

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6959433号
(P6959433)

(45) 発行日 令和3年11月2日 (2021. 11. 2)

(24) 登録日 令和3年10月11日 (2021. 10. 11)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 B 33/157 (2006. 01)	CO 1 B 33/157
CO 1 B 33/16 (2006. 01)	CO 1 B 33/16
CO 2 F 1/58 (2006. 01)	CO 2 F 1/58 P
F 1 6 L 59/02 (2006. 01)	F 1 6 L 59/02

請求項の数 18 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2020-506793 (P2020-506793)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成30年11月13日 (2018. 11. 13)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2020-530430 (P2020-530430A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	令和2年10月22日 (2020. 10. 22)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/013849	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開番号	W02019/093868		特許業務法人池内アンドパートナーズ
(87) 国際公開日	令和1年5月16日 (2019. 5. 16)	(72) 発明者	キム、ミーリ
審査請求日	令和2年2月6日 (2020. 2. 6)		大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
(31) 優先権主張番号	10-2017-0150510		ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
(32) 優先日	平成29年11月13日 (2017. 11. 13)		・パーク
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)	(72) 発明者	オ、ミョンウン
(31) 優先権主張番号	10-2017-0154146		大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
(32) 優先日	平成29年11月17日 (2017. 11. 17)		ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカエアロゲルブランケット製造工程中に発生する超臨界廃液の再生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリカエアロゲルブランケット製造工程中に超臨界乾燥段階で発生する超臨界廃液に硫酸を添加しており、

前記超臨界廃液は、水、有機溶媒及びアンモニウムイオン (NH_4^+) を含むことを特徴とする超臨界廃液の再生方法。

【請求項 2】

前記有機溶媒は、メタノール、エタノール、ヘキサン及びペンタンからなる群から選択される 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の超臨界廃液の再生方法。

【請求項 3】

前記硫酸は、前記超臨界廃液の pH が 2.5 乃至 9.0 になるように添加することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の超臨界廃液の再生方法。

【請求項 4】

前記硫酸は、前記超臨界廃液の pH が 3.0 乃至 5.0 になるように添加することを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の超臨界廃液の再生方法。

【請求項 5】

前記硫酸を添加して生成された不溶性塩を沈殿させて除去する段階をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の超臨界廃液の再生方法。

【請求項 6】

前記不溶性塩は、硫酸アンモニウムであることを特徴とする、請求項 5 に記載の超臨界

廃液の再生方法。

【請求項 7】

前記硫酸が添加された超臨界廃液を遠心分離させる段階と、

前記遠心分離後に上清を取得する段階とをさらに含むことを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の超臨界廃液の再生方法。

【請求項 8】

前記遠心分離は、2000乃至3500rpmの速度で10乃至30分間行われることを特徴とする、請求項 7 に記載の超臨界廃液の再生方法。

【請求項 9】

前記遠心分離段階前に硫酸を添加した超臨界廃液を攪拌する段階をさらに含み、前記攪拌時間は、1乃至6時間であることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の超臨界廃液の再生方法。

10

【請求項 10】

前記遠心分離段階前に硫酸を添加した超臨界廃液を放置する段階をさらに含み、前記放置時間は、5乃至7時間であることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の超臨界廃液の再生方法。

【請求項 11】

前記超臨界廃液の再生方法の全体工程時間は10時間以下であることを特徴とする、請求項 7 乃至 10 のいずれか一項に記載の超臨界廃液の再生方法。

【請求項 12】

20

前記超臨界廃液の再生方法によって取得される最終的に再生された超臨界廃液の回収率は、前記硫酸添加前の超臨界廃液の重量を基準に80%以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の超臨界廃液の再生方法。

【請求項 13】

前記超臨界廃液は、超臨界乾燥段階でシリカゲルに含まれた溶媒及び超臨界流体に複数の圧力パルスと同時に印加して取得され、前記複数の圧力パルスのうち少なくとも2以上は、異なる周波数及び異なる振幅のうち少なくとも一つ以上の特徴を有することを特徴とする、請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載の超臨界廃液の再生方法。

【請求項 14】

請求項 1 乃至 13 のうち何れか一項に記載の超臨界廃液の再生方法によって再生された超臨界廃液を再使用することを特徴とする、シリカエアロゲルブランケットの製造方法。

30

【請求項 15】

前記再生された超臨界廃液は、シリカゾル製造段階、熟成段階及び表面改質段階からなる群から選択される一つ以上の段階で再使用されることを特徴とする、請求項 14 に記載のシリカエアロゲルブランケットの製造方法。

【請求項 16】

前記再使用される再生された超臨界廃液は、シリカエアロゲルブランケット製造に用いられる有機溶媒の全体重量対比85重量%以上であることを特徴とする、請求項 14 または 15 に記載のシリカエアロゲルブランケットの製造方法。

【請求項 17】

40

前記シリカゾル製造段階で再使用される再生された超臨界廃液の量は、シリカゾル製造段階で用いられる有機溶媒の全体重量対比55乃至100重量%であることを特徴とする、請求項 15 に記載のシリカエアロゲルブランケットの製造方法。

【請求項 18】

前記シリカエアロゲルブランケットの熱伝導度は、20mW/mK以下であることを特徴とする、請求項 14 乃至 17 のいずれか一項に記載のシリカエアロゲルブランケットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

