



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월30일

(11) 등록번호 10-2448809

(24) 등록일자 2022년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) B01J 23/26 (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01) B01J 23/888 (2006.01)
B01J 27/22 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 23/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7005485

(22) 출원일자(국제) 2017년07월27일

심사청구일자 2020년07월27일

(85) 번역문제출일자 2019년02월25일

(65) 공개번호 10-2019-0036544

(43) 공개일자 2019년04월04일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2017/054583

(87) 국제공개번호 WO 2018/020464

국제공개일자 2018년02월01일

(30) 우선권주장

62/368,279 2016년07월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2015525265 A*

Majid Keyvani 외, Catalyst-Assisted
Production of Olefins from Natural Gas
Liquids: Prototype Development and Full-Scale
Testing, Final Technical
Report(<https://doi.org/10.2172/1357597>)
(2015.09.01.)

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 큐데크 인크.

캐나다 엘5알 4에이치1 온타리오주 미시소가 밀버
튼 드라이브 100 피프쓰 플로어

(72) 발명자

페트론, 사비노 스티븐 앤서니

캐나다 티6엔 1이6 에드먼턴 94 스트리트 노스웨
스트 1651

듀이스, 로버트 레슬리

캐나다 티6엔 1이6 에드먼턴 94 스트리트 노스웨
스트 1651

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장덕순, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 서대종

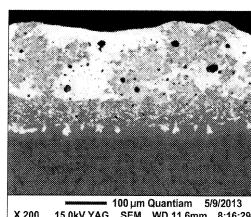
(54) 발명의 명칭 촉매적 코팅, 그의 제조 방법 및 용도

(57) 요약

코팅이 본원에 기재되어 있다. 코팅은, 예를 들어, 탄소 가스화를 촉매할 수 있다. 일부 예에서, 코팅은 제1 두께를 가지며, 망가니즈 산화물, 크로뮴-망가니즈 산화물 또는 그의 조합, 및 CaWO_4 , $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{WO}_9$ 또는 그의 조합을 포함하는 제1 영역; 제2 두께를 가지며, $\text{X}_6\text{W}_6\text{Z}$, XWZ 또는 그의 조합으로서, 여기서 X는 독립적으로 Ni 또는 Ni와

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



1종 이상의 전이 금속의 혼합물이고, Z는 독립적으로 Si, C 또는 그의 조합인 것을 포함하는 제2 영역을 포함한다. 일부 예에서, 코팅은 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 추가로 포함한다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/10 (2013.01)

B01J 23/26 (2013.01)

B01J 23/34 (2013.01)

B01J 23/888 (2013.01)

B01J 27/22 (2013.01)

B01J 37/0215 (2013.01)

C23C 30/00 (2013.01)

B01J 2523/25 (2013.01)

B01J 2523/36 (2013.01)

(72) 발명자

왈드빌리그, 데이비드 존

캐나다 티6엔 1이6 에드먼턴 94 스트리트 노스웨스트 1651

필론, 다니엘

캐나다 티6엔 1이6 에드먼턴 94 스트리트 노스웨스트 1651

콩, 푸웁

캐나다 티6엔 1이6 에드먼턴 94 스트리트 노스웨스트 1651

신하, 소마

캐나다 티6엔 1이6 에드먼턴 94 스트리트 노스웨스트 1651

명세서

청구범위

청구항 1

제1 두께를 가지며, 망가니즈 산화물, 크로뮴-망가니즈 산화물 또는 그의 조합, 및 CaWO_4 , $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{WO}_9$ 또는 그의 조합을 포함하는 제1 영역;

제2 두께를 가지며, $\text{X}_6\text{W}_6\text{Z}$, XWZ 또는 그의 조합을 포함하며, 여기서 X는 독립적으로 Ni 또는 Ni와 1종 이상의 전이 금속의 혼합물이고, Z는 독립적으로 Si, C 또는 그의 조합인 제2 영역; 및

희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합

을 포함하는 코팅으로서,

여기서 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합은 Ce, La, Y, Pr 또는 그의 조합을 포함하며,

제1 영역은 기판에 대해 코팅의 최외각 영역이고, 제2 영역은 제1 영역의 아래에서, 기판에 바로 인접해 있는 것인

코팅.

청구항 2

제1항에 있어서, 제2 영역이, 제2 영역의 총 중량을 기준으로 하여, 3 wt% 내지 15 wt%의 양의 Mn을 포함하는 것인 코팅.

청구항 3

제1항에 있어서, 제2 영역이, 제2 영역의 총 중량을 기준으로 하여, 1 wt% 내지 10 wt%의 양의 Si를 포함하는 것인 코팅.

청구항 4

제1 두께를 가지며, 망가니즈 산화물, 크로뮴-망가니즈 산화물 또는 그의 조합, 및 CaWO_4 , $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{WO}_9$ 또는 그의 조합을 포함하는 제1 영역; 및

제2 두께를 가지며, $\text{X}_6\text{W}_6\text{Z}$, XWZ 또는 그의 조합을 포함하며, 여기서 X는 독립적으로 Ni 또는 Ni와 1종 이상의 전이 금속의 혼합물이고, Z는 독립적으로 Si, C 또는 그의 조합인 제2 영역으로서,

여기서 제2 영역은, 제2 영역의 총 중량을 기준으로 하여, 7 wt% 내지 15 wt%의 양의 Mn 및 5 wt% 내지 10 wt%의 양의 Si를 포함하는 것인 제2 영역; 및

희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합

을 포함하는 코팅으로서,

여기서 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합은 Ce, La, Y, Pr 또는 그의 조합을 포함하며,

제1 영역은 기판에 대해 코팅의 최외각 영역이고, 제2 영역은 제1 영역의 아래에서, 기판에 바로 인접해 있는 것인

코팅.

청구항 5

제1항에 있어서, 희토류 산화물이 CeO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , Pr_2O_3 또는 그의 조합을 포함하는 것인 코팅.

청구항 6

제1항에 있어서, 제1 영역이, 제1 영역의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 wt% 내지 3 wt%의 양의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 포함하는 것인 코팅.

청구항 7

제6항에 있어서, 제2 영역이, 제2 영역의 총 중량을 기준으로 하여, 1.5 wt% 내지 3 wt%의 양의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 포함하는 것인 코팅.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1 영역의 두께가 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터인 코팅.

청구항 9

제1항에 있어서, 제2 영역이 200 마이크로미터 내지 1,200 마이크로미터의 두께를 갖는 것인 코팅.

청구항 10

제1항에 있어서, 망가니즈 산화물이 MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 코팅.

청구항 11

제1항에 있어서, 크로뮴-망가니즈 산화물이 스피넬 크로뮴-망가니즈 산화물, 역 스피넬 크로뮴-망가니즈 산화물, 비-화학량론적 크로뮴-망가니즈 산화물 또는 그의 조합을 포함하는 것인 코팅.

청구항 12

제1항에 있어서, 크로뮴-망가니즈 산화물이 $MnCr_2O_4$ 를 포함하는 것인 코팅.

청구항 13

제1항에 있어서, 제1 영역이, 제1 영역의 표면적을 기준으로 하여, 10% 내지 90%의 양의 $CaWO_4$, $Ba_3Y_2WO_9$ 또는 그의 조합의 표면 로딩을 포함하는 것인 코팅.

청구항 14

제1항에 있어서, 제2 영역이, 제2 영역의 총 중량을 기준으로 하여, 15-45 wt%의 양의 Ni, 10-50 wt%의 양의 W, 2-8 wt%의 양의 Cr, 1-10 wt%의 양의 Fe, 7-15 wt%의 양의 Mn, 5-10 wt%의 양의 Si, 0-2 wt%의 양의 Nb, 0-2 wt%의 양의 Mo, 0-2 wt%의 양의 Ti, 0-2 wt%의 양의 Zr, 및 0.1-3 wt%의 양의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 포함하는 것인 코팅.

청구항 15

제1항에 있어서, 제2 영역이, 제2 영역의 총 중량을 기준으로 하여, 15-45 wt%의 양의 Ni, 10-50 wt%의 양의 W, 2-8 wt%의 양의 Cr, 1-10 wt%의 양의 Fe, 7-15 wt%의 양의 Mn, 5-10 wt%의 양의 Si, 0-2 wt%의 양의 Nb, 0-2 wt%의 양의 Mo, 0-2 wt%의 양의 Ti, 0-2 wt%의 양의 Zr, 및 0.1-3 wt%의 양의 Ce를 포함하는 것인 코팅.

청구항 16

제1항에 있어서, 제2 영역이, X_6W_6Z 및 XWZ 의 총 중량을 기준으로 하여, 50 wt% 이상의 양의 X_6W_6Z 를 포함하는 것인 코팅.

청구항 17

제1항에 있어서, 탄소 가스화를 촉매하는 코팅.

청구항 18

표면을 갖는 기관으로서, 여기서 제1항의 코팅이 기관의 표면 상에 코팅으로서 제공되고, 기관이 고온 합금

(HTA)으로 만들어지는 것인 기판.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

- [0001] 관련 출원에 대한 상호-참조
- [0002] 본 출원은 2016년 7월 29일에 출원된 미국 가출원 번호 62/368,279의 우선권의 이익을 청구하며, 상기 가출원은 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0003] 배경기술
- [0004] 재료 관점에서 볼 때, 탄화수소 스팀 열분해에 의한 올레핀의 제조는 전체적으로 크래킹 강도가 더 혹독한 보다 높은 작동 온도에서 점차 작업하게 된 것을 제외하고는, 최초 상업화된 이후 크게 변화하지 않았다. 공정 폐쇄 또는 퍼니스 코일은 보다 높은 온도 및 보다 짧은 공급원료 체류 시간을 지속시키기 위해 합금 조성 및 특성에 있어서 지난 60년 넘게 진화해 왔다. 이는 코일 표면에서의 원치 않거나 또는 불리한 촉매적 반응 및 다른 탄소-기반 파울링 메카니즘, 뿐만 아니라 크래킹 공정의 라디칼 연쇄 반응으로부터 초래되는 무정형 또는 가스-상 코크스의 양의 증가; 예를 들어, 표면-촉매화된 "필라멘트상" 코크스-형성 및 가스-상 반응으로부터의 무정형 코크스의 축적에 의한 탄소 또는 코크스 누적을 초래한 바 있다. 대체로, 이들 파울링 메카니즘은 퍼니스 및 플랜트 효율을 감소시키며, 퍼니스 유지 비용을 상당히 증가시킨다.

