



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월23일
 (11) 등록번호 10-0859578
 (24) 등록일자 2008년09월16일

(51) Int. Cl.

C01B 21/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7017310
 (22) 출원일자 2003년12월31일
 심사청구일자 2007년03월19일
 번역문제출일자 2003년12월31일
 (65) 공개번호 10-2004-0018415
 (43) 공개일자 2004년03월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2002/007271
 국제출원일자 2002년07월02일
 (87) 국제공개번호 WO 2003/004407
 국제공개일자 2003년01월16일
 (30) 우선권주장
 10131788.3 2001년07월04일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP0188387A
 DE19725851A
 WO9722551A
 US6235162B1

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 루트비히스펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)

(72) 발명자

보스트브룩칼-하인츠

독일 피르슈타트67591라이파이젠슈트라쎄9

티엘요아킵

독일 노이슈타트67435쿠르프팔츠슈트라쎄140

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강승욱, 김진희

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 장기완

(54) 염이 없는 히드록실아민 수용액을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 2 이상의 기계적 플레이트를 갖는 플레이트-형 칼럼내에서 염이 없는 히드록실암모늄염의 수용액을 증류시켜 순도가 높은 히드록실아민 수용액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 플레이트-형 칼럼의 2 이상의 플레이트 사이에, 충전 재료가 칼럼의 횡단면에 걸쳐 배치되는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

크뤼거하인츠

독일림부르거호프67117베를리너플라츠12

슈트뢰퍼에크하르트

독일만하임68163칼-쿤츠-백9

베머마르쿠스

독일루드빅스하펜67063프린츠레겐텐슈트라쎄53

게르버베른트

독일루드빅스하펜67069우란트슈트라쎄74아

롬프베른트

독일호켄하임68766노이게르텐링91

자흐베베른트

독일메켄하임67149그로쓰가쎄20아

케르트슈테펜

독일루드빅스하펜67063베르톨트-슈마르츠-
슈트라쎄13

특허청구의 범위

청구항 1

2 이상의 기계적 플레이트를 가지며 1 이상의 플레이트 상에 충전 재료가 횡단면에 걸쳐 배치되어 있는 플레이트-형 칼럼내에서 염이 없는 히드록실아민의 수용액을 증류시킴으로써 고순도의 히드록실아민 수용액을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 플레이트-형 칼럼이 10~50 개의 기계적 플레이트를 갖는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 충전 재료가 종래의 충전 재료, 고-효율 충전 재료 또는 구조화된 충전재인 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 플레이트-형 칼럼내 온도가 10~160℃ 범위내인 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 플레이트-형 칼럼이 직교류 플레이트-형 칼럼 또는 이중 흐름 플레이트-형 칼럼인 것인 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 2 이상의 기계적 플레이트를 갖는 플레이트-형 칼럼 안에서 염이 없는 히드록실아민 수용액을 증류시킴으로써 순도가 높은 히드록실아민 수용액을 제조하는 방법에 관한 것인데, 상기 플레이트-형 칼럼의 2 이상의 플레이트 사이에는 칼럼의 횡단면에 걸쳐 충전 재료가 배치된다.

배경기술

<2> 순도가 높은 농축된 히드록실아민 수용액은 예컨대, 압반 또는 규소 웨이퍼 세정용의 다른 재료들과 조합되어 특히 전자 산업에 사용된다. 전자 산업에 사용되기 위하여는, 통상적으로 "전자 제품"의 특정 금속 이온 불순물의 농도가 1 ppm을 훨씬 밑돌아야 한다. 동시에 히드록실아민 수용액의 순도에 대한 요구는 계속적으로 증가되고 있다.

<3> 순도가 높은 농축된 히드록실아민 수용액은 통상적으로 염이 없는 히드록실아민 수용액으로부터 제조된다.

<4> 히드록실아민은 히드록실암모늄염, 통상적으로 히드록실암모늄 설페이트로서 대규모로 제조된다. 염이 없는 히드록실아민 수용액의 제조를 위해서, 히드록실암모늄염의 수용액은 염기로 처리되고 히드록실아민 수용액은 통상적으로는 예컨대, 제US-A-5,472,679호, 제WO 97/22551호, 제WO 98/57886호, 제WO 97/22550호, 제WO 99/07637호에 따라 증류법으로 혼합물로부터 분리된다. 회석된 염이 없는 히드록실아민 수용액은 통상적으로 여기서 얻어진다.

