



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월24일

(11) 등록번호 10-1555516

(24) 등록일자 2015년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 17/23 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7002804

(22) 출원일자(국제) 2008년08월08일

심사청구일자 2013년08월07일

(85) 번역문제출일자 2010년02월08일

(65) 공개번호 10-2010-0045995

(43) 공개일자 2010년05월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/072549

(87) 국제공개번호 WO 2009/021154

국제공개일자 2009년02월12일

(30) 우선권주장

12/187,887 2008년08월07일 미국(US)

60/963,913 2007년08월08일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성06315631 A*

JP2006193437 A*

US20070179324 A1

WO2007079431 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

허니웰 인터내셔널 인코포레이티드

미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101

(72) 발명자

왕, 하이유

미국, 뉴욕 14428, 애머스트, 캠펠 블러바드 811

통, 수에 성

미국, 뉴욕 14068, 게즈빌, 바사르 드라이브 16

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 15 항

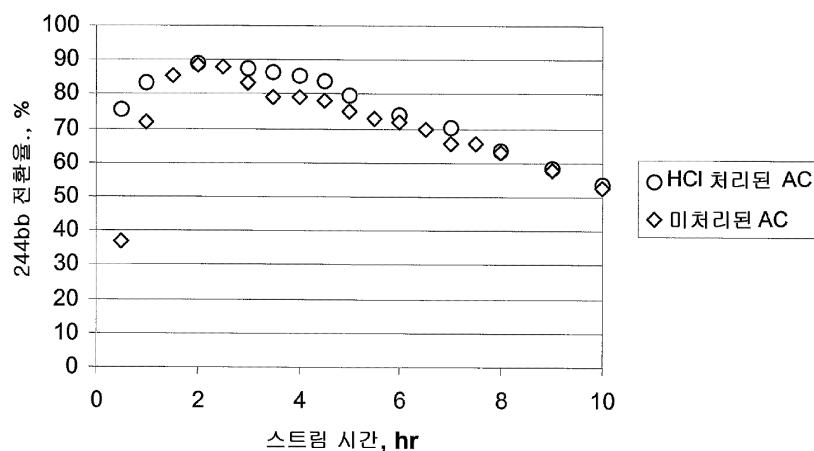
심사관 : 이선화

(54) 발명의 명칭 전-처리된 활성탄 촉매를 사용한 하이드로클로로플루오로카본의 디하이드로클로르화

(57) 요약

본 개시사항은 활성탄을 디하이드로클로르화 공정에 사용하기 전에 전-처리하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 상기 활성탄을 산, 액상 산화제 혹은 기상 산화제와 혼합하는 단계를 포함한다. 하나 이상의 상기 방법으로 처리된 활성탄은 디하이드로클로르화 공정 도중에 개선된 안정성을 나타낼 수 있다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

안정화된 촉매 존재하에 하이드로플루오로클로로알칸을 디하이드로클로르화하는 단계를 포함하며, 상기 안정화된 촉매는 탈염(demineralized) 활성탄, 산화된 활성탄 혹은 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 플루오르화 알켄 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 하이드로클로로플루오로알칸은 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판, 1,1,1,2-테트라플루오로-3-클로로프로판, 1,1,1,3-테트라플루오로-3-클로로프로판, 1,1,1,3-테트라플루오로-2-클로로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로-2-클로로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로-3-클로로프로판, 1,1,1,3,3-펜타플루오로-3-클로로프로판, 1,1,1,3,3-펜타플루오로-2-클로로프로판, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판-2-클로로프로판 및 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-3-클로로프로판으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 하이드로클로로플루오로알칸은 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판인 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 플루오르화 알켄은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 및 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 플루오르화 알켄은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜인 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 안정화된 촉매는 염산 및 플루오르화 수소산(hydrofluoric acid)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 산 존재하에 탈염된 활성탄인 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 산은 염산인 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 안정화된 촉매는 질산 및 과산화수소(hydrogen peroxide)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 액상 산화제의 존재하에 산화된 활성탄인 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 안정화된 촉매는 O_2 및 CO_2 로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 기상 산화제의 존재하에 산화된 활성탄인 방법.

청구항 10

제 6항에 있어서, 상기 활성탄은 질산 존재하에 추가로 산화되는 방법.

청구항 11

제 6항에 있어서, 상기 활성탄은 과산화수소 존재하에 추가로 산화되는 방법.