〔関連出願の相互参照〕

本出願は、2017年11月13日付韓国特許出願10-2017-0150510号及び2017年11月17日付韓国特許出願10-2017-0154146号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、シリカエアロゲルブランケット製造工程中に発生する超臨界廃液の再生方法及び前記方法によって再生された超臨界廃液を再使用するシリカエアロゲルブランケットの製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0003】

エアロゲル (a e r o g e l) は、ナノ粒子で構成された高多孔性物質であって、高い気孔率と比表面積、そして低い熱伝導度を有し、高効率の断熱材、防音材等の用途で注目されている。このようなエアロゲルは、多孔性構造によって非常に低い機械的強度を有するため、既存の断熱繊維である無機繊維又は有機繊維等の繊維上ブランケットにエアロゲルを含浸し結合させたエアロゲル複合体が開発されている。一例に、シリカエアロゲルを用いたシリカエアロゲル含有ブランケットの場合、シリカゾルの製造段階、ゲル化段階、熟成 (A g i n g) 段階、表面改質段階及び乾燥段階を介して製造される。特に、従来の技術は、熟成段階で少量の NH_4OH を用い、表面改質剤としてHexamethyl
disilazane (HMD S) を用いるが、このとき、HMD SがTrimethyl
Silanol (TMS) 又はTrimethyl Ethoxy Silanol
(TMES) に分解されながら NH_3 が発生する。このうち一部は、超臨界乾燥中に二酸化炭素と反応して炭酸アンモニウム塩を形成し、一部は、回収エタノールに残留するようになる。前記のようなエアロゲル製造工程での超臨界乾燥方法は、韓国公開特許第2002-0062287号 (出願番号: 10-2002-7004531) に記述されている。

20

【0004】

一方、前記エアロゲルブランケット (A e r o g e l B l a n k e t) が既存の断熱材対比卓越な断熱性能に比べ市場が成長できない理由としては、高いコストがある。高価の原料と複雑な製造工程、そして製造過程で発生する多量の廃液の処理費用等によって製品価格が他の断熱材に比べ相対的に高いからである。

30

【0005】

前記価格上昇の要因のうち、原料を交替するか製造工程を変更し原価を削減する方法は、製品の品質に直接的な影響が与えられるため適用しにくいので、最も容易に原価を下げる方法は、製造過程で発生する廃液を再使用する方法である。

【0006】

しかし、前記廃液を再使用する場合、第一は残留する NH_4^+ によってエアロゲルブランケットの物性が低下 (熱伝導度の増加) され、第二は前駆体溶液のゲル化時間を調節しにくく、第三は超臨界乾燥段階で用いる二酸化炭素と反応して形成した炭酸アンモニウム塩によって超臨界乾燥設備の配管が詰まる等の問題を起こし得る。

40

【0007】

このため、本発明は、前記問題を解決するための新規な超臨界廃液の再生方法を提供する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記従来の技術の問題点を解決するために案出されたものであって、本発明の解決しようとする課題は、シリカエアロゲルブランケット製造工程中に超臨界乾燥段階で発生した超臨界廃液を再生し再使用することで、製造原価を削減できるとともに、シリカエアロゲルブランケットの断熱性能低下を防止できるシリカエアロゲルブランケットの

50

製造方法を提供することである。

【0009】

具体的に、本発明は、硫酸を添加し超臨界廃液内に存在するアンモニウムイオンを硫酸アンモニウム (ammonium sulfate、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 塩の形態で沈殿させた後除去して再使用することで、均一な気孔を形成して、シリカエアロゲルブランケットの断熱性能を改善させることができる超臨界廃液の再生方法を提供する。

【0010】

また、本発明の解決しようとする他の課題は、沈殿過程中の遠心分離工程を適用する段階をさらに含み得ることにより、沈殿時間を大幅に短縮させて再生にかかる工程時間を短縮させ、かつ再生された超臨界廃液の回収率をさらに増加させる超臨界廃液の再生方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、シリカエアロゲルブランケット製造工程中に超臨界乾燥段階で発生する超臨界廃液に硫酸を添加することを特徴とする超臨界廃液の再生方法を提供する。

【0012】

また、本発明は、超臨界廃液に硫酸を添加する段階の後に遠心分離させる段階をさらに含むことを特徴とする超臨界廃液の再生方法を提供する。

【0013】

また、本発明は、前記超臨界廃液の再生方法によって再生された超臨界廃液を再使用することを特徴とするシリカエアロゲルブランケットの製造方法を提供する。

20

【発明の効果】

【0014】

本発明の超臨界廃液の再生方法によれば、シリカエアロゲルブランケット製造過程中に発生する超臨界廃液を再生し再使用することで、製造原価を削減できるとともに断熱性能低下を防止できるシリカエアロゲルブランケットを製造できる。

【0015】

特に、本発明は、前記再生方法で硫酸を添加し超臨界廃液内に存在するアンモニウムイオンを硫酸アンモニウム (ammonium sulfate、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 塩の形態で除去して再生することで、他の再生方法対比エアロゲルの均一な気孔を形成して、断熱性能を改善させたシリカエアロゲルブランケットを製造できる。

30

【0016】

また、本発明は、硫酸添加段階の後に遠心分離する段階をさらに含み得ることにより、沈殿時間を大幅に短縮させて再生にかかる工程時間を短縮させ、かつ再生された超臨界廃液の回収率をさらに増加させることができる。