<5> 예컨대, 제US-A-5,472,679호, 제WO 97/22551호, 제WO 98/57886호, 제WO 97/22550호, 제WO 99/07637호에 따르면, 순도가 높은 농축된 히드록실아민 수용액은 통상적으로는 이러한 회석된 염이 없는 히드록실아민 수용액으로부터 재차 증류하여 얻는다.

제EP 188 387 A2호는 압력 강하 및 액체 보유력이 커서 칼럼의 공급 또는 제거에 의한 충전에 영향을 줄 수 있을 수준의 변동성을 개선시키는 것을 특징으로 하는 기계적 트레이를 공급 라인의 상하 및 개시 위치에 갖는 충전된 분별 칼럼에 대하여 개시하고 있다. 이 칼럼은 분별될 스트림이 초냉각 또는 초가열된 상태에서 칼럼내로 들어갈 경우 특히 추천된다. 문헌[K. Sattler (ed.): Thermische Trennverfahren, 3판, Wiley-VCH, 바인하임 2001, 242-249 페이지]에는 여러가지 충전 및 충전 부재 칼럼이 개시되어 있다. 문헌[D. W. Green (ed.): Perry's Chemical Engineer's Handbook, McGraw-Hill, 뉴욕 1997, 14-21 페이지 내지 14-61 페이지]에는 예컨

대 칼럼 트레이 또는 트레이 칼럼과 같은 기-액 접촉 장치 및 구조화된 충전재, 덤프 충전재 및 구조화된 충전재와 덤프 충전재로 충전된 칼럼이 개시되어 있다.

제US 6 235 162호는 충전된 칼럼을 통하여 용액으로부터 (유기 용매, 암모니아, 질소 또는 기타 기체와 같은) 휘발성 구성 성분을 제거하는 제1 단계를 포함하는 히드록실 용액을 정제하는 2-단계 방법에 대하여 개시하고 있다. 이후의 제2 단계는 수용 플라스크내에 잔류하고 휘발성 구성 성분이 없는 히드록실아민 용액을 플래쉬오버 증류시켜 이로부터 비휘발성 구성 성분을 제거하는 것을 포함한다.

<6> 수성 히드록실아민-함유 용액의 증류는 실험실 규모일지라도 특히 유해한 조작인 것으로 인식된다 [Roth-Weller: Gefährliche Chemische Reaktionen, Stoffinformationen Hydroxylamin (유해한 화학 반응, 히드록실아민에 대한 재료 정보), 3페이지, 1984, 2, Eco-med-Verlag을 참조하시오].

<7> 따라서, 언급한 증류법은 고도의 기술적 경비 및 많은 시간을 요한다.

<8> 게다가, 순도가 높은 농축된 히드록실아민 수용액은 2차 증류에도 불구하고 황산나트륨 또는 기타 금속 화합물과 같은 제조시 발생한 불순물을 바람직스럽지 못한 정도로 다량으로 함유하고 있다.

발명의 상세한 설명

<9> 따라서, 본 발명은 기술적 경비, 요구 시간 또는 안전 위험을 증가시키지 않으면서 불순물이 거의 없는 순도가 높은 농축된 히드록실아민 수용액을 얻는, 순도가 높은 농축된 히드록실아민 수용액의 제조 방법을 이용가능하게 한다는 목적에 기초한 것이다.

<10> 본 발명에서 순도가 높다는 것의 의미는 용액을 기준으로 금속 이온 함량이 1 ppm 미만이고 히드록실아민 함량이 20 중량% 이상인 것으로 이해된다.

<11> 따라서, 서두에 제시한 방법이 발견되었다.

<12> 본 발명 방법에서는, 염이 없는 히드록실아민 수용액을 사용한다. 이러한 용액의 제조는 그 자체로서 공지되어 있고, 예컨대, 제US-A-5,472,679호, 제WO 97/22551호, 제WO 98/57886호, 제DE 1954775.8호, 제WO 99/07637호의 방법에 의하여 실시할 수 있다.

