



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월22일
(11) 등록번호 10-1703398
(24) 등록일자 2017년01월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10B 57/06 (2006.01) *C10B 55/02* (2006.01)
C10G 9/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7005451
(22) 출원일자(국제) 2012년06월26일
심사청구일자 2016년02월23일
(85) 번역문제출일자 2014년02월28일
- (65) 공개번호 10-2014-0064815
(43) 공개일자 2014년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/044212
(87) 국제공개번호 WO 2013/019335
국제공개일자 2013년02월07일
- (30) 우선권주장
61/513,473 2011년07월29일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
WO2011005400 A1*
US07303664 B2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 21 항

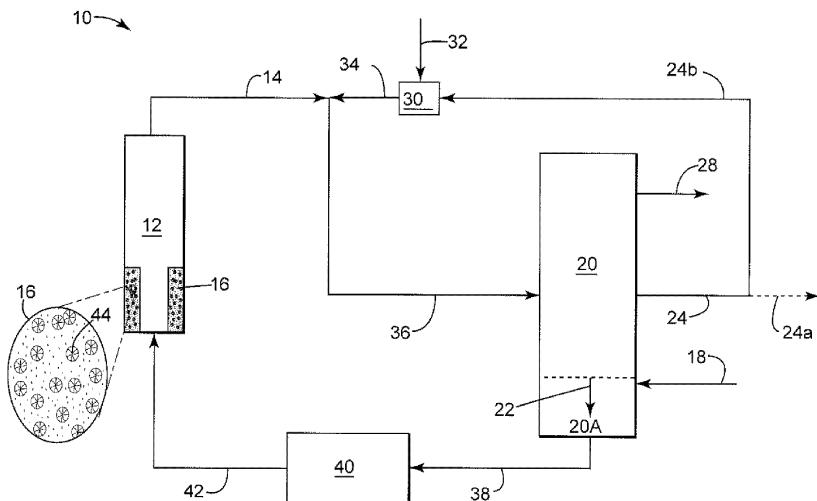
심사관 : 문영준

(54) 발명의 명칭 흡착제 물질을 활용한 지역 코킹 공정

(57) 요 약

적어도 하나의 드럼 (12), 상기 드럼에 보유된 코크스 생산물 (16)을 생산하는 코킹 유닛 및 적어도 버텀 분획 (22), 중간 분획 (24) 및 경질 분획 (28)을 생산하기 위해 코킹 생산물 분획장치 (20)로 도입되는 코킹 생산물 스트림 (14)을 포함하는 지역 코킹 유닛에 사용하기 위한 지역 코킹 공정으로, 상기 공정은: a. 상기 코킹 생산 (뒷면에 계속)

대 표 도



물 분획장치 (20)의 하부 부분으로 예열을 위해 유해 황 및/또는 질소 화합물을 함유하는 신선한 탄화수소 공급 원료 (18)을 도입시키는 단계; b. 흡착제 슬러리 스트림 (34)을 형성하기 위해 혼합 존 (30)으로 황 및/또는 질소-함유 화합물을 선택적으로 흡착하는 적어도 하나의 흡착제 물질 (32) 및 상기 중간 분획 (24)의 적어도 일부 (24b)를 도입시키는 단계; c. 상기 분획장치 (20)로부터 상기 버텀 분획 (22)을 방출시키는 단계; d. 혼합 코킹 유닛 공급스트림 (38)을 형성하기 위해 상기 버텀 분획 (22)으로 상기 슬러리 스트림 (34)의 전부 또는 일부를 침가시키는 단계; e. 미리 결정된 코킹 온도로 가열하기 위해 상기 코킹 유닛 가열로 (40)로 상기 흡착제 물질을 포함하는 상기 혼합 코킹 유닛 공급스트림 (38)을 도입시키는 단계; 및 f. 상기 지연 코킹 생산물 스트림 (14)을 생산하기 위해 상기 지연 코킹 드럼 (12)으로 상기 가열된 혼합 공급스트림 (42)을 통과시키는 단계 및 상기 지연 코킹 유닛 드럼 (12)의 내부에 상기 코크스 (16)로 흡착된 황 및/또는 질소 화합물을 갖는 상기 흡착제 물질 (44)을 침착시키는 단계를 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 드럼을 포함하는 지연 코킹 유닛에서 사용하기 위한 지연 코킹 공정으로서, 상기 코킹 유닛은 지연 코킹 유닛 생산물 스트림 및 상기 드럼에 보유된 코크스 생산물을 생산하고, 상기 코킹 유닛 생산물 스트림은 적어도 하나의 버텀 분획, 중간 분획, 및 경질 분획을 생산하기 위해 코킹 생산물 분획장치에 도입되며, 상기 공정은:

- a. 흡착제 슬러리를 생산하기 위해 황-함유 및/또는 질소-함유 화합물을 선택적으로 흡착하는 적어도 하나의 흡착제 물질을 상기 코킹 생산물 분획장치로부터 회수된 중간 분획의 적어도 일부와 함께 혼합 존으로 도입시키는 단계;
- b. 상기 흡착제 슬러리를 황-함유 및/또는 질소-함유 화합물을 함유하는 코킹 유닛 생산물 스트림과 조합시키는 단계 및 혼합된 분획장치 공급스트림을 형성하기 위해 혼합시키는 단계;
- c. 감소된 양의 황-함유 및/또는 질소-함유 화합물을 갖는 상기 분획장치로부터 경질 생산물 스트림을 회수하기 위해 상기 혼합된 분획장치 공급스트림을 상기 분획장치로 통과시키는 단계;
- d. 상기 코킹 생산물 분획장치의 하부 부분으로 예열을 위해 유해 황- 및/또는 질소-함유 화합물을 포함하는 신선한 탄화수소 공급원료를 도입시키는 단계;
- e. 흡착된 황- 및/또는 질소-함유 화합물을 함유하는 상기 흡착제 물질을 상기 분획장치의 버텀으로 통과시키는 단계 및 이를 상기 분획장치 버텀 및 신선한 탄화수소 공급원료와 혼합시키는 단계;
- f. 혼합 코킹 유닛 공급스트림을 형성하기 위해 상기 분획장치로부터의 신선한 탄화수소 공급원료 및 적어도 하나의 흡착제 물질을 함유하는 버텀 분획을 방출시키는 단계;
- g. 상기 흡착제 물질을 포함하는 혼합 코킹 유닛 공급스트림을 코킹 유닛 가열로에 도입시키는 단계 및 상기 혼합 코킹 유닛 공급스트림을 미리 결정된 코킹 온도로 가열시키는 단계; 및
- h. 지연 코킹 생산물 스트림을 생산하기 위해 상기 가열로로부터 상기 가열된 혼합 코킹 유닛 공급스트림을 상기 지연 코킹 드럼으로 통과시키는 단계 및 상기 지연 코킹 드럼의 내부에, 상기 코크스로, 흡착된 황- 및/또는 질소-함유 화합물을 갖는 상기 흡착제 물질을 침착시키는 단계를 포함하는 지연 코킹 공정.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 흡착제 물질은 상기 코킹 유닛 분획장치 버텀에 존재하는 황-함유 및/또는 질소-함유 중질 다핵 방향족 화합물을 흡착하는 지연 코킹 공정.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 공정은 상기 탄화수소 공급원료에 존재하는 특이 황-함유 및/또는 질소-함유 중질 다핵 방향족 화합물을 확인하기 위한 처리 전에 상기 신선한 탄화수소 공급원료를 분석하는 단계, 및 특이 황-함유 및/또는 질소-함유 중질 다핵 방향족 화합물을 흡착하기 위해 흡착제 물질의 용량에 기초하여 적어도 하나 이상의 흡착제 물질을 선택하는 단계를 포함하는 지연 코킹 공정.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 분획장치로부터 회수된 상기 중간 분획은 중질 가스 오일을 포함하는 지연 코킹 공정.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 분획장치로부터 회수된 상기 경질 분획은 나프타 및 경질 가스 오일을 포함하는 지연 코킹 공정.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 나프타 및 경질 가스 오일은 별도의 스트림들로서 상기 분획장치로부터 회수되는 지연 코킹 공정.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