【0017】

本明細書に添付される次の図面は、本発明の具体的な実施例を例示するものであり、前述した発明の内容とともに本発明の技術思想をより理解させる役割を担うものであるため、本発明は、そのような図面に記載された事項にのみ限定され解釈されてはならない。

【図面の簡単な説明】

40

【0018】

【図1】一価の陽イオン (a) 及び陰イオン (b) 濃度によるシリカエアロゲルの表面的変化を示すグラフである。

【図2】シリカゾルに含まれたNaClの濃度によるシリカエアロゲルの気孔大きさ分布 (pore size distribution) を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例1乃至6及び比較例1乃至3によるシリカエアロゲルブランケット内のシリカエアロゲルの気孔大きさ分布 (pore size distribution) を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例7乃至9によるシリカエアロゲルブランケット内のシリカエアロゲルの気孔大きさ分布 (pore size distribution) を示すグラフ

50

である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明に対する理解を深めるために本発明をさらに詳細に説明する。

【0020】

このとき、本明細書及び特許請求の範囲において用いられた用語や単語は、通常或又は辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最善の方法によって説明するために、用語の概念を適宜定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0021】

本発明は、超臨界乾燥工程後に発生する超臨界廃液を再生し再使用することで、製造原価を削減できるとともにシリカエアロゲルブランケットの断熱性能低下を防止できる超臨界廃液の再生方法及びシリカエアロゲルブランケットの製造方法を提供することを目的とする。

【0022】

このため、本発明の一実施形態による超臨界廃液の再生方法は、シリカエアロゲルブランケットの製造方法において、超臨界乾燥工程後に発生する超臨界廃液に硫酸を添加することとを特徴とし、本発明の一実施形態によるシリカエアロゲルブランケットの製造方法は、前記超臨界廃液の再生方法によって再生された超臨界廃液を再使用することとを特徴とする。

【0023】

以下、前記本発明の超臨界廃液の再生方法及びシリカエアロゲルブランケットの製造方法を詳しく説明する。

【0024】

〔超臨界廃液の再生方法〕

本発明の一実施形態による超臨界廃液の再生方法は、具体的にシリカエアロゲルブランケット製造工程中に超臨界乾燥段階で発生する超臨界廃液に硫酸を添加し廃液を再生することとを特徴とする。

【0025】

前記本発明の超臨界廃液とは、超臨界乾燥工程後に発生する廃液を意味し、これは、水、有機溶媒及びアンモニウムイオン (NH_4^+) を含んでよく、前記有機溶媒は、メタノール、エタノール、ヘキサン及びペンタンからなる群から選択される1種以上であってよく、より具体的に、エタノールであってよい。

【0026】

一方、本発明の超臨界廃液は、超臨界乾燥段階でシリカゲルに含まれた溶媒及び超臨界流体に複数の圧力パルスと同時に印加し収得されてよい。

【0027】

前記複数の圧力パルスのうち少なくとも2以上は、異なる周波数及び異なる振幅のうち少なくとも一つ以上の特徴を有し、これを介してシリカゲルに含まれた溶媒を速かに超臨界流体と交換して超臨界廃液を速やかに収得でき、これによってシリカエアロゲルブランケット製造時間を大きく短縮させることができる。

【0028】

建設又は産業現場で、断熱材として広く用いられているシリカエアロゲルは、その表面を疎水化させない場合、シリカ表面のシラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) の親水性のため空気中の水を吸収するようになり、熱伝導率が徐々に高くなるという短所があり、乾燥工程で気孔崩壊が深化されスプリングバック (spring back) 現象を期待しにくい、メソポア (mesopore) を有する超断熱製品を製造しにくい問題がある。

【0029】

したがって、空気中の水気吸収を抑制し低い熱伝導率を維持するためには、シリカエアロゲル表面を疎水性に改質する段階が必須である。よって、一般的にシリカエアロゲルは

10

20

30

40

50

、シリカゾル製造段階、ゲル化段階、熟成段階、表面改質段階及び超臨界乾燥段階を介して製造される。

【0030】

一方、前記表面改質段階に用いられる表面改質剤は、シリカエアロゲル表面の疎水化過程でアンモニウムイオン (NH_4^+) を形成するところ、前記アンモニウムイオンを除去せずにシリカゾル製造段階の溶媒として再使用する場合、廃液内に含まれたアンモニウムイオンによってシリカゾル溶液のpHが高くなりゲル化時間の調節が難しいため、所望の物性の製品を製造できず、その後、超臨界乾燥段階では、二酸化炭素と反応して炭酸アンモニウム塩を形成し超臨界乾燥装置の配管が詰まることがあり、一部は超臨界廃液に残留し最終シリカエアロゲル又はシリカエアロゲルブランケットの熱伝導度を増加させる等の断熱性能を低下させる問題をもたらすことがある。

10

【0031】

このため、本発明の目的であるシリカエアロゲルブランケット製造原価を削減しつつも最終製品の断熱性能低下を防止するためには、超臨界廃液を再使用する前に前記超臨界廃液に含まれた残留アンモニウムイオン (NH_4^+) を除去する再生段階が必須である。

