



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0078688
(43) 공개일자 2014년06월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/08 (2006.01) **B01J 23/00** (2006.01)
C07C 255/08 (2006.01) **C07C 253/26** (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01) **B01J 37/03** (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01) **G01N 23/20** (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7010457
(22) 출원일자(국제) 2012년09월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년04월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/053794
(87) 국제공개번호 WO 2013/043371
국제공개일자 2013년03월28일
(30) 우선권주장
13/200,219 2011년09월21일 미국(US)
- (71) 출원인
이네오스 유에스에이 엘엘씨
미국 60532 일리노이주 리슬 스위트 650 워런빌
로드 3030
- (72) 발명자
브라즈딜 제임스 에프
미국 60137 일리노이주 글렌 엘린 마스턴 애비뉴
22 웨스트 061
토프트 마크 에이
미국 60552 일리노이주 소모노크 2545 노스 46번
로드
맥케나 스티븐 티
미국 60563 일리노이주 네이퍼빌 엘더베리 서클
964 유닛 112
- (74) 대리인
특허법인코리아나

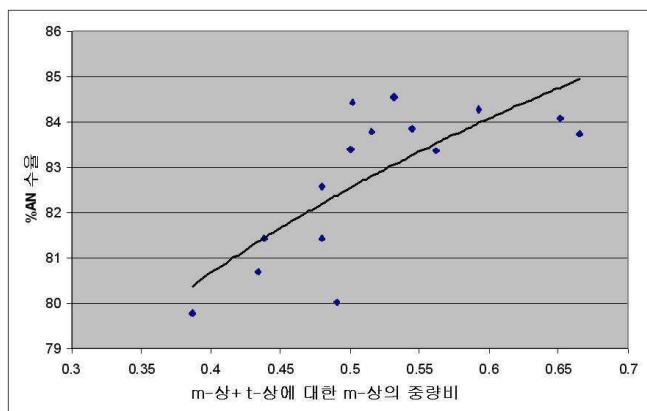
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 혼합 금속 산화물 촉매

(57) 요 약

본 발명은 시안화수소 및/또는 아세토니트릴 제조의 유의한 감소 없이 증가된 아크릴로니트릴 생성물을 제공하는데 유효하고, 아크릴로니트릴, 시안화수소 및 아세토니트릴의 제조의 전체적 증가를 제공하는 촉매 조성물을 제공한다. 상기 촉매 조성물은 금속 산화물의 착물을 포함하고, 약 15 중량% 이상의 단사정계 (m) 회중석 상 + 정방정계 (t) 회중석 상을 포함하고 0.45 이상의 m-상 +t-상의 중량비를 갖는다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식을 갖는 금속 산화물의 착물을 포함하는 촉매 조성물로서, 약 15 중량% 이상의 m -상 + t -상을 포함하고, 0.45 이상의 m -상 + t -상에 대한 m -상의 중량비를 갖고, 상기 m -상 및 t -상의 양은 x-선 회절 및 변형된 리트벨드 분석 모델 (Rietveld analysis model) 을 사용해 측정되며; 81 이상의 아크릴로니트릴 수율 (%AN) 및 88 이상의 아크릴로니트릴 수율 (%AN) + 아세토니트릴 수율 (%ACN) + 시안화수소 수율 (%HCN) 을 제공하는데 유효한 촉매 조성물:



[식 중,

A 는 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

D 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴 및 바륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

E 는 크로뮴, 텅스텐, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 인, 아르센, 안티몬, 바나듐 및 텔루륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

F 는 희토류 원소, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 니오븀, 탄탈륨, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 규소, 게르마늄 및 납으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

G 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 플라티늄 및 수은으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

a 는 0.05 내지 7 이고;

b 는 0.1 내지 7 이고;

c 는 0.01 내지 5 이고;

d 는 0.1 내지 12 이고;

e 는 0 내지 5 이고;

f 는 0 내지 5 이고;

g 는 0 내지 0.2 이고;

h 는 0.01 내지 5 이고;

m 는 12 내지 13 이고;

x 는 기타 성분 원소의 원자가 요구되는 조건을 만족시키는데 요구되는 산소 원자의 수임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 변형된 리트벨드 분석 모델이 4 개의 주요 상을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아 또는 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 지지체를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 약 18 중량% 이상의 m -상 + t -상을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 약 20 중량% 이상의 m-상 + t-상을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 약 22 중량% 이상의 m-상 + t-상을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 아크릴로니트릴 수율 (%AN) 이 82 이상인 촉매 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 아크릴로니트릴 수율 (%AN) 이 83 이상인 촉매 조성물.

청구항 9

하기 화학식을 갖는 금속 산화물 촉매의 존재 하에 증기 상에서 프로필렌, 암모니아 및 산소를 접촉시키는 것을 포함하는 아크릴로니트릴의 제조 방법으로서, 상기 촉매 조성물이 약 15 중량% 이상의 m-상 + t-상을 포함하고, 0.45 이상의 m-상 + t-상에 대한 m-상의 중량비를 갖고, 상기 m-상 및 t-상의 양은 x-선 회절 및 변형된 리트벨드 분석 모델을 사용해 측정되며; 상기 촉매 조성물이 81 이상의 아크릴로니트릴 수율 (%AN) 및 88 이상의 아크릴로니트릴 수율 (%AN) + 아세토니트릴 수율 (%ACN) + 시안화수소 수율 (%HCN) 을 제공하는데 유효한 방법:



[식 중, A 는 나트륨, 칼륨, 류비듐 및 세슘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

D 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴 및 바륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

E 는 크로뮴, 텅스텐, 봉소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 인, 아르센, 안티몬, 바나듐 및 텔루륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

F 는 희토류 원소, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 니오븀, 탄탈륨, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 규소, 게르마늄 및 납으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

G 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 플라티늄 및 수은으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

a 는 0.05 내지 7 이고;

b 는 0.1 내지 7 이고;

c 는 0.01 내지 5 이고;

d 는 0.1 내지 12 이고;

e 는 0 내지 5 이고;

f 는 0 내지 5 이고;

g 는 0 내지 0.2 이고;

h 는 0.01 내지 5 이고;

m 는 12 내지 13 이고;

x 는 기타 성분 원소의 원자가 요건을 만족시키는데 요구되는 산소 원자의 수임].

