



등록특허 10-2455978



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월17일
(11) 등록번호 10-2455978
(24) 등록일자 2022년10월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/141 (2006.01) *B01J 23/889* (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01) *C07C 29/145* (2006.01)
C07C 29/74 (2006.01) *C07C 31/20* (2006.01)
C07C 45/67 (2006.01) *C07C 47/19* (2006.01)
C07H 3/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 29/141 (2013.01)
B01J 23/8896 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7035349
- (22) 출원일자(국제) 2015년05월18일
심사청구일자 2020년05월15일
- (85) 번역문제출일자 2016년12월16일
- (65) 공개번호 10-2017-0037893
- (43) 공개일자 2017년04월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/031390
- (87) 국제공개번호 WO 2015/179302
국제공개일자 2015년11월26일

(30) 우선권주장
62/000,087 2014년05월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP01168345 A*

JP2011219447 A*

G. Zhao et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2013,
52, 9566-9572.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 7 항

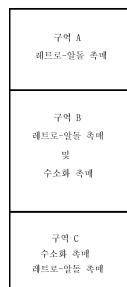
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 탄수화물로부터의 에틸렌 글리콜의 연속 생산을 위한 방법

(57) 요 약

탄수화물을 에틸렌과 프로필렌 글리콜로 전환시키기 위한 연속 방법이 본원에 제공된다. 탄수화물은 물과 혼합되고, 탄수화물 혼합물을 적어도 일부 단당류로 가수분해시키는 온도에서 반응기에 통과된다. 반응기는 레트로-알돌 촉매를 포함하는 제 1 구역 및 환원 촉매를 포함하는 제 2 구역을 지닌다. 알도오스는 제 1 구역에서 레트

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

로-알돌 촉매에 의해 글리콜알데하이드로 전환되고, 글리콜알데하이드는 반응기의 제 2 구역에서 수소의 존재하에 에틸렌 글리콜로 전환된다. 반응 생성물은 반응기에서 제거되고, 에틸렌 글리콜은 회수된다. 프로필렌 글리콜에 대한 선택도는 케토오스를 탄수화물로서 공급함으로써 향상될 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/892 (2013.01)

C07C 29/145 (2013.01)

C07C 29/74 (2013.01)

C07C 31/202 (2013.01)

C07C 31/205 (2013.01)

C07C 45/673 (2013.01)

C07C 47/19 (2013.01)

C07H 3/02 (2013.01)

Y02P 20/50 (2020.08)

(72) 발명자

알빈, 브루케

미국 25303 웨스트 버지니아 찰스턴 고든 드라이브

1026

클린턴, 나이

미국 25526 웨스트 버지니아 허리케인 크리스토퍼

드라이브 16

브래드퍼드, 마리온

미국 28739 노스캐롤라이나 헨더슨빌 드라이 크리
리지 로드 141

명세서

청구범위

청구항 1

알도오스를 제공할 수 있는 탄수화물을 에틸렌 글리콜로 전환시키기 위한 연속 방법으로서,

- (a) 탄수화물을 용액 중에 혼합하는 단계;
- (b) 수소를 반응기에 첨가하는 단계;
- (c) 탄수화물 혼합물을 반응기에 상승된 온도에서 통과시키되, 상기 반응기가 레트로-알돌 촉매를 포함하는 제 1 구역 및 환원 촉매를 함유하는 제 2 구역을 지니는 단계;
- (d) 제 1 구역에서의 알도오스를 제 1 구역에서의 레트로-알돌 촉매에 의해 글리콜알데하이드로 전환시키는 단계;
- (e) 반응기의 제 2 구역에서 글리콜알데하이드를 에틸렌 글리콜로 전환시키는 단계;
- (f) 반응기로부터 반응 생성물을 제거하는 단계;
- (g) 임의로, 반응기 유출액의 일부를 반응 용매로서 사용되도록 반응기로 다시 재순환시키거나 용매용으로 회수된 글리콜을 사용하는 단계; 및
- (h) 에틸렌 글리콜을 회수하는 단계를 포함하는 연속 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 반응기가 레트로-알돌 구역 다음에 결합된 레트로-알돌 촉매 및 환원 구역을 포함하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 촉매 구역 전의 예열된 구역이 탄수화물을 일부 또는 전부 알도오스로 가수분해시키는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 환원 촉매가 니켈-레늄 (Ni/Re) 및 니켈-이리듐 (Ni/Ir)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

케토오스를 제공할 수 있는 탄수화물을 프로필렌 글리콜로 전환시키기 위한 연속 방법으로서,

- (a) 탄수화물을 용액 중에 혼합하는 단계;
- (b) 수소를 반응기에 첨가하는 단계;
- (c) 탄수화물 혼합물을 반응기에 상승된 온도에서 통과시키되, 상기 반응기가 레트로-알돌 촉매를 포함하는 제 1 구역 및 환원 촉매를 포함하는 제 2 구역을 지니는 단계;
- (d) 제 1 구역에서의 케토오스를 제 1 구역에서의 레트로-알돌 촉매에 의해 알데하이드 및 임의로, 다른 카보닐 함유 중간체로 전환시키는 단계;
- (e) 반응기의 제 2 구역에서 중간체를 프로필렌 글리콜로 전환시키는 단계;
- (f) 반응기로부터 반응 생성물을 제거하는 단계;
- (g) 임의로, 반응기 유출액의 일부를 반응 용매로서 사용되도록 반응기로 다시 재순환시키거나; 용매용으로 회

수된 글리콜을 사용하는 단계; 및

(h) 프로필렌 글리콜을 회수하는 단계를 포함하는 연속 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 환원 촉매가 니켈-레늄 (Ni/Re) 및 니켈-이리듐 (Ni/Ir)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 반응을 위한 용매의 일부로서 에틸렌 글리콜을 사용하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2014년 5월 19일자 출원된 미국 특허 출원 일련 번호 제62/000,087호의 우선권을 주장하며, 상기 출원의 전체는 본원에 동일하게 참조로 포함된다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 일반적으로 글리콜의 생산을 위한 방법, 더욱 특히, 탄수화물을 주로 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜로 전환시키기 위한 촉매적 연속 방법에 관한 것이다.