【0032】

具体的に、本発明は、超臨界乾燥段階後に発生する超臨界廃液に硫酸を添加し廃液を再生することを特徴とする。

【0033】

前記超臨界廃液に硫酸ではない酢酸、塩酸又は窒酸等の酸を添加してpHを低める場合、シリカゾル製造段階での再使用時にゲル化時間の調節は可能であるが、残留アンモニウムイオン及び添加された酸との中和反応によって形成された塩は廃液に溶解され依然として存在できるところ、これは、アンモニウムイオン自体を除去することではなく、前記溶解された塩は、ゲル化反応時に均一な気孔を形成することを邪魔し、最終製品の断熱性能を低下させる問題があり得る。

20

【0034】

具体的に、図1を見れば、一価陽イオン又は陰イオンの濃度が増加するほどシリカエアロゲルの表面積が減少することを確認でき、図2を見れば、シリカゾルに含まれたNaClの濃度が増加するほどシリカエアロゲルの気孔大きさ分布 (pore size distribution) が増加し、均一な気孔が形成されないことを確認できる (JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 27 (1992) 1567-1574『Control of pore size distribution of silica gel through sol-gel process using inorganic salts and surfactants as additives』)。特に、前記イオンの原子価が低いほど前記影響はさらに大きくなると予想できる (Schulze-Hardy law)。

30

【0035】

これにより、超臨界廃液内の塩がイオン形態で残留する場合には、均一なmesoporeの形成に悪影響を与えて最終製品の断熱性能が低下されることを予想できる。

【0036】

本発明は、超臨界廃液に硫酸を添加するところ、これは、超臨界廃液内に存在するアンモニウムイオンと反応して有機溶媒、より具体的にエタノールに溶解されない不溶性の硫酸アンモニウム (ammonium sulfate、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 塩を形成するようになり、前記塩を沈殿又は濾過させて除去する場合、均一な気孔大きさ分布 (pore size distribution) を有し断熱性能に優れたシリカエアロゲルを製造することを特徴とする。

40

【0037】

一方、本発明の前記硫酸は、超臨界廃液のpHが2.5乃至9.0、より好ましくは3.0乃至5.0となるようにする量で添加されてよい。

【0038】

50

硫酸添加量が前記範囲未満の場合には、残留アンモニウムイオンの除去が微々で、超臨界廃液の再生が行われないこともあり、前記範囲超過の場合には、硫酸アンモニウム塩の形成に必要な水準以上に硫酸が添加され、原材料費を不要に高めることがあり、超臨界廃液のpHが低すぎてシリカゾル製造段階に再使用できない問題があり得る。

【0039】

前記適切な量の硫酸を添加した本発明の再生された超臨界廃液のpHは2.5乃至9.0、より好ましくは3.0乃至5.0であってよい。

【0040】

前記再生された超臨界廃液のpHが前記範囲未満の場合、ゲル化時間が長すぎるか過量のゲル化剤が必要な問題があり得、硫酸アンモニウム塩が再び溶解されシリカゾル内の硫酸塩及びアンモニウムイオン含量が高くなり得る。前記範囲超過の場合、ゲル化時間が短すぎてブランケット基材に完全に含浸される前にゲル化反応が起き、シリカエアロゲル原料の損失又は最終製品の断熱性能が低下される問題があり得る。

10

【0041】

また、本発明において、超臨界廃液に硫酸を添加した直後から直ぐ残留アンモニウムイオンと硫酸による不溶性塩の生成反応が開始され、超臨界廃液が再生し始まるため、硫酸が添加された超臨界廃液、例えば、硫酸添加直後の超臨界廃液のpHは再生された超臨界廃液のpHと同一であってよい。

【0042】

また、本発明の一実施形態によれば、前述した通り硫酸を添加し生成された不溶性塩を沈殿させて除去する段階をさらに含んでよい。

20

【0043】

一方、超臨界廃液の再生工程と繋がるエアロゲルブランケット製造工程時間の効果的な短縮及び廃液回収率の改善側面で、好ましくは前記硫酸を添加する段階の後に前記硫酸が添加された超臨界廃液を遠心分離させる段階、及び、前記遠心分離後に上清を収得する段階をさらに含んでよい。

【0044】

具体的に、本発明の一実施形態によって、沈殿段階で遠心分離を適用する場合、沈殿時間を大幅に短縮させ、再生にかかる工程時間の短縮及び再生された超臨界廃液回収率をさらに増加させることができる。

30

【0045】

前記遠心分離工程をさらに含む場合、本発明の一実施形態による超臨界廃液の再生方法の全体工程時間は10時間以下、具体的には8時間以下、より具体的には6時間以下であってよい。

【0046】

また、本発明は、再生された超臨界廃液回収率を増加させており、本発明の再生された超臨界廃液回収率は、硫酸添加前の超臨界廃液の重量を基準に80%以上、具体的には90%以上、より具体的には95%以上、さらに具体的には100%であってよい。

【0047】

前記再生された超臨界廃液回収率は、再生処理前（すなわち、硫酸を添加する前）の超臨界廃液の量対比再生処理後アンモニアが十分に除去され再使用可能な最終的に再生された超臨界廃液の量を示すものであって、『再生された超臨界廃液回収率(%)=(超臨界廃液内に含まれた不溶性塩を沈殿及び除去した後に収得された溶液の重量)/(再生処理前の超臨界廃液の重量)×100』で求めてよく、ここで「溶液」は、不溶性塩が除去され再使用可能な最終再生された超臨界廃液を意味するものであってよく、遠心分離工程をさらに含む場合、前記溶液は、不溶性塩を沈殿させた後に収得された上清を意味するものであってよい。

