개스 탱크(19)로 직접 재순환된다.

펌프 및 또는 그 유사물에 저장 탱크(28)로부터 직접나온 소디움 하이드로설파이트가 공급된다. 하이드로설파이트 용액이 상기 탱크로부터 배출됨에 따라 준위 송신기(34)에 의해 그 중위의 감소가 감지되는데, 이 송신기는 전기 신호를 준위 인디케이터 제어기(LIC)(36)로 보내며, 공대로 상기 LIC는 신호를 유동 인터케이터 제어기(FIC)(37)로 보내며, FIC는 전류/압력 변환기(I/P)(38)를 보내며, FIC는 전류/압력 변환기(I/P)(38)를 작동시키며, 상기 I/P는 압력 밸브(40)를 작동시켜 시스템에 공급되는 물의 흐름을 증가시킨다.

유입 라인(14)를 통과하는 물의 흐름은 자기 유량계(MM)에 의해 감지되며, 상기 MM은 신호를 FIC(37)에 보내 흐름을 조절하며, 또한 압력 밸브(48)를 작동시키는 I/P 변환기(46)를 경유하여 보롤의 공급물을 제어하는 유동비율 인디케이터 제어기(FRIC)(44)로 신호를 보낸다. 보롤 혼합물의 유

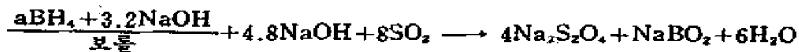
동은 자기 유량계(50)에 의해 감지되며, 이 유량계는 신호를 FRIC(44) 및 I/P 변환기(54) 및 압력밸브(56)를 통해 NaOH의 유입량을 제어하는 FRIC(52)로 보낸다. 시스템으로의 NaOH의 유동은 유동 측정 신호를 FRIC(52)로 되돌려 보내는 자기 유량계(58)에 의해 모니터된다.

여러 제어 기능자(36, 37등)는 각각의 마이크로프로세서 기능자로서 제1도에 간단히 도시되어 있다. 공정을 실행할 때 이들 모든 기능자는 단일 중앙처리 컴퓨터에 의해 실시된다.

시스템으로의 SO<sub>2</sub> 유입량은 재순환하는 반응 혼합물의 pH의 함수에 의해 조절된다. 브랜치 파이프(30)중의 용액의 pH는 pH 전극(pHE)(60)에 의해 모니터되며, 이 pHE는 신호를 pH인디케이터 제어기(pHIC)(62)로 보내며, 이 pHIC는 I/P 변환기(64) 및 압력 밸브(66)에 의해 SO<sub>2</sub>의 유입량을 조절한다. 상술된 바와 같이, 종래 기술 공정은 일반적으로 약 6.5의 pH에서 작동한다. 모니터된 pH가 예정치 이상으로 상승하는 경우, pHIC(62)는 SO<sub>2</sub>의 유입을 증가시키며, 유사하게 pH 값이 떨어지는 경우 SO<sub>2</sub>의 유입량은 감소된다.

탈개스 탱크(19)에서의 준위가 예정 준위 이하로 떨어지는 경우 준위 송신기(70)는 그 신호를 준위 인디케이터 제어기(72)로 보내며 I/P 변환기(74) 및 압력 밸브(76)의 작용에 의해 유동 라인(26)을 통하여 저장 탱크(28)로 흐르는 하이드로설파이트의 유동을 감소시킨다.

NaOH : NaBH<sub>4</sub>의 몰비가 3.2 : 1인 상술한 조성물을 갖는 지닌 보를 용액을 사용하는 경우, 반응(I) 및 (II)의 전체 반응식은 다음과 같다 :



상기 기준에 따라, 종래 기술 공정의 총괄 반응 효율을 85%라고 가정할 때, 100%의 활성 소디움 하이드로설파이트 1kg을 산출하는데 필요한 각 반응물의 실제 함량은 다음과 같다 : 0.533kg의 보를 혼합물, 0.325kg의 NaOH(100%를 기준) 및 0.865kg의 SO<sub>2</sub>

물의 양은 최종 하이드로설파이트 용액의 소망 농도에 따라 다른데, 통상적으로 2 내지 6중량%이다.