[0003] 에틸렌 글리콜은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 같은 다른 물질들을 위하여 그리고 부동액(antifreeze)과 같은 이의 고유의 특성들을 위하여 빌딩 블록(building block)으로서 광범위한 용도를 지니는 가치있는 범용 화학물질이다. 이는 현재 탄화수소 공급원료로부터 유래된 에틸렌으로 시작하는 다단계 공정에 의해 제조되고 있다.

[0004] 재생가능한 자원으로부터 에틸렌 글리콜을 생산하는 비용-효과적인 방식은 비-재생가능한 탄화수소 공급원료의 의존성을 감소시키고, 농업-기반 생성물에 대한 상당한 새로운 용도를 형성시킬 것이다. 여러 특허들에서 대부분의 풍부한 재생가능한 자원들 중 하나인 탄수화물이 에틸렌 글리콜로 전환될 수 있는 것으로 입증되었다.

[0005] 앞선 접근 방법들은 탄수화물의 에틸렌 글리콜로의 전환을 위한 다소 비-선택적인 수소화분해(hydrogenolysis)의 사용을 기초로 하였다. 예로서, 미국 특허 제5,210,335호에는 20 wt. %의 에틸렌 글리콜 및 60 wt. %의 프로필렌 글리콜과 다양한 다른 성분들을 생산하는 높은 촉매 로딩/loading)을 갖는 반응 시스템이 기재되어 있다. "당 알코올의 수소화분해를 위한 방법(Method for the hydrogenolysis of sugar alcohols)"의 EP2419393호는 필요한 촉매 농도를 감소시켰지만, 여전히 에틸렌 글리콜이 최종 생성물의 단지 약 8-12 몰%인 다양한 생성물을 생성시켰다. 이러한 접근 방법에는 비용 효과적이어야 하는, 다양한 부산물을 위한 대규모의 후속 반응기 분리 및 시장이 필요할 것이다.

[0006] 낮은 촉매 로딩을 이용한 미국 특허 출원 제2012/0172633호(Zhang 등)에 기재된 최근 문현에서는 공급원료의 선택에 좌우하여 50% 초과 내지 60%만큼 높은 수율을 달성함으로써 에틸렌 글리콜에 대한 훨씬 더 높은 선택도가 입증되었다. 그러나, 입증된 반응기 농도는 공급 원료의 단지 1%의 용액으로 상업적으로 실현가능하지 않았다. 매우 최근의 논문에서는 더 높은 선택도에 대한 이유가 텅스텐 기반 촉매에 대한 상이한 메카니즘에서 기인되는 것으로 입증되었다[Ooms, R., et al. Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor: high productivity and reaction network elucidation. *Green Chem.*, 2014, 16, 695-707]. 초기에, 텅스텐은 매우 선택적으로 알도헥소오스, 예컨대, 글루코오스를 글리콜알데하이드 및 에리트로오스로 레트로-알돌 메카니즘에 의해 전환시킨 후, 추가로 에리트로오스를 둘 이상의 글리콜알데하이드로 전환시킨다. 글리콜 알데하이드는 또 다른 촉매에 의해 에틸렌 글리콜로 수소화된다. Zhang 출원 및 Ooms 논문에서의 문제는, 필자가 전체 반응 순서를 하나의 공정 단계로 만드려고 하는데, 이것이 촉매 조성물 및 제조 공정에 불필요한 복잡성을 도입하고, 중요하게는 더 많은 불순물을 발생시킨다는 것이다.

[0007] 또한, 상술된 모든 방법들은 상품 생산 공정이 비용-효과적이 아닌 배치식 또는 반-배치식이다. 또한 기재된

방법은 교반 반응기에서 매우 높은 교반 속도로 작업되는데, 이는 고체 촉매 입자를 빠르게 분쇄(powering)시킨다. 분쇄된 환원 촉매는 상업적 규모의 생산 공정에서 매우 중요한 작동 위험요소가 될 수 있다. 본 발명은 요망되는 글리콜 생성물에 대한 선택도를 개선시키고, 가공 농도를 더욱 상업적으로 실현가능한 수준으로 증가시키고, 탄수화물로부터의 글리콜의 비용-효과적인 생산을 위한 보다 안전한 연속 공정인 것으로 입증시킨다.

발명의 내용

[0008]

본 발명의 방법은 촉매작용 영역과 회수 영역의 두 가지 영역에서 수행된다. 촉매작용 영역은 공급 탱크를 포함하고, 여기서 바이오-공급된 탄수화물 공급원료는, 출발 탄수화물의 농도를 용매 중의 약 5 내지 71 wt %의 탄수화물로 조절하기 위해 용매와 혼합된다. 본 방법을 위한 바람직한 탄수화물 공급원료는 탄수화물 폴리머, 예컨대, 전분, 셀룰로오스, 또는 그러한 폴리머 또는 폴리머들의 혼합물의 부분 가수분해된 분획 또는 부분 가수분해된 분획과 폴리머의 혼합물이거나, 더 높은 수준의 프로필렌 글리콜이 요망되는 경우, 프룩토오스가 공급 원료로서 사용될 수 있다.

[0009]

용매 중의 탄수화물 혼합물은 반응기로 공급되고, 여기서 이는 순차적으로 초기에 레트로-알돌 촉매와 그리고 두 번째로 환원 촉매와 접촉된다. 수소는 촉매 반응기의 시작 지점에서 또는 반응기에 대한 교대 지점에서 공급된다. 생성물은 반응기의 출구에서 제거되고, 생성물인 글리콜의 회수를 위해 가공된다.