청구항 10

제 9 항에 있어서, 변형된 리트벨드 분석 모델이 4 개의 주요 상을 포함하는 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 촉매 조성물이 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아 또는 이의 혼합물로 이루어지는 군

으로부터 선택되는 지지체를 포함하는 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 촉매 조성물이 약 18 중량% 이상의 m-상 + t-상을 포함하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 촉매 조성물이 약 20 중량% 이상의 m-상 + t-상을 포함하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 촉매 조성물이 약 22 중량% 이상의 m-상 + t-상을 포함하는 방법.

청구항 15

제 9 항에 있어서, 아크릴로니트릴 수율 (%AN) 이 82 이상인 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 아크릴로니트릴 수율 (%AN) 이 83 이상인 방법.

청구항 17

하기 단계를 포함하는, 금속 산화물 촉매의 분석 방법:

x-선 회절 데이터를 생성하는 단계; 및

변형된 리트벨드 분석을 사용해 x-선 회절 데이터를 분석하는 단계, 상기 변형된 리트벨드 분석 모델은 β - MMoO_4 상, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 상, m-상 및 t-상을 포함함.

명세서

기술 분야

[0001]

불포화 탄화수소의 상응하는 불포화 니트릴로의 가암모니아산화 (ammoxidation)를 위한 촉매 조성물이 제공된다. 더욱 특히 프로필렌의 아크릴로니트릴, 시안화수소 및 아세토니트릴로의 전환에 효과적인 금속 산화물의 착물을 포함하는 촉매 조성물이 제공된다.

배경 기술

[0002]

적합한 요소에 의해 촉진된, 철, 비스무트 및 몰리브데늄의 산화물을 함유하는 촉매는, 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴의 제조를 위한 암모니아 및 산소의 존재 하에 상승된 온도에서의 프로필렌 및/또는 이소부틸렌의 전환에 장기간 동안 사용되고 있다. 특히, 영국 특허 1436475; 미국 특허 4,766,232; 4,377,534; 4,040,978; 4,168,246; 5,223,469 및 4,863,891 각각은 생성물 아크릴로니트릴을 위하여 II 족 원소에 의해 촉진될 수 있는 비스무트-몰리브데늄-철 촉매에 관한 것이다. 또한, 미국 특허 5,093,299, 5,212,137, 5,658,842 및 5,834,394는 아크릴로니트릴에 대해 높은 수율을 나타내는 비스무트-몰리브데늄 촉진된 촉매에 관한 것이다. 이러한 촉매는 시안화수소 및/또는 아세토니트릴 공동생성물의 수율에 있어서의 상응하는 감소와 함께 증가된 아크릴로니트릴 생성을 제공할 수 있다.

발명의 내용

[0003]

시안화수소 및/또는 아세토니트릴 제조의 유의한 감소 없이 증가된 아크릴로니트릴 생성물을 제공하는데 효과적이고, 아크릴로니트릴, 시안화수소 및 아세토니트릴의 생성에 있어서의 전체 증가를 제공하는 촉매 조성물이 제공된다.

[0004]

하기 화학식을 갖는 금속 산화물의 착물을 포함하는 촉매 조성물이 제공된다:

[0005]

$\text{Mo}_m\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{A}_c\text{D}_d\text{E}_e\text{F}_f\text{G}_g\text{Ce}_h\text{O}_x$

[0006]

[식 중,

- [0007] A 는 나트륨, 칼륨, 류비듐 및 세슘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;
- [0008] D 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴 및 바륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;
- [0009] E 는 크로뮴, 텅스텐, 봉소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 인, 아르센, 안티몬, 바나듐 및 텔루륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;
- [0010] F 는 희토류 원소, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 니오븀, 탄탈륨, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 규소, 게르마늄 및 납으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;
- [0011] G 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 플라티늄 및 수은으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;
- [0012] a 는 0 내지 7 이고;
- [0013] b 는 0.1 내지 7 이고;
- [0014] c 는 0.01 내지 5 이고;
- [0015] d 는 0.1 내지 12 이고;
- [0016] e 는 0 내지 5 이고;
- [0017] f 는 0 내지 5 이고;
- [0018] g 는 0 내지 0.2 이고;
- [0019] h 는 0.01 내지 5 이고;
- [0020] m 는 12 내지 13 이고;
- [0021] x 는 기타 구성 원소의 원자가 요건을 만족시키는데 요구되는 산소 원자의 수임].

[0022] 촉매 조성물은 약 15 중량% 이상의 m-상 + t-상을 포함하고, 0.45 이상의 m-상 + t-상에 대한 m-상의 중량 비율을 갖는다. m-상 및 t-상의 양은 x-선 회절 및 변형된 리트벨드 분석 모델 (modified Rietveld analysis model) 을 사용하여 측정된다. 촉매 조성물은 81 이상의 아크릴로니트릴 수율 (%AN) 및 88 이상의 아크릴로니트릴 수율 (%AN) + 아세토니트릴 수율 (%ACN) + 시안화수소 수율 (%HCN) 을 제공하는데 효과적이다.