청구항 12

제 6항에 있어서, 상기 활성탄은 O_2 존재하에 추가로 산화되는 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 안정화된 촉매는

활성탄과 염산 및 플루오르화 수소산(HF)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 산을 포함하는 서스펜션을 형성하는 단계;

상기 서스펜션을 0.5 시간 내지 24시간의 제 1기간의 시간 동안 최소 22℃의 온도에서 교반하는 단계;

상기 산에서 상기 활성탄 촉매를 분리하기 위해 상기 서스펜션을 여과하는 단계;

상기 활성탄 촉매에서 실질적으로 모든 유리 이온(free ions)을 제거하기 위해 상기 촉매를 세척하는 단계; 및

상기 촉매를 0.5 시간 내지 24시간의 제 2기간의 시간 동안 최소 50℃의 온도에서 건조하는 단계를 포함하는 탈염 공정처리된 활성탄인 방법.

청구항 14

제 1항에 있어서, 상기 안정화된 촉매는

활성탄과 질산 및 과산화수소로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 산화제를 포함하는 서스펜션을 형성하는 단계;

상기 서스펜션을 0.5 시간 내지 24시간의 제 1기간의 시간 동안 최소 22℃의 온도에서 교반하는 단계;

상기 교반하는 단계 후에, 상기 산화제에서 상기 활성탄을 분리하기 위해 상기 서스펜션을 여과하는 단계;

상기 여과하는 단계 후에, 활성탄을 0.5 시간 내지 24시간의 제 2기간의 시간 동안 최소 50℃의 온도에서 건조하는 단계; 및

상기 촉매를 비활성가스에서 0.5 시간 내지 4시간의 제 3기간의 시간 동안 250℃ 내지 750℃의 온도에서 열-처리하는 단계를 포함하는 액상 산화 공정처리된 활성탄인 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 안정화된 촉매는 활성탄을 기상 산화제와 250℃ 내지 750℃의 온도에서 5초 내지 12시간

의 시간 동안 접촉시키는 단계를 포함하는 기상 산화공정 처리된 활성탄인 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 특허출원은 본 명세서에 참고로 포함된 2007.8.8일자로 출원된 미국 특허출원 60/963,913호에 대한 우선권을 주장한 출원이다.

배경 기술

[0002] 본 개시사항은 디하이드로클로르화 공정에 활성탄을 사용하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 개시사항은 예비처리된 활성탄을 사용하여 하이드로클로로플루오로알칸으로부터 하이드로플루오로알켄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 활성탄이 디하이드로클로르화 혹은 하이드로클로로플루오로카본(HCFCs)을 낮은 지구-온난화 지수(GWP)를 갖는 플루오르화 알켄으로 전화시키는데 촉매로 사용될 수 있다. 이들 플루오르화 알켄은 냉매, 추진제, 세척제 및 거대분자(macromolecule) 화합물의 단량체를 포함하는 다양한 적용처에 사용될 수 있다.

[0004] 활성탄은 빨리 비활성화(deactivate)되는 경향이 있으나, 이로 인하여 HCFCs의 전환율(conversion)이 현저하게 감소된다. 따라서, 디하이드로클로르화 공정 도중에 활성탄의 안정성을 개선시키는 방법 또는 공정이 요구된다.

과제의 해결 수단

[0005] 출원인은 활성탄의 탈염(demineralizing) 및/또는 산화(oxidizing)가 특정한 디하이드로클로르화 반응, 예를 들어, 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판(HCFC 244bb)를 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFC-1234yf)로 디하이드로클로르화하는 반응 도중에 촉매를 예기치 못하게도 안정화시킴을 발견하였다.

[0006] 따라서, 본 발명의 특정한 견지에서, 안정화된 촉매 존재하에 하이드로플루오로클로로알칸을 디하이드로클로르화하는 단계를 포함하는 플루오르화 알켄 제조방법이 제공되며, 여기서 상기 안정화된 촉매는 탈염 활성탄, 산화 활성탄 혹은 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.

[0007] 본 발명의 다른 견지에서, 상기 활성탄 촉매를 탈염하는 단계(demineralizing) 및 상기 활성탄 촉매를 산화시키는 단계(oxidizing)를 포함하는 활성탄 촉매의 전-처리(pre-treatment) 방법이 제공된다.

[0008] 본 발명의 또 다른 견지에서, 이러한 전-처리 방법으로 제조된 활성탄 촉매가 제공된다.