단계 (g)는 흡착제 물질 상에 황-함유 및/또는 질소-함유 중질 다핵 화합물의 보유를 최적화하고, 코크스 드럼에서 코크스로 이들을 침착시킬 온도로 신선한 탄화수소 공급원료 및 흡착제 물질을 포함하는 방출된 버팀 분획의 혼합 공급스트림을 가열하는 단계를 포함하는 지연 코킹 공정.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 공급원료는 1 내지 5 Kg/cm²의 압력에서 유지되고, 440°C 내지 530°C 범위의 온도로 가열되는 지연 코킹 공정.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 흡착제 물질의 비율은 상기 코킹 유닛에 대해 상기 공급원료의 0.1 W% 내지 20 W%인 지연 코킹 공정.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 탄화수소 공급원료는 원유, 비투멘, 타르 샌드, 세일 오일, 석탄 액화 액체, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 정제되지 않는 탄화수소 소스인 지연 코킹 공정.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 탄화수소 공급원료는 상압 잔사유, 감압 잔사유, 비스브레이커 생산물, 유체 촉매 분해 생산물 또는 부-산물, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 정제된 탄화수소 소스인 지연 코킹 공정.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 탄화수소 공급원료는 36°C 내지 2000°C의 범위에서 비등하는 혼합물인 지연 코킹 공정.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 흡착제 물질은 분자체, 실리카 겔, 활성 탄소, 활성 알루미나, 실리카-알루미나 겔, 아연 산화물, 점토, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 지연 코킹 공정.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 공정은 상기 혼합 코킹 유닛 공급스트림에, 소비된 촉매, 신선한 촉매, 재생된 촉매, 및 이의 혼합물로 이

루어진 군으로부터 선택된 고체 촉매를 첨가시키는 단계를 포함하는 지역 코킹 공정.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 흡착제 물질은 0.01 mm 내지 4 mm의 범위로 입자 크기를 갖는 지역 코킹 공정.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 흡착제 물질은 5 nm 내지 5000 nm의 범위로 기공 크기를 갖는 지역 코킹 공정.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

상기 흡착제 물질은 0.1 cc/g 내지 0.5 cc/g의 범위로 기공 부피를 갖는 지역 코킹 공정.

청구항 18

지역 코킹 유닛 생산물 스트림 및 코크스 생산물을 생산하는 적어도 두 개의 지역 코킹 드럼을 구비하는 지역 코킹 유닛에서 순차적 사용하기 위한 지역 코킹 공정으로, 상기 공정은:

- a. 코킹 생산물 스트림 분획장치의 하부 부분으로, 예열을 위해, 황- 및/또는 질소-함유 화합물을 포함하는 신선한 탄화수소 공급원료의 적어도 일부를 도입시키는 단계;
- b. 적어도 베텀 분획, 중간 분획 및 경질 분획을 생산하기 위해 상기 분획장치를 작동시키는 단계;
- 를 포함하며,
- 상기 공정은:
- c. 상기 베텀 분획의 적어도 일부를 혼합 준으로 방출시키는 단계;
- d. 흡착제 슬러리를 생산하기 위해 혼합 존에서 황-함유 및/또는 질소-함유 탄화수소 화합물을 흡착하는 적어도 하나의 흡착제 물질, 및 상기 베텀 분획의 적어도 일부와 상기 신선한 탄화수소 공급원료의 적어도 일부를 혼합시키는 단계;
- e. 상기 베텀 분획의 적어도 일부를 방출시키고 이를 상기 흡착제 슬러리와 혼합하여 혼합 코킹 유닛 공급스트림을 형성하는 단계;
- f. 상기 혼합 코킹 유닛 공급스트림을 코킹 유닛 가열로에 도입시키는 단계 및 미리 결정된 코킹 온도로 상기 코킹 가열로에서 상기 흡착제 물질을 함유하는 혼합 코킹 유닛 공급스트림을 가열하는 단계;
- g. 상기 지역 코킹 생산물 스트림을 생산하기 위해 적어도 두 개의 지역 코킹 드럼 중 첫번째 지역 코킹 드럼에 흡착제 물질을 함유하는 상기 가열된 혼합 코킹 유닛 공급스트림을 통과시키는 단계, 및 미리 결정된 양의 코크스가 형성될 때까지 상기 첫번째 지역 코킹 드럼 내부에, 상기 코크스로, 흡착된 황- 및/또는 질소-함유 화합물을 함유하는 흡착제 물질을 침착시키는 단계;
- h. 상기 적어도 두 개의 지역 코킹 드럼 중 다른 하나로 상기 혼합 코킹 유닛 공급스트림의 방향을 돌리는 단계;
- i. 상기 첫번째 지역 코킹 드럼으로부터 흡착제 물질을 함유하는 상기 코크스를 제거하는 단계; 및
- j. 단계 (g)에서 (i)를 반복하는 단계를 포함하는 지역 코킹 공정.

청구항 19

청구항 1에 있어서,

상기 공정은 상기 코크스의 특성을 변경시키기 위해 상기 혼합 코킹 유닛 공급스트림에 촉매 및/또는 첨가제를 첨가하는 단계를 더욱 포함하는 지역 코킹 공정.

청구항 20

지연 코킹 장치로서,

- a. 코킹 유닛 공급스트림을 수용하고 미리결정된 코킹 온도로 가열하기 위한 가열로;
- b. 상기 코킹 온도에서 상기 코킹 유닛 공급스트림을 수용하고 지연 코킹 유닛 생산물 스트림을 생산하며 지연 코킹 드럼 내부에 코크스로 흡착된 황- 및/또는 질소-함유 화합물을 함유하는 흡착제 물질을 침착시키기 위한 적어도 하나의 지연 코킹 드럼;
- c. 상기 지연 코킹 유닛 생산물 스트림을 포함하는 혼합된 분획장치 공급스트림을 수용하기 위하여 상기 코킹 드럼과 유체 연통되며 적어도 베텀 분획, 중간 분획 및 경질 분획을 생산하도록 구성된 분획장치; 및
- d. 상기 중간 분획의 적어도 일부를 수용하기 위하여 상기 분획장치와 유체 연통되고 흡착제 슬러리를 형성하기 위하여 상기 중간 분획을 황-함유 및/또는 질소-함유 탄화수소를 흡착하는 흡착제 물질과 혼합하기 위한 혼합존;

을 포함하며,

여기서, 상기 흡착제 슬러리는 상기 분획장치에 도입되기 이전에 상기 지연 코킹 유닛 생산물 스트림과 조합되어 혼합된 분획장치 공급스트림을 형성하는 지연 코킹 장치.

청구항 21

청구항 18에 있어서,

상기 흡착제 슬러리는 혼합 코킹 유닛 공급스트림을 형성하기 위하여 상기 혼합 존으로부터 저장 탱크로 통과되며, 상기 저장 탱크로부터 베텀 분획 내로 계량되는 지연 코킹 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 출원은 2011년 7월 29일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/513,473호의 우선권을 주장하며, 상기 출원의 전체적인 내용은 참조로서 본 발명에 모두 포함된다.

[0002]

본 발명은 유해 황 및 질소 화합물을 함유하는 중질 탄화수소 오일을 처리하기 위한 지연 코킹 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

지연 코킹은 수년 동안 실시해 왔다. 상기 공정은 코크스, 가스 및 다양한 비등 범위의 액체 생산물 스트림을 생산하기 위해 중질 액체 탄화수소의 열 분해를 활용한다. 최종 코크스는 일반적으로 저 가치 부-산물로서 처리되지만, 이의 품질에 의존하여, 다양한 사용을 위해 회수된다.