발명의 내용

- [0005] 코팅이 본원에 기재되어 있다. 일부 예에서, 코팅은 제1 두께를 가지며, 망가니즈 산화물, 크로뮴-망가니즈 산화물 또는 그의 조합을 포함하고, CaWO_4 , $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{WO}_9$ 또는 그의 조합을 포함할 수 있는 제1 영역; 제2 두께를 가지며, $\text{X}_6\text{W}_6\text{Z}$, XWZ 또는 그의 조합으로서, 여기서 X는 독립적으로 Ni 또는 Ni와 1종 이상의 전이 금속의 혼합물이고, Z는 독립적으로 Si, C 또는 그의 조합인 것을 포함하는 제2 영역; 및 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 포함한다. 전이 금속은, 예를 들어, Fe, Nb, Cr, Co, Mn, Ti, Mo, V 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 제2 영역은 3 wt% 내지 15 wt% (예를 들어, 7 wt% 내지 15 wt%)의 양의 Mn을 포함한다. 일부 예에서, 제2 영역은 1 wt% 내지 10 wt% (예를 들어, 3 wt% 내지 10 wt%, 5 wt% 내지 10 wt%)의 양의 Si를 포함한다. 코팅은, 예를 들어, 탄소 가스화를 촉매할 수 있다.
- [0006] 또한, 제1 두께를 가지며, 망가니즈 산화물, 크로뮴-망가니즈 산화물 또는 그의 조합을 포함하고, CaWO_4 , $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{WO}_9$ 또는 그의 조합을 포함할 수 있는 제1 영역; 및 제2 두께를 가지며, $\text{X}_6\text{W}_6\text{Z}$, XWZ 또는 그의 조합으로서, 여기서 X는 독립적으로 Ni 또는 Ni와 1종 이상의 전이 금속의 혼합물이고, Z는 독립적으로 Si, C 또는 그의 조합인 것을 포함하는 제2 영역을 포함하는 코팅으로서, 여기서 제2 영역은 7 wt% 내지 15 wt%의 양의 Mn 및 5 wt% 내지 10 wt%의 양의 Si를 포함하는 것인 코팅이 본원에 기재되어 있다. 전이 금속은, 예를 들어, Fe, Nb, Cr, Co, Mn, Ti, Mo, V 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 코팅은 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 코팅은, 예를 들어, 탄소 가스화를 촉매할 수 있다.
- [0007] 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합은, 예를 들어, Ce, La, Y, Pr 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 희토류 원소는 Y를 포함한다. 일부 예에서, 희토류 산화물은 CeO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , Pr_2O_3 또는 그의 조합을 포함한다. 제1 영역은, 예를 들어, 0.1 wt% 내지 3 wt% (예를 들어, 1 wt% 내지 3 wt%, 1.5 wt% 내지 3 wt%, 또는 0.3 wt% 내지 1.5 wt%)의 양의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 포함할 수 있다.
- [0008] 일부 예에서, 제2 영역은 6 wt% 내지 8 wt%의 양의 Si를 포함한다. 일부 예에서, 제2 영역은 9 wt% 내지 15 wt% (예를 들어, 12 wt% 내지 15 wt%)의 양의 Mn을 포함한다.
- [0009] 제1 영역의 두께는, 예를 들어, 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터 (예를 들어, 4 마이크로미터 내지 15 마이크로미터, 5 마이크로미터 내지 12 마이크로미터, 6 마이크로미터 내지 10 마이크로미터, 또는 7 마이크로미터 내지 9 마이크로미터)일 수 있다. 제2 영역의 두께는, 예를 들어, 200 마이크로미터 내지 1,200 마이크로미터 (예를 들어, 200 마이크로미터 내지 1,000 마이크로미터; 300 마이크로미터 내지 700 마이크로미터; 200 마

이크로미터 내지 500 마이크로미터; 또는 350 마이크로미터 내지 500 마이크로미터)일 수 있다.

- [0010] 망가니즈 산화물은 MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 예에서, 망가니즈 산화물은 Mn_3O_4 를 포함한다.
- [0011] 크로뮴-망가니즈 산화물은 스피넬 크로뮴-망가니즈 산화물, 역 스피넬 크로뮴-망가니즈 산화물, 비-화학량론적 크로뮴-망가니즈 산화물 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 크로뮴-망가니즈 산화물은 $MnCr_2O_4$ 를 포함한다.
- [0012] 일부 예에서, 제1 영역은 10% 내지 90% (예를 들어, 10% 내지 60%, 10% 내지 40%, 15% 내지 35%, 또는 20% 내지 30%)의 양의 $CaWO_4$, $Ba_3Y_2WO_9$ 또는 그의 조합의 표면 로딩을 포함할 수 있다.
- [0013] 일부 예에서, 제2 영역은 15-45 wt%의 양의 Ni, 10-50 wt%의 양의 W, 2-8 wt%의 양의 Cr, 1-10 wt%의 양의 Fe, 7-15 wt%의 양의 Mn, 5-10 wt%의 양의 Si, 0-2 wt%의 양의 Nb, 0-2 wt%의 양의 Mo, 0-2 wt%의 양의 Ti, 0-2 wt%의 양의 Zr, 및 0.1-3 wt% (예를 들어, 1-3 wt%)의 양의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 포함한다.
- [0014] 일부 예에서, 제2 영역은 15-45 wt%의 양의 Ni, 10-50 wt%의 양의 W, 2-8 wt%의 양의 Cr, 1-10 wt%의 양의 Fe, 7-15 wt%의 양의 Mn, 5-10 wt%의 양의 Si, 0-2 wt%의 양의 Nb, 0-2 wt%의 양의 Mo, 0-2 wt%의 양의 Ti, 0-2 wt%의 양의 Zr, 및 0.1-3 wt% (예를 들어, 1-3 wt%)의 양의 Ce를 포함한다.
- [0015] 일부 예에서, 제2 영역은, X_6W_6Z 및 XWZ 의 총 중량을 기준으로 하여, 50 wt% 이상 (예를 들어, 80 wt% 이상)의 양의 X_6W_6Z 를 포함한다.
- [0016] 또한, 표면을 갖는 기관으로서, 여기서 본원에 기재된 임의의 코팅이 기관의 표면 상에 코팅으로서 제공될 수 있는 것인 기관이 본원에 기재되어 있다. 기관은, 예를 들어, 고온 합금 (HTA)으로 만들어질 수 있다. 일부 예에서, HTA는 니켈-크로뮴-기재 합금 (예를 들어, 오스테나이트 스틸), 니켈-코발트-기재 초합금 또는 그의 조합을 포함할 수 있다.
- [0017] 개시된 조성물 및 방법의 추가의 이점이 부분적으로는 하기 설명에 제시될 것이며, 부분적으로는 하기 설명으로부터 자명할 것이다. 개시된 조성물의 이점은 첨부된 청구범위에 구체적으로 지적된 요소 및 조합에 의해 실현되고 달성될 것이다. 상기 일반적 설명 및 하기 상세한 설명 둘 다는 단지 예시적이며 설명하기 위한 것으로, 개시된 조성물을 청구된 바와 같이 제한하지 않는다는 것을 이해하여야 한다.
- [0018] 본 발명의 하나 이상의 실시양태의 세부사항이 첨부 도면 및 하기 설명에 제시된다. 본 발명의 다른 특색, 목적 및 이점이 설명 및 도면으로부터, 또한 청구범위로부터 분명할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 본 명세서에 포함되며 그의 부분을 구성하는, 첨부 도면은 본 개시내용의 여러 측면을 예시하며, 설명과 함께 본 개시내용의 원리를 설명하는 역할을 한다.

도 1은 분말 혼합 동안 0.5 wt% CeO_2 가 첨가되어 형성된, 고화된 코팅의 단면의 후방 산란 전자 이미지이다.

도 2는 도 1에 제시된, 분말 혼합 동안 0.5 wt% CeO_2 가 첨가되어 형성된, 고화된 코팅의 단면의 보다 고배율 후방 산란 전자 이미지이다.

도 3은 분말 혼합 동안 0.5 wt% CeO_2 가 첨가되어 형성된 코팅의 단면의 후방 산란 전자 이미지이다.

도 4는 분말 혼합 동안 0.5 wt% CeO_2 가 첨가되어 형성된 코팅의 단면의 에너지-분산 X선 분광분석 지도이다.

도 5는 고화된 코팅 상에 CeO_2 가 첨가되어 형성된 코팅의 단면의 후방 산란 전자 이미지이다.

도 6은 고화된 코팅 상에 CeO_2 가 첨가되어 형성된 코팅의 단면의 에너지-분산 X선 분광분석 지도이다.

도 7은 고화된 코팅 상에 La_2O_3 이 첨가되어 형성된 코팅의 단면의 후방 산란 전자 이미지이다.

도 8은 고화된 코팅 상에 La_2O_3 이 첨가되어 형성된 코팅의 단면의 에너지-분산 X선 분광분석 지도이다.

도 9는 CeO_2 를 사용하여 형성된 코팅의 단면의 에너지-분산 X선 분광분석 지도이다.

도 10은 La_2O_3 을 사용하여 형성된 코팅의 단면의 에너지-분산 X선 분광분석 지도이다.

