



(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 마스틴 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

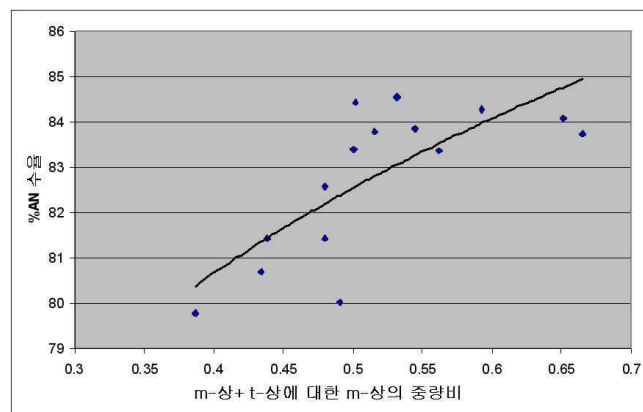
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 혼합 금속 산화물 촉매

(57) 요약

본 발명은 시안화수소 및/또는 아세토니트릴 제조의 유의한 감소 없이 증가된 아크릴로니트릴 생성물을 제공하는 데 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.

대표도 - 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, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 플래티늄 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 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, 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, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 플래티늄 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, 알루미늄, 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

기술분야

[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.

배경기술

[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 5,834,394 는 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] $\text{Mo}_m\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{AcD}_d\text{E}_e\text{F}_f\text{G}_g\text{Ce}_h\text{O}_x$

[0006] [식 중,

- [0007] A 는 나트륨, 칼륨, 루비듐 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, 붕소, 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, 루테튬, 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 수입].
- [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] 또다른 양상에서, 본원에 기재된 촉매 조성물을 사용한 아크릴로니트릴의 제조 방법이 제공된다. 방법은 금속 산화물 촉매의 존재 하에 증기 상에서 프로필렌, 암모니아 및 산소를 접촉시키는 것을 포함한다.
- [0024] 또다른 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 양상의 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 번호는 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 돕기 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 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 스칸듐 및 이트륨 중 하나 이상을 의미한다.
- [0035] 촉매 조성물
- [0036] 다중-성분 혼합 금속 산화물 가압모니아산화 촉매 조성물은 하기 화학식으로 나타내어지는 촉매 산화물의 착물을 포함한다:
- [0037] $\text{Mo}_m\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{A}_c\text{D}_d\text{E}_e\text{F}_f\text{G}_g\text{Ce}_h\text{O}_x$
- [0038] [식 중,
- [0039] A 는 나트륨, 칼륨, 루비듐 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, 붕소, 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, 루테튬, 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 몰리브덴 (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-선 회절 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 (%HCN) 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 상 (즉, 본원에 기재된 촉매 산화물의 착물) 및 지지체 모두의

적절한 배합물은 촉매에 관하여 허용가능한 활성 및 정도 (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 졸을 사용하여 지지된다. 사용된 실리카 졸은 약 600 ppm 미만의 나트륨, 및 또다른 양상의 경우 약 200 ppm 미만의 나트륨을 포함한다. 실리카 졸은 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.

[0076] 촉매 제조

[0077] 촉매 조성물은 당업계에 공지된 촉매 제조의 임의의 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 촉매 제조의 예는 2011 년 3 월 15 일에 출원된 미국 일련 번호 13/065,134 및 2010 년 3 월 23 일에 출원된 미국 일련 번호 12/661,705, 12/661,720 및 12/661,716 에 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, 제 1 혼합물을 형성한다. 몰리브데늄의 공급 화합물이 제 1 혼합물에 첨가되어, 침전 슬러리를 형성한다. 침전 슬러리는 촉매 중 잔여 원소 및 잔여 몰리브데늄의 공급 화합물과 조합되어, 수성 촉매 전구체 슬러리를 형성한다.

[0079] 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	· β -FeMoO ₄ 기반 · 문헌 구조로부터 출발: Sleight et al., Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968)	· 단위 격자 및 Fe 점유
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	· 문헌 구조로부터 출발: Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979)	
m-상	· Ce ₂ (MoO ₄) ₃ 기반 · 문헌 구조로부터 출발: Brixner et al., J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972)	· 가공 단위 격자 및 Ce 점유
t-상	· NaBi(MoO ₄) ₂ 기반 · 문헌 구조로부터 출발: Waskowska et al., Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005)	· 가공 단위 격자

[0084]