[0004]

높은 금속 및 황 함량을 갖는 중질 원류의 사용은 많은 정유설비에서 증가하고 있고, 지연 코킹 작동은 정제업자에게 중요성이 증가하고 있다. 공기 요염을 최소화하는 목표는 생산된 액체 및 가스가 상대적으로 쉽게 제거될 수 있는 형태로 황을 함유하기 때문에 지연 코킹 유닛에서 잔류물을 처리하기 위한 또 다른 동기이다.

[0005]

코킹은 저-가치 상압 또는 감압 중류 베텀이 더 경질의 생산물로 전환되고, 차례로 가솔린 및 디젤과 같은, 수송 연료를 생산하기 위해 수소화처리될 수 있는 탄소 거부 공정 (rejection process)이다. 중질의 고유황, 또는 사우어 (sour), 원유에서 잔류물의 코킹은, 상기 물질의 일부를 더욱 가치있는 액체 및 가스 생산물로 전환시켜 상기 저 가치 탄화수소 스트림을 활용하는 수단으로서 주로 실행된다.

[0006]

지연 코킹 공정의 상업적 실시에 있어서, 공급원료는 더 경질 물질이 상부로부터 회수되는 분획 컬럼으로 먼저 도입되고, 베텀은 그 다음 이들이 480°C 내지 530°C의 범위의 코킹 온도로 빠르게 가열되는 코킹 가열로로 보내지고, 그 다음 상기 코킹 드럼으로 공급된다. 코킹 유닛은 두 개의 병렬 드럼 (parallel drum)으로 통상적으로 구성되고 스윙 모드 (swing mode)에서 작동된다. 상기 드럼 중 하나가 코크스로 채워진 경우, 상기 피드는 빈 병렬 드럼으로 전달된다. 상기 크크스 드럼으로부터 액체 및 가스 스트림은 코킹 생산물 분획장치

(fractionator)로 공급된다.

[0007] 상기 코크스 드럼에 남는 어떤 탄화수소 증기 (vapors)는 스텁 주입에 의해 제거된다. 상기 코크스는 물로 냉각되고, 그 다음 유압 (hydraulic) 및/또는 기계적 수단을 사용하여 상기 코크스 드럼으로부터 제거된다.

[0008] 연료 등급 코크스의 지연 코킹 생산, 및 어느 정도로, 애노드 (anode) 또는 알루미늄 등급 코크스의 생산에 있어서, 액체가 상기 코크스보다 더 가치있기 때문에, 상기 코크스 수율을 최소화하고 액체 생산물 수율을 최대화하는 것은 바람직하다. 약 15 중량 퍼센트를 초과하지 않는, 및 바람직하게는 6 내지 12 중량%의 범위로 휘발성 물질 함량을 갖는 코크스를 생산하는 것은 또한 바람직하다.

[0009] 종래의 지연 코킹 공정에 있어서, 신선한 공급원료는 예열 및 혼합을 위해 코킹-분획장치의 하부 부분으로 도입되고, 상기 중질 재순환 물질을 포함하는, 분획장치 버텀 및 상기 신선한 공급원료는 코킹 가열로에서 코킹 온도로 가열된다. 뜨거운 혼합된 신선하고 재순환 공급스트림은 상기 피드가 코크스 및 휘발성 성분을 형성하기 위해 분해 또는 균열시키는 온도 및 압력의 코킹 조건에서 유지된 코크스 드럼으로 도입된다. 상기 휘발성 성분은 증기로 회수되고, 상기 코킹 유닛 생산물 분획장치로 전달된다. 상기 분획장치로부터 중질 가스 오일은 상기 코킹 유닛 생산물 증기로부터 가장 무거운 성분을 응축하기 위하여 상기 분획장치의 플래쉬 존에 첨가된다. 상기 코크스 드럼 증기의 가장 무거운 분획은, 열 교환과 같은, 다른 기술에 의해 응축될 수 있지만, 상업적 작동에 있어서, 이것은 보통 상기 코킹 유닛 생산물 분획장치에서 중질 가스 오일과 유입 증기를 접촉시키는 것이다. 종래의 중질 재순환 오일은 응축된 코킹 유닛 생산물 증기 및 플래쉬되지 않은 중질 가스 오일로 구성된다. 상기 코크스 드럼이 코크스로 가득 찬 경우, 상기 피드는 또 다른 드럼으로 스위치하고, 상기 가득 찬 드럼은 전술된 바와 같은 종래의 방법에 의해 냉각되고 비워진다.

[0010] 상기 코킹 유닛 가열로에서 공급스트림을 가열하기 전에 신선한 및 재순환 오일 혼합물 및/또는 상기 신선한 피드에 하나 이상의 촉매 및 첨가제를 첨가하는 것으로 또한 알려져 있다. 상기 촉매는 중질 탄화수소 화합물의 크래킹 및 수송 연료를 형성하기 위한 수소화처리 공정 다운스트림에 적용될 수 있는 더 가치있는 액체의 형성을 촉진하기 위해 사용된다. 상기 촉매 및 어떤 첨가제(들)는, 만약 이들이 고체이거나 또는 고체 담체상에 존재한다면, 상기 코크스를 갖는 코킹 유닛 드럼에 남고; 만약 상기 촉매 및 첨가제가 상기 오일에 용해된다면, 이들은 증기로 운반되고, 상기 액체 생산물에 남는다.

[0011] 공정은 특별한 코크스 생산물을 얻기 위한 코킹 유닛에 형성된 상기 코크스의 특성을 개질하기 위해 개시되어 왔다. 예를 들어, 지연된 코킹 공정은 USP 제4,713,168호에 기재되었고, 여기서, 염화 알루미늄, 브롬화 알루미늄 (aluminum bromide), 불화 봉소 (boron fluoride), 염화 아연 및 염화 주석 (stannic chloride)과 같은, 루이스산이 증가된 입자 크기를 갖는 프리미엄 코크스 (premium coke)를 얻기 위해 사용된다. 상기 첨가제 및 공급원료는 상기 코킹 드럼에 함께 도입된다. 상기 첨가제는 분말 형태 또는 만약 공급원료가 상기 첨가제의 용융점 이상의 온도에 있다면 액체 형태일 수 있다. 상기 첨가제의 양은 사용된 공급원료 및 사용된 코킹 조건의 함수이다. 예를 들어, 상기 공급원료에 기초하여 약 0.01 내지 5.0 중량 퍼센트의 첨가제는 사용된다.

[0012] 1,000 내지 약 30,000 g/gmol 범위의 분자량을 갖는 중합체성 물질을 기초한 첨가제의 사용은 USP 제7,658,838호에 기재되었다. 상기 중합체성 물질은 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체, 폴리옥시에틸렌 알코올의 에틸렌디아민 테트라 알콕실화된 알코올, 폴리옥소프로필렌-폴리옥소에틸렌 알코올의 에틸렌 디아민 테트라 알콕실화된 알코올 및 이의 혼합물로부터 선택되고, 약 1,000 내지 약 30,000의 분자량을 갖는다. 실질적으로 자유-흐름 샷 코크스 (free-flowing shot coke)의 형성을 위해 효과적인 중합체성 첨가제는 제2 가열 존의 포인트 업스트림, 제2 가열 존 및 코킹 존, 또는 모두에서 공급원료에 도입된다.