[0023] 또 다른 양상에서, 본원에 기재된 촉매 조성물을 사용한 아크릴로니트릴의 제조 방법이 제공된다. 방법은 금 속 산화물 촉매의 존재 하에 중기 상에서 프로필렌, 암모니아 및 산소를 접촉시키는 것을 포함한다.

[0024] 또 다른 양상에서, 금속 산화물 촉매의 분석 방법이 제공된다. 방법은 x-선 회절 데이터를 생성하고, 변형된 리트벨드 분석을 사용하여 x-선 회절 데이터를 분석하는 것을 포함한다. 변형된 리트벨드 분석 모델은 β - MMoO_4 상, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 상, m-상 및 t-상을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 상기 및 기타 양상, 방법의 여러 양성의 특징 및 이점은 하기 도면으로부터 더 명백해질 것이다.

도 1 은 연관된 피팅 추세선 (fitted trend line) 을 사용하여 m-상의 농도 증가에 따라 증가된 아크릴로니트릴 수율의 경향을 입증한다.

상응하는 참조 보호는 도면의 여러 관점 전반에 걸쳐 상응하는 성분을 나타낸다. 당업자는 도면의 요소들이 간략성 및 명백성을 위해 도시되어 있고 스케일로 그려질 필요가 없음을 이해할 것이다. 예를 들어, 도면의 요소 중 일부의 차원은, 본 발명의 방법 및 장치의 다양한 양상의 이해를 향상시키도록 돋기 위해 다른 요소에 비하여 과장될 수 있다. 또한, 상업적으로 실현가능한 양상에서 유용하거나 필요한 통상적이나 익히-이해되는 요소는, 흔히 이러한 다양한 양상의 덜 방해된 조망을 용이하게 하기 위해 도시되지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 아크릴로니트릴 제조용 금속 산화물 촉매가 제공된다. 촉매는 화학식을 갖고, 또한 약 15 중량% 이상의 m-상 + t-상 및 0.45 이상의 m-상 + t-상에 대한 m-상의 중량 비율을 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 양상

에 따르면, 산화물 촉매는 X-선 회절 (XRD) 을 사용하여 분석된다. XRD 분석 결과는 이후 m -상 및 t -상의 양을 측정하기 위한 변형된 리트벨드 분석을 사용해 해석된다. 금속 산화물 촉매는 81 이상의 아크릴로니트릴 수율 (%AN) 및 88 이상의 아크릴로니트릴 수율 (%AN) + 아세토니트릴 수율 (%ACN) + 시안화수소 수율 (%HCN) 을 제공한다.

[0027] 정의

[0028] 달리 정의되지 않는 한, 본 발명의 개시를 위한 본 명세서 전반에서 사용된 하기 용어는 다음과 같이 정의되고 아래 정의된 정의의 단수 또는 복수 형태를 포함할 수 있다:

[0029] 본원에 사용된 " m -상" 은 본원에 기재된 변형된 리트벨드 분석에 의해 측정된 단사정계 회중석 (monoclinic scheelite) 인 성분을 나타낸다.

[0030] 본원에 사용된 " t -상" 은 본원에 기재된 변형된 리트벨드 분석에 의해 측정된 정방정계 회중석 (tetragonal scheelite) 인 성분을 나타낸다.

[0031] 본원에 사용된 바와 같이, "아크릴로니트릴 수율" 은 하기와 같이 계산된 아크릴로니트릴의 백분율 몰 수율 (임의의 백분율 기호 없이 숫자로 표현됨) 을 의미한다: (제조된 아크릴로니트릴의 몰 / 반응기에 공급된 프로필렌의 몰) \times 100.

[0032] 본원에 사용된 바와 같은, "아세토니트릴 수율" 은 하기와 같이 계산된 아세토니트릴의 백분율 몰 수율 (임의의 백분율 기호 없이 숫자로 표현됨) 을 의미한다: (제조된 아세토니트릴의 몰 / 반응기에 공급된 프로필렌의 몰) \times 100.

[0033] 본원에 사용된 바와 같은, "시안화수소 수율" 은 하기와 같이 계산된 시안화수소의 백분율 몰 수율 (임의의 백분율 기호 없이 숫자로 표현됨) 을 의미한다: (제조된 시안화수소의 몰 / 반응기에 공급된 프로필렌의 몰) \times 100.

[0034] 본원에 사용된 바와 같은, "촉매 조성물" 및 "촉매" 는 동의어이고 상호교환적으로 사용된다. 본원에 사용된 "희토류 원소" 는 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 틀륨, 이테르븀, 스칸듐 및 이트륨 중 하나 이상을 의미한다.