도 11은 미쉬메탈 (75 wt% CeO_2 , 25 wt% La_2O_3)을 사용하여 형성된 코팅의 단면의 에너지-분산 X선 분광분석 지도이다.

도 12는 3회의 물 켄칭 후의 참조 코팅 샘플의 표면의 에너지-분산 X선 분광분석 지도이다.

도 13은 3회의 물 켄칭 후의 참조 코팅 샘플의 단면의 에너지-분산 X선 분광분석 지도이다.

도 14는 3회의 물 켄칭 후의, 희토류 원소 및/또는 희토류 산화물이 고화된 코팅에 첨가된 코팅 샘플의 단면의 에너지-분산 X선 분광분석 지도이다.

도 15는 3회의 물 켄칭 후의, 희토류 원소 및/또는 희토류 산화물이 첨가된 코팅 샘플의 단면의 에너지-분산 X선 분광분석 지도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본원에 기재된 조성물 및 방법은 개시된 대상의 구체적 측면의 하기 상세한 설명 및 그에 포함된 실시예를 참조하면 보다 용이하게 이해될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 조성물 및 방법을 개시하고 기재하기 전에, 하기 기재된 측면이 특정한 합성 방법 또는 특정한 시약으로 제한되지 않으므로, 당연히 달라질 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 또한, 본원에 사용된 용어는 단지 특정한 측면을 기재하기 위한 것이며 제한하는 것으로 의도되지 않는다는 것을 이해하여야 한다.
- [0022] 본 명세서 및 이어지는 청구범위에서, 하기 의미를 갖는 것으로 정의될 다수의 용어가 언급될 것이다.
- [0023] 본 명세서의 설명 및 청구범위 전체에 걸쳐, 단어 "포함하다" 및 상기 단어의 다른 형태, 예컨대 "포함하는" 및 "포함한다"는 "포함하나 이에 제한되지는 않는" 것을 의미하며, 예를 들어, 다른 첨가제, 구성요소, 정수 또는 단계를 배제하도록 의도되지 않는다.
- [0024] 설명 및 첨부된 청구범위에 사용된 단수 형태는, 문맥이 달리 명백하게 지시하지 않는 한, 복수 지시대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "조성물"이라는 언급은 2종 이상의 이러한 조성물의 혼합물을 포함하고, "작용제"라는 언급은 2종 이상의 이러한 작용제의 혼합물을 포함하고, "구성요소"라는 언급은 2종 이상의 이러한 구성요소의 혼합물을 포함하는 등이다.
- [0025] "임의적인" 또는 "임의적으로"는 그 다음에 기재된 사건 또는 상황이 발생할 수 있거나 또는 발생하지 않을 수 있으며, 이러한 기재가 사건 또는 상황이 발생한 경우 및 발생하지 않은 경우를 포함한다는 것을 의미한다.
- [0026] 본 명세서 전체에 걸쳐, 식별어 "제1" 및 "제2"는 단지 개시된 대상의 다양한 구성요소 및 단계를 구별하는 것을 용이하게 하기 위해 사용되는 것으로 이해된다. 식별어 "제1" 및 "제2"는 이들 용어에 의해 수식된 구성요소 또는 단계에 대해 임의의 특정한 순서, 양, 바람직함 또는 중요도를 암시하도록 의도되지 않는다.
- [0027] 탄화수소 스팀 크래킹을 통한 올레핀 제조는 고도로 에너지 및 자본 집약적이다. 크래킹 공정의 하나의 유해한 결과는 코크스의 형성이다. 크래킹 코일, 켄칭 교환기 및 다른 하류 장비에서 코크스가 침적되며, 이는 열 전달 및 열 효율의 손실, 코일 및 구성요소의 침탄, 높은 유지 비용 및 감소된 퍼니스 이용률, 높은 압력 강하 및 퍼니스 처리량의 감소, 및 감소된 생산 수율을 초래할 수 있다.
- [0028] 통상적인 비코팅된 크래킹 코일에서, 벌크 튜브 금속 (전형적으로 오스테나이트 스틸) 중의 니켈 및 철은 코크스 형성을 위한 촉매로서 작용한다. 초기 스테이지 코크스 형성에서, 코크스는 끝 부분에 활성 니켈 또는 철 입자를 갖는 모발형 필라멘트로서 성장한다. 후기 스테이지의 성장에서, 필라멘트는 측방향으로 서로를 향해 성장하고 계속해서 길어진다. 그 결과는 두꺼운 다공성 탄소 코팅이다. 스틸 표면에서의 이러한 표면 공정이 진행됨에 따라, 가스-상 코크스 또는 무정형 코크스로서 공지된, 코크스-형성의 제2 공급원이 라디칼-연쇄 기반 크래킹 공정의 부산물로서 생성되고, 이러한 무정형 코크스는 스틸 표면 상에서 성장하는 필라멘트 상에 수집되어 내부 튜브 벽에서 복합적인 고밀도 코크스 층이 된다.
- [0029] 코팅 및 코팅 방법이 본원에 기재되어 있다. 일부 예에서, 본원에 기재된 코팅 및 코팅 방법은 필라멘트상 코

크스-형성을 감소시키거나 또는 제거할 수 있으며 탄소 가스화 반응을 촉매할 수 있고, 이에 의해 크래킹 코일, 켄칭 교환기 및/또는 다른 하류 장비에서의 코크스의 전체 누적을 감소시킬 수 있다. 일부 예에서, 본원에 기재된 코팅은 코크스 형성이 바람직하지 않은 다른, 비-올레핀 제조 공정을 위한 파이프 및 장비를 보호하는데 사용될 수 있다. 일반적으로, 스테인레스 스틸 표면은 필라멘트상 (촉매적) 탄소 또는 코크스의 형성 및 무정형 (또는 가스-상) 코크스의 축적 경향이 있으며, 총 코크스-형성에 대한 그의 상대적 기여도는 석유화학 제조 공정, 공급원료 및 작동 조건에 의해 한정된다. 필라멘트상 코크스 형성은 잘 알려져 있으며, 전이 금속 표면 중, 그의 산화물 및 그의 화합물에 의해 촉매되는데, 철 및 니켈-기재 종이 스테인레스 스틸에 존재하는 주요 촉매인 것으로 제시된 바 있다.

[0030] 본원에 기재된 코팅은 기판 상에 침적되며 2개의 영역을 갖는다. 제1 영역은 기판에 대해 코팅의 최외각 영역이고; 이 영역은 가공 분위기에 노출된다. 제2 영역은 제1 영역의 아래에서, 기판에 바로 인접해 있다.

[0031] 코팅의 제1 영역은 망가니즈 산화물, 크로뮴-망가니즈 산화물 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 제1 영역은, 예를 들어, 석유화학 피니스 환경에서의 (예를 들어, 크래킹 환경 내) 상업적 유용성을 위해 코팅에 화학적 안정성을 제공할 수 있다. 일부 예에서, 코팅, 및 특히 제1 영역은 탄소 가스화를 촉매할 수 있다.

[0032] 망가니즈 산화물은, 예를 들어, MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0033] 크로뮴 망가니즈 산화물은, 예를 들어, 스피넬 또는 역 스피넬 구조를 가질 수 있다. 일부 예에서, 크로뮴 망가니즈 산화물은 비-화학량론적일 수 있다. 일부 예에서, 크로뮴 망가니즈 산화물은 $Mn_aCr_{3-a}O_4$ 를 포함할 수 있으며, 여기서 $0.5 \leq a < 3$ 이다. $Mn_aCr_{3-a}O_4$ 의 일부 예에서, a 는 0.5 이상 (예를 들어, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상, 1.0 이상, 1.1 이상, 1.2 이상, 1.3 이상, 1.4 이상, 1.5 이상, 1.6 이상, 1.7 이상, 1.8 이상, 1.9 이상, 2.0 이상, 2.1 이상, 2.2 이상, 2.3 이상, 2.4 이상, 2.5 이상, 2.6 이상, 2.7 이상, 또는 2.8 이상)일 수 있다. $Mn_aCr_{3-a}O_4$ 의 일부 예에서, a 는 3.0 미만 (예를 들어, 2.9 이하, 2.8 이하, 2.7 이하, 2.6 이하, 2.5 이하, 2.4 이하, 2.3 이하, 2.2 이하, 2.1 이하, 2.0 이하, 1.9 이하, 1.8 이하, 1.7 이하, 1.6 이하, 1.5 이하, 1.4 이하, 1.3 이하, 1.2 이하, 1.1 이하, 1.0 이하, 0.9 이하, 0.8 이하, 0.7 이하, 또는 0.6 이하)일 수 있다. 특정 예에서, 크로뮴 망가니즈 산화물은 $MnCr_2O_4$ 를 포함할 수 있다.

[0034] 제1 영역은 제1 두께를 가질 수 있으며; 제1 영역의 두께는, 예를 들어, 혹독한 석유화학 피니스 환경에서의 작동과의 양립가능성을 위해 코팅의 제품 수명을 증가시키도록 선택될 수 있다. 일부 예에서, 제1 영역의 두께는 2 마이크로미터 (μm) 이상 (예를 들어, 3 마이크로미터 이상, 4 마이크로미터 이상, 5 마이크로미터 이상, 6 마이크로미터 이상, 7 마이크로미터 이상, 8 마이크로미터 이상, 9 마이크로미터 이상, 10 마이크로미터 이상, 11 마이크로미터 이상, 12 마이크로미터 이상, 13 마이크로미터 이상, 14 마이크로미터 이상, 15 마이크로미터 이상, 16 마이크로미터 이상, 17 마이크로미터 이상, 또는 18 마이크로미터 이상)일 수 있다. 일부 예에서, 제1 영역의 두께는 20 마이크로미터 이하 (예를 들어, 19 마이크로미터 이하, 18 마이크로미터 이하, 17 마이크로미터 이하, 16 마이크로미터 이하, 15 마이크로미터 이하, 14 마이크로미터 이하, 13 마이크로미터 이하, 12 마이크로미터 이하, 11 마이크로미터 이하, 10 마이크로미터 이하, 9 마이크로미터 이하, 8 마이크로미터 이하, 7 마이크로미터 이하, 6 마이크로미터 이하, 또는 5 마이크로미터 이하)일 수 있다. 제1 영역의 두께는 상기 기재된 임의의 최소 값 내지 상기 기재된 임의의 최대 값의 범위일 수 있다. 예를 들어, 제1 영역의 두께는 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터 (예를 들어, 4 마이크로미터 내지 15 마이크로미터, 5 마이크로미터 내지 12 마이크로미터, 6 마이크로미터 내지 10 마이크로미터, 또는 7 마이크로미터 내지 9 마이크로미터)일 수 있다.