[0013] 지연 코킹 공정은 금속 복합체를 활용하는 USP 제7,303,664호에 기재되었고, 여기서, 상기 금속은 바나듐, 니켈, 철, 주석, 몰리브덴, 코발트, 및 나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 첨가제는 지연 코킹 동안 자유-흐름 샷 코크스의 생산을 향상시킨다. 상기 공급원료는 효과적인 온도, 즉, 70°C-500°C에서 하나 이상의 첨가제로의 처리에 적용된다. 상기 첨가제는 액체 또는 고체 형태일 수 있다. 상기 첨가제는 금속 수산화물, 나프테네이트, 및/또는 카복실레이트, 금속 아세틸아세토네이트, 루이스산, 금속 살파이드, 금속 아세테이트, 금속 카보네이트, 고 표면적 금속-함유 고체, 무기 산화물 및 산화물의 염을 포함하고, 이것의 염기성 염 (basic salts)은 바람직한 첨가제이다.

[0014] 공정은 USP 제7,645,375호에 기재되었고, 여기서, 저 분자량 탄화수소는 자유-흐름 샷 코크스를 생산하기 위한 첨가제로서 사용된다. 상기 공급원료는 70°C-500°C의 효과적인 온도에서 하나 이상의 첨가제로의 처리에 적용된다. 상기 첨가제는 약 1 내지 4의 알킬 치환기를 갖는 일- 및 이-환 방향족 시스템을 포함하고, 이러한 알킬

치환기는 약 1 내지 8의 탄소 원자, 바람직하게는 약 1 내지 4의 탄소 원자를 함유한다. 하나 이상의 고리는 방향족 고리 단독 또는 질소, 산소, 황을 함유하는 방향족 고리일 수 있다. 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메틸 나프탈렌, 디메틸나프탈레이트, 인단, 메틸 인단, 피리딘, 메틸피리딘, 퀴놀린, 및 메틸퀴놀린을 포함하는, 첨가제는, 10 ppmw ~30,000 ppmw의 농도 범위에서 사용된다.

[0015] 지연 코킹 공정은 USP 제7,306,713호에 기재되었고, 여기서, 금속 없는 첨가제는 자유-호름 샷 코크스를 생산하는데 사용된다. 상기 첨가제는 원소 황; 왕겨 (rice hulls), 당, 셀룰로오스, 매립 석탄, 폐 자동차 타이어 (ground auto tire)와 같은, 고 표면적의 실질적으로 금속-없는 고체; 품드 실리카 (fumed silica)와 같은 무기 산화물; 암모늄 실리케이트와 같은 산화물의 염, 및 황산, 인산 및 산 무수물 (acid anhydride)과 같은 미네랄 산을 포함한다.

[0016] 첨가제 제조 방법 및 활용은 지연 코킹 공정에 대해 미국 특허 제6,387,840호, 제6,193,875호 및 제6,169,054호에서 기재되었다. 상기 첨가제는 알칼리 금속, 알칼리 토 금속, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 함유하는 금속염을 포함한다.

[0017] 가스성 수소 및 수소 공여체 용매 (hydrogen donor solvents)는 또한 상기 코킹 유닛 생산물 수율 및 품질을 향상시키기 위해 활용된다. 수소는 액체 수율을 증가시키고, 필연적인 결과로서, 상기 코크스 수율을 감수시키기 위해 형성된 자유 라디칼을 안정화시키는데 사용된다.

[0018] 지연 코킹 공정은 미국특허 제4,698,147호 및 제4,178,229호에 기재되었고, 여기서 중질 탄화수소 오일은 200-540°C 범위에서 비등하는 수소 공여체 희석제와 혼합된다. 상기 소비된 수소 공여체는 지연 코커 생산물로부터 분리되고, 재생되고, 그 다음 상기 코킹 유닛으로 다시 재순환된다.

[0019] USP 제4,797,197호는 지연 코킹 공정을 기재하였고, 여기서 수소 가스는 또 다른 라디칼과 추가 이분자 반응 (bimolecular reaction)이 불가능한 탄화수소 화합물을 안정화하기 위해 주입된다. 이러한 반응은 코킹 반응의 역반응이고, 따라서 코크스 생산을 최소화한다.

[0020] 전술된 문헌들은 코크스 품질을 개선하기 위한 첨가제/촉매를 사용하지만, 상기 문헌들의 어느 것도 상기 액체 코킹 유닛 생산물로부터 HPNA 분자를 선택적으로 제거할 수 있어, 이에 의해 이들 생산물의 품질을 향상시키는, 적절히, 비용-효과적인 첨가제, 촉매 또는 흡착제를 개시하고 있지 않다. 따라서, HPNA 분자가 적은 잔류 공급 원료로부터 수송 연료를 생산하기 위한 문제점은 존재한다. 또 다른 문제점은 상기 공급원료가 코킹 유닛 생산물 스트림에 남고, 바람직하게는 다양한 분획장치 스트림의 추가 공정 이전에 제거 또는 감소되는, 금속 화합물을 함유하는 경우 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 본 발명은 유해 황 및/또는 질소 구성분을 포함하는 중질 다핵 방향족 및 다른 극성 화합물을 흡착하기 위해 코킹 유닛 생산물 스트림으로 하나 이상의 흡착제의 첨가에 의해 코킹 유닛 생산물 스트림 분획장치로부터 회수된 생산물의 품질을 향상시키기 위한 공정을 포함한다.

과제의 해결 수단

[0022] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 하나 이상의 고체 흡착제 물질은 슬러리를 형성하기 위해 상기 코킹 생산물 분획장치로부터 회수된 중간 분획과 혼합되고, 이러한 흡착제 슬러리는 상기 코킹 생산물 분획장치로 이의 도입 전에 상기 코킹 생산물 스트림과 조합된다. 상기 고체 흡착제는 상기 분획장치 버팀과 혼합되는 분획장치의 버팀으로 떨어진다. 상기 고체 흡착제를 함유하는 분획장치 버팀은 이후에, 상기 코킹 가열로에 도입되고, 미리 결정된 코킹 온도로 가열되며, 코킹 유닛 드럼에 도입되는 신선한 탄화수소 공급원료와 혼합된다. 상기 흡착된 황- 및 질소-함유 화합물을 갖는 고체 흡착제는 상기 드럼에 침착 (depositing)되고, 상기 코크스로 결국 제거된다.

[0023] 상기 코킹 생산물 분획장치로부터 중간 분획의 일부와 고체 흡착제 물질(들)의 혼합은 상기 코킹 생산물 스트림과 유체 연통하는 혼합 존에서 달성될 수 있다. 상기 장치는 인라인 혼합기 (inline mixer)를 포함할 수 있다.

상기 흡착제는 기계적 또는 순환 탑입의 연속적 혼합기를 갖는 배치 혼합 용기에서 적당한 전달 유체에 슬러리 될 수 있다. 상기 슬러리는 그 다음 상기 피드에 원하는 흡착제 농도를 달성하기 위해 미리 결정된 속도에서 코킹 공정 공급스트림으로 펌프된다.

[0024] 제2 구현 예에 있어서, 상기 흡착제 물질은 상기 코킹 가열로로 이의 도입 전에 상기 코킹 생산물 분획장치의 다운스트림인 혼합 준에서 상기 코킹 유닛 공급스트림과 혼합된다. 상기 흡착제 물질은, 완전하게 혼합된 슬러리를 형성하기 위해, 상기 코킹 공급스트림의 또 다른 성분의 일부, 예를 들어, 상기 코킹 생산 분획장치 또는 신선한 탄화수소 공급원료로부터의 베텀, 또는 모두를 함유하는 측면 스트림과 혼합될 수 있다. 이러한 슬러리는 상기 코킹 유닛 공급스트림과 혼합하기 위해 미리 결정된 속도에서 계량 (metering)를 위해 용기에 저장될 수 있다. 이러한 후자 구현 예에 있어서, 상기 혼합 준은 상기 흡착제 슬러리 제조하는 단계 및 이를 나중에, 상기 코킹 유닛 공급스트림에 도입하고, 다른 성분과 혼합하는 단계 모두를 포함한다.