[0010]

에틸렌 글리콜의 생산을 위하여, 사용된 촉매 반응기는 상이한 화학적 전환을 실시하기 위해서 상이한 특성을 지니도록 선택된 여러 촉매들을 함유한다. 촉매 반응기의 첫 번째 부분에서, 촉매는 글루코오스의 글리콜알데하이드 및 에리트로오스로의 전환을 촉매작용하는 레트로-알돌 촉매로 이루어진다. 이러한 동일한 촉매는 또한 에리트로오스의 반응을 2몰 이상의 글리콜알데하이드로 촉매작용할 것이다. 단당류보다 큰 탄수화물을 함유하는 탄수화물 혼합물이 탄수화물 공급원료로서 사용되는 경우, 물의 존재하에서, 이는 부분적으로 가수분해시키고, 이것이 촉매 반응기를 통해 이동함에 따라서 결국 글루코오스 분자가 될 것이다. 반응기를 통하는 반응의 일부에서, 제 2 촉매는 별개의 제 2 촉매 상으로서 접하게 된다. 이러한 제 2 촉매는 반응기로 공급된 수소를 사용하여 글리콜알데하이드를 에틸렌 글리콜로 환원시키는 이의 능력 때문에 선택된다. 공급원료가 반응기를 통해 움직임에 따라서, 처음부터 끝까지, 환원 촉매의 양은 반응기에서 접하게 되는 소수량의 촉매때문에 증가된다.

[0011]

본 발명의 목적은 공급원료의 탄수화물 농도가 5% 내지 71%인 탄수화물 공급원료, 바람직하게는 바이오-공급된 탄수화물 공급원료로부터 에틸렌 글리콜의 연속 생산을 위한 방법을 제공하는 것이다.

[0012]

본 발명의 또 다른 목적은 적어도 59% 이하의 에틸렌 글리콜에 대한 선택도를 지니는 에틸렌 글리콜의 연속 생산을 위한 방법을 제공하는 것이다.

[0013]

본 발명의 추가의 목적은 적어도 4.9% 이하의 유기 농도를 지니는 생성물을 생성시키는 에틸렌 글리콜의 연속 생산을 위한 방법을 제공하는 것이다.

[0014]

본 발명의 추가의 또 다른 목적은 적어도 24% 이하의 프로필렌 글리콜에 대한 선택도로 탄수화물 공급원료, 바람직하게는 바이오-공급된 탄수화물 공급원료로부터 프로필렌 글리콜의 연속 생산을 위한 방법을 제공하는 것이다.

[0015]

본 발명의 또 다른 추가의 목적은 환원 촉매의 적어도 일부를 탄수화물 공급원료로 첨가하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0016]

도 1은 본 발명에서 사용하기 위한 반응기의 개략적 다이어그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017]

본원에서 사용되는 용어 "알도오스"는, 분자 당 단지 하나의 알데하이드 기($-CH=O$)를 함유하고, 일반적인 화학식 $C_n(H_2O)_n$ 을 지니는 단당류를 지칭한다. 알도오스의 비제한적 예는 알도헥소오스 (글루코오스, 만노오스 및 갈락토오스를 포함하여 모두 6개-탄소의 알데하이드-함유 당), 알도펜토오스 (자일로오스 및 아라비노오스를 포함하여 모두 5개-탄소의 알데하이드 함유 당), 알도테트로오스 (에리트로오스를 포함하여 모두 4개-탄소의 알데하이드 함유 당), 및 알도트리오스 (글리세르알데하이드를 포함하여 모두 3개-탄소의 알데하이드 함유 당)를 포함한다.

[0018]

본원에 사용되는 용어 "바이오-공급된 탄수화물 공급원료"는 전부 또는 상당 부분이 생물학적 제품 또는 재생가

능한 농업 소재(이로 제한되지는 않지만, 동물 및 해양 소재 포함) 또는 임업 소재로부터 공급되거나, 유래되거나, 합성된 형태의 탄수화물을 포함하는 제품을 지칭한다.

[0019] 본원에서 사용되는 용어 "케토오스"는 분자 당 하나의 케톤 기($=O$)를 함유하는 단당류를 지칭한다. 케토오스의 비-제한적 예는 케토헥소오스(프룩토오스를 포함하여 모두 6개-탄소의 케톤 함유 당), 케토펜토오스(자일루로오스 및 리불로오스를 포함하여 모두 5개-탄소의 케톤 함유 당), 케토테트로오스(에리트루로오스를 포함하여 모두 4개-탄소의 케토오스 함유 당), 및 케토트리오스(디하이드록시아세톤을 포함하여 모두 3개-탄소 케토오스 함유 당)를 포함한다.

[0020] 본원에서 사용되는 용어 "환원 금속 촉매"는 카보닐의 환원을 보조하는 촉매를 지칭한다. 보다 광범위하게 사용되는 환원 금속 촉매들 중에는 니켈, 팔라듐 및 플래티늄이 있다. 니켈-레늄은 바람직한 환원 금속 촉매이고, 알루미나-실라카 상에 지지될 수 있다. 니켈-이리듐이 또한 사용될 수 있다. 본 발명자들은 또한 촉진제로서 B를 지니는 Ni-Re 촉매가 본 출원에서 매우 우수하다는 것을 발견하였다.

[0021] 본원에서 사용되는 용어 "레트로-알돌 촉매"는 레트로-알돌 반응을 촉매작용하는 촉매를 지칭한다. 본 발명을 실시하는데 바람직한 레트로-알돌 촉매는 담체 상에 지지된 촉매적 활성 수화된 텅스텐 화학종의 형태로 전환시키는 텅스텐 및 이의 옥사이드, 세페이트, 포스파이드, 니트라이드, 카바이드 및 할라이드를 포함한다. 텅스텐 카바이드 및 가용성 포스포텅스텐이 또한 포함된다. 텅스텐 옥사이드는 지르코니아, 알루미나 및 알루미나-실리카 상에 지지된다. 가용성 텅스텐 화합물, 예컨대, 암모늄 메타텅스테이트는 활성 레트로-알돌 촉매로 허용 가능한 전구체인 것으로 밝혀졌다. 다른 형태의 가용성 텅스테이트, 예컨대, 암모늄 파라텅스테이트 및 소듐 메타텅스테이트가 또한 포함된다.

[0022] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 탄수화물 공급원료의 출발 조성은 5% 내지 71%의 탄수화물이고, 상기 제한치들 사이의 모든 값에는, 예를 들어, 제외나 예외 없이, 6%, 13.43%, 31.5%, 31.55%, 44%, 51.01%, 63.33% 및 69.9%가 포함된다. 본 발명의 바람직한 구체예에서 또 다른 방식으로 명시하자면, 공급원료의 탄수화물 농도는 임의의 값 "ab.cd" %를 취할 수 있고, 여기서 a는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 및 7의 수로부터 선택되고, b, c 및 d는 각각 개별적으로 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 및 9의 수로부터 선택되고, 예외로, a가 0인 경우에 b는 5 미만일 수 없고 또한 a가 7인 경우에 b는 1보다 클 수 있다.