[0035] 일부 예에서, 제1 영역은 $CaWO_4$, $Ba_3Y_2WO_9$ 또는 그의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 제1 영역은 표면을 가질 수 있고, $CaWO_4$, $Ba_3Y_2WO_9$ 또는 그의 조합은, 예를 들어, 제1 영역의 표면 상에 로딩될 수 있다. 일부 예에서, 제1 영역은 10% 이상 (예를 들어, 15% 이상, 20% 이상, 25% 이상, 30% 이상, 35% 이상, 40% 이상, 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상, 또는 95% 이상)의 양의 $CaWO_4$, $Ba_3Y_2WO_9$ 또는 그의 조합의 표면 로딩을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 제1 영역은 100% 미만 (예를 들어, 95% 이하, 90% 이하, 85% 이하, 80% 이하, 75% 이하, 70% 이하, 65% 이하, 60% 이하, 55% 이하, 50% 이하, 45% 이하, 40% 이하, 35% 이하, 30% 이하, 25% 이하, 20% 이하, 또는 15% 이하)의 양의 $CaWO_4$, $Ba_3Y_2WO_9$ 또는 그의 조합의 표면 로딩을 포함할 수 있다. 제1 영역에서의 $CaWO_4$, $Ba_3Y_2WO_9$ 또는 그의 조합의 표면 로딩은 상기 기재된 임의의 최소 값 내지 상기 기재된 임의의 최대 값의 범위일 수 있다. 예를 들어, 제1 영역은 10% 내지 100% 미만 (예를 들어, 10% 내지 90%, 10% 내지 80%, 10% 내지 70%, 10% 내지 60%, 10% 내지 50%, 10% 내지

40%, 15% 내지 35%, 또는 20% 내지 30%)의 양의 CaWO_4 , $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{WO}_9$ 또는 그의 조합의 표면 로딩을 가질 수 있다. CaWO_4 , $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{WO}_9$ 또는 그의 조합의 표면 로딩은 스캐닝 전자 현미경검사 및 에너지-분산 X선 분광분석법 (SEM/EDS)을 사용하여 결정된다.

[0036] 코팅의 제2 영역은 $\text{X}_6\text{W}_6\text{Z}$ (즉, 또한 "661" 상이라 지칭될 수 있는 $\text{X}_6\text{W}_6\text{Z}_1$)를 포함할 수 있으며, 여기서 X는 Ni 또는 Ni와 1종 이상의 전이 금속의 혼합물이고, Z는 Si, C 또는 그의 조합이다. 제2 영역은, 예를 들어, XWZ (즉, 또한 "111" 상이라 지칭될 수 있는 $\text{X}_1\text{W}_1\text{Z}_1$)를 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 X는 Ni 또는 Ni와 1종 이상의 전이 금속의 혼합물이고, Z는 Si, C 또는 그의 조합이다. 전이 금속은, 예를 들어, Fe, Nb, Cr, Co, Mn, Ti, Mo, V 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 제2 영역은, $\text{X}_6\text{W}_6\text{Z}$ 및 XWZ 의 총 중량을 기준으로 하여, 50 wt% 이상 (예를 들어, 55 wt% 이상, 60 wt% 이상, 65 wt% 이상, 70 wt% 이상, 75 wt% 이상, 80 wt% 이상, 85 wt% 이상, 90 wt% 이상, 또는 95 wt% 이상)의 양의 $\text{X}_6\text{W}_6\text{Z}$ 를 포함할 수 있다.

[0037] 코팅의 제2 영역은, 예를 들어, 3 wt% 이상 (예를 들어, 4 wt% 이상, 5 wt% 이상, 6 wt% 이상, 7 wt% 이상, 8 wt% 이상, 9 wt% 이상, 10 wt% 이상, 11 wt% 이상, 12 wt% 이상, 13 wt% 이상, 또는 14 wt% 이상)의 양의 Mn을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 코팅의 제2 영역은 15 wt% 이하 (예를 들어, 14 wt% 이하, 13 wt% 이하, 12 wt% 이하, 11 wt% 이하, 10 wt% 이하, 9 wt% 이하, 8 wt% 이하, 7 wt% 이하, 6 wt% 이하, 또는 5 wt% 이하)의 양의 Mn을 포함할 수 있다. 제2 영역에서의 Mn의 양은 상기 기재된 임의의 최소 값 내지 상기 기재된 임의의 최대 값의 범위일 수 있다. 예를 들어, 제2 영역은 3 wt% 내지 15 wt% (예를 들어, 9 wt% 내지 15 wt%, 6 wt% 내지 9 wt%, 9 wt% 내지 12 wt%, 12 wt% 내지 15 wt%, 6 wt% 내지 15 wt%, 또는 7 wt% 내지 15 wt%)의 양의 Mn을 포함할 수 있다.

[0038] 코팅의 제2 영역은, 예를 들어, 1 wt% 이상 (예를 들어, 2 wt% 이상, 3 wt% 이상, 4 wt% 이상, 5 wt% 이상, 6 wt% 이상, 7 wt% 이상, 8 wt% 이상, 또는 9 wt% 이상)의 양의 Si를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 코팅의 제2 영역은 10 wt% 이하 (예를 들어, 9 wt% 이하, 8 wt% 이하, 7 wt% 이하, 6 wt% 이하, 5 wt% 이하, 4 wt% 이하, 3 wt% 이하, 또는 2 wt% 이하)의 양의 Si를 포함할 수 있다. 제2 영역에서의 Si의 양은 상기 기재된 임의의 최소 값 내지 상기 기재된 임의의 최대 값의 범위일 수 있다. 예를 들어, 제2 영역은 1 wt% 내지 10 wt% (예를 들어, 3 wt% 내지 6 wt%, 3 wt% 내지 10 wt%, 5 wt% 내지 10 wt%, 6 wt% 내지 10 wt%, 또는 6 wt% 내지 8 wt%)의 양의 Si를 포함할 수 있다.

[0039] 일부 예에서, 본원에 기재된 코팅은 제1 두께를 가지며, 망가니즈 산화물, 크로뮴-망가니즈 산화물 또는 그의 조합을 포함하는 제1 영역; 및 제2 두께를 가지며, $\text{X}_6\text{W}_6\text{Z}$, XWZ 또는 그의 조합으로서, 여기서 X는 독립적으로 Ni 또는 Ni와 1종 이상의 전이 금속의 혼합물이고, Z는 독립적으로 Si, C 또는 그의 조합인 것을 포함하는 제2 영역을 포함할 수 있으며, 여기서 제2 영역은 7 wt% 내지 15 wt%의 양의 Mn 및 5 wt% 내지 10 wt%의 양의 Si를 포함한다.

[0040] 제2 영역은 제2 두께를 가질 수 있으며; 제2 영역의 두께는, 예를 들어, 흑독한 석유화학 펄스 환경에서의 작동과의 양립가능성을 위해 코팅의 제품 수명을 증가시키도록 선택될 수 있다. 일부 예에서, 제2 영역은 200 마이크로미터 이상 (예를 들어, 250 마이크로미터 이상; 300 마이크로미터 이상; 350 마이크로미터 이상; 400 마이크로미터 이상; 450 마이크로미터 이상; 500 마이크로미터 이상; 550 마이크로미터 이상; 600 마이크로미터 이상; 650 마이크로미터 이상; 700 마이크로미터 이상; 750 마이크로미터 이상; 800 마이크로미터 이상; 850 마이크로미터 이상; 900 마이크로미터 이상; 1,000 마이크로미터 이상; 1,050 마이크로미터 이상; 1,100 마이크로미터 이상; 또는 1,150 마이크로미터 이상)의 두께를 가질 수 있다. 일부 예에서, 제2 영역은 1,200 마이크로미터 이하 (예를 들어, 1,150 마이크로미터 이하; 1,100 마이크로미터 이하; 1,050 마이크로미터 이하; 1,000 마이크로미터 이하; 950 마이크로미터 이하; 900 마이크로미터 이하; 850 마이크로미터 이하; 800 마이크로미터 이하; 750 마이크로미터 이하; 700 마이크로미터 이하; 650 마이크로미터 이하; 600 마이크로미터 이하; 550 마이크로미터 이하; 500 마이크로미터 이하; 450 마이크로미터 이하; 400 마이크로미터 이하; 350 마이크로미터 이하; 300 마이크로미터 이하; 또는 250 마이크로미터 이하)의 두께를 가질 수 있다.

[0041] 제2 영역의 두께는 상기 기재된 임의의 최소 값 내지 상기 기재된 임의의 최대 값의 범위일 수 있다. 예를 들어, 제2 영역은 200 마이크로미터 내지 1,200 마이크로미터 (예를 들어, 200 마이크로미터 내지 1,000 마이크로미터; 200 마이크로미터 내지 800 마이크로미터; 300 마이크로미터 내지 700 마이크로미터; 200 마이크로미터 내지 500 마이크로미터; 또는 350 마이크로미터 내지 500 마이크로미터)의 두께를 가질 수 있다.