[0085] 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] Fe 에 대한 U_{iso} 0.01, Mo 에 대하여 0.005, O 에 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 Mo 에 대한 U_{iso} 0.01, O 에 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 Mo 에 대한 U_{iso} 0.01, O 에 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] Mo 에 대한 U_{iso} 0.01, Na, Bi 및 O 에 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 (GSAS 에서 확산 산란 함수 1) 과 함께 7 개의 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. 7 개의 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 핏 (Rietveld fit) 에 최적화된다.
- [0102] 안정한 가공을 보장하기 위해 상 및 매개변수는 점차적으로 모델에 도입된다. 각각의 단계에서, 5-10 사이의 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 75 로 설정된 이의 프로파일 Y (로렌치안 격자 변형 (Lorentzian lattice strain)) 을 갖는 β -FeMoO₄ 을 함유한다. 오로지 β -FeMoO₄ 상의 3-항 기저선 함수 및 스케일 인자만이 변화된다.
- [0104] 2. 이동 매개변수 (샘플 변위) 가 추가된다.
- [0105] 3. β -FeMoO₄ 의 격자 매개변수가 변화되는 것이 허용된다.
- [0106] 4. 다른 3 개의 상이 추가되고, 이들 모두는 고정된 격자 매개변수 및 20 으로 설정된 프로파일 X (로렌치안 셰리 확장 (Lorentzian Scherrer broadening)) 를 갖고, 이의 스케일 인자는 변화되는 것이 허용된다.
- [0107] 5. 7 개의 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 2011 년 3 월 15 일에 출원된 미국 일련 번호 13/065,134, 및 2010 년 3 월 23 일에 출원된 미국 일련 번호 12/661,705, 12/661,720 및 12/661,716 에 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 3,230,246 에 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 4,503,001 에 기재되어 있다.
- [0116] 공급물에서 산소 대 올레핀의 몰비는 0.5:1 내지 4:1, 또다른 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 12.0:1 의 공기 대 프로필렌 몰비를 포함한다. 반응은 약 260 °C 내지 약 600 °C 의 온도, 또다른 양상에서는 310 °C 내지 500 °C, 또다른 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, 또다른 양상에서는 약 1 내지 약 15 초일 수 있다.
- [0117] 실시예
- [0118] 실시예 1: 촉매 제조 - $\text{Ni}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.9}\text{Rb}_{0.192}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{1.76}\text{Mo}_{12.502}\text{O}_{50.627} + 50 \text{ 중량\% SiO}_2$
- [0119] 1222 ml 의 탈이온화수를 65 °C 로 가열시킨 후, 30분에 걸쳐 교반하면서 암모늄 헥사몰리브데이트 (1110 g) 를 첨가하여 맑은 무색 용액을 형성함으로써, 반응 혼합물 A 를 제조하였다. 실리카 졸 (90 ppm Na, 39 nm 평균 입자 크기, 5461 g, 41.2 중량% 실리카) 을 이후 교반하면서 첨가하였다.
- [0120] 241.9 ml 의 탈이온화수를 55 °C 로 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 B 를 제조하였다.
- [0121] 740.6 ml 의 탈이온화수를 65 °C 로 가열한 후, 교반하면서 30 분에 걸쳐 암모늄 헥사몰리브데이트 (673 g) 를 첨가하여, 맑은 무색 용액을 형성함으로써 반응 혼합물 C 를 제조하였다.
- [0122] (i) 1560 g 의 50 중량% (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 수용액을 55 °C 로 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 D 를 제조하였다.
- [0123] 교반된 반응 혼합물 B 를 반응 혼합물 A 에 첨가함으로써 반응 혼합물 E 를 제조하였다.
- [0124] 반응 혼합물 C 를 반응 혼합물 D 에 첨가함으로써 반응 혼합물 F 를 제조하였다. 이는 오렌지색 고체의 침전을 산출하였다. 생성된 혼합물은 침전된 슬러리였다. 반응 혼합물 F 의 교반을 15 분 동안 지속하면서, 온도를 50-55 °C 범위에서 유지하였다.
- [0125] 반응 혼합물 F 를 이후 반응 혼합물 E 에 첨가하여, 최종 촉매 전구체 슬러리를 형성하였다.
- [0126] 촉매 전구체 슬러리를 한 시간 동안 교반시키면서, 이를 약 40 °C 로 냉각시켰다. 이를 이후 배합기에서 3 분 동안 5000 rpm 으로 균질화시켰다. 슬러리를 이후 325/140 °C 의 주입구/배출구 온도에서 분무 건조시켰다. 생성된 분말을 450 °C 까지 10 °C/분의 램핑 (ramping), 1 시간 동안 유지, 560 °C 까지 10 °C/min 의 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 - $\text{Ni}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.9}\text{Rb}_{0.192}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{1.76}\text{Mo}_{12.502}\text{O}_{50.627} + 50$ 중량% SiO_2
- [0128] 9465 ml 의 탈이온수를 65 °C 로 가열한 후, 교반하면서 30 분에 걸쳐 암모늄 헥타몰리브데이트 (8604 g) 를 첨가하여, 맑은 무색 용액을 형성함으로써 반응 혼합물 A 를 제조하였다. 실리카 졸 (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 헥타몰리브데이트 (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 헥타몰리브데이트 (2442 g) 을 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 졸 (22nm 평균 입자 크기) 에 208.3 g 탈이온화수를 첨가하여, 30 중량% 실리카 졸 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 졸에 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-상/(m-상 + t-상)	중량% (m-상 + t- 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] 도 1 은 촉매 중 m-상 (중량비로 표현된 단사정계 회중석 상 % 로 나타냄) 의 농도를 증가시킴에 따라 증가된 아크릴로니트릴 수율의 경향을 추가로 증명한다. 테이터의 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-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 뿌려 이를 완전히 덮었다. 셀을 조심스럽게 테이핑하여, 과량의 촉매를 제거하였다. 셀의 모서리는 페인트 붓을 사용해 세정될 수 있다. Bruker D8 Advance 회절 측정계에 관한 전형적 조건은 하기와 같았다:

[0147] ● 샘플 스피닝

[0148] ● Cu K α 방사선

[0149] ● X-선 생성기 40 KV, 40 mA

[0150] ● 발산 슬릿 (divergence slit) 0.3°

[0151] ● 산란방지 슬릿 0.5°

[0152] ● 레벨 0.1 V 미만의 Vantec 검출기 판별장치, 윈도우 너비 0.5V

[0153] ● 스캔 범위 5° -100° 2 θ

[0154] ● 단계 크기 0.00729689°

[0155] ● 시간/단계 1초

[0156] ● 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