40

【0048】

一方、前記遠心分離は、2000乃至3500rpm、より具体的には3000乃至3500rpmの速度で10乃至30分間、より具体的には10乃至20分間行われるのが

50

好ましい。

【0049】

前記範囲の速度及び／又は時間を満たす場合、塩の沈殿がよく行われ得るため、再生された超臨界廃液回収率がさらに向上され、前記再生された超臨界廃液を再使用して製造したシリカエアロゲルブランケットの物性をさらに改善でき、過度な速度及び時間条件で行うことによる無駄なエネルギーの浪費を防ぐことができるため、効率的な工程を行うことができる。

【0050】

また、本発明の超臨界廃液の再生方法は、遠心分離段階前に硫酸を添加した超臨界廃液を攪拌する段階をさらに含んでよく、前記攪拌時間は1乃至6時間、より具体的には1乃至3時間であってよい。この場合、添加された硫酸が超臨界廃液に均一に分散され硫酸アンモニウム塩が容易に形成し得る。

10

【0051】

前記範囲の攪拌速度及び／又は攪拌時間を満たす場合、硫酸とアンモニウムイオンの反応が完全に行われアンモニウムイオン除去率が著しく高くなり、シリカエアロゲルブランケット製造に再使用する場合、優れた物性を確保できる利点があり、過度な速度及び時間条件で行うことによる無駄なエネルギーの浪費問題を防ぐことができるため、効率的な工程を行うことができる。

【0052】

また、本発明の超臨界廃液の再生方法は、遠心分離段階前に硫酸を添加した超臨界廃液を放置する段階をさらに含んでよく、前記放置時間は1乃至8時間、より具体的には5乃至7時間であってよい。この場合、添加された硫酸が超臨界廃液に均一に分散され硫酸アンモニウム塩が容易に形成し得る。

20

【0053】

前記範囲の放置時間を満たす場合、硫酸とアンモニウムイオンの反応が完全に行われアンモニウムイオン除去率が著しく高くなり、シリカエアロゲルブランケット製造に再使用する場合、優れた物性を確保できる利点があり、過度な速度及び時間条件で行うことによる無駄なエネルギーの浪費問題を防ぐことができ、効率的な工程を行うことができる。

【0054】

[シリカエアロゲルブランケットの製造方法]

30

本発明の一実施形態によるシリカエアロゲルブランケットの製造方法は、前記再生された超臨界廃液をシリカエアロゲルブランケット製造に再使用することの特徴とする。

【0055】

本発明の一実施形態によるシリカエアロゲルブランケットの製造方法は、前記再生された超臨界廃液をシリカゾル製造段階、熟成段階及び表面改質段階からなる群から選択される一つ以上の段階で再使用してよく、より具体的にはシリカゾル製造段階で再使用してよい。

【0056】

また、本発明のシリカエアロゲルブランケットの製造方法は、シリカエアロゲルブランケット製造工程中に熟成廃液及び表面改質廃液を回収し、熟成段階及び表面改質段階のうち一つ以上の段階に再使用する段階をさらに含んでよい。

40

【0057】

言い換えれば、熟成段階及び表面改質段階を介して回収された熟成廃液及び表面改質廃液も回収し、次のシリカエアロゲルブランケット製造に再使用可能であり、具体的に熟成段階及び表面改質段階のうち一つ以上の段階で再使用してよい。前記熟成段階及び表面改質段階に再使用される熟成廃液及び表面改質廃液は、多量のアンモニウムイオンが含まれていてもシリカエアロゲルブランケットの断熱性能低下をもたらさないのので、別途の処理なく再使用して製造原価を削減できる。

【0058】

従来、酢酸又は塩酸等を添加し超臨界廃液を再生する場合には、再生された後にも中和

50

反応により形成された塩が溶解されて存在し、再生効果が高くなかったところ、再使用される量は、シリカエアロゲルブランケット製造に用いられる有機溶媒の全体重量対比 80 重量%未満だった。

【0059】

しかし、本発明の超臨界廃液の再生方法による場合、アムモニア除去効率が高いため、前記再生された超臨界廃液はシリカエアロゲルブランケット製造に用いられる有機溶媒の全体重量対比 85 重量%以上、より具体的には 90 重量%以上であってよく、シリカゾル製造段階では、前記再生された超臨界廃液をシリカゾル製造段階で用いられる有機溶媒の全体重量対比 55 乃至 100 重量%、具体的には 70 乃至 100 重量%を再使用できるため、製造原価を著しく削減できる。

10

【0060】

本発明のシリカエアロゲルブランケットの製造方法は、前記再生された超臨界廃液をシリカエアロゲルブランケット製造に再使用するとし、初めて用いる純粋な溶媒 (fresh 溶媒) のみを用いて製造したシリカエアロゲルブランケットの熱伝導度より断熱性能が低下されず、具体的に再生された超臨界廃液を再使用して製造した本発明のシリカエアロゲルブランケットの熱伝導度は 20 mW/mK 以下、より具体的に 19 mW/mK 以下であってよい。また、本発明の一実施形態によって再生された超臨界廃液を再使用して製造した本発明のシリカエアロゲルブランケットは、BET 表面積が $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、具体的に $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より具体的に $780 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、平均気孔大きさが 10 nm 以上であり、平均気孔体積が $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、具体的に $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より具体的に $2.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であってよい。