- [0042] 코팅은 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 코팅에서의 (예를 들어, 제1 영역 및/또는 제2 영역에서의) 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합의 존재는, 예를 들어, 혹독한 석유화학 퍼니스 환경에서의 상업적 유용성을 위해, 예를 들어, 제1 영역의 열-기계적 강건성을 개선시킬 수 있다.
- [0043] 희토류 원소 및/또는 희토류 산화물은, 예를 들어, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합은 Ce, La, Y, Pr 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 희토류 원소는 Y 금속을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 희토류 산화물은 CeO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , Pr_2O_3 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 희토류 산화물은 CeO_2 , La_2O_3 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 희토류 산화물은 미쉬메탈을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 미쉬메탈은 75 중량% CeO_2 및 25 중량% La_2O_3 을 포함할 수 있다.
- [0044] 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합은 제1 영역, 제2 영역 또는 그의 조합에 존재할 수 있다. 일부 예에서, 제1 영역은 0.1 wt% 이상 (예를 들어, 0.2 wt% 이상, 0.3 wt% 이상, 0.4 wt% 이상, 0.5 wt% 이상, 0.6 wt% 이상, 0.7 wt% 이상, 0.8 wt% 이상, 0.9 wt% 이상, 1.0 wt% 이상, 1.1 wt% 이상, 1.2 wt% 이상, 1.3 wt% 이상, 1.4 wt% 이상, 1.5 wt% 이상, 1.6 wt% 이상, 1.7 wt% 이상, 1.8 wt% 이상, 1.9 wt% 이상, 2.0 wt% 이상, 2.1 wt% 이상, 2.2 wt% 이상, 2.3 wt% 이상, 2.4 wt% 이상, 2.5 wt% 이상, 2.6 wt% 이상, 2.7 wt% 이상, 또는 2.8 wt% 이상)의 양의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 제1 영역은 3 wt% 이하 (예를 들어, 2.9 wt% 이하, 2.8 wt% 이하, 2.7 wt% 이하, 2.6 wt% 이하, 2.5 wt% 이하, 2.4 wt% 이하, 2.3 wt% 이하, 2.2 wt% 이하, 2.1 wt% 이하, 2.0 wt% 이하, 1.9 wt% 이하, 1.8 wt% 이하, 1.7 wt% 이하, 1.6 wt% 이하, 1.5 wt% 이하, 1.4 wt% 이하, 1.3 wt% 이하, 1.2 wt% 이하, 1.1 wt% 이하, 1.0 wt% 이하, 0.9 wt% 이하, 0.8 wt% 이하, 0.7 wt% 이하, 0.6 wt% 이하, 0.5 wt% 이하, 0.4 wt% 이하, 또는 0.3 wt% 이하)의 양의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 포함할 수 있다.
- [0045] 제1 영역에서의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합의 양은 상기 기재된 임의의 최소 값 내지 상기 기재된 임의의 최대 값의 범위일 수 있다. 예를 들어, 제1 영역은 0.1 wt% 내지 3 wt% (예를 들어, 0.1 wt% 내지 1.5 wt%, 1.5 wt% 내지 3 wt%, 0.1 wt% 내지 1.0 wt%, 1 wt% 내지 2 wt%, 2 wt% 내지 3 wt%, 1 wt% 내지 3 wt%, 0.8 wt% 내지 3 wt%, 0.3 wt% 내지 1.5 wt%, 0.5 wt% 내지 1.4 wt%, 또는 0.6 wt% 내지 0.9 wt%, 2.0 wt% 내지 2.5 wt%, 또는 2.5 wt% 내지 3.0 wt%)의 양의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 포함할 수 있다.
- [0046] 일부 예에서, 코팅의 제2 영역은 15-45 wt% (예를 들어, 25-45 wt%, 또는 30-45 wt%)의 양의 Ni, 10-50 wt% (예를 들어, 25-50 wt%, 또는 30-50 wt%)의 양의 W, 2-8 wt% (예를 들어, 3.8-8 wt%, 또는 5.2-8 wt%)의 양의 Cr, 1-10 wt% (예를 들어, 3-10 wt%, 또는 5-10 wt%)의 양의 Fe, 3-15 wt% (예를 들어, 6-15 wt%, 또는 9-15 wt%)의 양의 Mn, 1-10 wt% (예를 들어, 3-10 wt%, 또는 5-10 wt%)의 양의 Si, 0-2 wt%의 양의 Nb, 0-2 wt%의 양의 Mo, 0-2 wt%의 양의 Ti, 0-2 wt%의 양의 Zr, 및 0.1-3 wt% (예를 들어, 1-3 wt%)의 양의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 포함할 수 있다.
- [0047] 일부 예에서, 코팅의 제2 영역은 15-45 wt% (예를 들어, 25-45 wt%, 또는 30-45 wt%)의 양의 Ni, 10-50 wt% (예를 들어, 25-50 wt%, 또는 30-50 wt%)의 양의 W, 2-8 wt% (예를 들어, 3.8-8 wt%, 또는 5.2-8 wt%)의 양의 Cr, 1-10 wt% (예를 들어, 3-10 wt%, 또는 5-10 wt%)의 양의 Fe, 3-15 wt% (예를 들어, 6-15 wt%, 또는 9-15 wt%)의 양의 Mn, 1-10 wt% (예를 들어, 3-10 wt%, 또는 5-10 wt%)의 양의 Si, 0-2 wt%의 양의 Nb, 0-2 wt%의 양의 Mo, 0-2 wt%의 양의 Ti, 0-2 wt%의 양의 Zr, 및 0.1-3 wt% (예를 들어, 1-3 wt%)의 양의 Ce를 포함할 수 있다.
- [0048] 또한, 표면을 갖는 기관으로서, 여기서 본원에 기재된 임의의 코팅이 기관의 표면 상에 코팅으로서 제공되는 것인 기관이 본원에 개시되어 있다. 기관은 코팅이 결합될 임의의 재료일 수 있다. 예를 들어, 기관은 올레핀 제조 또는 스티프 열분해에 사용되는 크래킹 코일, 켄칭 교환기 또는 다른 하류 장비일 수 있다. 일부 예에서, 기관은 석유화학 공정 예컨대 탄화수소의 크래킹 및 특히 에탄, 프로판, 부탄, 나프타 및 가스 오일, 또는 그의 혼합물의 크래킹에 사용될 수 있는 튜브 및/또는 파이프를 포함할 수 있다.
- [0049] 기관은, 예를 들어, 내부 표면을 갖는 반응기 또는 용기의 형태일 수 있으며, 상기 내부 표면은 그에 적용된 코팅을 갖는다. 기관은, 예를 들어, 열 교환기의 형태일 수 있으며, 여기서 열 교환기의 내부 및/또는 외부 표면 중 어느 한 쪽 또는 양쪽은 그에 적용된 코팅을 갖는다. 이러한 열 교환기는 열 교환기 안에서 또는 그를 거쳐 통과하는 유체의 엔탈피를 제어하는데 사용될 수 있다.