제2도에 있어서, 제1도에 도시된 특징과 동일한 특징들에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용하여 표시하였다. 제1도에서 볼수 있는 바와 같이, 수산화나트륨, 물 및 이산화황을 혼합시켜 소디움 바이설파이트의 생성을 개시한 후, 보를 혼합물을 첨가하고, 그 반응 혼합물을 정전기 혼합기(18)를 통해 탈개스 탱크(19)로 보낸다. 정전기 혼합기에 유입되는 혼합물은 약 10°C의 온도로 유지시키는 것이 바람직하다. 정전기 혼합기(18)는 물 냉각 자켓(17)을 구비되어 있어, 반응 혼합물의 온도 약 8 °C로 감소된다. 다시, 탈개스 탱크(19)로부터, 저장 탱크까지의 소디움 하이드로설파이트 용액의 유동은 준위 송신기(70), LIC(72), I/P 변환기(74) 및 압력 밸브(76)에 의해 조절된다.

또한, 저장조로 유입되는 하이드로설파이트의 유속을 모니터할 수 있도록 조절 밸브(89) 및 자기 유동 튜브(MFT)가 구비되어 있다.

재순환류를 떠나는 하이드로설파이트의 농도는 일반적으로 9내지 12중량%이다. 비교적 높은 농도에서 공정을 작동시키면 수율의 증가를 가져올 수 있지만 저장 안정도는 감소된다. 그러므로, 하이드로설파이트가 즉각적으로 사용되지 않는 경우에는 4내지 5중량%의 농도로 희석되어야 한다.

이러한 목적을 위해, 물의 주된 공급기(114)로부터 나온 도관(17)을 통하여 물이 공급된다. 희석 수를 하이드로설파이트 용액에 공급하는 공급량은 희석수의 하류가 유입될 때 전도도, 셀(174)에 의해 용액의 농도를 모니터하는 전도도 제어 마이크로프로세서(CCD)(173) 및 I/P 변환기(172)에 의해 조절되는 밸브(171)에 의해 조절된다.

하이드로설파이트의 재순환류용 펌프(24)는 pH 전극(61)의 하류에 위치하는데, 이 pH 전극은 후술되는 바와 같이 SO<sub>2</sub>의 유입량을 조절한다. 저장 탱크로 하이드로설파이트가 배출되는 배출점 및 펌프(24)의 하류에서 용액은 열교환기(90), 또 다른 조절 밸브(91) 및 로타미터(92)를 통해 이동된다. 열교환기는 발열 반응의 결과 상승된 약 12°C의 반응 혼합물의 온도를 약 7°C까지 냉각시킨다. 유동 라인은 그후 점(80)에서 제1유동 라인(82) 및 제2유동 라인(84)으로 분리된다.

유동 라인(84)내에서 수동으로 조절되는 밸브(81) 두개의 유동 라인을 통과하여 흐르는 유동량의 상대적인 비율을 조절한다. 양호하게는 유동량의 20~60%, 일반적으로 40%가 제1유동 라인(82)을 통과하고 유동량의 40~80%, 일반적으로는 60%가 제2유동 라인(84)을 통과한다.