[0035] 촉매 조성물

[0036] 다중-성분 혼합 금속 산화물 가암모니아산화 촉매 조성물은 하기 화학식으로 나타내어지는 촉매 산화물의 학물을 포함한다:



[0038] [식 중,

[0039] A 는 나트륨, 칼륨, 류비듐 및 세슘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

[0040] D 는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 카드뮴 및 바륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

[0041] E 는 크로뮴, 텅스텐, 봉소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 인, 비소, 안티몬, 바나듐 및 텔루륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

[0042] F 는 희토류 원소, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 니오븀, 탄탈륨, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 규소, 게르마늄 및 납으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

[0043] G 는 은, 금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 플라티늄 및 수은으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고;

[0044] a, b, c, d, e, f, g, h 및 n 은 각각 몰리브데늄 (Mo) 의 12 개 원자에 대한 비스무트 (Bi), 철 (Fe), A, D, E, F, 세륨 (Ce) 및 산소 (O) 의 원자 비율이고,

[0045] a 는 0 내지 7 이고, 또다른 양상에서 0.05 내지 7 이고;

[0046] b 는 0.1 내지 7 이고, 또다른 양상에서 0.5 내지 1.5 이고;

- [0047] c 는 0.01 내지 5 이고, 또다른 양상에서 0.1 내지 0.5 이고;

[0048] d 는 0.1 내지 12 이고, 또다른 양상에서 3 내지 8 이고;

[0049] e 는 0 내지 5 이고, 또다른 양상에서 0.01 내지 0.1 이고;

[0050] f 는 0 내지 5 이고, 또다른 양상에서 1 내지 4 이고;

[0051] g 는 0 내지 0.2 이고, 또다른 양상에서 0.05 내지 0.15 이고;

[0052] h 는 0.01 내지 5 이고, 또다른 양상에서 1 내지 2 이고;

[0053] m 은 12 내지 13 이고;

[0054] x 는 기타 구성 요소의 원자가 요건을 만족시키는데 요구되는 산소 원자의 수임].

[0055] 촉매 조성물은 약 15 중량% 이상의 m-상 + t-상, 또다른 양상의 경우 약 18 중량% 이상의 m-상 + t-상, 또다른 양상의 경우 약 20 중량% 이상의 m-상 + t-상, 및 또다른 양상의 경우 약 22 중량% 이상의 m-상 + t-상을 포함한다. 조성물은 0.45 이상의 m-상 + t-상에 대한 m-상의 중량비를 갖고, 여기서 m-상 및 t-상의 양은 x-선회절 및 변형된 리트벨드 분석 모델을 사용하여 측정된다. 촉매 조성물은 적어도 81 % 이상, 또다른 양상의 경우 적어도 약 82 % 이상, 또다른 양상의 경우 적어도 약 83 % 이상, 또다른 양상의 경우 약 88% 내지 약 95%, 또다른 양상의 경우 약 88% 내지 약 90% 의 아크릴로니트릴 수율 (%AN) 을 제공하는데 효과적이다. 촉매 조성물은 또한 88 이상, 또다른 양상의 경우 약 88 내지 약 95, 및 또다른 양상의 경우 약 88 내지 약 90 의 아크릴로니트릴 수율 (%AN) + 아세토니트릴 수율 (%ACN) + 시안화수소 수율 (%HCl) 을 제공하는데 효과적이다.

[0056] 또다른 양상의 경우, m-상 + t-상의 양 및 m-상/(m-상 + t-상) 의 양은 하기와 같을 수 있다:

[0057]	m-상 + t-상	m-상//(m-상 + t-상)
[0058]	약 15 내지 약 35	약 45 내지 약 70
[0059]	약 15 내지 약 25	약 45 내지 약 60
[0060]	약 15 내지 약 20	약 45 내지 약 55
[0061]	약 20 내지 약 35	약 45 내지 약 50
[0062]	약 20 내지 약 30	약 50 내지 약 55
[0063]	약 20 내지 약 25	약 55 내지 약 60
[0064]		약 60 내지 약 65
[0065]		약 65 내지 약 70

[0066] 다양한 양상에서, 촉매 조성물은 하기를 포함할 수 있다:

[0067] $0.15 \leq (a+b)/d \leq 1;$

[0068] $0.8 \leq h/b \leq 5;$

[0069] $0.2 \leq (a+h)/d \leq 0.6;$

[0070] $0.3 \leq (a+h)/d \leq 0.5;$

[0071] $1 \leq h/b \leq 3;$ 및

[0072] $1.5 \leq h/b \leq 2.$

[0073] $0.8 \leq h/b \leq 5$ 인 또다른 양상의 경우, "h/b" 는 철의 몰 (화학식에서 세륨에 대한 아래첨자로 나타냄) 로 나뉘어진 세륨의 몰 (화학식에서 세륨에 대한 아래첨자로 나타냄) 인, 촉매 조성물 중에서의 철에 대한 세륨의 비율을 나타낸다.

[0074] 촉매는 지지 또는 비지지될 수 있다. 적합한 지지체는 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아 및 이의 혼합물이다. 지지체는 전형적으로 촉매에 대한 결합제로서 역할하고 더 강한 (즉, 더 소모 저항성임) 촉매를 산출한다. 그러나 시판 적용물의 경우, 활성 삼 (즉, 본원에 기재된 촉매 산화물의 착물) 및 지지체 모두의

적절한 배합률은 촉매에 관하여 허용가능한 활성 및 경도 (소모 저항성) 를 얻는데 중요하다. 이러한 양상의 경우, 지지된 촉매는 약 30 내지 약 70 중량% 의 지지체, 및 또다른 양상의 경우 약 40 내지 약 60 중량% 의 지지체를 포함한다.

[0075] 한 양상의 경우, 촉매는 실리카 콜을 사용하여 지지된다. 사용된 실리카 콜은 약 600 ppm 미만의 나트륨, 및 또다른 양상의 경우 약 200 ppm 미만의 나트륨을 포함한다. 실리카 콜은 약 4 nm 내지 약 100 nm 의 평균 입자 직경, 및 또다른 양상의 경우 약 15 nm 내지 약 50 nm 의 평균 입자 직경을 가질 것이다.