- [0050] 석유화학제품의 제조에서 탄화수소 가공은 광범위한 기하구조 및 합금 조성의 튜브, 파이프, 부속품 및 용기를 포함하는 가공 장비에서 수행되며, 이들 중 임의의 것이 기관으로서 사용될 수 있다. 이들 구성요소는 일반적으로 공정 폐쇄를 위한 적절한 화학적, 기계적 및 물리적 특성, 및 다양한 재료 열화 공정에 대한 내성을 제공하도록 설계된 제1철-기재 합금으로 만들어진다. 500℃ 초과에서 작업하는 상업적 적용에서는, 300 계열 합금부터 35Cr-45Ni-Fe 합금에 이르는 오스테나이트 스테인레스 스틸이 종종 사용되며, 합금 중의 니켈 및 크로뮴의 수준은 일반적으로 작동 온도에 따라 증가한다. 800℃ 초과에서는, 이들 오스테나이트 스틸의 하위군이 사용되며, 이들은 집합적으로 고온 합금 (HTA) 또는 내열성 합금으로서 공지되어 있다. 이들 HTA 스틸은 25Cr-20Ni-Fe (HK40)부터 35Cr-45Ni-Fe (또는 그 초과)까지, 뿐만 아니라 주조 형태로 첨가제를 합금한 것 및 유사한 조성의 단조 형태를 포괄한다. 이러한 스틸의 분류 및 조성은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다.
- [0051] 일부 예에서, 코팅 및/또는 기관은 알칸 (예를 들어 에탄, 프로판, 부탄, 나프타 및 가스 오일, 또는 그의 혼합물)의 올레핀 (예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등)으로의 크래킹에 사용되는 퍼니스 튜브 및/또는 파이프에 사용될 수 있다. 일반적으로 이러한 작업에서 공급원료 (예를 들어 에탄)는 가스상 형태로 튜브, 파이프 또는 코일에 공급된다. 튜브 또는 파이프는 900℃ 내지 1150℃의 온도에서 일반적으로 유지되는 퍼니스를 통해 지나가며, 유출 가스는 일반적으로 800℃ 내지 900℃의 온도를 갖는다. 공급원료가 퍼니스를 통해 통과함에 따라, 이는 수소 (및 다른 부산물)를 방출하고 불포화가 된다 (예를 들어 에틸렌). 이러한 공정을 위한 전형적인 작동 조건 예컨대 온도, 압력 및 유량은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있다.
- [0052] 작동 환경과 양립가능하며, 또한 표적화된 마이크로구조를 생성하기 위한 코팅 제제와 양립가능한 기관의 선택이 고려된다. 일부 예에서, 기관은 고온 합금 (HTA)으로 만들어질 수 있다. 일부 예에서, HTA는 니켈-크로뮴-기재 합금 (예를 들어, 오스테나이트 스틸), 니켈-코발트-기재 초합금 또는 그의 조합일 수 있다. HTA의 예는 HK40, 800-계열 (예를 들어, 800, 800H, 800HT), 25Cr-35Ni-Fe, 35Cr-45Ni-Fe, 40Cr-50Ni-Fe, 초합금 등을 포함하나 이에 제한되지는 않으며, 이들 중 임의의 것은 미량합금 원소를 추가로 포함할 수 있다.
- [0053] 일부 예에서, 기관은, 코팅이 기관의 표면 상에 코팅으로서 제공된 후에, 4% 이상 (예를 들어, 5% 이상, 또는 6% 이상)의 신율을 가질 수 있다.
- [0054] 본원에 기재된 코팅은, 예를 들어, 승온에서의 탄화수소 가공에서 탄소-기반 파울링 (코킹), 부식 및 침식이 발생하기 쉬운 금속 합금 구성요소를 포함하는 기관 상에 사용될 수 있다. 코팅은 탄소질 물질을 촉매적으로 가스화할 수 있고, 필라멘트상-코크스 형성에 대해 불활성일 수 있으며, 탄화수소 제조 공정에 최종적으로 긍정적인 경제적 영향을 제공할 수 있는 표면을 생성하고 지속시킬 수 있다. 추가적으로, 코팅은 고온 산화, 침탄 및 침식을 포함한 다양한 형태의 재료 열화로부터 기관에 대한 보호를 제공할 수 있다. 코팅은, 이들이 요구되는 최외각 표면 촉매적 특성, 및 탄화수소 가공, 구체적으로 800℃를 초과할 수 있는 석유화학제품 제조의 혹독한 작동 조건을 견디내기 위해 필요한 광범위한 범위의 화학적, 물리적 및 열-기계적 특성 둘 다를 달성할 수 있도록 하는 등급으로 기능적으로 분류될 수 있다.
- [0055] 이러한 코팅 및/또는 코팅된 기관의 상업적 적용은, 온도가 1100℃를 초과할 수 있는 탄화수소 스팀 열분해에 의해 주요 석유화학제품 예컨대 올레핀을 제조하는데 사용되는 퍼니스 구성요소를 포함한다. 이들 코팅 및 표면은 탄소질 침적물의 가스화에 의해 작동 효율을 증가시키고, 필라멘트상 코크스 형성을 감소시키며, 전체 열분해 공정 및 생성물 스트림에 긍정적으로 영향을 줄 수 있다.
- [0056] 또한, 본원에 기재된 코팅 및 코팅된 기관을 제조하는 방법이 본원에 개시되어 있다.
- [0057] 코팅을 제조하는 방법은 분말의 혼합물, 예컨대 금속 분말의 혼합물, 준금속 분말의 혼합물 또는 그의 조합을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 분말의 혼합물은, 예를 들어, Ni; Fe; Mn; Si; W; 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합 (예를 들어, CeO₂); 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 특정 예에서, 분말의 혼합물은 60-70 wt%의 양의 Ni, 5-10 wt%의 양의 Fe, 5-15 wt%의 양의 Mn, 및 10-20 wt%의 양의 Si의 제1 혼합물을 포함할 수 있다. 특정 예에서, 분말의 혼합물은 45-50 wt%의 양의 W 및 0.1-1.5 wt%의 양의 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합 (예를 들어 CeO₂)과 추가로 조합된, 50-55 wt%의 양의 제1 혼합물을 포함할 수 있다. 분말의 혼합물은, 예를 들어, 2종 이상의 분말을 혼합함으로써 형성될 수 있다. 혼합은 기계적 교반, 예를 들어 기계적 뒤섞음, 진탕 (예를 들어, 3차원 진탕기-혼합기를 사용함), 볼텍싱, 초음파처리 (예를 들어, 배스 초음파처리, 프로브 초음파처리), 분쇄, 밀링 (예를 들어, 공기-마찰 밀링 (제트 밀링) 또는 볼 밀링) 등에 의해 달성될 수 있다. 분말은, 예를 들어, 원소상 형태일 수 있다. 일부 예에서, 분말은 10 마이크로미터 이하 (예를 들어, 9 마이크로미터 이하, 8 마이크로미터 이하, 7 마이크로미터 이하, 6 마이크로미터 이하, 5 마이크로미터

이하, 4 마이크로미터 이하, 3 마이크로미터 이하, 2 마이크로미터 이하, 또는 1 마이크로미터 이하)의 d_{50} 을 갖는 크기 분포를 갖도록 가공 (예를 들어, 스크리닝)될 수 있다.

[0058] 일부 예에서, 분말 및/또는 분말 혼합물은 분말 및/또는 분말 혼합물을 반응성이 되도록 하기 위해 예비-컨디셔닝될 수 있다. 개별 분말이 혼합 전에 예비-컨디셔닝될 수 있다. 대안적으로, 분말의 일부 또는 모두가 혼합된 다음, 예비-컨디셔닝 처리에 적용될 수 있다 (예를 들어, 분말 혼합물이 예비-컨디셔닝될 수 있음). 예를 들어, 분말 및/또는 분말 혼합물은 환원제에 노출되어 분말의 표면으로부터 산화물이 제거될 수 있다. 산화물의 환원은 분말 및/또는 분말 혼합물을 가열된 수소에 노출시킴으로써, 또는 관련 기술분야에 공지된 임의의 다른 방법에 의해 수행될 수 있다. 일부 예에서, 모든 분말 및/또는 분말 혼합물이 반응성이 된다. 다른 예에서, 각각의 분말의 일부 및/또는 분말 혼합물의 일부만이 반응성이 된다.

[0059] 일부 예에서, 방법은 또한 분말의 혼합물을 제1 열 처리에 노출시키는 것을 포함할 수 있다. 제1 열 처리는 분말 혼합물을 적어도 부분적으로 안정화시킴으로써, 예를 들어 부분적으로 안정화된 분말 혼합물을 형성할 수 있다. 제1 열 처리는 제1 온도에서 수행될 수 있으며, 상기 제1 온도는, 예를 들어, 250℃ 이상 (예를 들어, 350℃ 이상, 또는 400℃ 이상)일 수 있다. 제1 열 처리는 제1 시간의 양, 예를 들어 1시간 내지 6시간 동안 수행될 수 있다. 제1 열 처리가 수행되는 시간의 양은 온도에 따라 달라질 수 있으며; 열 처리의 온도가 고온일수록, 보다 짧은 시간이 열 처리에 사용된다. 제1 열 처리는, 예를 들어, 진공 또는 불활성 분위기 하에 수행될 수 있다. 불활성 분위기의 예는 아르곤, 네온, 헬륨 또는 그의 조합을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0060] 코팅이 기관 상에 형성되어야 한다면, 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물이 코팅될 물체 (예를 들어, 기관)에 적용될 수 있다. 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물의 적용은 분말-기판 체계를 기관의 표면에 전달할 수 있는 다양한 기술에 의해 수행될 수 있다. 이러한 기술은 분무 코팅 및 침지 코팅을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 선택된 적용 공정에 따라, 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물은 액체 형태, 분무액 형태, 슬러리 형태 또는 준고체 형태일 수 있으며, 관련 기술분야의 숙련인에게 공지되어 있으며 상기 나타난 조성의 체제에 적절한 수성 및/또는 유기 구성요소가 첨가된다. 일부 예에서, 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물이 기관에 적용된 후에, 그에 적용된 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물을 갖는 기관은 건조되어진다.

[0061] 그 다음에, 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물로 코팅된 기관에 대해 열 처리가 수행된다. 열 처리는 코팅을 고화시킴으로써, 예를 들어, 고화된 코팅을 형성한다. 고화 공정에서, 분말 혼합물은 한정된 마이크로구조 (예를 들어, 한정된 영역을 가짐) 내로 상호확산된다. 고화의 온도는, 예를 들어, 900 내지 1200℃ (예를 들어, 1000℃ 내지 1200℃, 또는 1050℃ 내지 1150℃)의 범위일 수 있다. 고화 열 처리가 발생하는 시간은, 예를 들어, 1시간 내지 6시간 (예를 들어, 2시간 내지 4시간, 또는 2.5시간 내지 3.5시간)의 범위일 수 있다. 고화의 온도 및/또는 시간은 베이스 재료 또는 스틸 합금 조성 (예를 들어, 존재하는 경우에, 기관의 성질), 코팅 체제 및 표적화된 코팅 마이크로구조에 기초하여 선택될 수 있다.

[0062] 제2 열 처리는, 예를 들어, 진공 하에 및/또는 불활성 분위기 하에 수행될 수 있다. 불활성 분위기의 예는 아르곤, 네온, 헬륨 또는 그의 조합을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 제2 열 처리 동안 상기 분위기 중의 반응성 가스, 예컨대 산소 및 질소의 농도는 낮게 유지되어야 한다. 특정 예에서, 먼저 진공이 달성되고, 이어서 1-2 torr의 아르곤이 진공 챔버에 도입되며, 여기서 제2 열 처리가 수행된다.

[0063] 열 처리 고화 후에, 고화된 코팅은 최종 표면 생성을 위해 준비된다. 목적하는 수준의 표면 청정도 및 표면 마감을 달성하기 위해 표준 세정 절차가 사용될 수 있다. 일부 예에서, 초기 수소 처리가 표면 산화물 층을 환원시키고 탄소질 오염물 예컨대 유기 절삭 유체를 제거하는데 사용될 수 있다. 표면 생성은 고화된 코팅에 대해 제어된 산화를 수행하여, 이에 의해 코팅을 형성함으로써 달성될 수 있다. 제어된 산화에서, 고화된 코팅은 산소의 존재 하에 가열된다. 제어된 산화 동안의 산소 농도, 제어된 산화가 수행되는 온도, 및 제어된 산화가 수행되는 시간에 따라, 상이한 산화물 조성, 결정 구조 및 형태학이 발생할 수 있다.