[0023] 범위가 본 개시 내용에 사용되는 경우, 길게 다루어지는 것을 피하고 범위에 포함된 각각의 값과 모든 값들을 기재하기 위해 범위의 끝점만이 명시된다. 언급된 끝점 간의 어떠한 적절한 중간 값 및 범위가 선택될 수 있다. 예로서, 0.1 내지 1.0의 범위가 언급되는 경우, 모든 중간 범위(예, 0.2-0.5, 0.54-0.913 등)와 같이 모든 중간 값(예, 0.2, 0.3, 6.3, 0.815 등)이 포함된다.

[0024] 본 방법은 두 영역, 즉, 촉매작용 영역 및 회수 영역을 포함한다. 촉매작용 영역은 바이오-공급된 공급물이 출발 탄수화물의 농도를 용매 중의 약 5 내지 71 wt %의 탄수화물로 조절하기 위해 용매와 혼합되는 공급 탱크를 포함한다. 그러나, 이용가능한 경우, 더 높은 농도도 공급 속도가 공정 반응 속도와 매칭한다면 사용될 수 있다. 단당류보다 큰 탄수화물의 글루코오스로의 가수분해를 위하여, 물이 공정에 사용되는 용매의 적어도 일부가 될 필요가 있다. 용매 중의 더욱 요망되는 추가의 성분들 중에는 에틸렌 글리콜이 있고, 이는 재순환된 레트로-알돌 촉매를 또한 포함할 수 있는 반응 생성물들의 혼합물인 반응기 출구 생성물로부터 얻어질 수 있다. 이는 미정제 반응기 출구물의 일부가 반응을 위해 용매로서 재순환되고 사용될 수 있는 것이 가능함을 의미한다.

[0025] 공정에 바람직한 탄수화물 공급원료는 탄수화물 폴리머, 예컨대, 전분, 셀룰로오스, 또는 그러한 폴리머 또는 폴리머들의 혼합물의 부분 가수분해된 분획 또는 부분 가수분해된 분획과 폴리머의 혼합물이다. 요망되는 가수분해된 분획들 중 하나는 글루코오스로 이루어진다. 따라서, 반응기 공급물의 일부로서 글루코오스 또는 글루코오스 전구체를 지니는 것이 허용가능하다. 또한, 반응기 공급원료의 주요 성분 또는 유일한 반응성 성분으로서 글루코오스를 지니는 것이 허용가능하다.

[0026] 알데하이드 기를 지니는 당인 다른 알도오스가 또한 사용될 수 있다. 케토오스, 예컨대, 프룩토오스를 생성시키는 탄수화물은 촉매의 이러한 순서에 의해 프로필렌 글리콜에 대한 선택도를 증가시킬 것이다.

[0027] 본 공정에서, 물 혼화성 용매 중의 탄수화물 혼합물이 반응기로 공급되고, 여기서 이는 초기에 레트로-알돌 촉매 및 두 번째로 환원 촉매와 순차적으로 접촉한다. 본 공정에서, 탄수화물 혼합물은 촉매 반응기의 시작 지점에서 공급되고, 수소는 반응기의 시작 지점에서 또는 반응기의 교대 지점에서 공급된다. 생성물은 반응기의 출구에서 제거되며, 생성물인 글리콜의 회수로, 또는 반응기로의 일부 재순환으로 처리된다. 다양한 유형의 촉매

층(bed) 설계가 사용될 수 있으며, 이들 중에서 트리클 베드(trickle bed) 또는 버블 컬럼(bubble column)이 수소의 환원 촉매 표면으로의 확산을 돋기 위해 선호된다.

[0028] 가용성 레트로-알돌 촉매로 유용한 한 가지 구체예에서, 반응기는 고체 상 환원 촉매가 혼탁되지만 반응기의 전용량을 차지하는 것은 아닌 CSTR일 수 있다. 이러한 배열은 교반기로 인한 기계적 파쇄로부터 고체 촉매를 보호한다. 이러한 설계는 또한 초기 레트로-알돌 반응이 고체-상 환원 촉매를 함유하지 않으면서 촉매작용될 수 있는 고체 상 지지된-촉매 비함유 구역을 제공하고, 레트로-알돌 반응 생성물은 후속적으로 고체 상 촉매에 의해 환원된다. 환원 촉매가 함유되지 않는 구역의 존재는 레트로 알돌 반응이 진행되게 하고, 반응에서 소르비톨로 환원되는 글루코오스의 양을 감소시킨다. 소르비톨은 반응의 원치않는 부산물이다.

[0029] 사용되는 촉매 반응기는 상이한 화학적 전환을 실시하기 위해 상이한 특성들을 지니도록 선택된 여러 촉매들을 함유한다. 반응 기의 제 1 촉매작용 부분, 즉, 레트로-알돌 구역에서, 촉매는 글루코오스가 출발 물질인 경우에 글루코오스의 글리콜알데하이드 및 에리트로오스로의 전환을 촉매작용하는 레트로-알돌 촉매로 이루어진다. 이러한 동일한 촉매는 또한 에리트로오스의 2몰 이상의 글리콜알데하이드로의 반응을 촉매작용할 것이다. 전분 또는 유사한 탄수화물이 사용되는 경우, 이용되는 온도로 인해, 물의 존재하에서 탄수화물 폴리머 혼합물이 반응기로 공급되면서 부분 가수분해되며, 반응기로 들어가고 촉매 반응기를 통해 이동함에 따라서 결국 글루코오스 분자가 된다. 반응기를 통하는 길의 일부에서 제 2 촉매는 별개의 제 2 촉매로서 접하게 되거나, 레트로-알돌 촉매와 혼합된다. 이러한 제 2 촉매는 반응기로 공급되는 수소를 사용하여 글리콜알데하이드를 에틸렌 글리콜로 환원시키는 이의 능력 때문에 선택되었다. 탄수화물 반응물이 반응기를 통해 움직임에 따라서, 시작부터 끝까지, 환원 촉매의 양은 반응기에서 접하게 되는 소수량의 촉매 때문에 증가된다. 촉매 층의 단부에서, 환원 촉매의 양은 레트로-알돌 촉매가 지지되는 경우에 층의 이러한 부분에서 촉매의 거의 100%일 수 있다. 둘 이상의 반응기에서 두 반응이 일어나는 것이 가능하다.