촉매 제조

[0077] 촉매 조성물은 당업계에 공지된 촉매 제조의 임의의 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 촉매 제조의 예는 2011년 3월 15일에 출원된 미국 일련 번호 13/065,134 및 2010년 3월 23일에 출원된 미국 일련 번호 12/661,705, 12/661,720 및 12/661,716에 기재되어 있고, 이들 모두는 본원에서 참조 인용되고 본원에 요약되어 있다.

[0078] 촉매 조성물의 요소는 수성 촉매 전구체 슬러리에 함께 조합되어 있다. 수성 촉매 전구체 슬러리는 건조되어 촉매 전구체를 형성하고, 촉매 전구체는 소성되어 촉매를 형성한다. 이러한 양상에서, Bi 및 Ce, 및 임의로 Na, K, Rb, Cs, Ca, 희토류 원소, Pb, W, 및 Y 중 하나 이상의 공급 화합물은 수용액에서 조합되어, 제1 혼합물을 형성한다. 몰리브데늄의 공급 화합물이 제1 혼합물에 첨가되어, 침전 슬러리를 형성한다. 침전 슬러리는 촉매 중 잔여 원소 및 잔여 몰리브데늄의 공급 화합물과 조합되어, 수성 촉매 전구체 슬러리를 형성한다.

변형된 리트벨드 분석

[0080] 촉매 조성물은 X-선 회절 (XRD) 및 변형된 리트벨드 분석을 사용해 분석될 수 있다. 이러한 양상에서, 촉매 조성물의 결정학적 상은 당업계에 공지된 XRD 분석을 사용해 분석된다. 촉매 조성물의 회절 패턴은 이후 본원에 기재된 변형된 리트벨드 분석을 사용해 분석된다.

[0081] 변형된 리트벨드 분석에 따르면, 측정 샘플의 가정된 상 조성으로부터 개별적 상의 원자 구조를 기초로 하여 순이론적 계산을 통해 완전한 회절 패턴이 시뮬레이션화된다. 시뮬레이션화된 회절 패턴과 측정된 회절 패턴 사이의 대응은 이후 공분산의 측정을 통해 실행될 수 있다.

[0082] 리트벨드 분석은 [Larson 등, "General Structural Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-784 (2004)] 및 [Toby, "EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS", J. Appl. Cryst., 34, 210-221 (2001)] (이들 모두는 본원에서 참조 인용됨)에 기재된 GSAS 소프트웨어를 사용하여 수행될 수 있다. GSAS 및 EXPGUI 는 <https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/EXPGUI/wiki>에서 이용가능하다.

[0083] 변형된 리트벨드 모델은 하기와 같이 기재될 수 있는 4 개의 상을 포함한다.

상	모델 매개변수	가공 (Refinement)
β -MMoO ₄	<ul style="list-style-type: none"> β-FeMoO₄ 기반 문헌 구조로부터 출발: Sleight et al., Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968) 	<ul style="list-style-type: none"> 단위 격자 및 Fe 점유
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	<ul style="list-style-type: none"> 문헌 구조로부터 출발: Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979) 	
m-상	<ul style="list-style-type: none"> Ce₂(MoO₄)₃ 기반 문헌 구조로부터 출발: Brixner et al., J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972) 	<ul style="list-style-type: none"> 가공 단위 격자 및 Ce 점유
t-상	<ul style="list-style-type: none"> NaBi(MoO₄)₂ 기반 문헌 구조로부터 출발: Waskowska et al., Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005) 	<ul style="list-style-type: none"> 가공 단위 격자

[0084] 출발 원자 좌표는 참고 문헌에 보고된 것과 동일하다. 출발 격자 매개변수는 본원에서 주어져 있으며, 문헌 값과 약간 상이하다. 열 변위 매개변수 (Thermal displacement parameter) U_{iso} 는 Å² 의 단위로

주어진다.

[0086] β -FeMoO₄, 본 발명에서 참조 인용된 [Sleight et al., Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968)]에 기재된 구조.

[0087] 공간 군 (space group) C2/m, $a = 10.194 \text{ \AA}$, $b = 9.229 \text{ \AA}$, $c = 7.012 \text{ \AA}$, $\beta = 107.08^\circ$.

[0088] Fe에 대한 U_{iso} 0.01, Mo에 대하여 0.005, O에 대하여 0.02.

[0089] 출발 Fe 점유 (occupancy)는 모두 1.000.

[0090] Fe₂(MoO₄)₃, 본 발명에서 참조 인용된 [Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979)]에 기재된 구조.

[0091] 공간 군 P2₁/a, $a = 15.820 \text{ \AA}$, $b = 9.347 \text{ \AA}$, $c = 18.196 \text{ \AA}$, $\beta = 125.60^\circ$

[0092] Fe 및 Mo에 대한 U_{iso} 0.01, O에 대하여 0.02.

[0093] Ce₂(MoO₄)₃, 본 발명에서 참조 인용된 [Brixner et al., J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972)]에 기재된 구조.

[0094] 공간 군 C2/c, $a = 16.881 \text{ \AA}$, $b = 11.825 \text{ \AA}$, $c = 15.953 \text{ \AA}$, $\beta = 108.73^\circ$.

[0095] Ce 및 Mo에 대한 U_{iso} 0.01, O에 대하여 0.02.

[0096] 출발 Ce 점유는 모두 1.000.

[0097] NaBi(MoO₄)₂, 본 발명에서 참조 인용된 [Waskowska et al., Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005)]에 기재된 구조.

[0098] 공간 군 I4₁/a, $a = 5.322 \text{ \AA}$, $c = 11.851 \text{ \AA}$.

[0099] Mo에 대한 U_{iso} 0.01, Na, Bi 및 O에 대하여 0.02.