[0064] 일부 예에서, 방법은 코팅의 제1 영역을 CaWO_4 , $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{WO}_9$ 또는 그의 조합으로 도핑하는 것을 추가로 포함한다. CaWO_4 로의 도핑은, 예를 들어, 제어된 산화 동안, 예를 들어 CaO 및 WO_3 을 함유하는 졸을 도입함으로써 수행될 수 있다. 도핑은 승온에서, 예를 들어 800℃ 미만의 온도에서 수행될 수 있다. 한 실시양태에서, 졸은 제어된 산화 동안 가스 스트림으로 도입될 수 있다. 코팅의 제1 영역을 CaWO_4 , $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{WO}_9$ 또는 그의 조합으로 도핑하는 다른 방법이 또한 사용될 수 있으며, 예컨대 미세 분말이 사용된다.

- [0065] 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합은 상기 기재된 방법의 다양한 스테이지 동안 첨가될 수 있다. 일부 예에서, 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합은 분말로서, 분말의 혼합물의 형성 동안 첨가될 수 있다. 일부 예에서, 방법은 기관에의 적용 전에, 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물에 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 첨가하는 것을 추가로 포함할 수 있다.
- [0066] 일부 예에서, 방법은, 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물이 기관에 적용된 후에, 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물에 적용하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합의 적용은, 예를 들어, 분무 코팅, 침지 코팅 또는 임의의 다른 코팅 방법에 의해 수행될 수 있다. 선택된 적용 공정에 따라, 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합은 액체 형태, 분무액 형태 또는 준고체 형태일 수 있다. 일부 예에서, 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합이 기관 상의 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물에 적용된 후에, 그에 적용된 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 갖는 기관 상의 분말 혼합물 및/또는 부분적으로 안정화된 분말 혼합물은 건조되어진다.
- [0067] 일부 예에서, 방법은 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 고화된 코팅에 적용하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합의 적용은, 예를 들어, 분무 코팅, 침지 코팅 또는 임의의 다른 코팅 방법에 의해 수행될 수 있다. 선택된 적용 공정에 따라, 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합은 액체 형태, 분무액 형태 또는 준고체 형태일 수 있다. 일부 예에서, 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합이 고화된 코팅에 적용된 후에, 그에 적용된 희토류 원소, 희토류 산화물 또는 그의 조합을 갖는 고화된 코팅은 건조되어진다.
- [0068] 본 발명의 다수의 실시양태가 기재되었다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 취지 및 범주로부터 벗어나지 않으면서 다양한 변형이 이루어질 수 있는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 다른 실시양태도 하기 청구범위의 범주 내에 포함된다.
- [0069] 하기 실시예는 본원에 기재된 시스템 및 방법의 특정 측면을 추가로 예시하도록 의도된 것으로, 청구범위의 범주를 제한하도록 의도되지 않는다.
- [0070] 실시예
- [0071] 개시된 대상에 따른 방법 및 결과를 예시하기 위해 하기와 같은 실시예가 하기에 제시된다. 이들 실시예는 본원에 개시된 대상의 모든 측면을 포함하기 보다는, 오히려 대표적인 방법 및 결과를 예시하도록 의도된다. 이들 실시예는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 분명한 본 발명의 등가물 및 변경을 배제하도록 의도되지 않는다.
- [0072] 수치 (예를 들어, 양, 온도 등)와 관련하여 정확도를 보장하기 위해 노력하였으나, 어느 정도의 오차 및 편차가 고려되어야 한다. 달리 나타내지 않는 한, 부는 중량부이고, 온도는 °C로 나타내어진다. 측정 조건, 예를 들어, 구성요소 농도, 온도, 압력, 및 기재된 공정을 최적화하기 위해 사용될 수 있는 다른 측정 범위 및 조건의 수많은 변경 및 조합이 존재한다.
- [0073] 실시예 1
- [0074] 5종의 희토류 원소 및/또는 희토류 산화물 중 (CeO_2 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Y_2O_3 및 Y 금속)의 2 로딩 (0.05 및 0.5 wt %)에서의 코팅 강건성에 대한 효과를, 분말의 가공 동안 (예를 들어, 분말의 혼합물을 형성하는 동안) 희토류 원소 및/또는 희토류 산화물을 코팅에 첨가함으로써 평가하였다.
- [0075] 고화 열 처리 후에, 희토류 원소 및/또는 희토류 산화물 중을 고화된 코팅 내에 존재하는 다른 산소 함유 상과 회합시켰다. 0.5 wt% CeO_2 가 첨가되어 형성된, 고화된 코팅의 후방 산란 전자 이미지가 도 1 및 도 2에 제시되어 있다.
- [0076] 표면 생성 후에, 희토류 원소 및/또는 희토류 산화물 중의 일부가 제1 영역으로 이동한 한편, 일부는 제2 영역 내에 남아있었다. 0.5 wt% CeO_2 가 첨가되어 형성된 코팅의 후방 산란 전자 이미지가 도 3에 제시되고, 0.5 wt% CeO_2 가 첨가되어 형성된 코팅의 에너지-분산 X선 분광분석 지도가 도 4에 제시되어 있다.
- [0077] 희토류 원소 및/또는 희토류 산화물 중의 코팅 강건성에 대한 효과를 또한, 고화된 코팅의 표면에 희토류 원소 및/또는 희토류 산화물을 첨가함으로써 평가하였다. 예를 들어, Ce 및 La 아세테이트를 물 중에 용해시키고, 고화된 코팅 표면 상에 침적시켰다. 이어서, 아세테이트 중을 열 처리하여 목적하는 산화물을 형성하였고, 그

후에 코팅이 표면 생성을 겪었다. CeO_2 가 첨가되어 형성된 코팅의 후방 산란 전자 이미지가 도 5에 제시되고, CeO_2 가 첨가되어 형성된 코팅의 에너지-분산 X선 분광분석 지도가 도 6에 제시되어 있다. La_2O_3 이 첨가되어 형성된 코팅의 후방 산란 전자 이미지가 도 7에 제시되고, La_2O_3 이 첨가되어 형성된 코팅의 에너지-분산 X선 분광분석 지도가 도 8에 제시되어 있다.

[0078] 회토류 원소 및/또는 회토류 산화물 중의 제1 영역의 강건성에 대한 효과를 또한, 코팅의 형성 동안 회토류 원소 및/또는 회토류 산화물을 첨가함으로써 평가하였다. 예를 들어, 3종의 회토류 원소 및/또는 회토류 산화물 중 - CeO_2 , La_2O_3 및 미쉬메탈 조합 (75 wt% CeO_2 , 25 wt% La_2O_3)을 2 로딩 (1.5 및 3.0 wt%)에서 평가하였다. 고화 열 처리 후에, 회토류 원소 및/또는 회토류 산화물 중을 고화된 코팅 내에 존재하는 다른 산소 함유 상과 회합시켰다. 표면 생성 후에, 회토류 원소 및/또는 회토류 산화물 중의 일부가 제1 영역으로 이동하여 제1 영역과 제2 영역 사이의 계면에 "페그(peg)"를 형성한 한편, 일부는 제2 영역 내에 남아있었다. CeO_2 , La_2O_3 및 미쉬메탈을 사용하여 형성된 코팅의 에너지-분산 X선 분광분석 지도가 각각 도 9, 도 10 및 도 11에 제시되어 있다.

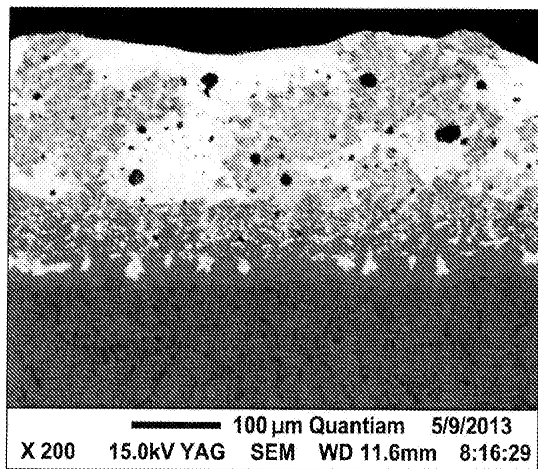
[0079] 다양한 샘플의 열-기계적 강건성을, 샘플을 1000°C로 가열한 다음, 샘플을 물 켄칭함으로써 검사하였다. 참조 샘플 (예를 들어, 회토류 원소 및/또는 회토류 산화물을 갖지 않는 코팅)은, 3회의 물 켄칭 후에, 제1 영역의 층간박리를 나타내었으며, 이는 일부 경우에 제1 영역의 구역을 완전히 제거하여 제2 영역을 노출시켰다 (도 12 및 도 13). 고화된 코팅에 회토류 원소 및/또는 회토류 산화물이 첨가된 샘플은, 3회의 물 켄칭 후에, 층간박리 및 균열의 구역을 거의 갖지 않으며 대부분 무손상이었다 (도 14). 회토류 원소 및/또는 회토류 산화물이 첨가된 샘플은 제1 영역의 특정 구역까지의 부분적인 층간박리의 구역을 갖지만, 제2 영역까지는 층간박리가 일어나지 않았다 (도 15).

[0080] 자명하며 본 발명에 있어 본질적인 다른 이점이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 특정 특색 및 하위-조합이 유용성을 가지며 다른 특색 및 하위-조합과 관계없이 이용될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 이는 청구범위에 의해 고려되며 그의 범주 내에 포함된다. 본 발명으로부터 많은 가능한 실시양태가 그의 범주로부터 벗어나지 않으면서 있을 수 있으므로, 본원에 제시되거나 또는 첨부 도면에 제시된 모든 사항은 제한적인 의미가 아니라 예시적인 것으로 해석되어야 한다는 것을 이해하여야 한다.