20

【0061】

このように、本発明は、シリカエアロゲルブランケット製造工程中に発生する超臨界廃液を硫酸を利用し再生して再使用することで、製造原価を削減できるとともにシリカエアロゲルブランケットの断熱性能低下を防止でき、他の酸を添加する再生方法対比均一な気孔を形成して断熱性能を改善させたシリカエアロゲルブランケットを製造できる。

【0062】

以下、本発明が属する技術分野において、通常の知識を有する者が容易に実施できるように、本発明の実施例に対して詳しく説明する。しかし、本発明は、色々と異なる形態で具現されてよく、ここで説明する実施例に限定されない。

30

【0063】

(実施例 1 乃至 6)

テトラエチルオルトシリケート (TEOS) とエタノールを 3 : 1 の重量比で混合して製造した混合溶液に、水に希釈した塩酸溶液 (濃度 = 0.15 重量%) を前記混合溶液の pH が 1 になるように添加した後、混合してシリカゾル (シリカゾル内のシリカ含量 = 4 重量%) を製造した。次に、前記シリカゾルにアムモニア触媒を 0.5 体積%で添加し、ガラス繊維を浸漬させた後ゲル化させシリカ湿潤ゲル複合体を製造した。

【0064】

製造したシリカ湿潤ゲル複合体を、エタノール溶液中に 70°C の温度で 1 時間放置して熟成させた。

40

【0065】

次に、ヘキサメチルジシラザンとエタノールを 1 : 19 の体積比で混合して製造した表面改質剤溶液を、湿潤ゲルに対して 90 体積%で添加し、 70°C で 4 時間表面改質させ疎水性のシリカ湿潤ゲル複合体を製造した。前記疎水性シリカ湿潤ゲル複合体を 7.2 L の超臨界抽出器 (extractor) に入れ CO_2 を注入した。次に、抽出器内の温度を 1 時間にかけて 60°C に昇温し、 50°C 、 100 bar で超臨界乾燥した。このとき、分離器の下端を介して超臨界廃液を回収した。

【0066】

前記回収された超臨界廃液 100 g に対し、再生された超臨界廃液の pH が下記表 1 に記載された pH になるように硫酸を 10 分乃至 20 分添加し、常温で 12 時間放置して不

50

溶性塩を沈殿させて除去し超臨界廃液の再生を完了した。

【0067】

前記再生された超臨界廃液を前記シリカゾル製造段階で必要なエタノールの85%ほど用い、残りの15%は、最初に用いる純粋エタノールを用いて、再生された超臨界廃液を再使用したシリカエアロゲルブランケットを製造した。

【0068】

(実施例7)

テトラエチルオルトシリケート (TEOS) とエタノールを3:1の重量比で混合して製造した混合溶液に、水に希釈した塩酸溶液 (濃度=0.15重量%) を前記混合溶液のpHが1になるように添加した後、混合してシリカゾル (シリカゾル内のシリカ含量=4重量%) を製造した。次に、前記シリカゾルにアモニア触媒を0.5体積%で添加し、ガラス繊維を浸漬させた後ゲル化させシリカ湿潤ゲル複合体を製造した。

10

【0069】

製造したシリカ湿潤ゲル複合体を、エタノール溶液中に70℃の温度で1時間放置して熟成させた。

【0070】

次に、ヘキサメチルジシラザンとエタノールを1:19の体積比で混合して製造した表面改質剤溶液を、湿潤ゲルに対して90体積%で添加し、70℃で4時間表面改質させ疎水性のシリカ湿潤ゲル複合体を製造した。前記疎水性シリカ湿潤ゲル複合体を7.2Lの超臨界抽出器 (extractor) に入れCO₂を注入した。次に、抽出器内の温度を1時間にかけて60℃に昇温し、50℃、100barで超臨界乾燥した。このとき、分離器の下端を介して超臨界廃液を回収した。

20

【0071】

前記回収された超臨界廃液100gに対し、再生された超臨界廃液のpHが4.0になるように硫酸を10乃至20分間添加し、2時間攪拌した後、3000rpmで15分間遠心分離を行った。前記遠心分離後、きれいな上清を取り超臨界廃液の再生を完了した。

【0072】

前記上清を用いて次のシリカゾル製造段階で再使用しており、具体的に、シリカゾル製造段階で用いるエタノールの70重量%ほどには前記上清を用い、残りの30重量%は、最初に用いる純粋エタノールを用いてシリカエアロゲルブランケットを製造した。

30

【0073】

(実施例8乃至16)

前記実施例7で攪拌/放置可否及び遠心分離速度及び時間を下記表1に記載された通りにしたことを除いては、実施例7と同一の方法でシリカエアロゲルブランケットを製造した。

【0074】

(比較例1)

前記実施例1でシリカエアロゲルブランケット製造時に超臨界廃液を再使用せず、最初に用いる純粋エタノールのみを用いたことを除いては、実施例1と同一の方法でシリカエアロゲルブランケットを製造した。