[0030] 반응기의 첨부된 개략도(도 1)에서, 제 1 구역(구역 A로 식별됨)은 대부분 레트로-알돌 촉매인 것으로 보인다. 앞서 언급된 바와 같은 이러한 촉매 구역의 기능은 글루코오스가 글리콜알데하이드 및 에리트로오스를 생성시키게 하는 것이다. 동일한 촉매가 또한 에리트로오스를 2몰의 글리콜알데하이드로 선택적으로 분해할 수 있다. 형성된 글리콜알데하이드는 요망되는 생성물인 에틸렌 글리콜로 환원되는 것이 필요하다. 이러한 이유로, 환원 촉매가 반응기에 존재한다. 그러나, 모든 글루코오스가 글리콜알데하이드를 환원시키기 시작하기 전에 분해될 때까지 기다리는 것은 실현가능하지 않을 수 있다. 이러한 이유로, 반응기의 아래쪽으로 향하는 도중 환원 촉매는 레트로-알돌 촉매와 혼합될 수 있고, 글리콜알데하이드의 일부는 에틸렌 글리콜로 전환되지만, 여전히 미반응된 글루코오스 및 에리트로오스가 글리콜알데하이드로 전환되는 것을 가능하게 할 것이다. 2개의 촉매가 혼합되는 경우에, 이는 구역 B로 식별된다. 탄수화물이 소비되고 글리콜알데하이드 형성이 줄어들에 따라서, 레트로-알돌 촉매에 대한 필요성이 줄어들고, 반응기의 바닥 부근에서 환원 촉매가 큰 비율의 촉매를 포함할 때까지 층의 환원 구역에서 환원 촉매의 비율이 증가한다(구역 C로 식별됨). 구역 C가 사용될 필요는 없지만, 이는 에틸렌 글리콜에 대한 전체 선택도를 더 높게 만들 수 있다. 환원 촉매가 고체인 경우, 불활성 물질, 예컨대, 촉매에 사용되는 지지체 또는 가능하게는 유리 비드 등으로 활성 지지된 촉매를 회석하는 것이 허용가능하다.

[0031] 공정의 촉매작용 구역은 고온에서 작동된다. 층의 초기 구역은 170 내지 300°C, 더욱 바람직하게는 190 내지 270°C의 범위, 가장 바람직하게는 190 내지 255°C의 범위에서 작동된다. 층의 하부 섹션은 더 낮은 온도, 90 내지 245°C에서 작동될 수 있고, 반응에 바람직한 범위는 150 내지 245°C이다. 층 온도는 반응기 층에 따라 다양한 공급 지점에서 추가의 냉각제 용매의 첨가를 통해 또는 스테이지 간 냉각제의 사용을 통해 제어될 수 있다. 그러나, 가깝게 커플링된 구역으로 구역이 비슷한 온도에 있을 가능성성이 가장 크다.

[0032] 층 온도 및 시스템 압력의 개선된 제어를 위하여 촉매 구역을 별개의 반응기로 물리적으로 분리하는 것이 가능하다. 그러한 최적화는 투자 관점에서 더 비용이 많이 나가고, 투자와 투자에 대한 회수 사이의 균형은 공급원료의 비용이 변화됨에 따라서 변화될 것이다.

[0033] 반응기 압력은 300 내지 2000 psig에서 작동될 수 있다. 바람직한 범위는 수소가 환원 반응에서 소비됨에 따라서 용매 상으로 분해되고 기상으로부터 보충되는 것을 보장하게 하는 범위이다. 트리클 베드 또는 버블 컬럼의 사용은, 수소의 액체상으로의 혼합을 제공하고, 가스 버블이 촉매 표면을 직접적으로 접촉하는 때에 촉매 표면으로부터 고갈되는 수소를 직접적으로 보충하는데 바람직하다. 바람직한 범위는 400 - 1600 psig이다.

[0034] 패킹(packing)된 층에 필요한 촉매의 양은 반응기로의 탄수화물의 유량에 좌우된다. 공급 속도가 높을수록, 탄수화물의 높은 전환을 제공하는데 필요한 촉매의 양이 많아진다.