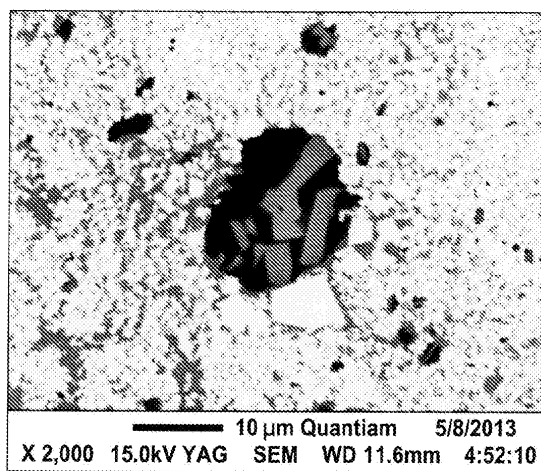
[0081] 첨부된 청구범위의 방법은, 청구범위의 몇몇 측면을 예시하는 것으로 의도된 본원에 기재된 구체적 방법에 의해 그 범주가 제한되지 않으며, 기능적으로 등가인 임의의 방법이 청구범위의 범주 내에 포함되도록 의도된다. 본원에 제시되고 기재된 것들 이외의, 방법의 다양한 변형이 첨부된 청구범위의 범주 내에 포함되도록 의도된다. 추가로, 단지 본원에 개시된 특성의 대표적인 방법 단계가 구체적으로 기재되어 있지만, 방법 단계의 다른 조합이 또한, 구체적으로 열거되지 않았더라도, 첨부된 청구범위의 범주 내에 포함되도록 의도된다. 따라서, 단계, 요소, 구성요소 또는 구성성분의 조합이 본원에서 다소 명시적으로 언급될 수 있지만, 명시적으로 언급되지 않았더라도 단계, 요소, 구성요소 및 구성성분의 다른 조합이 포함된다.

도면

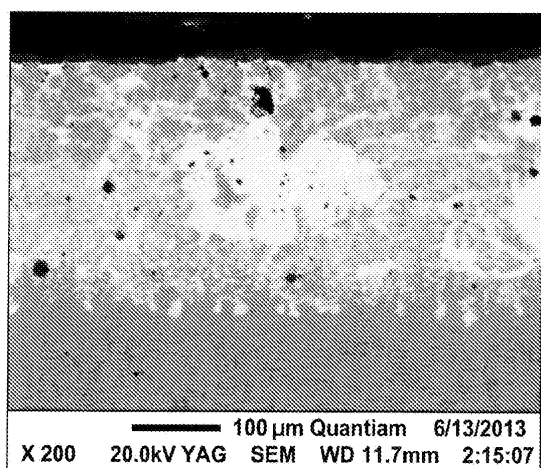
도면1



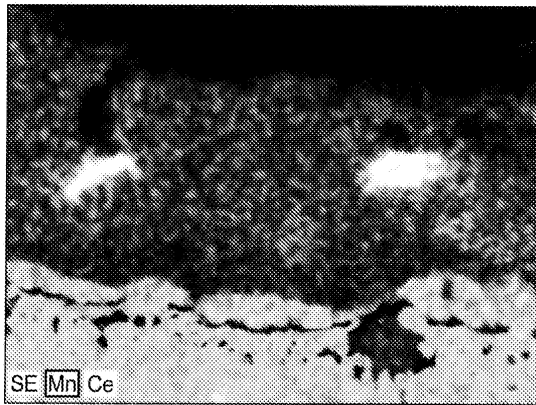
도면2



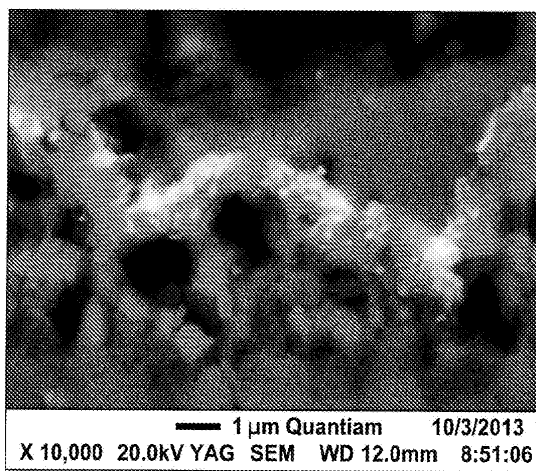
도면3



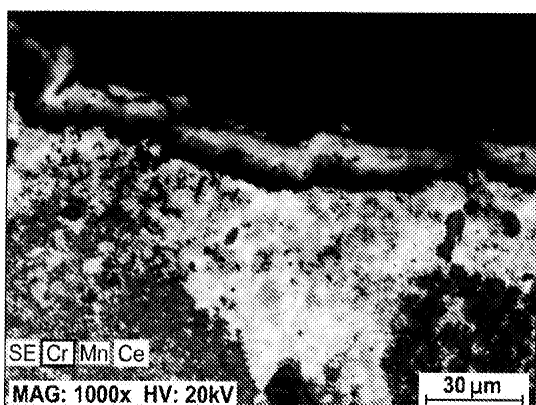
도면4



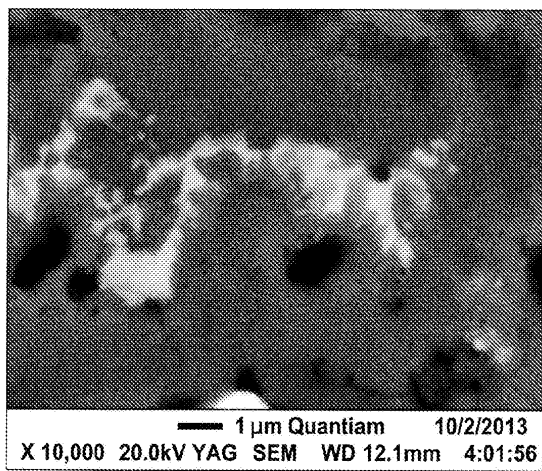
도면5



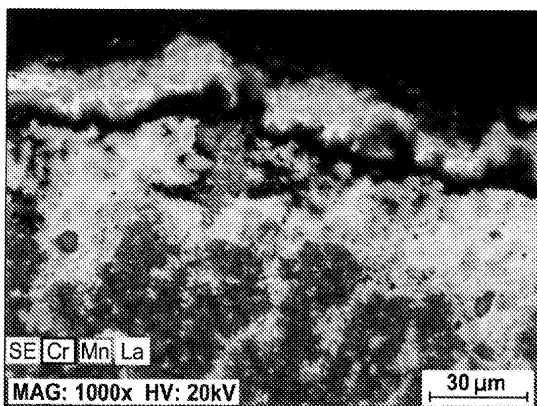
도면6



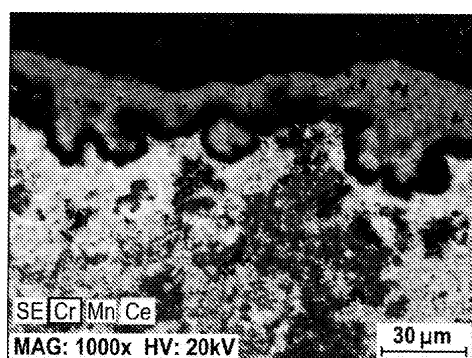
도면7



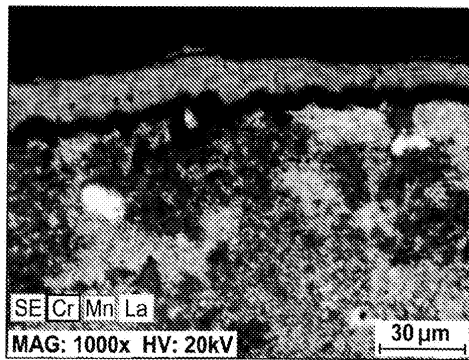
도면8



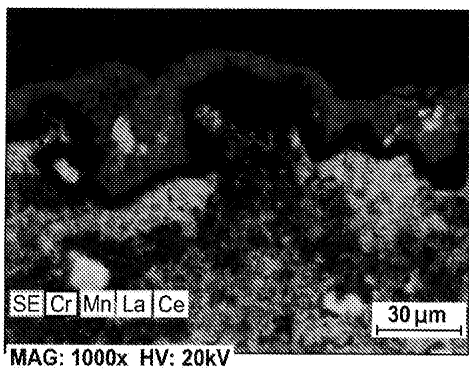
도면9



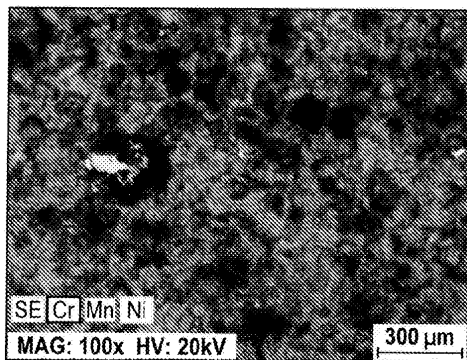
도면10



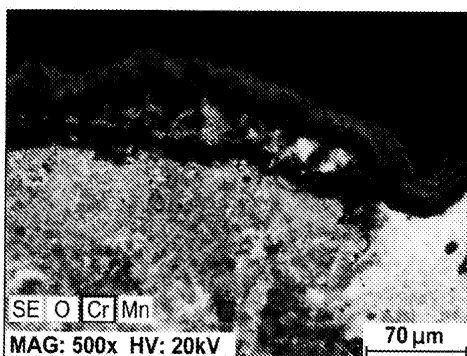
도면11



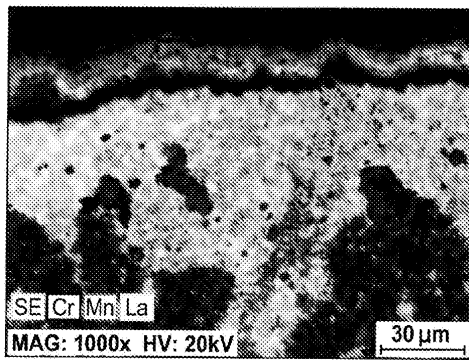
도면12



도면13



도면14



도면15