<13> 이러한 염이 없는 히드록실아민 수용액은 일반적으로 히드록실아민 함량이 10~300, 바람직하게는 80~150 g/리터이고, 황산나트륨 또는 금속 이온과 같은 불순물의 함량이 0.005~25 ppm 범위이다.

<14> 본 발명에서, 염이 없는 히드록실아민 수용액은 10 이상의 실제적 플레이트를 갖는 플레이트-형 칼럼에서 증류한다.

<15> 적당한 플레이트는 천공된 플레이트, 밸브 플레이트, 버블 플레이트 및 터널 플레이트 또는 이중 흐름 플레이트와 같은 직교류 플레이트인데, 천공된 플레이트가 바람직하다. 플레이트 상호간의 거리는 200~900 mm, 바람직하게는 300~600 mm 범위내이어야 한다.

<16> 칼럼 및 플레이트는 유리, 도자기, 플라스틱과 같은 비금속 재료로 제조할 수 있다. 이 의미에는 금속 이온에 의하여 개시되는 분해는 제외된다. 그러나, 놀랍게도 히드록실아민 분해의 현저한 증가가 관찰되지 않으면서 백금, 은 또는 아연과 같은 특정 금속 재료를 가지고도 칼럼을 제조할 수 있음이 밝혀졌다.

<17> 칼럼 바닥을 가열하기 위하여 낙하 필름 증발기를 사용하는 것이 유리하다; 물론 자연적 재순환 증발기 또는 강제적 재순환 증발기, 플레이트 열 교환기 등과 같은 기타의 통상적인 바닥 가열기도 사용할 수 있다.

<18> 농축기 부품내의 환류비는 0.2~2의 범위가 되도록 조절하는 것이 유리할 수 있다.

<19> 본 발명에서, 플레이트-형 칼럼의 1 이상의 플레이트 위에는 칼럼의 단면에 걸쳐 종래의 충전 재료, 이를테면 Raschig 링, Pall 링, 새들 바디, 현대적 고-효율 충전 재료, 이를테면 Hiflow 링(독일 슈타인비젠 소재의 Rauschert사 제품), 슈퍼 Raschig 링(독일 루트비히샤펜 소재의 Raschig사 제품), 캐스캐이드 미니-링(미국 위치타 소재의 Koch-Glitsch사 제품), IMTP 링(미국 아크론 소재의 Norton사 제품) 또는 Nutter 링(스위스 빈터투어 소재의 Sulzer Chemtech사 제품) 또는 구조화된 충전재, 이를테면 Mellapak, Mellapak 플러스 또는 직조 충전재, 바람직하게는 현대적 고-효율 충전 재료가 배치된다.

<20> 충전 재료는 증류시킬 용액에 대하여 비활성이어야 하고, 예컨대, 플라스틱 또는 특별한 금속 재료, 바람직하게는 천공된 플라스틱(예컨대, TFM, PFA, 테플론)으로 제조된다.