[0100] 기저선 (Background)은 3-항 코사인 푸리에 급수 (3-term cosine Fourier series) 또는 3-항 이동 체비셰프 다항식 (3-term shifted Chebyshev polynomial)을 사용하여 모델링된다.

[0101] 촉매의 비정질 성분은 열적 움직임에 대한 보정 (GSAS에서 확산 산란 함수 1)과 함께 7개의 데바이 산란 항 (Debye scattering term)을 사용하여 모델링된다. 각각의 항은 0.05 \AA^2 의 열 변위 매개변수 (U)를 갖는 Si-O 벡터로서 모델링된다. 7개의 항의 Si-O 거리는 1.55, 2.01, 2.53, 2.75, 3.49, 4.23, 및 4.97 \AA 에서 고정되고, 이의 진폭은 리트벨드 풋 (Rietveld fit)에 최적화된다.

[0102] 안정한 가공을 보장하기 위해 상 및 매개변수는 점차적으로 모델에 도입된다. 각각의 단계에서, 5-10 사이클의 최소 제곱법 가공이 수행되어, 모델이 안착된 후에, 다음 성분이 도입된다. 상의 스케일 인자를 제외한 모든 매개변수에 대해 5(즉, 50%)의 감쇠율을 사용하여, 오버슈트 (overshoot) 및 진동을 감소시킨다. 과정은 하기와 같았다:

[0103] 1. 출발 모델은 단지, 고정된 그 격자 매개변수 및 75로 설정된 이의 프로파일 Y (로렌찌안 격자 변형 (Lorentzian lattice strain))을 갖는 β -FeMoO₄을 함유한다. 오로지 β -FeMoO₄ 상의 3-항 기저선 함수 및 스케일 인자만이 변화된다.

[0104] 2. 이동 매개변수 (샘플 변위)가 추가된다.

[0105] 3. β -FeMoO₄의 격자 매개변수가 변화되는 것이 허용된다.

[0106] 4. 다른 3개의 상이 추가되고, 이들 모두는 고정된 격자 매개변수 및 20으로 설정된 프로파일 X (로렌찌안 세리 확장 (Lorentzian Scherrer broadening))를 갖고, 이의 스케일 인자는 변화되는 것이 허용된다.

[0107] 5. 7개의 확산 산란 항이 추가되고, 이의 진폭이 변화되는 것이 허용된다.

[0108] 6. 두 회중석형 상의 격자 매개변수가 변화되는 것이 허용된다.

- [0109] 7. β -FeMoO₄ 의 프로파일 Y 및 기타 3 개의 상의 프로파일 X 가 변화되는 것이 허용된다.
- [0110] 8. β -FeMoO₄ 상의 Fe 점유 및 Ce₂(MoO₄)₃ 상의 Ce 점유가 변화되는 것이 허용된다.
- [0111] 9. 최소 제곱법 가공은 수렴까지, 즉 모든 매개변수에 대한 (이동/esd)² 의 합이 0.01 미만일 때까지 계속된다.
- [0112] 가암모니아산화 방법
- [0113] 프로필렌의 아크릴로니트릴, 시안화수소 및 아세토니트릴로의 전환은 2011년 3월 15일에 출원된 미국 일련 번호 13/065,134, 및 2010년 3월 23일에 출원된 미국 일련 번호 12/661,705, 12/661,720 및 12/661,716에 기재되어 있고, 이는 본원에서 참조 인용되고 본원에 요약되어 있다.
- [0114] 본원에 제공된 촉매는, 상승된 온도 및 압력에서 증기 상 하에 프로필렌과 분자 산소 함유 기체 및 암모니아를 촉매의 존재 하에서 반응시킴으로써, 프로필렌을 아크릴로니트릴, 시안화수소 및 아세토니트릴로 전환하는데 유용하다.
- [0115] 가암모니아산화는 다른 유형의 반응기가 이용될 수 있을지라도 유동층 반응기에서 수행될 수 있다. 사용될 수 있는 유동층 반응기의 예는 미국 특허 번호 3,230,246에 기재되어 있고, 이는 본원에서 그 전체가 참조 인용된다. 가암모니아 산화의 조건은 당업계에 공지되어 있고, 예를 들어 본원에서 그 전체가 참조 인용되는 미국 특허 번호 5,093,299, 4863,891, 4,767,878 및 4,503,001에 기재되어 있다.
- [0116] 공급물에서 산소 대 올레핀의 몰비는 0.5:1 내지 4:1, 또 다른 양상에서는 1:1 내지 3:1 범위이다. 반응에서 공급물 중 암모니아 대 프로필렌의 몰비는 0.5:1 내지 2:1 사이에서 변화될 수 있다. 적합한 공급물 비율은 1.0:1 내지 1.3:1 범위의 암모니아 대 프로필렌 몰비 및 8.0:1 내지 12.0:1의 공기 대 프로필렌 몰비를 포함한다. 반응은 약 260 °C 내지 약 600 °C의 온도, 또 다른 양상에서는 310 °C 내지 500 °C, 또 다른 양상에서는 약 350 °C 내지 약 480 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 접촉 시간은 일반적으로 중요하지 않고, 약 0.1 내지 약 50 초, 또 다른 양상에서는 약 1 내지 약 15 초일 수 있다.
- [0117] 실시예
- [0118] 실시예 1: 촉매 제조 - Ni₄Mg₃Fe_{0.9}Rb_{0.192}Cr_{0.05}Bi_{0.72}Ce_{1.76}Mo_{12.502}O_{50.627} + 50 중량% SiO₂
- [0119] 1222 ml의 탈이온화수를 65 °C로 가열시킨 후, 30분에 걸쳐 교반하면서 암모늄 헵타몰리브레이트 (1110 g)를 첨가하여 맑은 무색 용액을 형성함으로써, 반응 혼합물 A를 제조하였다. 실리카 콜 (90 ppm Na, 39 nm 평균 입자 크기, 5461 g, 41.2 중량% 실리카)을 이후 교반하면서 첨가하였다.
- [0120] 241.9 ml의 탈이온화수를 55 °C로 가열한 후, 교반하면서 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (293.9 g), Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (940.2 g), Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (621.8 g) 및 Cr(NO₃)₃ · 9H₂O (16.2 g)을 첨가함으로써, 반응 혼합물 B를 제조하였다.
- [0121] 740.6 ml의 탈이온화수를 65 °C로 가열한 후, 교반하면서 30분에 걸쳐 암모늄 헵타몰리브레이트 (673 g)를 첨가하여, 맑은 무색 용액을 형성함으로써 반응 혼합물 C를 제조하였다.
- [0122] (i) 1560 g의 50 중량% (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 수용액을 55 °C로 가열하고, (ii) 용액을 교반 및 가열하면서, 순서대로 Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (282.3 g) 및 RbNO₃ (22.9 g)을 첨가하여 맑은 오렌지색 용액을 산출함으로써, 반응 혼합물 D를 제조하였다.
- [0123] 교반된 반응 혼합물 B를 반응 혼합물 A에 첨가함으로써 반응 혼합물 E를 제조하였다.
- [0124] 반응 혼합물 C를 반응 혼합물 D에 첨가함으로써 반응 혼합물 F를 제조하였다. 이는 오렌지색 고체의 침전을 산출하였다. 생성된 혼합물을 침전된 슬러리였다. 반응 혼합물 F의 교반을 15분 동안 지속하면서, 온도를 50-55 °C 범위에서 유지하였다.
- [0125] 반응 혼합물 F를 이후 반응 혼합물 E에 첨가하여, 최종 촉매 전구체 슬러리를 형성하였다.
- [0126] 촉매 전구체 슬러리를 한 시간 동안 교반시키면서, 이를 약 40 °C로 냉각시켰다. 이를 이후 배합기에서 3분 동안 5000 rpm으로 균질화시켰다. 슬러리를 이후 325/140 °C의 주입구/배출구 온도에서 분무 건조시켰다. 생성된 분말을 450 °C까지 10 °C/min의 램핑 (ramping), 1시간 동안 유지, 560 °C까지 10 °C/min의 램핑, 한 시간 동안 유지, 및 마지막으로 실온으로 냉각하여, 회전 소성기에서 열처리하였다. 생성된 소성