공급 탱크(115)로부터 배출된 수산화나트륨은 지점(100)에서 유동 라인(82)으로 공급된다. 공급 탱크(110)로부터 배출된 SO<sub>2</sub>는 지점(102)에서 물 공급 라인(114)과 결합하여 혼합물을 산출하며, 그 혼합물은 이전의 보를 공정에서처럼 상류보다는 NaOH 유입량의 하류가 위치하는 지점(104)에서 유동 라인(82)로 공급된다. 이어서 반응 혼합물은 정전기 혼합기(98)를 통과하고, 공급 탱크(16)로부터 나온 보를 혼합물이 시스템내로 공급되는 정전기 혼합기(18)로 유입된다. 제2유동 라인(84)는 두개의 정전기 혼합기(98), (18)사이의 지점(86)에서 유동 라인(82)과 재결합한다. 정전기 혼합기(18)에 유입되는 재순환 혼합물의 유속은 압력 인디케이터(P1)(94)에 의해 모니터되며, 이 P1은 신호를 압력 인디케이터 제어기(PIC)(95)에 보내며, 교대로, 이 PIC는 신호를 I/P 변환기(96)에 송신하며, 상기 I/P 변환기는 정전기 혼합기(18)로 흐르는 유동을 조절하는 압력 밸브(97)를 작동시킨다.

SO<sub>2</sub>가 재순환류와 결합할 때, pH의 변화를 줄이기 위해 NaOH의 일부분(적당하게는 총 NaOH의 10~50%, 바람직하게는 35~40%)를 바이패스 라인(101)을 통해 유입 라인으로 공급되며 상기 라인은 SO<sub>2</sub>가 물 흐름과 결합하는 지점(102)의 하류와 합쳐진다. 바이패스 라인을 통과하는 유동은 밸브(103)에 의해 조절되는데, 상기 밸브는 감시된 물, NaOH 및 SO<sub>2</sub>의 유속에 자동적으로 응답하여 작동한다.

제1도의 하이드로설파이트 저장 탱크(28)는 제2도에 도시하지는 않았지만 제2도의 시스템이 제1도에서와 동일한 방법으로 저장 탱크를 공급한다는 것을 잘 알 수 있을 것이다.

제2도의 시스템은 제1도에서와 유사한 방법으로 자동 조절된다. 제1도에서와 같이 저장 탱크로부터의 레벨신호에 대응하는 유입 신호 S가 FIC(137)에 공급되면, 이 FIC는 교대로 신호를 I/P 변환기(138)에 보내 물 공급 라인(114)중의 압력 밸브(140)을 가동시킨다.

FIC(137)는 물 유동 라인내의 자기 유동관(MFF)(142)으로부터 얻어진 유속 데이터도 수신한 유속 데이터를 FRIC(144)에 송신하여 MFT(150)에 의해 유속을 모니터하는 압력 밸브(148)와 I/P 변환기(146)를 사용해 정전기 혼합기(18)로 이송되는 보를 혼합물의 공급량을 조절한다.

물과 보를 혼합물에 대한 유속 데이터는 FRIC(144)에 의해 FRIC(152)와, 수산화나트륨과 이산화황의 유입량을 각각 조절하는 결합된 FRIC와 pH 인디케이터 제어기(162)로 전송된다. FRIC(152)는 I/P 변환기(154)와 압력 밸브(156)에 의해 NaOH의 유입을 조절하고 자기 유동관(158)에 의하여 NaOH의 유입량을 모니터한다.

조절장치(162)는 pH 전극(61)으로부터 뿐만아니라 SO<sub>2</sub>의 유속을 통제하는 마이크로-질량미터(160)로부터 얻어진 pH 데이터도 수신한다. 이러한 유속은 I/P 변환기(164) 및 압력 밸브(166)에 의하여 조절된다.

조절장치(162)로부터 I/P 변환기(164)에 보내지는 신호는 pH 데이터에 의한 것보다 유속 데이터에 의하여 훨씬 큰 범위로 양호하게 측정된다. 신호들은 유속 데이터에 대하여 75~85%, 양호하게는 약 80%, pH 데이터에 대하여서는 15~25%, 양호하게는 약 20%를 기준으로 한다.

지점(80)에서 재순환류가 나누어짐으로써, 유입되는 반응물과 재순환류 사이의 부피차가 더 적어져 반응물의 유입량이 균형을 이룬다. 또한 반응물의 급격한 희석도 줄어든다.