- [0035] 반응기 공급물로서 사용되는 탄수화물 혼합물은 반응기로의 이의 도입 전에 예열될 수 있다. 수성 환경에서의 이러한 가열은 반응기로의 도입 전에 전분 또는 셀룰로오스 폴리머의 저분자량 올리고머로의 해중합(depolymerization) 및 글루코오스 또는 4 내지 6개 탄소의 알도오스의 생산을 가능하게 한다. 탄수화물은 또한 반응기로의 도입 전에 다른 수단에 의해, 예컨대, 산 또는 효소 또는 이 둘의 조합물에 의해 가수분해되어 글루코오스 또는 다른 4 내지 6개 탄소의 알도오스를 형성시킬 수 있다.
- [0036] 탄수화물 공급물은 대부분 프룩토오스이거나 케토오스를 생성시킬 수 있는 탄수화물일 수 있다. 이것이 출발 물질이고 동일한 반응 순서를 따르는 경우, 생성물의 대부분은 프로필렌 글리콜일 것이다.
- [0037] 탄수화물 공급물은 또한 알도오스 및 케토오스를 생성시킬 수 있는 탄수화물 공급물, 예컨대, 수크로오스일 수 있다. 이것이 출발 물질이고 동일한 반응 순서를 따르는 경우, 생성물은 알도오스 대 케토오스 비에 좌우되는, 소정 비의 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜일 것이다.
- [0038] 구역 A로 명명되는 레트로-알돌 촉매 구역은 담체 상에 지지되는 일부 형태의 촉매적 활성 텅스텐 화학종으로 전환시키는 텅스텐 또는 이의 옥사이드, 설페이트, 포스파이드, 니트라이드, 카바이드, 및 할라이드 등의 형태 일 수 있는 레트로-알돌 촉매를 사용한다. 관련된 종래 기술에서, 텅스텐 카바이드 뿐만 아니라 가용성 포스포 텅스테이트가 사용되었다. 이러한 형태의 텅스텐의 사용에 더하여, 지르코니아, 알루미나 또는 알루미나 실리카 상에 지지된 텅스텐 옥사이드가 레트로-알돌 촉매의 공급원으로서 사용될 수 있다. 본 문헌에서, 가용성 텅스텐 화합물, 예컨대, 암모늄 메타텅스테이트는 활성 레트로-알돌 촉매에 대한 허용가능한 전구체인 것으로 밝혀졌다. 본 발명자들은 또한 이들의 문헌에서 이들 중에서 잘 작용하는 다른 형태의 가용성 텅스텐은 암모늄 파라텅스테이트 및 소듐 메타텅스테이트인 것을 발견하였다.
- [0039] 공지된 레트로-알돌 촉매로 제한하려는 것은 아니지만, 개념은 단순히 구역 A에서 선택적인 레트로-알돌 촉매를 사용하는 것이다. 언급된 특이적인 것들의 성질은 산성 또는 중성이지만, 이러한 반응기 설계에서 또한 잘 작용하는 염기성 레트로-알돌 촉매가 발견될 수 있다.
- [0040] 환원 촉매는 광범위하게 다양한 지지된 전이 금속 촉매로부터 선택될 수 있다. 일차 환원 금속 성분으로서 니켈 및 루테늄은 카보닐을 환원시키는 이의 능력으로 잘 알려져 있다. 이러한 공정에서 환원 촉매에 한 가지 특히 선호되는 촉매는 알루미나 실리카 상에 지지된 Ni-Re 촉매이다. 유사한 버전의 Ni/Re 또는 Ni/Ir이 형성된 글리콜알데하이드의 에틸렌 글리콜로의 전환을 위해 우수한 선택도로 사용될 수 있다.
- [0041] 촉매 반응기의 중간 부분은 촉매들의 혼합물이 사용되는 경우에 구역 B로 명명되고, 이러한 구역에서 레트로-알돌 촉매와 환원 촉매 둘 모두가 발견된다. 목적은, 상당한 부산물 형성이 글리콜알데하이드와 그 자체 또는 다른 중간체와의 반응으로부터 시작하도록 농도가 높아지기 전에 중간 형성된 글리콜알데하이드의 에틸렌 글리콜로의 전환을 시작하는 것이다. 구역 B가 사용될 경우 촉매 층이 형성되는 때에, 구역 B가 촉매 둘 모두와 잘 혼합되는 것이 도움이 된다. 레트로-알돌 촉매가 지지되지 않는 경우, 구역 B는 레트로-알돌 촉매가 환원 촉매와 혼합되기 시작하는 영역일 것이다.
- [0042] 고체 촉매를 어떠한 교반기에서 떨어진 층 또는バスケット(basket) 유형의 형식으로 유지하는 것은 촉매의 기계적 수명을 증가시킨다. 촉매의 기계적 안정성은 공정 안전성을 크게 개선시키고, 입자 문제로 인한 작동기 실패의 가능성을 감소시킨다. 분말형의 환원된 금속, 예컨대, Ni, 및 Fe 등은 이들이 공기에서 산소에 노출될 때 관리가 수행되면 화재가 발생하기 때문에 매우 심각한 산업 사건의 원인이 된다.
- [0043] 한 가지 바람직한 옵션(option)에서, 선택된 반응기는 반응기에 혼탁된 다공성 촉매 "バスケット")을 함유하는 CSTR이다. 교반된 반응기에 대한 그러한 촉매バスケット의 예는 Parr Instrument Company로부터 입수가능하다.バスケット은 고체 촉매를 함유하고, 액체 부피는 반응기의 2%를 차지한다. 고체 환원 촉매의 방지는 또한 환원 촉매 입자를 사용하는 경우에 취급 용이성 및 공정 안전성을 개선시킨다. 반응이 수행되는 때에,バスケット의 외부에 있는 반응기의 액체 부분은 반응기 액체의 약 98%이며, 구역 A로 지칭된다.バスケット에서 반응기 액체 부피의 2%는 구역 B로 지칭된다. 실시예 5는 작동의 설명이며, 반응기의 상당 부분의 가용성 레트로-알돌 부분으로부터의 고체 환원 촉매의 분리가 각각의 반응이 독립적으로 진행되게 하고 에틸렌 글리콜에 대한 높은 선택도를 제공한다는 우수한 입증을 제공한다. 이러한 작동에서, 원료가 공급물이 초기에バスケット-비함유 구역 A를 접촉하는 방식으로 첨가되는데, 이는 반응의 생성물이 구역 B를 접촉하기 전에 레트로-알돌 반응이 대부분이 되게 한다.
- [0044] 두 번째 바람직한 옵션에서, 선택된 반응기는 지지된 Ni-Re 환원 촉매를 함유하는 관형 반응기이다. 이러한 반응기의 일부는 환원 촉매를 함유하지 않고, 여기서 공급원료 및 가용성 레트로-알돌 촉매가 약 245°C의 반응 온

도에서 접촉된다. 이는 본 출원에서 앞서 지칭된 구역 A이다. 구역 A의 하류에서, 반응 스트림은 지지된 환원 촉매를 접촉하고, 여기서 일부 미반응된 글루코오스 및 에리트로오스와 레트로-알돌 촉매의 존재로 인해 글리콜 알데하이드의 환원과 추가의 레트로-알돌 반응 둘 모두가 발생한다. 수소는 글리콜알데하이드의 에틸렌 글리콜로의 환원을 가능하게 하는 관형 반응기에 공급된다.