- <21> 플레이트 사이의 충전 재료의 충전 높이는 50~300 mm, 바람직하게는 100~200 mm이어야 한다. 충전 재료 장입물 및 충전 재료 장입물이 위에 놓여 있는 플레이트 간의 거리는 0~600 mm, 바람직하게는 100~300 mm이다. 충전 재료 장입물 및 충전 재료 장입물이 아래에 놓여 있는 플레이트 간의 거리는 0~300 mm, 바람직하게는 30~100 mm이다.
- <22> 본 발명 방법을 사용하기 전에, 안정화제를 첨가하는 것이 유리할 수 있을 것이다. 적당한 안정화제는 자체 공지되어 있고 시판되고 있다.
- <23> 히드록실아민 용액은 플레이트-형 칼럼의 이론 플레이트 수의 대략 3분의 1의 높이에서 공급되는 것이 유리할 수 있다. 대체로 헤드에서는 히드록실아민이 없는 물이 얻어지고 바닥에서는 증류 조건에 따라 농도가 달라지는 히드록실아민 용액이 얻어진다.
- <24> 일반적으로, 증류 칼럼은 1~200 kPa(0.01~2 bar), 바람직하게는 5~120 kPa(0.05~1.2 bar), 특히 바람직하게는 30~110 kPa(0.3~1.1 bar) 범위의 압력을 사용하여 조작한다. 히드록실아민을 고도로 농축하고자 하면 할수록 더 온건히(더 낮은 압력과 저온에서) 증류하여야 한다. 증류는 연속식으로 또는 회분식으로 할 수 있다.
- <25> 증류 칼럼내의 지배적인 온도는 증류 칼럼을 조작하는 압력에 따라 달라진다. 이는 일반적으로 10~160℃, 바람직하게는 60~110℃이다.
- <26> 증류 칼럼의 헤드 상으로 제거되는 물 또는 증기는 스트립 스팀으로서 압착 또는 과열된 후에 또는 직접적으로 본 발명 방법에 사용되는 칼럼의 바닥으로 다시 공급되거나 폐수로서 폐수 처리 공정에 공급될 수 있다.
- <27> 적절한 경우, 예컨대, 서리 제거 장치와 같은 소적 분리용 장치를 공급 플레이트 상에 설치할 수 있다.
- <28> 히드록실아민 함량이 바람직하게는 20 중량% 이상, 더 바람직하게는 40 중량% 이상, 특히 50 중량% 이상이고, (특히, 제조 및 회수에 사용되는 재료 또는 제조에서 유래하는) 금속 이온이 1 ppm 미만, 특히 0.1 ppm 미만인 농축된 히드록실아민 수용액은 일반적으로 바닥에서 나오는 생성물로서 얻어진다.
- <29> 본 발명 방법으로 얻어진 순도가 높은 농축된 히드록실아민 수용액은 공지된 증류 방법으로 얻어지는 용액 보다 순도가 높다. 또, 피징되는 물에 의한 히드록실아민의 손실이 더 낮다. 게다가, 칼럼내 증류 혼합물의 잔류 시간이 더 짧으므로 열적 응력이 공지된 방법들 보다 더 낮다. 또한, 동일한 칼럼 크기 및 동일한 칼럼 보유량을 가지고도 칼럼의 커패시티가 증가된다. 칼럼이 서리 제거 장치를 포함하고 있을 경우, 이에 대한 부담이 공지된 방법과 비교하여 경감된다.

실시예

<30> 비교 실시예 1

- <31> 33개의 플레이트를 갖고 직경이 1.3 m인 플레이트-형 칼럼에서, 수중 8.9 중량%의 히드록실아민의 용액(염기 없음)을 2.2 t/h의 양으로 아래로부터 8개의 플레이트에 가하였다.
- <32> 헤드에서, 0.9 t/h의 환류 속도에서 중량으로 1500 ppm의 히드록실아민 함량을 갖는 물이 1.9 t/h의 양으로 제거된 다음 10 kg/h의 안정화제를 가하였다.
- <33> 바닥에서, 수중 50 중량% 히드록실아민의 용액이 350 kg/h로 제거되었다.
- <34> 칼럼 상의 압력 손실은 100 mbar이고 바닥 증발기로의 에너지 유입은 2.8 t/h의 증기였다.

<35> 실시예 1

- <36> 각 경우 플레이트 상에 150 mm의 고충전 Hiflow 링 38/1(독일 슈타인비젠 소재의 Rauschert사 제품)을 배치시킨 것을 제외하고 비교 실시예 1과 동일한 절차였다.
- <37> 헤드 생성물로서 얻어진 물이 중량으로 1000 ppm의 히드록실아민 만을 함유한 것을 제외하고 비교 실시예 1에서와 같은 결과가 얻어졌다.

<38> 실시예 2

- <39> 절차는 공급이 3.4 t/h 인 것을 제외하고 실시예 1에서와 동일하였다.
- <40> 헤드에서, 1.4 t/h의 환류 속도에서 중량으로 1000 ppm의 히드록실아민 함량을 갖는 물이 2.9 t/h의 양으로 제거된 다음 15 kg/h의 안정화제를 가하였다.

- <41> 바닥에서, 수중 50 중량% 히드록실아민의 용액이 540 kg/h로 제거되었다.
- <42> 칼럼 상의 압력 손실은 130 mbar이고 바닥 증발기로의 에너지 유입은 4.3 t/h의 증기였다.