제3도에 도시한 시스템은 NaOH, SO<sub>2</sub>와 물의 유입량 대신에 소다음 바이설파이트 및 이산화황의 수용액의 단일 유입물이 사용된다. 본 도면에서, 제2도에서와 동일한 부재들은 동일한 도면 부호로 나타내었기 때문에 상세한 설명은 하지 않는다. 본 시스템은 냉각된 정전기 혼합기(18), 탈개스 탱크(19), 펌프(24) 생성물의 배출 및 희석 시스템과, 열교환기(82)와 유입 라인(82)와 바이패스 라인(84)으로 구성된 재순환 시스템으로 구성되었다는 점에서 제2도의 시스템과 유사하다.

유입 라인(82)은 공급원(210)으로부터 SO<sub>2</sub>/NaHSO<sub>3</sub> 유입할 수 있는 단일 유입 지점(204)를 지닌다.

본 용액의 흐름은 FRIC/pHIC(262)에 의해 교대로 조절되는 I/P 변환기(238)로 작동되는 밸브(240)에 의하여 조절된다. 본 장치는 제2도의 시스템에서와 같이 pH 전극(61)으로부터 바이설파이트/SO<sub>2</sub>의 모니터는 자기 유동관(242)으로부터 나온 신호 및 시스템내의 소다음 보로하이드라이드 용액의 유동을 추적하는 FIC(244)로부터 나온 신호로 수신한다. 후자의 장치는 자기 유동관(150)로부터의 유속 데이터만을 수신하기 때문에 제2도의 FRIC(144)를 대치한다. 제2도의 시스템에서처럼, 조절장치(262)는 유속 비율 데이터를 기준으로 할 때 약 80%, pH 데이터를 기준으로 했을 때 약 20%가 되도록 바이설파이트/SO<sub>2</sub> 용액의 유입을 조절한다.

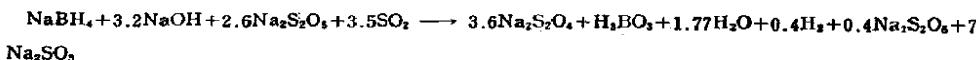
제3도는 본 발명에 따라 다양한 반응물이 유입 지점(100), (102) 및 (104)로 양호하게 공급되는 방법을 도시한 것이다. 유사한 시스템은 제2도에서 보여지는 정전기 혼합기에 직접 공급되기보다는 보를 혼합기에 공급하는데 사용된다. 주 유동 라인은(108)으로 나타냈는데, NaOH 또는 SO<sub>2</sub>/물 혼합물과 같은 성분들은 말단이 유동 라인과 실질적을 같은 축상에 위치한 노즐(182)을 통해 시스템내로 유입된다. 노즐은 시스템내로 유입되는 반응물의 유속이 유동 라인내의 순환 반응 혼합물의 속도와 거의 동일하도록 유지하는 역할을 한다. 이는 상기 지점에서 시스템으로 유입되는 모든 반응물이 유입 지점 주변의 유동 라인의 축면에 부착하지 않고 순환 반응 혼합물에 의하여 운반됨을 뜻한다.

이로서 조성의 급격한 변화 구체적으로 pH 변화가 배제된 균일한 혼합물이 산출된다.

제4도는 본 발명의 장치에 공급되는 이산화황/물 시스템에 대한 상평형 그래프인데, SO<sub>2</sub>의 퍼센트함량이 500kPa 압력에서의 온도에 대해 도시되었다. 본 발명의 공정이 250~300kPa와 같이 약간 저압에서 작동되어지기는 하지만 상평형 그래프의 상대적인 부위는 실질적으로 똑같다. 상기 그래프로부터, 본 발명의 공정에 일반적으로 사용된 온도와 농도에서 SO<sub>2</sub>일부는 상술한 수화물의 형태로 존재한다.