[0045] 촉매 층에는 지지된 촉매가 담지될 수 있지만, 이는 가용성 레트로-알돌 또는 환원 촉매를 또한 사용하는 것이 불가능하거나 바람직하지 않음을 시사하는 의미가 아니다. 관련 기술에서 제안되는 바와 같이, 가용성 형태의 텅스텐, 예컨대, 포스포텅스텐산은 레트로-알돌 반응을 실시할 수 있으며, 이의 사용 또는 유사한 가용성 레트로-알골 촉매의 사용은 구역의 촉매 층 개념과 일치한다. 이미 언급된 바와 같이, 본 출원으로부터, 레트로-알돌 촉매가 사용된 별개의 반응기는, 이후 환원 촉매 반응기로 공급될 수 있는 글리콜알데하이드를 생성시키는데 사용될 수 있는 것으로 추론될 수 있다. 그러나, 레트로-알돌 및 환원의 두 반응을 별개로 실시하는 것이 투자를 증가시킬 가능성성이 있다.

[0046] 글리콜을 생산하기 위한 이러한 공정에서 우수한 성능에 있어 중요한 것은 반응 순서의 환원 부분이 반응의 레트로-알돌 부분으로부터 초기에 부분적으로 분리된다는 것이다. 이는 순차적인 반응이므로, 초기 반응은 레트로-알돌이고, 이어서 레트로-알돌과 환원 둘 모두이고, 마지막으로는 주로, 남아 있는 글리콜알데하이드를 에틸렌 글리콜로 전환시키는 환원이어야 한다. 레트로-알돌 촉매가 환원 촉매와 함께 존재하는 것은 문제가 되지 않지만, 공급원료가 초기에 레트로-알돌 촉매와 접하지 않는 경우에는 더 낮은 선택도가 초래될 것이다.

[0047] 공정의 촉매작용 부분 후에, 생성물 스트림의 일부는 공정 앞으로 다시 재순환하도록 분리될 수 있다. 분리 모드에 좌우하여, 이러한 재순환 스트림은 다른 성분들 중에서 에틸렌 글리콜 및 가용성 레트로-알돌 촉매를 함유할 수 있다. 남아 있는 반응기 유출액은 이후 감압되고, 회수 부분을 시작하도록 냉각될 수 있다. 가스는 수소의 회수 및 원치 않는 기체 부산물, 예컨대, 메탄 및 이산화탄소의 제거를 위해 포집된다.

[0048] 냉각 시, 층으로부터 가용화되거나 반응기로 공급된 촉매의 덜 가용성인 부분은 감소된 온도에서 제거되고, 잔여 액체는 공정의 회수 부분으로 옮겨진다.

[0049] 회수에서, 저 비등 성분, 예컨대, 에탄올 및 메탄올은 증류를 통해 제거된다. 물이 또한 증류를 통해 제거되고, 이어서 프로필렌 글리콜과 에틸렌 글리콜이 회수된다. 에틸렌 글리콜의 회수에서 에너지 사용을 최소화시키기 위해 에틸렌 글리콜의 제조에서 다중-유도식 증발기(multi-effected evaporator)를 사용하는 것이 전형적이다.

[0050] 프로필렌 글리콜 또는 다른 근(close) 비등 글리콜로부터의 에틸렌 글리콜의 분리는 추가의 보다 정교한 분리 기술을 필요로 할 가능성이 있다. 모사 이동 층(Simulated Moving bed) 기술이 이용될 수 있는 그러한 한 가지 옵션이다. 선택은 제품의 요망되는 최종 용도가 필요로 하는 제품의 품질에 좌우된다.

실시예 1

[0052] 이러한 첫 번째 실시예에서, 교반을 제공하기 위해 교반기가 장착된 촉매 반응기에 환원 촉매만 충전시키고, 245°C에서 작동시켰다. 공급물은 물 중의 20 wt%의 글루코오스로 이루어졌고, 이를 반응기의 상부에 공급하였다. 수소를 반응기에 1500 psig로 공급하였다. 레트로-알돌 촉매는 제공하지 않았다. 반응기를 분리시킨 후, 샘플을 수거하였고, 글루코오스의 에틸렌 글리콜로의 전환은 보통량의 프로필렌 글리콜이 또한 형성되면서 매우 저조하였다. 형성된 주요 생성물은 소르비톨이었다.

실시예 2

[0054] 이 실험에서는 실시예 1과 유사하게, 촉매 반응기에 레트로-알돌 촉매만을 충전시키고, 245°C에서 작동시켰다. 탄수화물 공급물 조성은 실시예 1에 사용된 것과 동일했고, 이를 반응기의 상부에 공급하였다. 수소를 1500 psig에서 공급하였다. 반응기를 분리시킨 후, 샘플을 수거하고, 분석하였다. 에틸렌 글리콜로의 전환은 다수의 확인되지 않는 생성물이 제조되면서 저조하였다.

실시예 3

[0056] 이 실험에서는 실시예 1과 유사하게, 촉매 반응기에 레트로-알돌 촉매 및 환원 촉매를 충전시키고, 245°C에서 작동시켰다. 이러한 구성에서, 유입되는 공급물은 반응기에 들어가자마자 환원 촉매와 레트로-알돌 촉매 둘 모두와 접하게 되었다. 공급물 조성은 실시예 1에 사용된 것과 동일했다. 수소를 1500 psig에서 공급하였다. 반응기를 분리시킨 후, 샘플을 수거하고, 분석하였다. 확인된 주요 생성물은 에틸렌 글리콜이었지만, 상당량의

소르비톨이 또한 확인되었다. 더 높은 수준의 프로필렌 글리콜이 또한 확인되었다.

[0057] 실시예 4

이 실험에서는 실시예 1과 유사하게, 촉매 반응기에, 반응기 중의バスケット에 혼탁된 환원 촉매를 충전시켰다. 탄수화물 공급물과의 초기 접촉이 발생하는 반응기의 시작 부분에서, 레트로-알돌 촉매만이 존재했다. 탄수화물 공급물 조성은 실시예 1에 사용된 것과 동일했고, 이를 반응기의 상부에 공급하였다. 수소를 1500 psig에서 공급하였다. 반응기를 분리시킨 후, 샘플을 수거하고, 분석하였다. 확인된 주요 생성물은 낮은 수준의 프로필렌 글리콜과 함께 에틸렌 글리콜이었다. 형성된 소르비톨의 양은 실시예 1 및 3보다 낮았다.