40

【0075】

(比較例2及び3)

前記実施例1で硫酸ではない酢酸及び塩酸をそれぞれ下記表1に記載された量だけ添加したことを除いては、実施例1と同一の方法でシリカエアロゲルブランケットを製造した。

【0076】

【表 1】

	添加した酸 種類	再生された 超臨界廃液 pH	硫酸添加後 の追加運転 条件 (hrs:時間)	沈殿方法 (hrs:時間、min:分)
実施例 1	硫酸	8.6	－	自然沈殿 12hrs
実施例 2		8.5	－	
実施例 3		8.2	－	
実施例 4		4.1	－	
実施例 5		3.2	－	
実施例 6		2.7	－	
実施例 7		4.0	攪拌 2hrs	遠心分離 3000rpm、15min
実施例 8		4.0	攪拌 6hrs	
実施例 9		4.0	攪拌 12hrs	
実施例 10		4.0	放置 2hrs	遠心分離 3000rpm、15min
実施例 11		4.0	放置 6hrs	
実施例 12		4.0	放置 12hrs	
実施例 13		4.0	攪拌 2hrs	遠心分離 2000rpm、15min
実施例 14		4.0		遠心分離 3500rpm、15min
実施例 15		4.0		遠心分離 3000rpm、10min
実施例 16		4.0		遠心分離 3000rpm、20min
比較例 1	－	－(再生しな い)	－	－
比較例 2	酢酸	6.5	－	自然沈殿 12hrs
比較例 3	塩酸	2.0	－	

【0077】

(実験例)

前記実施例 1 乃至実施例 16 及び比較例 1 乃至比較例 3 の各物性を測定し、その結果を下記表 2 に示した。

【0078】

1) BET 比表面積 (m^2/g)、平均気孔大きさ (nm)、平均気孔体積 (cm^3/g)

10

20

30

40

50

各実施例及び比較例で製造したシリカエアロゲルブランケットを、Micrometris社のASAP 2010機器を用いて部分圧 ($0.01 < p/p_0 < 1$) によって吸着される窒素ガスの吸着量及び脱着量から分析した。

【0079】

2) 厚さ (mm) 及び熱伝導度 (mW/mK 、 25°C)

各実施例及び比較例で製造したシリカエアロゲルブランケットを、NETZSCH社のHFM 456装置を用いて厚さ及び常温の熱伝導度を測定した。

【0080】

3) シリカゾルゲル化時間の測定 (without catalyst)

各実施例及び比較例でゲル化触媒を添加せず、ゲル化される時間を測定した。ゲル化時間は、シリカゾルが入っている器を覆した時に形態の変化がない時点を基準にした。ゲル化触媒なしにゲル化される時間が長いほどシリカゾルの貯蔵安定性に優れ、長期間保管に容易であることを示す。

10

【0081】

4) 再生された超臨界廃液の回収率 (%)

実施例及び比較例のそれぞれの再生された超臨界廃液の回収率 (%、重量基準) を下記式で計算した。

【0082】

【数1】

再生された超臨界廃液の回収率 (%) = (超臨界廃液内に含まれた不溶性塩を沈殿及び除去した後取得された溶液の重量) / (再生処理前の超臨界廃液の重量) ×

20

100

【0083】

【表 2】

	BET 比表面積 (m^2/g)	平均気孔 大 き さ (nm)	平均気孔 体 積 (cm^3/g)	厚さ (mm)	熱伝導度 (mW/mK)	シリカゾル ゲル化時間 (without catalyst、 hr)	再生され た超臨界 廃液の回 収率(%)
実施例 1	788	10.9	3.0	10.7	18.9	～1hr	90
実施例 2	811	10.1	2.9	10.5	18.7	～2hrs	85
実施例 3	816	10.8	3.1	10.4	17.8	～3hrs	85
実施例 4	825	10.5	3.2	10.5	17.6	>24hrs	80
実施例 5	809	10.6	3.0	10.4	18.1	>24hrs	80
実施例 6	789	11.6	2.9	10.6	18.8	>24hrs	80
実施例 7	791	10.7	2.9	10.3	18.4	>24hrs	100
実施例 8	810	11.0	2.9	10.1	18.3	>24hrs	100
実施例 9	805	10.9	3.0	10.3	18.1	>24hrs	100
実施例 10	610	13.4	2.0	10.2	19.1	>24hrs	100
実施例 11	742	13.1	2.5	10.0	18.4	>24hrs	100
実施例 12	796	11.2	2.9	10.3	18.2	>24hrs	100
実施例 13	620	13.5	2.1	10.2	19.0	>24hrs	100
実施例 14	809	10.8	3.0	10.2	18.3	>24hrs	100
実施例 15	720	13.2	2.3	10.4	18.7	>24hrs	100
実施例 16	799	10.3	3.1	10.2	18.4	>24hrs	100
比較例 1	764	11.0	3.1	10.4	18.3	>24hrs	—
比較例 2	791	11.5	2.8	10.2	21.5	>24hrs	—(不溶性 塩生成さ れない)
比較例 3	806	14.2	3.3	10.6	20.1	>24hrs	—(不溶性 塩生成さ れない)

【 0 0 8 4 】

前記表 2 及び図 3 と図 4 でみられる通り、回収された超臨界廃液に硫酸を適正量添加し再生した超臨界廃液を再使用して製造したシリカエアロゲルブランケットは、平均気孔大