[0025] 흡착된 유해 중질 다핵 방향족 (polynuclear aromatic) (HPNA) 화합물은 코킹 가열로에서 온도를 증가시켜 더 큰 HPNA 분자로 전환될 수 있거나 또는 더 작은 분자로 분해될 수 있다. 이들 더 큰 HPNA 분자는 상기 흡착제에 의해 보유되는 더 큰 경향을 갖고, 제한된 정도만 흡착될 것이다. 이들 분자는 상기 드럼에서 코크스로서 흡착제 물질로 결국 침착될 것이다.

[0026] 본 발명의 공정의 실시에 유용한 흡착제 물질은 분자체, 실리카 겔, 활성 탄소, 활성 알루미나, 실리카-알루미나 겔, 점토, 정제 작동으로부터 소비된 촉매, 및 이들 물질 중 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 산화 아연은 황제거를 향상시키기 위해 첨가될 수 있다.

[0027] 상기 자연 코킹 공정에서 소비된 촉매의 함유물은 유해 질소 화합물을 제거하기 위한 이로운 효과를 생산할 수 있다. 상기 질소의 20% 내지 90%는 제거되고, 상기 코크스를 통해 효과적으로 폐기된다. 수소화분해 공정 (hydrocracking processes) 및 FCC 유닛에서 사용된 탑입의 산성 정제 촉매가 강한 질소 흡착제인 것으로 알려져 있다. 비록 상기 소비된 촉매가 코크스의 형성에 기인하여 촉매 활성에 상당한 손실을 겪을지라도, 이들 소비된 촉매 물질은 질소 제거의 경제적 및 기술적 실시를 위해 이들의 사용을 제공하는 충분한 수의 산성 부위를 가질 수 있다. 본 발명에서 이들 소비된 촉매 물질의 사용은 매립 또는 유사한 방법으로 이들을 간단히 폐기하는 유용하고 환경적으로 바람직한 대안을 제공한다.

[0028] 소비된 촉매를 사용하는 것에 부가하여, 다른 정제 공정에서 사용되었고, 이들 공정에 추가 사용 또는 재순환을 위해 경제적으로 재생될 수 있는, 확인된 다른 물질은 본 발명의 공정에 유용성을 확인할 수 있다. 기술분야의 당업자에게 명백한 바와 같이, 이의 원래 또는 신선한 제조 조건으로부터 감소된 흡착 용량을 갖는 흡착제 물질의 양은 신선한 물질보다 더 큰 비율로 사용되어야만 할 것이다.

[0029] 상기 코킹 생산물 스트림의 퍼센트 또는 비율로서 요구된 흡착제의 양은 제거될, 유해 황- 및 질소-함유 화합물의 품질 및 사용될, 상기 흡착제 물질의 상대적 활성에 기초하여 용이하게 결정될 수 있다. 상기 코킹 유닛으로 상기 공급원료에 첨가된 흡착제의 양은 0.1 W% 내지 20 W%이다. 황 및 질소 함유 화합물에서 상당한 감소는 5 W%의 흡착제의 첨가 또는 종래 분석에 의해 존재하는 것으로 결정된 특이 헤테로사이클릭 화합물을 이동시키기 위해 선택된 흡착제의 조합으로 도달될 수 있다.

[0030] 사용될 수 있는 하나 이상의 물질은 황-함유 다핵 화합물을 흡착하기 위한 능력을 가지며, 하나 이상의 다른 물질은 질소-함유 화합물을 흡착하기 위해 사용될 수 있다. 다양한 방법 및 장치는 이들 유해 화합물에서 원하는 감소를 얻기 위하여 요구된 접촉 시간뿐만 아니라, 상기 코킹 생산물 스트림으로부터 제거되도록 상기 흡착제 및 상기 화합물 사이에 친밀한 접촉을 보장하는데 사용될 수 있다. 천연 점토 및 합성 제올라이트와 같은 산성 흡착제는 질소 제거에 좀더 특이적이거나, 또는 선택적임에 따라 바람직하고; 산화 아연은 황 제거를 위하여 특히 효과적이다.

[0031] 상기 흡착제 물질의 본질, 흡착되는 상기 다핵 화합물 및 전체 시스템의 다른 작동 조건에 의존하여, 이들 화합물의 흡착 및 보유를 향상시키기 위해 코킹 생산물 스트림의 온도를 감소하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 상당한 비율의 상기 HPNA 분자는 상기 흡착제 입자에 흡착 및 보유되고, 이에 의해 원하는 더 낮은 수준까지 질소-함유 화합물을 감소시킨다. 상기 질소-함유 화합물의 20% 내지 90%는 상기 조성물 및 상기 소비된 촉매의 나머지 활성에 의존하여, 흡착될 수 있다.

[0032] 상기 흡착제 물질 및 코킹 생산물 스트림의 혼합물이 상기 분획장치에 도입된 때, 상기 고체 흡착제는 상기 유닛의 베텀으로 하강할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0033] 본 발명은 동일한 숫자가 같거나 유사한 요소를 확인하기 위해 사용되는 첨부된 도면을 참조하여, 하기에 더욱 상세하게 설명될 것이다:

도 1은 본 발명의 공정을 실행하는데 적절한 공정 흐름도의 개략적 예시이고, 여기서 흡착제는 생산물 분획장치로 피드와 혼합된다.

도 2는 본 발명의 공정을 실행하기 위한 공정의 선택적 구현 예의 도 1과 유사한 공정 흐름도의 개략적 예시이다.

도 3은 흡착제가 생산물 분획장치의 코킹 유닛 가열로 피드 다운스트림과 혼합되는 구현 예의 공정 흐름의 개략적 예시이다.

도 4는 실시 예의 시험 샘플에 대한 열-중량측정 분석기 (thermo-gravimetric analysis) 데이터의 플롯을 나타내는 차트이다.

도 5는 상기 시험 샘플에 상응하는 화합물에 대한 비등점 데이터의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 도 1을 참조하면, 적어도 하나의 드럼 (12), 지역 코킹 생산물 스트림 (14)을 생산하는 코킹 유닛 및 상기 드럼에 보유된 코크스 생산물 (16)을 포함하는 지역 코킹 유닛 (10)에 본 발명의 실시를 위한 공정이 개략적으로 예시된다. 상기 코킹 생산물 스트림 (14)은 적어도 베텀 분획 (22), 중간 분획 (24) 및 경질 분획 (28)을 생산하기 위한 코킹 생산물 분획장치 (20)로 도입된다.

[0035] 유해 황 및/또는 질소 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료 (18)는 예열을 위한 코킹 생산물 분획장치의 하부 부분 (20A)으로 초기에 도입된다.

[0036] 황- 및/또는 질소-함유 화합물을 선택적으로 흡착하는 적어도 하나의 흡착제 물질 (32) 및 중간 분획 (24)의 일부 (24b)는 흡착제 슬러리 스트림 (34)을 형성하기 위해 혼합 존 (30)으로 도입된다. 상기 슬러리는 상기 베텀 분획 (22) 및 신선한 탄화수소 피드 (18)과 혼합되는 분획장치 (20)의 하부 부분에 도입되는 혼합된 분획장치 공급스트림 (36)을 형성하기 위해 코킹 생산물 스트림 (14)와 혼합되고, 혼합 코킹 유닛 공급스트림 (38)을 형성하기 위해 상기 분획장치 (20)로부터 방출된다.

[0037] 상기 흡착제 물질을 포함하는 상기 혼합 코킹 유닛 공급스트림 (38)은 미리 결정된 코킹 온도로 가열하기 위해 코킹 유닛 가열로 (40)에 도입되고, 그 다음 상기 지역 코킹 생산물 스트림 (14)를 생산하기 위해 지역 코킹 드럼 (12)으로 가열된 혼합 공급스트림 (42)으로서 통과된다. 흡착된 황 및/또는 질소 화합물을 갖는 흡착제 물질 (44)은 상기 지역 코킹 드럼 (12)의 내부 표면상에 코크스 (16)로 침착된다. 상기 지역 코킹 생산물 스트림은 드럼 (12)에 코크스로 침착된 것에 상응하는 황 및/또는 질소 화합물의 감소된 함량을 갖는다.