분말을 이후 프로필렌 가암모니아산화 촉매로서 시험하였다.

[0127] 실시예 2: 촉매 제조 - $\text{Ni}_{1.4}\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.9}\text{Rb}_{0.192}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{1.76}\text{Mo}_{12.502}\text{O}_{50.627}$ + 50 중량% SiO_2

[0128] 9465 ml 의 탈이온수를 65 °C 로 가열한 후, 교반하면서 30 분에 걸쳐 암모늄 헵타몰리브레이트 (8604 g) 를 첨가하여, 맑은 무색 용액을 형성함으로써 반응 혼합물 A 를 제조하였다. 실리카 콜 (118 ppm Na, 38.1 nm 평균 입자 크기, 41086 g, 41.4 중량% 실리카) 을 이후 교반하면서 첨가하였다.

[0129] 1828.9 ml 의 탈이온화수를 55 °C 로 가열한 후, 교반하면서 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2221.9 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7107.9 g), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4700.5 g) 및 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (122.3 g) 를 첨가하여, 반응 혼합물 B 를 제조하였다.

[0130] 2686.3 ml 의 탈이온화수를 65 °C 로 가열한 후, 30 분에 걸쳐 교반하면서 암모늄 헵타몰리브레이트 (2442 g) 를 첨가하여, 맑은 무색 용액을 형성함으로써, 반응 혼합물 C 를 제조하였다.

[0131] 2686.4 ml 의 탈이온화수를 65 °C 로 가열한 후, 30 분에 걸쳐 교반하면서 암모늄 헵타몰리브레이트 (2442 g) 를 첨가하여, 맑은 무색 용액을 형성함으로써, 반응 혼합물 C' 를 제조하였다.

[0132] (i) 5896 g 의 50 중량% $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 수용액을 55 °C 로 가열하고, (ii) 용액을 교반 및 가열하면서, 순서대로 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1067.1 g) 및 RbNO_3 (86.5 g) 를 첨가하여, 맑은 오렌지색 용액을 산출함으로써, 반응 혼합물 D 를 제조하였다.

[0133] (i) 5896 g 의 50 중량% $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 수용액을 55 °C 로 가열하고, (ii) 용액을 교반 및 가열하면서, 순서대로 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1067.1 g) 및 RbNO_3 (86.5 g) 를 첨가하여, 맑은 오렌지색 용액을 산출함으로써, 반응 혼합물 D' 를 제조하였다.

[0134] 반응 혼합물 A 에 반응 혼합물 B 를 교반하면서 첨가하여, 반응 혼합물 E 를 제조하였다.

[0135] 반응 혼합물 D' 에 반응 혼합물 C' 를 첨가하여, 반응 혼합물 F 를 제조하였다. 반응 혼합물 C' 를 반응 혼합물 D' 에 첨가하여 반응 혼합물 F' 를 제조하였다. 각각의 경우에 이는 오렌지색 고체의 침전을 산출하였다. 생성된 혼합물은 침전 슬러리였다. 반응 혼합물 F 및 F' 의 교반을 15 분 동안 지속하면서 온도를 50-55 °C 범위에서 유지하였다.