발명의 효과

[0009] 활성탄의 탈염(demineralizing) 및/또는 산화(oxidizing) 전처리에 의해 디하이드로클로르화 반응에 대한 활성탄의 촉매로서의 안정성이 개선되며, 디하이드로클로르화 반응의 전환율이 또한 개선된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1-5는 본 개시사항에 의한 방법의 몇몇 구현에 관한 시험 데이터를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 개시사항은 이롭게도 인접한 탄소에 최소 하나의 수소 및 최소 하나의 염소를 갖는 HCFCs의 디하이드로클로르화 도중에 활성탄(Activated Carbon, AC)의 안정성을 개선시키는 새로운 방법의 발견에 기인한 것이다. 상기 AC는 이하에서 상세하게 기술한 방법에 따라, 디하이드로클로르화 방법에 사용되기 전에 전-처리될 수 있다. 제시된 데이터에 나타난 바와 같이, 상기 전-처리는 상기 AC의 안정성 및 성능에 상당한 개선을 제공한다.

[0012] 제 1구현에서, 상기 AC는 실온 이상의 온도에서 산으로 전-처리 (pre-treat)된다. 상기 공정에 바람직한 산으로는 염산(HCl), 플루오르화수소산(HF) 혹은 이들 둘의 조합을 포함한다. 산을 이용한 상기 전-처리는 다음의 단계를 포함한다: 1) 상기 AC는 산수용액과 혼합되고, 2) 상기 서스펜션은 최소한 제 1기간의 시간동안 실온 이상의 온도에서 교반되며 그 후에 상기 AC에서 산을 분리하기 위해 여과되며, 3) 상기 AC는 상기 산에 의한 유리 (free) 이온이 실질적으로 없을 때까지 증류수로 세척되며, 4) 상기 AC는 최소한 제 2기간의 시간동안 제 1온도에서 건조된다. 상기 AC 샘플은 약 50℃ 내지 약 120℃ 혹은 그 보다 높은 온도에서 공기중에서 건조될 수 있다. 상기 AC는 또한 약 100℃ 내지 약 110℃의 온도에서 공기중에서 건조될 수 있다. 상기 제 1 기간의 시간은 약 0.5 시간 내지 약 24시간 혹은 이 보다 길 수 있다. 상기 제 2기간의 시간 또한 약 0.5 시간 내지 약 24 시간 혹은 이 보다 길 수 있다.

[0013] 제 2 구현에서, 상기 AC의 전-처리는 액상 산화제를 사용하여 행할 수 있다. 상기 구현에서, 상기 전-처리는 다음의 단계를 포함한다: 1) 상기 AC는 상기 산화제의 수용액과 혼합되며; 2) 상기 서스펜션은 최소한 제 3기간의 시간 동안 실온 이상의 온도에서 교반되며 그 후에 상기 산화제에서 상기 AC를 분리하기 위해 여과되며, 3) 상기 AC는 최소한 제 4기간의 시간 동안 제 2 온도에서 건조되며, 그 후에 4) 질소와 같은 비활성 가스에서 최소 제 5기간의 시간동안 제 3 온도에서 열-처리된다. 상기 제 3 및 제 4 기간의 시간은 또한, 약 0.5 시간 내지 약 24시간 혹은 이 보다 길 수 있다. 단계 3)에서, 상기 AC는 약 50℃ 내지 약 120℃ 혹은 그 보다 높은 온도에서 건조될 수 있다. 단계 4)에서, 상기 제 5기간의 시간은 약 0.5 시간 내지 약 4시간 혹은 이 보다 길 수 있다. 상기 제 3온도는 약 250℃ 내지 약 750℃ 혹은 그 보다 높은 온도일 수 있다. 상기 제 3기간의 시간은 또한 1시간일 수 있으며, 상기 제 3온도는 또한 약 400℃일 수 있다. 상기 액상에 대하여, 상기 산화제의 비-제한적인 예는 질산(HNO₃) 및 과산화수소(H₂O₂) 수용액 혹은 상기 2가지의 조합을 포함한다.

[0014] 제 3 구현에서, 상기 AC의 전-처리는 기상(gas phase) 산화제를 사용하여 행하여질 수 있다. 상기 구현에서, 상기 전-처리는 다음의 단계를 포함한다: 1) 상기 AC가 반응기에 적재(load)되고, 2) 순수한 혹은 희석된 기상 산화제가 상기 반응기를 통해 흘러지고, 3) 최소 일부의 AC는 제 6 기간의 시간동안 제 4 온도에서 산화된다. 단