[0038] 도 2를 참조하면, 선택적 구현 예는 예시되고, 여기서 코킹 드럼들 (112a 및 112b)의 쌍은 상기 코킹 유닛 (110)의 연속 작동을 허용하기 위하여 종래의 실시에 따라 활용된다. 기술분야에서 잘 알려진 확립된 실시에 따르면, 상기 가열된 혼합 코킹 유닛 공급스트림 (142)은 신선하게 세정된 코킹 드럼 (112a)으로 통과되고, 상기 공정은 드럼 (112a)이 코크스로 가득 찰 때까지 계속된다. 상기 흡착제를 함유하는 뜨거운 공급스트림 (142)은 다른 드럼 (112b)으로 방향을 돌리고, 드럼 (112a)은 축적된 코크스의 제거를 한다. 이러한 공정은 드럼 (112b)이 코크스로 채워질 때까지 반복된다.

[0039] 도 2에서의 또 다른 예시에 따라, 상기 흡착제 (132)는, 예를 들어, 슬러리 스트림 (134)를 형성하기 위해 별도의 혼합 용기 (130)에서, 분획장치 스트림 (124b)의 일부와 혼합된다. 도시된 통합 공정에 있어서, 상기 슬러리는 상기 코킹 생산물 분획 (120)의 측면 스트림 (124)로부터 인출된 일부 (124b)로 형성된다. 이러한 측면스 트림의 사용은 상기 슬러리를 형성하기 위한 상기 흡착제의 용이한 분산을 제공하고, 상기 슬러리의 원하는 미리 결정된 점도에 도달한다.

[0040] 경질 및 중질 가스 오일과 같이, 180 °C 내지 500 °C 범위에서 비등하는 다른 이용가능한 정제 스트림은 상기 흡착제 슬러리가 상기 코킹 생산물 스트림이 코킹 분획장치에 유입되기 전에 제조되는 구현 예에서 상기 슬러리를 제조하는데 사용될 수 있다. FCC 경질 및 중질 순환 오일은 상기 흡착제 슬러리가 상기 분획장치의 다운스

트립에서 제조되고, 신선한 탄화수소 공급스트림 (118)과 혼합되는 구현 예에 대해 상기 흡착제를 혼합시키기 위해 첨가될 수 있다. 도 2에 개략적으로 예시된 작동 및 장치의 다른 관점은 도 1의 것에 상응한다.

[0041] 도 3을 참조하면, 상기 혼합 존 (230)은, 생산물 분획장치 버텀 스트림 (222a), 신선한 탄화수소 피드 (218a) 및 이들의 혼합물 (229) 중 하나의 전부, 그러나 바람직하게는 일부 또는 조합으로, 슬러리 (233)을 형성하기 위한 혼합을 위해 고체 흡착제 피드 (232)를 수용한다. 상기 흡착제 슬러리 (233)는 3-원 밸브 (237)를 통해 상기 코킹 유닛 가열로 공급스트림 (238)로, 또는 3-원 밸브 (235)를 통해 저장 탱크 (250)로 직접 상기 혼합 존 (230)으로부터 도입될 수 있으며, 상기 흡착제 슬러리 (233)는 상기 저장 탱크로부터 상기 코킹 가열로 공급 스트림 (238) 내로 계량된다. 도 3에 개략적으로 예시된 작동 및 장치의 다른 관점은 도 1 및 2와 연관하여 전술된 것에 상응한다.

[0042] 실시 예 - 아타풀가스 점토 (Attapulgite Clay)

[0043] 열-중량측정 분석 (thermo-gravimetric analysis) (TGA)은 아타풀가스 점토를 사용한 본 발명의 흡착 공정의 유효성 (effectiveness)을 결정하기 위해 수행된다. 진공 잔류물의 용매 탈아스팔트화로부터 탈금속 오일의 피드는 상기 아타풀가스 점토의 총을 통해 통과되고, 그 이후에 상기 총은 파라핀계 스트레이트 런 (straight run) 나프타로 세척되고, 상기 점토는 질소 스트림을 사용하여 20°C에서 건조된다. 상기 건조된 점토는 그 다음 TGA에 적용되고, 여기서 13.5 mg 샘플의 상기 점토는 헬륨의 분위기하에서 시험 용기에 놓이고, 900 °C의 온도로 분당 30°C의 속도에서 균일하게 가열된다.

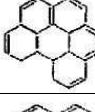
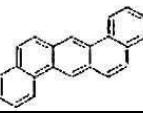
[0044] 상기 샘플의 중량 손실은 24°C의 출발 온도로부터 900°C로 1°C의 간격으로 측정된다. 상기 TGA 데이터는 전환되고, 및 시험 동안 샘플의 누적 중량 손실 A (상승선 (ascending line)) 및 시차 중량 손실 (differential weight loss) B (다중 피크)의 플롯 모두를, 도 4에 나타내며, 약 150°C 이하의 범위의 더 낮은 부분은 생략되었다. TGA 누적 중량 손실 데이터의 플롯은 온도의 함수에 따라 흡착제 상에 얼마나 많은 물질이 남는지, 또는 반대로, 온도 함수에 따라 고체 기공으로부터 방출된 탄화수소의 양을 나타낸다. 상기 시차 중량 손실의 제2 플롯은 플롯의 왼쪽 면 상에 중량 퍼센트 스케일에 대하여 측정되고, 누적 중량 손실 곡선상의 포인트들 사이에 퍼센트 손실을 나타낸다.

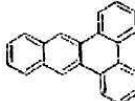
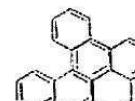
[0045] 상기 극성 분자는 더 낮은 접촉 온도에서 표면상에 흡착되고, 온도 증가에 따라 점진적으로 탈착된다. 상기 샘플은 24°C 내지 900°C 범위에서 비등하는 탄화수소를 함유한다. 낮은 온도에서 상기 고체 물질로부터 방출된 탄화수소는 저장 동안 흡착된 습기 및 고체 샘플을 세척하기 위해 실험에서 사용된 용매 나프타에 기인한 부분이다. 도 4의 누적 중량 손실 곡선에 의해 나타낸 바와 같이, 상기 샘플은, 자연 코크스 드럼을 빠져나오는 스트림의 온도인, 440 °C 이상에서 비등하는 약 45 %의 중질 분자를 함유한다. 이들 분자는 높은 극성이고, 점토의 표면상에 강하게 흡착되며, 극성 용매로 세척된 경우 표면으로부터 탈착되지 않는다.

[0046] 도 4의 플롯에 의해 나타낸 바와 같이, 아타풀가스 점토가 275°C에서 약 60 %의 탄화수소 및 440°C에서 약 45 %를 함유하고, 후자는 본 발명에 따른 코킹 유닛을 빠져나오는 스트림 온도이다.

[0047] 도 5의 플롯을 참조하면, 500°C 이상에서 탈금속 오일 (DMO) 및 다른 보통 정제 스트림의 비등 분포를 나타낸다. 520°C에서 선은 감압 가스오일 및 감압 잔류물 사이에 정상 컷 포인트 (cut point)을 나타낸다. 표 1은 여러 타입의 다핵 방향족 분자에 대한 관련 데이터 및 구조적 화학식을 포함한다. 도 4 및 5의 비교는 흡착제 점토 상에 흡착된 분자의 타입이 중질 다핵 방향족 (HPNA) 화합물이라는 것을 나타낸다.