상술한 시스템은 종래의 보를 공정에서 산출된 것보다 크게 개선된 즉 90% 내지 95%까지의 수율을 쉽게 얻을 수 있다. 상기와 같은 결과를 얻는데 있어서의 중요한 인자는 유입도는 SO<sub>2</sub>로부터의 재순환된 상류에 NaOH의 공급 급격한 pH 강하의 금지 및 시스템내에 반응물을 공급하는(182)와 같은 노즐에 의하여 얻어진 동력 혼합, SO<sub>2</sub>/물과 바이설파이트/SO<sub>2</sub>의 비율 및 비교적 낮은 온도등이 포함된다.

시스템이 약간 과량의 바이설파이트(전형적으로 10~15%과량)하에서 가동되는 것을 고려할 때, 수지식(90%의 수율기준)은 다음과 같이 변형될 수 있다.



상기식을 기준할 때, 100% 활성 하이드로설파이트 1kg을 산출하는데 필요한 각 물질의 실제 함량은 다음과 같다 : 0.503kg의 Borol 혼합물, 0.332kg의 NaOH(100%), 0.889kg의 SO<sub>2</sub>

본 발명의 공정에 의해 산출되는 수율을 계산하는 방법은 매우 다양하다. 본원에서는 다음의 세가지

방법이 언급된다.

#### 수소 및 보를 용액 유동을 기준으로 한 수율(%)

보를 용액과 바이설파이트 사이의 관계가 정량적이라면, 수소는 발생하지 않는다. 실제로는 보를 용액중에서, 바이설파이트와 반응하지 않는 소디움 보로하이드라이드의 바람직하지 않은 분해(가수분해)에 의해 약간의 수소발생이 일어난다.

보를 용액 유동에 관하여 수소 유동을 측정함으로써, 하이드로설파이트 발생 반응의 효율을 계산할 수 있다.

#### 질량 수지에 대한 수율(%)

이 수율 측정법은 반응물 원료 화합물이 하이드로설파이트 생성물로 전환하기 위한 수지식의 화학 양론을 기준으로 한다.

하이드로설파이트의 실질 수율은 생성 용액중의 하이드로설파이트 농도를 적정함으로써 측정된다.

퍼센트 수율은 수지식과 화합물 반응 원료의 화학 양론에 따라 이론적으로 산출된 것에 대한 실제로 생산된 하이드로설파이트의 비율을 계산함으로써 측정된다.

#### 보를 용액과 하이드로설파이트 생성물중의 봉소 기준으로 한 퍼센트 수율

이 계산 방법은 봉소 분석법을 사용하여 하이드로설파이트 생성물을 제조시 실제로 소비된 보를 용액 반응 화합물 원료중 소디움 보로하이드라이드의 함량을 계산한다.

상업적으로 시판되는 보를 용액중 봉소는 주로 소디움 보로하이드라이드의 형태이지만 소량의 봉소가 나트륨 대사물질로 또한 존재한다. 이 나트륨 대사물질이 불순도는 소디움 보로하이드라이드 농도에 대한 보를 용액을 먼저 분석한 후, 가수분해된 샘플의 원자 흡수도 또는 만니톨 적정에 의해 총 봉소양을 측정함으로써 분석 측정된다. 이 측정의 편차로부터 대사물질로서의 봉소 양이 계산된다.

다음으로, 하이드로설파이트 생성물을 봉소함량에 대하여 분석한다. 보를 용액에서 이러한 불순으로 인한 대사물질로서의 봉소의 기여는 제외되며, 그 나머지 봉소가 하이드로설파이트를 생성시키도록 화학 사용된 소디움 보로하이드라이드에 의한 것이다. 실제 하이드로설파이트 및 이론적인 하이드로설파이트(봉소 분석 기준)에 대한 생성물의 적정으로부터, 수율 퍼센트를 계산한다.

본 발명의 공정은 다음 실시예에 의해 보다 상세히 설명된다.

#### [실시예 1]

제2도에 도시된 시스템은 하기의 고정된 공정 매개 변수가 가동된다.