제 2에서, 상기 산화제는 질소와 같은 비활성 가스로 희석될 수 있다. 상기 희석된 혼합물에서 상기 산화제의 농도는 약 1% 내지 약 10%일 수 있다. 단계 3)에서, 상기 제 6기간의 시간은 약 5 초 내지 약 12시간 혹은 이 보다 길 수 있거나 혹은 약 2시간일 수 있다. 상기 제 4온도는 약 250℃ 내지 약 750℃ 혹은 그 보다 높은 온도 일 수 있다. 상기 제 4온도는 또한 450℃일 수 있다. 일반적으로, 더 낮은 온도에서는 더 긴 기간의 시간이 요구된다. 상기 산화단계 도중에, 산소-함유 그룹이 상기 AC 표면에 형성되며 적은 분획의 AC가 심층 산화(deep oxidation)로 인하여 상승된 온도에서 연소될 수 있다. 상기 기상에 대한, 산화제의 비-제한적인 예로는 이원자 산소(O₂) 및 이산화탄소(CO₂) 혹은 이들 2가지의 조합을 포함한다.

[0015]

상기 AC는 상기한 전-처리중 어떠한 한가지로 단독으로 전-처리되거나 혹은 상기 3가지의 어떠한 조합으로 처리될 수 있다. 예를들어, 상기 AC는 HCl로 전-처리될 수 있으며, 그 후에 HNO₃로 제 2 전-처리될 수 있다. 더욱이, 상기한 방법은 디하이드로클로르화 공정에 사용되기전에 AC를 전-처리하는 것에 관한 것이지만, 본 개시사항은 또한, 상기 AC가 다시 활성을 띠도록 사용한 혹은 비활성화된(deactivated) AC를 이들 방법으로 처리하는 것이 의도된다. 상기 비활성화된 AC에는 상기한 처리방법이 행하여질 수 있으며, 그 후에 일단 이들이 다시 활성을 띠게된 다음에 디하이드로클로르화 공정에 사용된다.

[0016]

본 개시사항의 디하이드로클로르화 공정에 사용될 수 있는 많은 HCFCs가 있다. 하기 표 1에 사용가능한 HCFCs 및 디하이드로클로르화 공정에 의해 생성되는 결과물인 플루오르화 알켄을 나타내었다.

[0017]

표 1

HCFC	플루오르화 알켄
CF ₃ CFC1CH ₃ (244bb)	CF ₃ CF=CH ₂ (1234yf)
CF ₃ CHFCH ₂ Cl(244eb)	CF ₃ CF=CH ₂ (1234yf)
CF ₃ CH ₂ CHFC1(244fa)	CF ₃ CH=CHF(트랜스/시스-1234ze)
CF ₃ CHC1CH ₂ F(244db)	CF ₃ CH=CHF(트랜스/시스-1234ze)
CF ₃ CFC1CH ₂ F(235bb)	CF ₃ CF=CHF(Z/E-1225ye)
CF ₃ CHFCHFC1(235ea)	CF ₃ CF=CHF(Z/E-1225ye)
CF ₃ CH ₂ CF ₂ Cl(235fa)	CF ₃ CH=CF ₂ (1225zc)
CF ₃ CHC1CHF ₂ (235da)	CF ₃ CH=CF ₂ (1225zc)
CF ₃ CFC1CHF ₂ (226ba)	CF ₃ CF=CF ₂ (1216)
CF ₃ CHFCF ₂ Cl(226ea)	CF ₃ CF=CF ₂ (1216)

[0018]

상기한 어떠한 구현에서, 디하이드로클로르화되는 HCFC는 1,1,1,2-테트라플루오로-2-클로로프로판일 수 있으며, 이는 또한, 244bb로도 알려져 있으며, 결과물인 플루오르화 알켄은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜이며, 이는 또한, 1234yf로도 알려져 있다. 다음의 시험 데이터는 디하이드로클로르화 공정에 사용되기 전에 AC를 전-처리함으로써 미처리된 AC에 의해 달성되는 HCFCs의 플루오르화 알켄으로 전환을 촉진하는 AC의 선능이 개선될 수 있음을 나타낸다. 디하이드로클로르화 방법은 본 명세서에 참고로 포함된 2007.1.3일자로 출원된 동시에-계류중인 미국특허출원 11/619,592에 기술되어 있다. 상기 AC는 Alfa Aesar Corporation을 포함하는 다수의 공급처에서 이용할 수 있다.