10

20

30

40

50

きさが小さいつつも、平均気孔ボリュームが大きく、比較的均一な大きさの気孔を有し、BET比表面積が大きくて優れた断熱性能を具現できることを確認できた。

【0085】

これは、超臨界廃液を再使用していない最初に用いられる純粋エタノールのみを用いた比較例1のシリカエアロゲルブランケットと同等又は類似の水準だった。

【0086】

また、図3及び図4は、気孔直径に対する分布図を示すものであり、図3の実施例1乃至6と図4の実施例7乃至9の分布図が図3の比較例1乃至3の分布図に比べ幅が狭くて高いことを示しており、図3及び図4を介して実施例が比較例に比べ比較的均一な大きさの気孔を有することを確認できる。

10

【0087】

また、実施例の中でも同一の方法で超臨界廃液を再生する実施例1乃至6において、再生された超臨界廃液のpHが3.0乃至5.0である実施例4及び5が最も優れた物性を示し、断熱性能もまた優秀なことを確認できた。

【0088】

同時に、硫酸添加後攪拌及び／又は遠心分離等の別途工程をさらに行う実施例6乃至16は、優れた断熱性能を確保しつつも、再生された超臨界廃液の回収率が著しく高く、沈殿時間を大幅に短縮させ全体工程の効率を高められることを確認できる。

【0089】

また、硫酸ではない酢酸、塩酸を用いた比較例2及び3は、実施例対比気孔均一度が実施例に比べ著しく落ち（図3参照）、熱伝導度もまた実施例より高くいため、断熱性能が良くないことを確認できた。

20

【0090】

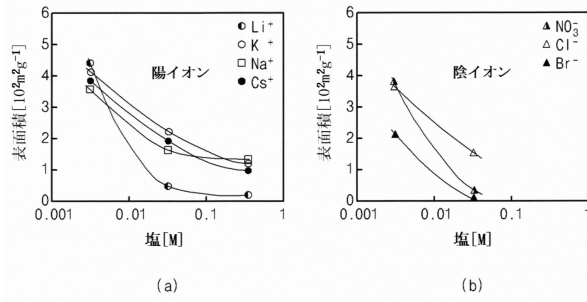
このように、本発明によって再生された超臨界廃液を再使用する場合、原価を削減しつつ物性低下を防止でき、優れた断熱性能を確保するシリカエアロゲルブランケットを製造できることが分かる。

【0091】

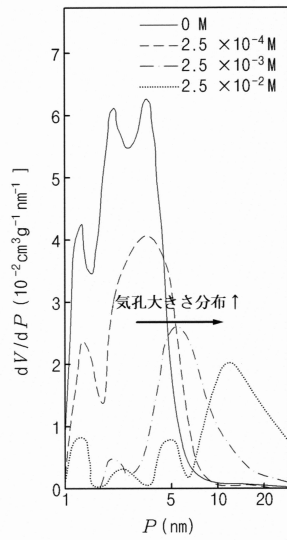
前述した本発明の説明は、例示のためのものであり、本発明が属する技術分野の通常の知識を有する者は、本発明の技術的思想や必須の特徴を変更せずに他の具体的な形態に容易に変形が可能であることを理解できるはずである。そのため、以上で記述した実施形態は全ての面において例示的なものであり、限定的ではないものとして理解しなければならない。

30

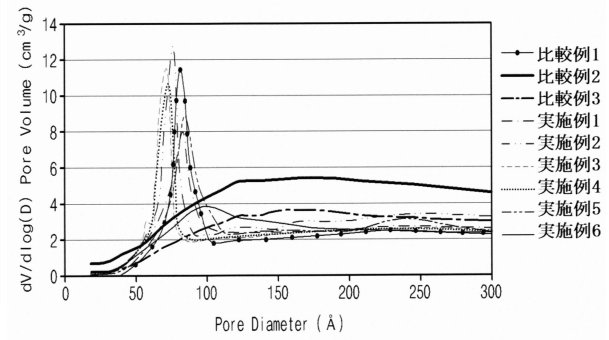
【図 1】



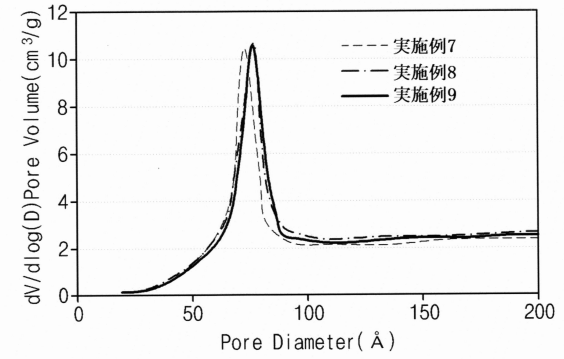
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 オ、キョンーシル

大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 イ、チェーキュン

大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 佐藤 慶明

(56)参考文献 特開平11-335115 (JP, A)

米国特許出願公開第2016/0046495 (US, A1)

特開2011-190548 (JP, A)

国際公開第2017/142243 (WO, A1)

国際公開第2017/135752 (WO, A1)

特公昭46-026108 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00 — 33/193

F16L 59/00 — 59/22

C02F 1/58 — 1/64

CPlus/REGISTRY (STN)