반응물 원료 압력(BAR) :	보를 용액 4.65
	NaOH 4.56
	SO <sub>2</sub> 5.92

재순환 유속(M <sup>3</sup> /Hr) :	20
------------------------------	----

분리류의 비율(화학 원료측으로 전환된 원료류와 퍼센트)	20
-----------------------------------	----

기타 공정 매개 변수들은 하기와 같이 변화되며 하이드로설파이트의 수율은 전술한 질량 수지에 의해 측정한다.

	샘 풀 명					
	A	B	C	D	E	F
공정매개변수 : 온도(°C)	9.5	9.5	9.4	7.3	9.4	11.4
pH	5.90	5.93	5.92	5.83	5.90	5.88
물 원료(L/min)	16.4	10.0	16.4	9.4	15.6	22.8
하이드로설파이트농도(wt%)	11.14	11.21	10.64	11.23	10.64	11.02
수득결과 : 하이드로설파이트 수득율(wt%)	98.0	96.9	93.7	93.3	90.2	96.8

#### [실시예 2]

제2도에 도시한 바와 같이 시스템은 실시예 1에서와 같이 또한 여려 pH 값 및 바이설파이트/SO<sub>2</sub>(반응 I에 의해 생성)와 보를 원료와의 사이에 여러 가지 비율에 따라서 가동시킨다.

하이드로설파이트 수율은 전술한 질량 수지로 측정한다.

보를 용액에 대한 $\text{NaHSO}_3/\text{SO}_2$ 시스템비	pH	하이드로설파이트 수율
28	5.6	97.4
	5.9	97.4
	6.0	95.1
	6.3	93.6
19	6.5	92.3
	6.6	90.7
15	6.9	87.1
	7.0	87.5

상기표로부터 종래의 보를 공정과 시스템에서 사용된 pH 값에서도 크게 개선된 수율이 얻어진다는 것을 알 수 있다(제1도).

본 발명 공정에서 바람직한 5.5 내지 6.0의 낮은 pH 값에서 95%이상의 수율이 얻어진다. 본 공정에 대한 최적 pH는 5.9인 것으로 간주된다.

#### [실시예 3]

제2도에 도시한 바와 같은 시스템은 하기 공정 매개 변수에 따라서 가동된다 :

pH	5.91
온도(°C)	9.8
재순환 유속( $\text{M}^3/\text{Hr}$ )	12~20
분리류의 비율(화학 원료측으로 전환되는 원료류의 퍼센트)	40
가성소다 주입( $\text{SO}_2/\text{물}$ 시스템 으로 주입되는 총 가성 소다 유동 퍼센트)	30

하이드로설파이트 수율은 두가지 전술한 방법과 총 보론 방법과 질량 수지 방법으로 측정된다.

수율 측정법	하이드로설파이트 농도(wt%)	하이드로설파이트 수율(%)
총 봉소양	11.57	95.1
질량 수지	10.17	94.0

#### [실시예 4]

제3도에 도시한 시스템은 하기 공정 매개변수들에 따라서 가동된다.

온도(°C)	10~11
pH	5.6~5.8
재순환 유속( $\text{M}^3/\text{Hr}$ )	25~30
하이드로설파이트 농도(wt%)	12

하이드로설파이트 수율은 전술한 3가지 방법 : 수소 및 보를 용액 유동 방법 ; 질량 수지 방법 및 총 봉소 방법으로 측정한다.