[0019]

실시예 1: 미처리된 및 HCl-처리된 AC에서의 244bb 디하이드로클로르화

[0020]

실시예 1에서, 미처리된 및 HCl-처리된 활성탄(activated carbons, ACs)가 디하이드로클로르화 촉매로 사용되었다. 촉매 과립 20cc가 사용되었다. 244bb 92.7%/1233xf 6.5%의 혼합물을 각각의 AC촉매 베드에 6g/h의 속도로 통과시켰다. 1233xf는 CC1₂=CC1CH₂Cl의 플루오르화 도중에 형성되는 중간 생성물이며, '592출원에 기술되어 있는 바와 같이, 244bb의 제조에 원료로 사용된다. 이러한 이유로 인하여, 244bb 스트림은 종종 어느 정도 양의

1233xf를 포함한다. 촉매 베드의 바닥(bottom) 및 촉매 베드의 상부(top) 온도를 기록하여 나타내었다. 350-385℃에서의 데이터를 나타내는 도 1에 도시한 바와 같이, AC의 안정성이 HCl 처리후에 조금 개선되었다.

[0021] 실시예 2: HCl - 및 HCl & HNO₃-처리된 활성탄에서의 244bb 디하이드로클로르화

[0022] 실시예 2에서, 상기한 방법에 따라, HCl로 전처리된 AC 및 HCl & HNO₃ 모두로 전-처리된 AC가 디하이드로클로르화 촉매로 사용되었다. 촉매 과립 20cc가 사용되었다. 244bb 92.7%/1233xf 6.5%의 혼합물을 각각의 AC촉매 베드에 6g/h의 속도로 통과시켰다. 촉매 베드의 바닥(bottom) 및 촉매 베드의 상부(top) 온도를 기록하여 나타내었다. 도 2에 도시한 바와 같이, 350-385℃에서, HCl 만으로 전-처리된 AC에 비하여, HCl & HNO₃로 전-처리된 AC는 훨씬 높은 안정성을 나타내었다. 후자에서의 244bb의 전환율은 스트림에서 10시간 경과 후에도 여전히 80%를 초과하였으나, 전자에 대하여는 스트림에서 10시간 경과 후에 이미 55% 미만이었다. 상기 결과는 HNO₃를 이용한 액상에서의 산화처리가, 특히, HCl의 전처리와 함께 사용되는 경우에, AC의 안정성(stability)이 현저하게 증가됨을 나타낸다.

[0023] 실시예 3: HCl - 및 HCl & H₂O₂-처리된 활성탄에서의 244bb 디하이드로클로르화

[0024] 실시예 3에서, 상기한 방법에 따라, HCl로 전-처리된 AC 및 HCl & H₂O₂ 모두로 전-처리된 AC가 디하이드로클로르화 촉매로 사용되었다. 촉매 과립 20cc가 사용되었다. 244bb 92.7%/1233xf 6.5%의 혼합물을 각각의 AC촉매 베드에 6g/h의 속도로 통과시켰다. 촉매 베드의 바닥(bottom) 및 촉매 베드의 상부(top) 온도를 기록하여 나타내었다. 도 3에 도시한 바와 같이, 350-385℃에서, HCl만으로 전-처리된 AC에 비하여, HCl & H₂O₂ 모두로 전-처리된 AC는 훨씬 높은 안정성을 나타내었다. 후자에서의 244bb의 전환율은 스트림에서 10시간 경과 후에도 약 70%를 나타내었으나, 전자에 대하여는 스트림에서 10시간 경과 후에 약 55% 미만의 전환율을 나타내었다. 상기 결과는 HCl을 이용한 전-처리 후에, H₂O₂를 이용한 액상에서의 AC 전-처리는 HCl 만으로 전-처리된 경우에 비하여 AC의 안정성을 개선할 수 있음을 나타낸다.

[0025] 실시예 4: HCl- 및 HCl & 5% O₂/N₂ -처리된 활성탄에서의 244bb 디하이드로클로르화

[0026] 실시예 4에서, HCl로 만으로 전-처리된 AC 및 HCl & 5% O₂/95% N₂의 혼합물로 전-처리된 AC가 디하이드로클로르화 촉매로 사용되었다. 촉매 과립 20cc가 사용되었다. 244bb 92.7%/1233xf 6.5%의 혼합물을 각각의 AC촉매 베드에 6g/h의 속도로 통과시켰다. 촉매 베드 바닥(bottom) 및 촉매 베드 상부(top)의 온도를 기록하여 나타내었다. 도 4에 도시한 바와 같이, 350-385℃에서, HCl 및 5% O₂/95% N₂의 혼합물로 처리된 AC는 최소한 거의 7시간(스트림에서 3번째 시간으로 부터 10번째 시간까지) 동안 약 70% 수준으로 이의 활성을 유지할 수 있었다. 이와 달리, HCl-처리된 AC의 성능은 시간이 경과함에 따라 감소되었다. 이는 기상 O₂ 혼합물을 이용한 AC의 산화 전-처리는, 특히, HCl을 이용한 전-처리와 함께 행하여지는 경우에, 장기간 동안 AC 안정성을 크게 개선할 수 있음을 나타낸다.