[0136] 반응 혼합물 F, 이후 반응 혼합물 F' 를 이후 반응 혼합물 E 에 첨가하여, 최종 촉매 전구체 슬러리를 형성하였다.

[0137] 촉매 전구체 슬러리를 한 시간 동안 교반시키면서, 이를 약 40 °C 로 냉각시켰다. 이를 이후 배합기에서 5000 rpm 으로 3 분 동안 균질화시켰다. 슬러리를 이후 주입구/배출구 온도 325/140 °C 에서 분무 건조하였다. 생성된 분말을 50 분 동안 850 °F 의 회전 소성기에서 탈질소화시킨 후, 110 분 동안 1050 °F 로 회전 소성기에서 소성시켰다. 생성된 소성 분말을 이후 프로필렌 가암모니아산화 촉매로서 시험하였다.

[0138] 비교예 1: 촉매 제조 - $\text{Rb}_{0.05}\text{K}_{0.09}\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Mo}_{12.0}\text{O}_{47.4}$ + 50 중량% SiO_2

[0139] 64 ml 농축 HNO_3 을 탈이온수를 사용해 250.0 ml 로 희석시켜, 17.9 중량% 의 HNO_3 용액을 제조하였다. 625 g 의 40 중량% SiO_2 콜 (22nm 평균 입자 크기) 에 208.3 g 탈이온화수를 첨가하여, 30 중량% 실리카 콜 혼합물을 제조하였다.

[0140] 188.85 g 의 17.9 중량% 질산 수용액에 70.38 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 140.73 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 49.63 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 37.82 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 21.13 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.881 g KNO_3 , 및 0.714 g RbNO_3 을 용해시켜 금속 니트레이트의 용액을 제조하고, 55 °C 로 가열하였다. 이러한 금속 니트레이트 용액을 833.3 g 의 30 중량% SiO_2 콜에 첨가하였다. 이러한 생성된 혼합물에, 425 g 탈이온화수 중 205.04 g 의 $[(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 의 65 °C 용액을 첨가하여, 담록색 슬러리를 형성하였다. 슬러리를 1 시간 동안 교반하면서, 40 °C 로 냉각시켰다. 슬러리를 이후 폴리에틸렌 용기에 옮기고, 16 시간 동안 실온에서 진탕시키고, 325/140 °C 의 주입구/배출구 온도에서 분무 건조시켰다.

[0141] 수득된 분무 건조 촉매 전구체를 1 시간 동안 400 °C 오븐에서 소성한 후, 590 °C 오븐에서 2 시간 동안 소성하

였다. 생성된 소성 분말을 이후 프로필렌 가암모니아산화 촉매로서 시험하였다.

[0142] 모든 실시예의 촉매 시험 형태의 결과는 하기와 같았다:

실시예 번호	중량% $m\text{-상}/(m\text{-상} + t\text{-상})$	중량% ($m\text{-상} + t\text{-상}$)	% ACN 수율	% ACN + HCN + ACN 수율
실시예 1	53.7	24.2	84.0	89.8
실시예 2	49.4	24.6	82.8	88.9
비교예 1	55.5	4.4	78.3	86.0

[0143]

[0144] 도 1 은 촉매 중 $m\text{-상}$ (중량비로 표현된 단사정계 회중석 상 %로 나타냄) 의 농도를 증가시킴에 따라 증가된 아크릴로니트릴 수율의 경향을 추가로 증명한다. 데이터의 분산은 일반적 실험 오류 및 배치 크기, 건조 및 소성 프로토콜을 포함하는 촉매 제조 프로토콜 차이, 촉매 제형의 일부 변화, 및 촉매의 상 조성물의 정량적 측정에 있어서의 실험적 오류로 인한 것으로 예상된다. 피팅 추세 선은 또다시 촉매의 $m\text{-상}$ (단사정계 회중석 %로 나타냄) 함량의 증가로 인한 아크릴로니트릴 수율의 증가를 나타낸다.

[0145] 실시예 3: X-선 회절 분석

[0146] 촉매 샘플을 분쇄 없이 받은 그대로 분석하였다. 양면 테이프 두 조각을 제로-백그라운드 셀 (zero-background cell) 의 석영 표면에 나란히 놓고, 촉매를 테이프 위에 뿐여 이를 완전히 덮었다. 셀을 조심스럽게 테이핑하여, 과량의 촉매를 제거하였다. 셀의 모서리는 페인트 봇을 사용해 세정될 수 있다. Bruker D8 Advance 회절 측정계에 관한 전형적 조건은 하기와 같았다:

● 샘플 스파닝

● Cu K α 방사선

● X-선 생성기 40 KV, 40 mA

● 발산 슬릿 (divergence slit) 0.3°

● 산란방지 슬릿 0.5°

● 레벨 0.1 V 미만의 Vantec 검출기 판별장치, 원도우 너비 0.5V

● 스캔 범위 5° -100° 2θ

● 단계 크기 0.00729689°

● 시간/단계 1초

● 총 스캔 시간 3:46

[0157] 본원에서 개시된 본 발명은 특정 구현예, 실시예 및 이의 적용에 의해 기재되고 있지만, 이에 대한 수많은 변형 및 변화가 청구항에 제시된 본 발명의 범주를 벗어나지 않으면서 당업자에 의해 이루어질 수 있다.

도면

도면1