수율 측정 방법	하이드로설파이트 수율
수소 및 보를용액 유동	96.3
질량 수지	95.4
총 봉소양	96.7

#### (57) 청구의 범위

**청구항 1**

다른 반응물의 입구(102, 104)의 하류 및 소디움 하이드로설파이트가 배출되는 상류 구성된 지점에서 반응물을 재순환 반응 혼합물에 연속적으로 공급하여, 소디움 하이드로설파이트 용액을 배출시키고, 소디움 보로하이드라이드를 수산화나트륨과의 수성 혼합물의 형태로 시스템에 급송하여 소디움 보로하이드라이드를 수용액중에서 소디움 바이설파이트, 수산화나트륨 및 이산화황과 반응시켜 소디움 하이드로설파이트를 제조하는 방법에 있어서, 하이드로설파이트가 배출되는 하류 및 반응물이 유입되는 상류 구성된 지점(80)에서 순환 반응 혼합물이 첫째 및 두번째류(82, 84)로 분리되고, 상기 수성 소디움 보로하이드라이드 혼합물 이외의 다른 반응물이 첫번째류(82)내로 급송되어 상기 첫 번째 및 두번째류가 합쳐져서 소디움 보로하이드라이드 혼합물이 급송되는 단일 류(86)를 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 수산화나트륨이 첫번째류(82)로 공급되고 이것의 최소한 일부분이 다른 유입 반응물의 상류지점(100)에서 첫번째류 속으로 들어가는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이산화황이 첫번째류(82)로 통하는 물 공급 라인(114)으로 공급되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 수산화나트륨의 일부분이 이산화황/물 혼합물이 시스템으로 들어가는 지점(104)의 상류 지점(100)에서 첫번째류(82)에 공급되고, 그 나머지가 물 공급 라인(114)에 공급되어 이산화황/물의 혼합물과 혼합되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 첫번째류(82)에 대한 수산화나트륨 총공급량의 10내지 50%가 물 공급 라인(114)을 통해 공급되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 하이드로설파이트를 제조하기 위한 반응이 5.5 내지 6.0의 pH 범위내에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 하이드로설파이트를 제조하기 위한 반응이 12°C이하의 온도에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 순환 반응 혼합물중의 반응물의 농도가 배출 지점에서 9 내지 12 중량%의 하이드로설파이트 농도가 산출될 수 있도록 조절되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응물이 반응물류의 중심에 위치하며, 흐름방향으로 배열된 노즐(182)을 통하여 반응류내로 공급되고, 각각의 반응물이 거의 항속 흐름으로 상기류와 결합하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 소디움 보로하이드라이드 혼합물이 10~15중량%의 NaBH<sub>4</sub>, 35~15중량%의 NaOB 및 40~60중량%의 물로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 소디움 보로하이드라이드 혼합물이외의 다른 반응물이 소디움 바이설파이트 및 이산화황의 액상 혼합물의 형태로 첫번째류(82)에 공급되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 첫번째류(82)가 재순환 흐름의 20~60%를 포함하며, 두번째류(84)가 상기 흐름의 40~80%를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

정전기 혼합기(18), 정전기 혼합기 하류의 탈개스 탱크(19), 순환펌프(24) 및 소디움 하이드로설파이트를 위한 배출 지점을 포함하는 재순환 루프로 구성되는 소디움 하이드로설파이트의 제조장치에 있어서, 배출 지점의 하류에서 재순환 루프가 제1 및 제2유동 라인(82, 84)로 나누어지고, 상기 제1 유동 라인(82)이 수산화나트륨, 이산화황 및 물 또는 그 혼합물 또는 반응 생성물을 위한 하나 이상의 유입 지점(100, 104)을 지니며, 상기 제2유동 라인(84)이 상기 유입지점의 하류 지점(86)에서 제1유동 라인(82)과 재결합하며, 소디움 보로하이드라이드/수산화나트륨/물의 혼합물을 위한 유입 지점에 상기 제1 및 제2유동 라인이 재결합하는 지점(86)의 하류가 공급되는 것을 특징으로 하는

장치.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 소디움 보로하이드라이드의 혼합물을 위한 유입 지점이 혼합물을 정전기 혼합기에 직접 급송할 수 있는 장소에 위치하는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 제1유동 라인(82)에서의 각각의 유입 지점(100, 104)이 유동 라인의 중심에 위치하며, 흐름 방향으로 배열되어 있는 노즐(182)을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 16