[0027] 실시예 5: 원래의 활성탄 및 HNO₃-처리된 활성탄에서의 244bb 디하이드로클로르화

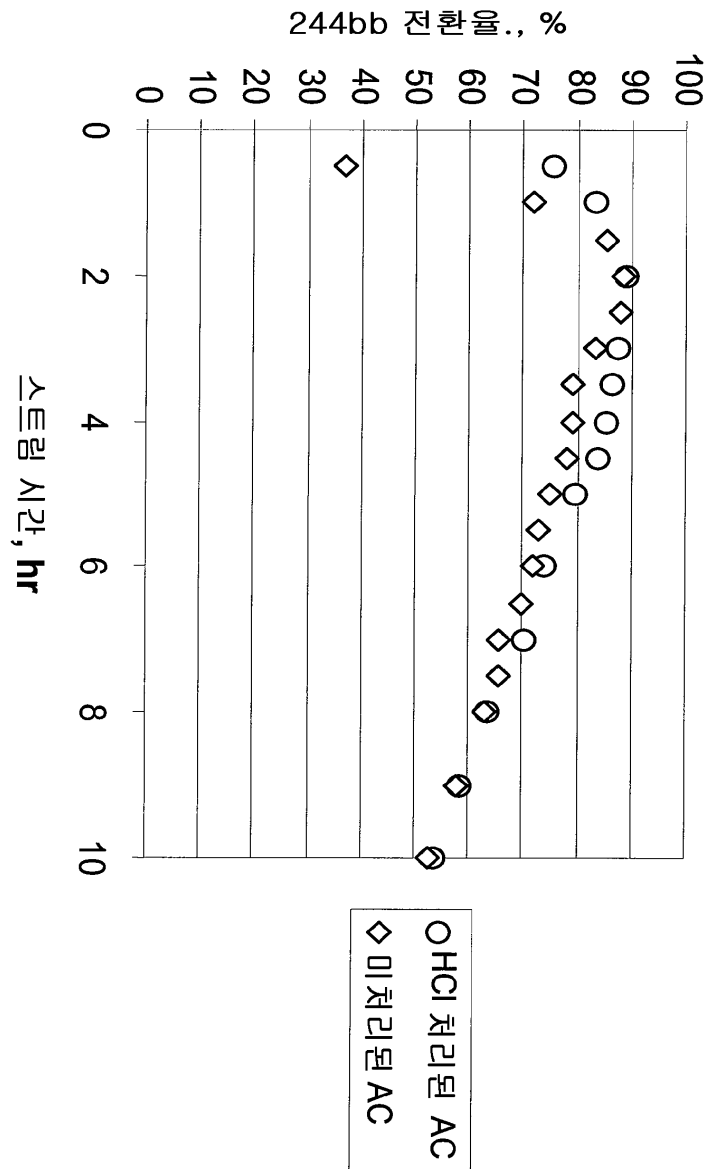
[0028] 실시예 5에서, 처리되지 않는 AC 및 상기한 방법에 따라 HNO₃로 전-처리된 AC가 디하이드로클로르화 촉매로 사용되었다. 촉매 과립 20cc가 전형적인 작동에 사용되었다. 244bb 97.2%/1233xf 2.0%의 혼합물을 촉매 베드에 6g/h의 속도로 통과시켰다. 촉매 베드 바닥(bottom) 및 촉매 베드 상부(top)의 온도를 기록하여 나타내었다. 도 5에 도시한 바와 같이, 350-385℃에서, HNO₃로 전-처리된 AC는 4번째 시간으로 부터 8번째 시간까지 70%를 초과하는 수준으로 이의 활성을 유지할 수 있었다. 이와 달리, 미처리된 AC의 성능은 시간이 경과함에 따라 점차적으로 감소되었다. 이는 HCl로 전-처리되지 않은 경우에 비하여, HNO₃를 이용한 전-처리로 AC의 안정성이 현저하게 증가될 수 있음을 나타낸다.