표 1

명칭	구조	비등점 BP, °C
Benzo[g,h,i]perylene		542 °C
Coronene		525 °C
Dibenzo[a,h]anthracene		535 °C

Dibenzo[a,c]anthracene		535 °C
Dibenzo[a,l]pyrene		609.5 °C

[0049] **비교 예**

탈금속 오일은 흡착제 물질 없이 및 흡착제 물질과 코킹 유닛으로 도입되고, 496°C의 코킹 가열로 배출구 온도 및 대기압에서 자연 코킹에 적용된다. 108 m²/g의 표면적 및 0.392 cm³/g의 기공 부피를 갖는 아타풀가스 점토의 5 W%은 상기 흡착 코킹 실시 예를 위한 혼합물을 형성하기 위해 코킹 유닛 생산물 스트림에 첨가된다.

[0051] 상기 탈금속 오일의 특성은 표 2에 제공된다.

표 2

특성	유닛	값
API 비중	°	14.1
비중		0.9716
수소	W%	11.79
황	W%	2.9
질소	W%	0.215
MCR	W%	7.32
C5-아스팔텐	ppmw	<500
니켈	ppmw	2
바나듐	ppmw	8
증류		
IBP	°C	355
5w%	°C	473
10w%	°C	506
30w%	°C	571
50w%	°C	614
70w%	°C	651
85w%	°C	690

[0053] 상기 자연 코킹 유닛의 공정 흐름도는 상기 흡착제가 상기 DMO와 혼합되는 것을 제외하고는 도 1과 유사하다. 상기 코킹 생산물 스트림 수율 및 이의 특성은 표 3에 요약되고, 여기서, LCGO는 "경질 코커 가스 오일"이고 및 HCGO는 "중질 코커 가스 오일"이다. 이러한 모델로부터의 데이터에 의해 나타낸 바와 같이, 상기 흡착제는 실질적으로 이종원자 함량, 특히 질소-함유 HPNA, 및 상기 코킹 생산물 스트림에서 이종원자 함량을 더 낮춘다. 더 많은 HPNAs가 상기 공급 스트림으로부터 제거됨에 따라 상기 액체 생산물 수율은 떨어지고(at the expense of the liquid product yield) 상기 코크스 수율은 증가한다.

표 3

생산물	흡착제 없는 코킹 유닛 수율 및 특성				흡착제를 갖는 코킹 유닛 수율 및 특성			
	수율W%	비중	황W%	질소ppmw	수율W%	비중	황W%	질소ppmw
코크스	11.7		6.62	11,193	14.9		7.43	13,404
경질가스 (H ₂ , H ₂ S, C ₁ -C ₄)	8.9		1.13		8.4		1.17	
나프타 (36-180)	13.8	0.7423	1.01	33	12.7	0.7423	0.88	16
LCGO (180-350)	36.9	0.8811	2.09	709	37.2	0.8811	1.82	35

HCG0 (350-540)	28.7	0.9799	3.39	1394	26.9	0.9799	2.95	697
chd	100.0		2.90	2170	100.0		2.90	1068

[0055] * 상기 코크스 수율이 5%의 흡착제 점토 첨가제를 포함하는 것에 주의.

[0056] 본 발명은 상기 실시 예 및 도면을 참고하여 상세하게 기재하였다. 상기 공정의 변형 및 다양성은 이러한 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 명백해 질 것이고, 본 발명의 범주는 하기 청구항을 참고하여 결정될 것이다.