[0059] 실시예 5

수성 글루코오스 용액을 에틸렌 글리콜로 반응시키기 위해 유가식 반응(fed-batch reaction)을 수행하였다. 300 ml 스테인리스 강 오토클레이브 엔지니어(Autoclave Engineer) 교반식 고압 반응기에 145 ml의 탈산소화된 증류수, 0.30 g의 암모늄 메타텅스테이트 및 2.2 그램의 Ni/Re/B 함유 알루미나 실리카 촉매를 충전시켰다. 상기 환원된 Ni/Re/B 촉매를 질소 분위기하에 반응기의 내부에 고정된 정적 촉매 바스켓에 신중하게 옮겼다. 그 후에, 반응기를 밀봉시키고, 이후 3회의 질소 퍼지 이어서 3회의 수소 퍼지에 주어지게 하여 시스템으로부터 어떠한 산소를 제거하였다. 마지막으로, 반응기를 수소로 650 psi까지 가압하고, 함유물을 245°C로 가열하였다. 교반기를 1000 rpm에서 작동시켰다. 표적으로 하는 온도에 이르는 때에, 압력을 수소에 의해 1550 psi로 조절하고, 물 중의 33% 글루코오스의 공급을 개시하였다. 글루코오스를 촉매 바스켓이 없는 반응기의 영역에 주입하였다. 25 그램의 공급물을 2시간에 걸쳐 일정한 속도로 반응기에 주입하였다. 공급의 말미에 반응이 완료되었다. 최종 생성물은 170 그램으로 칭량되었고, 4.9%의 누적 유기물 농도(cumulative organic concentration)를 가졌다. 반응기를 아이스 배쓰(ice bath)에서 신속하게 냉각시키고, 함유물의 샘플을 분석을 위해 제출하였다. GC 분석은 에틸렌 글리콜 대 프로필렌 글리콜의 15/1 비로 59%의 에틸렌 글리콜에 대한 선택도를 나타냈다. 소르비톨 선택도는 1.4%였다.

[0061] 각각의 성분의 수율을 하기 방정식을 이용하여 계산하였다:

$$\text{선택도} (\%) = \frac{\text{생성물 중의 성분의 중량}}{\text{반응기에 공급된 글루코오스의 중량}} \times 100\%$$

[0062]

[0063] 실시예 6

수성 플룩토오스 공급물을 동종 레트로-알돌 촉매 및 이종 환원 촉매의 존재하에 반응시켜 에틸렌 글리콜과 프로필렌 글리콜의 혼합물을 생성시키는 실험을 실시하였다. 이 실험의 경우, 두 반응 단계가 대체로 두 구역으로 분리되도록 이종 수소화 촉매를 유지하기 위해 촉매 바스켓을 사용하였다. 300 ml 316SS 교반식 고압 오토클레이브 엔지니어 반응기에 145 g의 탈산소화된 증류수, 0.3 g의 암모늄 메타텅스테이트 및 2.1 g의 Ni/Re/B 함유 알루미나 실리카 촉매를 충전시켰다. 상기 환원된 Ni/Re/B 촉매를 질소 분위기하에 반응기의 내부에 고정된 정적 촉매 바스켓에 신중하게 옮기고, 촉매를 물로 즉시 커버링(covering)하였다. 반응기를 밀봉시키고, 이후 질소로 3회 그리고 수소로 3회 퍼징시켰다. 그 다음, 반응기를 수소로 500 psi까지 가압하고, 함유물을 245°C로 가열하였다. 교반기를 1000 rpm에서 작동시켰다. 반응기가 이의 표적으로 하는 작동 온도에 이르는 때에, 압력을 수소에 의해 1550 psi로 조절하였다. 물 중의 33% 글루코오스 25 g을 2시간에 걸쳐 일정한 속도로 반응기에 공급하였다. 공급의 말미에 실험을 완료하였다. 최종 생성물은 170 그램으로 칭량되었고, 4.9%의 누적 유기물 농도를 가졌다. 반응기를 아이스 배쓰에서 신속하게 냉각시키고, 함유물의 샘플을 분석을 위해 제출하였다. GC 분석에 의해 주요 생성물로서 프로필렌 글리콜이 확인되었다. 프로필렌 글리콜은 24% 선택도로 생성되고, 에틸렌 글리콜은 10% 선택도로 생성되었다. LC 분석은 글리세린이 약 7% 선택도로 생성되었음을 나타냈다. 단지 1.4%의 소르비톨이 검출되었다.

[0065] 요약

"순차적인" 촉매의 사용(초기 촉매 구역에서는 공급원료가 주로 레트로-알돌 촉매와 접하게 되고, 이어서, 촉매의 제 2 구역에서는 레트로-알돌 촉매가 고체 환원 촉매로 희석됨)은 에틸렌 글리콜에 대한 높은 선택도, 및 두 유형의 촉매가 교반기 반응기에서 반응기 공급물에 의해 동시에 접하게 되는 촉매 접근 방법에 비해 더욱 안전한 보다 상업적으로 실현가능한 모드를 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0067] 탄수화물의 에틸렌 글리콜로의 전환을 위한 이러한 순차적인 촉매의 사용의 한 가지 현상은 환원 촉매가 별개의 반응기에서 유지될 수 있다는 것인데, 이는 환원 촉매를 위한 최적의 조건과 별도로 레트로-알돌 반응을 최적화시키기 위해 반응 조건을 선택하는 것을 더 넓은 폭으로 가능하게 한다. 이러한 옵션은 더 높은 투자를 초래할 가능성이 있지만, 더 높은 투자 비용은 에틸렌 글리콜에 대한 향상된 선택도로부터 상쇄될 수 있다.

[0068] 상기 설명 및 도면은 본 발명의 예시적인 구체예를 포함한다. 본원에 기술된 상기 구체예 및 방법들은 당업자의 능력, 경험 및 선호도를 기초로 달라질 수 있다. 단지 상기 방법의 단계를 특정 순서로 나열시킨 것은 본 발명의 방법의 단계의 순서에 대한 임의의 제한을 구성하는 것이 아니다. 상기 설명 및 도면은 단지 본 발명을 설명하고 예시하는 것이며, 본 발명은 이들로 제한되지 않으나 단 청구범위에 의해 제한된다. 상기 개시 내용을 숙지하고 있는 당업자는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 이에 변형 및 변화를 줄 수 있을 것이다.

도면

도면1