[0029]

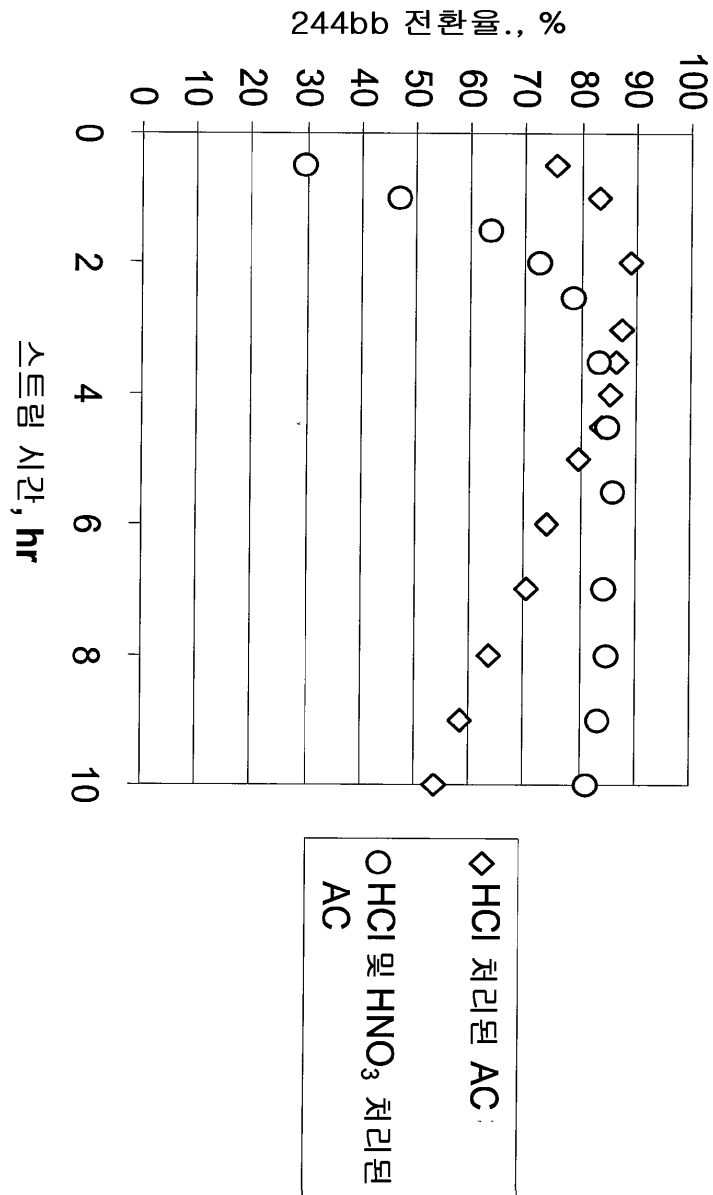
본 발명에 대하여 이의 바람직한 형태를 특히 참고하여 기술하였으나, 다양한 변형 및 변경이 첨부된 청구범위에 기술되어 있는 본 발명의 범위 내에서 가능한 것으로 이해된다.