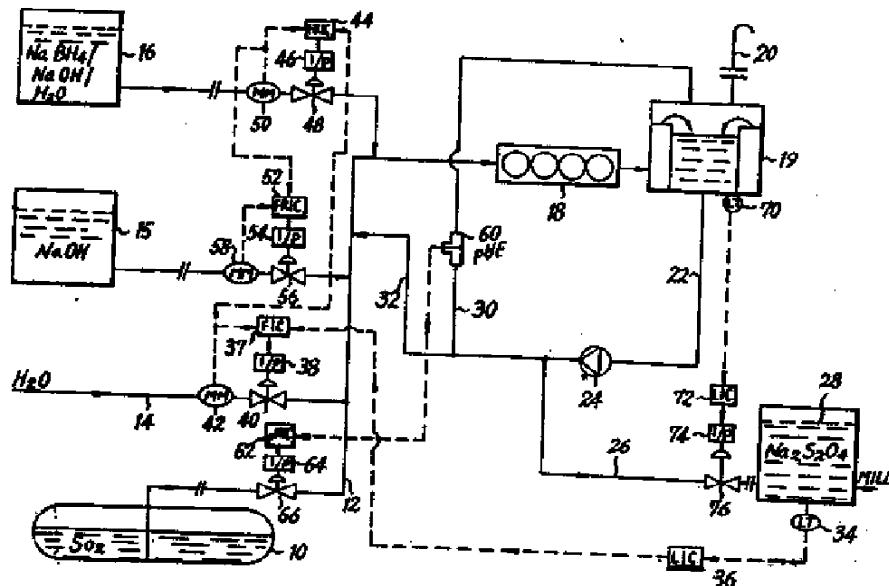
제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 제1유동 라인(82)이 수산화나트륨을 위한 유입지점(100), 그 하류 및 이산화황/물의 혼합물을 위한 유입지점(104)을 지니는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 17

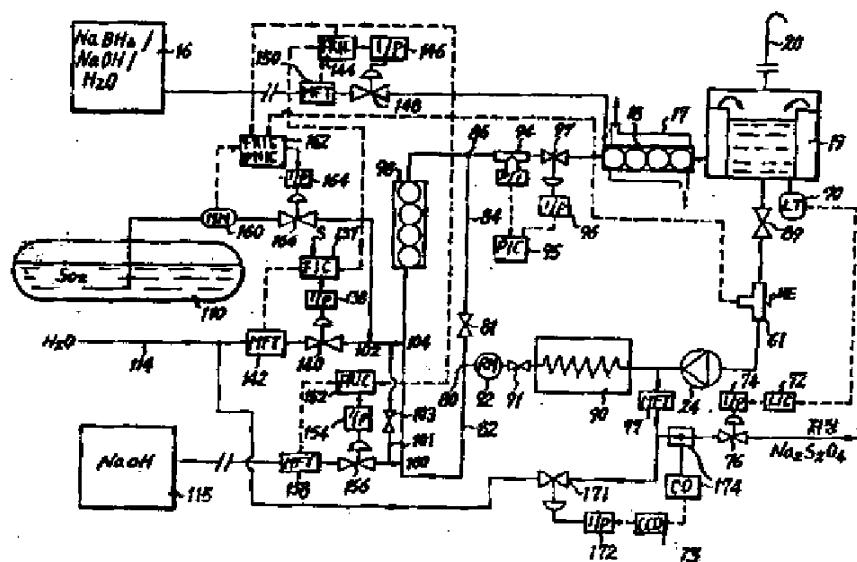
제16항에 있어서, 밸브(103)를 포함하는 바이пас스 라인(101)이 수산화나트륨의 일부를 이산화황의 유입지점(104)으로 통하는 물 공급 라인(114)로 급송할 수 있도록 배열되고, 이산화황의 공급 라인 이 이산화황을 수산화나트륨을 유입하는 상류 지점(102)에 있는 물 공급 라인으로 급송할 수 있도록 배열되는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 도면

##### 도면1



도면2



도면5