부호의 설명

[0057] 10, 110: 자연 코킹 유닛

12, 112a, 112b, 212a, 212b: 드럼

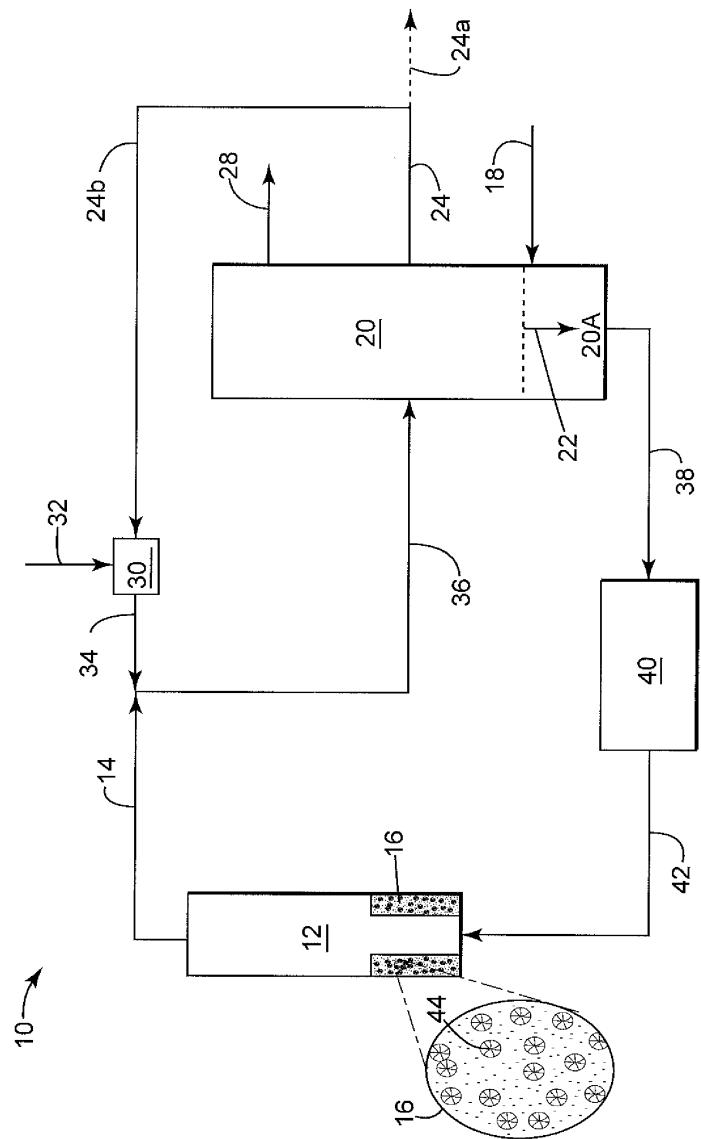
20, 120, 220: 코킹 생산물 분획장치

30, 130, 230: 혼합 존

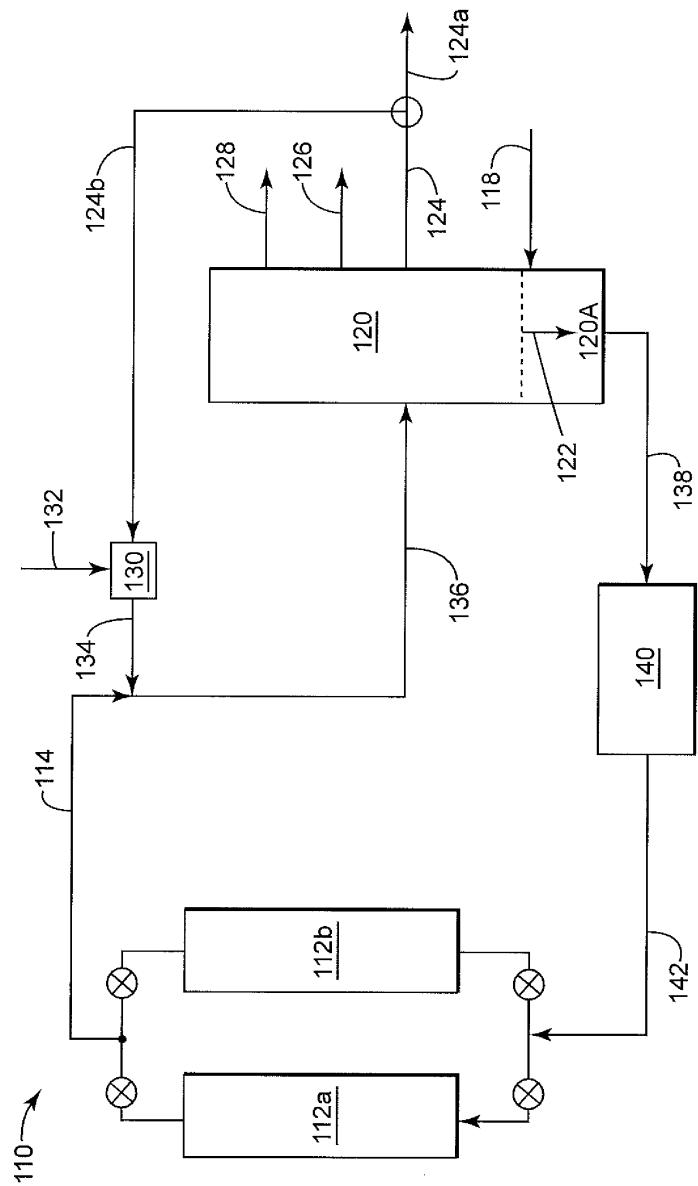
40, 140, 240: 코킹 유닛 가열로

도면

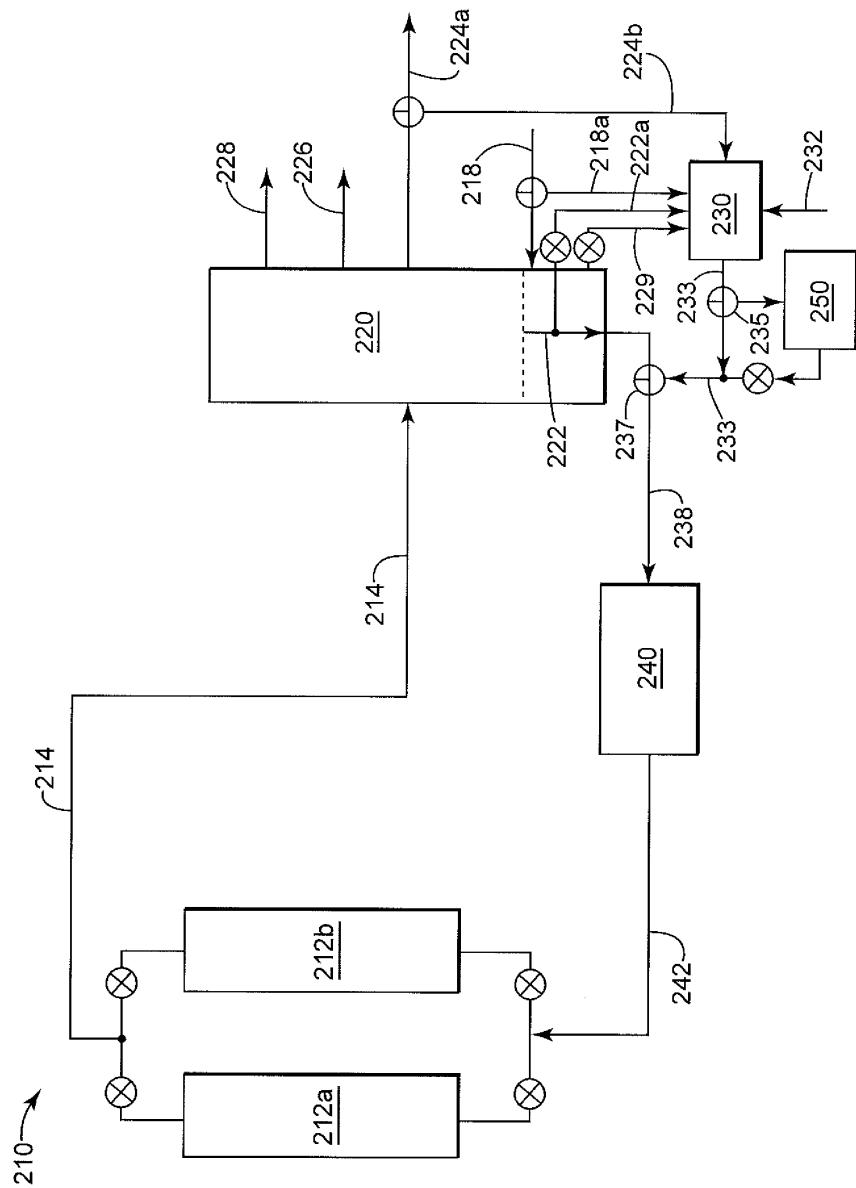
도면1



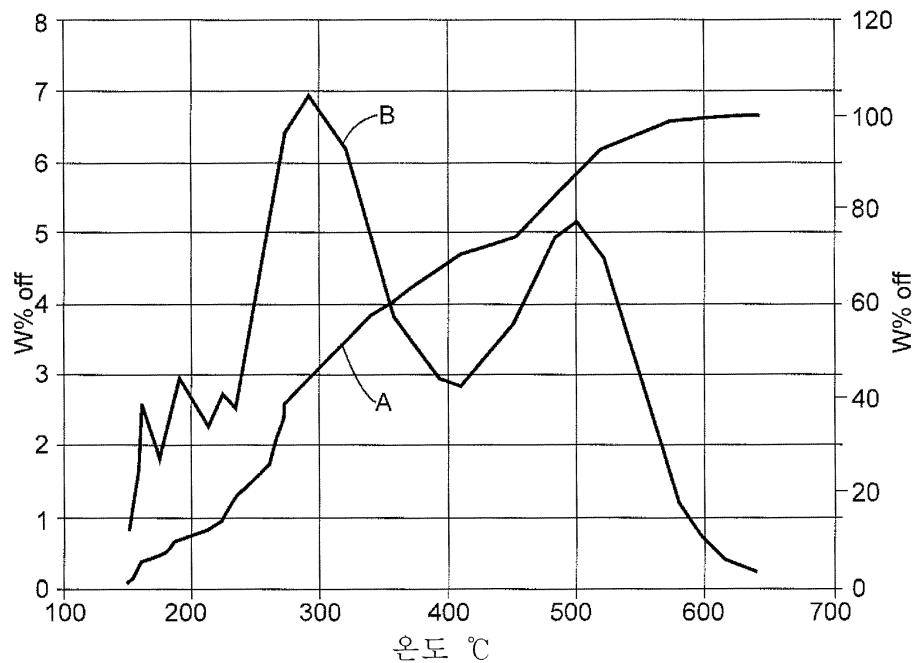
도면2



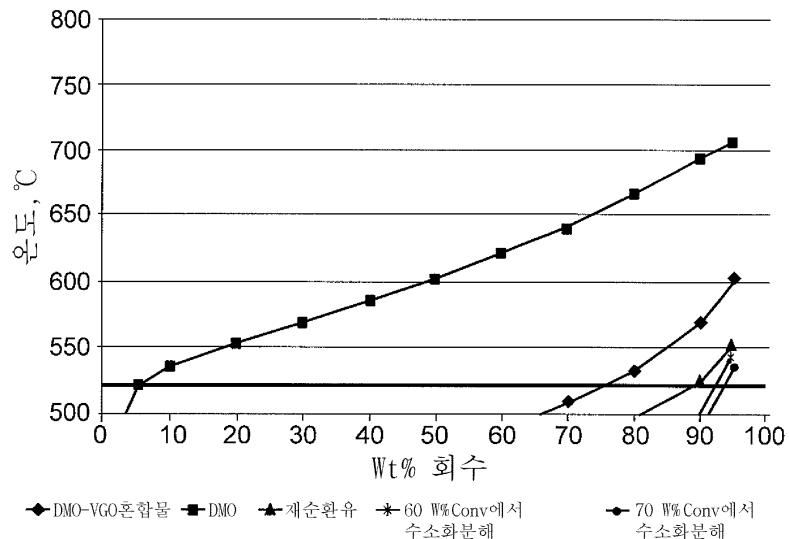
도면3



도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 16, 2째줄

【변경전】

약 5000 nm

【변경후】

5000 nm