도면

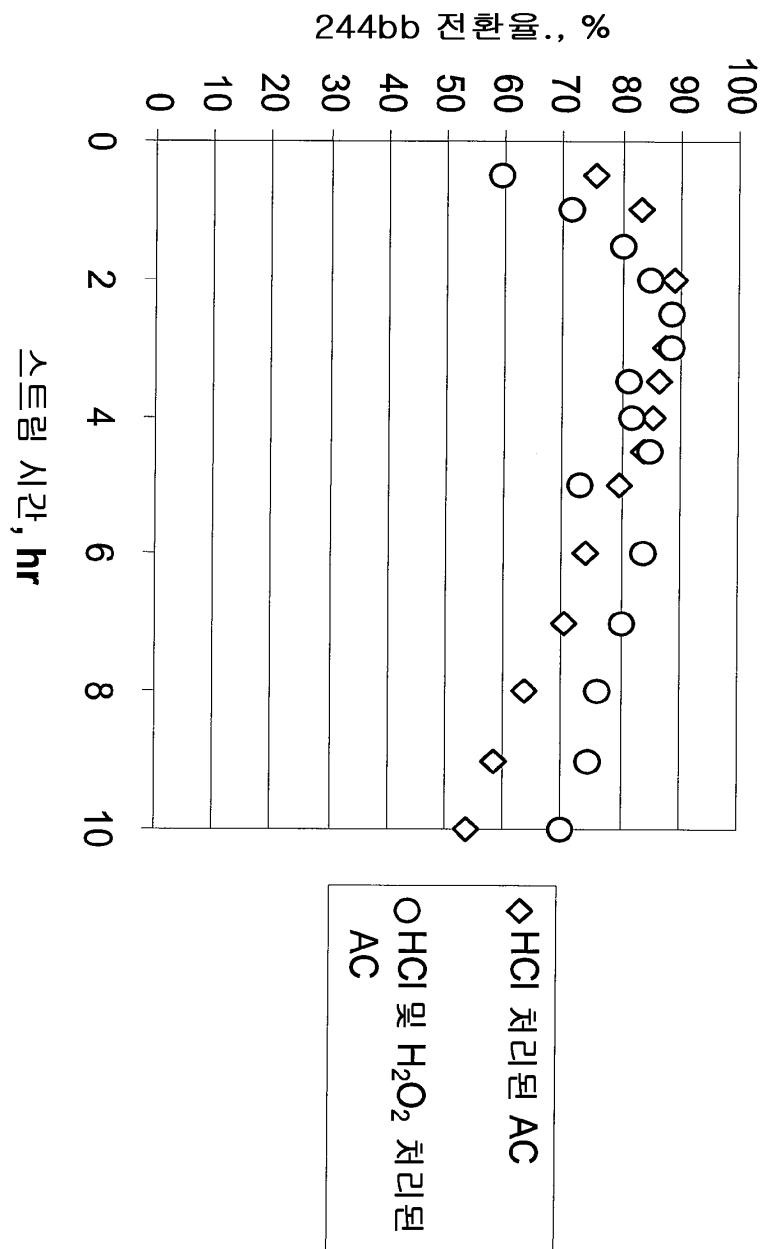
도면1



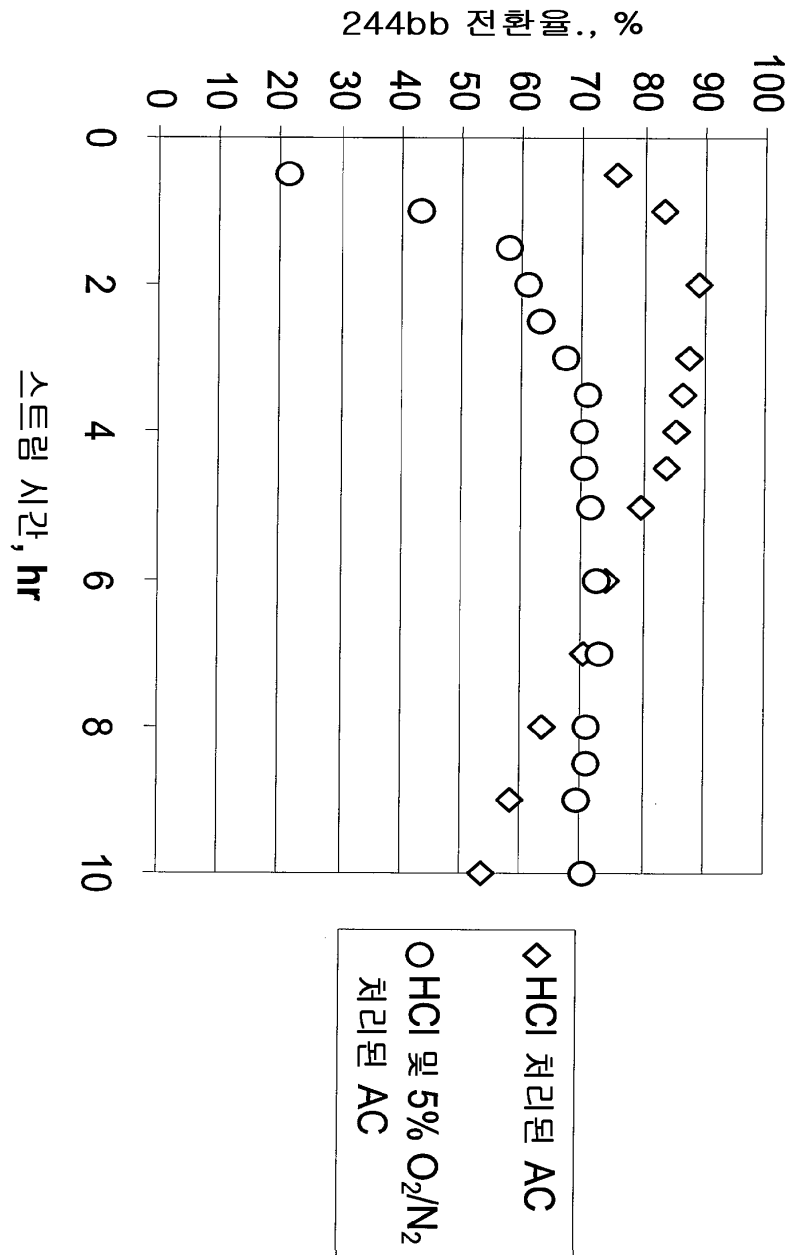
도면2



도면3



도면4



도면5

