



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0082204
(43) 공개일자 2018년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10C 3/00 (2006.01) C10G 15/10 (2006.01)
C10G 32/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C10C 3/002 (2013.01)
C10G 15/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0003601
(22) 출원일자 2017년01월10일
심사청구일자 2017년01월10일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 307 (역삼동, 역삼아이파크아파트) 203동 604호

허영정
충청북도 단양군 상진18길 5 (단양읍, 서주빌라) 서주빌라 가동 202호

임윤지
전라북도 전주시 완산구 용머리로 20. 103-805

(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 석유 잔사유에 방사선 전처리를 통한 고품질 등방성 피치의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 방사선 전처리를 이용하여 등방성 피치를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 석유 잔사유를 방사선으로 전처리하는 단계(단계 1); 및 상기 방사선으로 전처리된 석유 잔사유를 열처리하는 단계(단계 2); 를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 석유 잔사유를 방사선 전처리 후 고온에서 열처리함으로써, 방향족 고리에 대한 중합의 정도가 현저히 증가하고 얻어진 피치의 탄화수율이 증가하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10G 32/04 (2013.01)

C10G 2400/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0001858

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 탄소밸리구축사업

연구과제명 석유잔사유를 이용한 음극재 코팅용 핏치 및 응용기술개발

기 여 율 50/100

주관기관 GS칼텍스

연구기간 2015.07.01 ~ 2016.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016H1D5A1909732

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역신산업선도인력양성사업

연구과제명 차폐효율 50dB 이상 자동차/항공기용 흡음 및 전자파차폐소재 개발

기 여 율 50/100

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

석유 잔사유를 방사선으로 전처리하는 단계(단계 1); 및

상기 방사선으로 전처리된 석유 잔사유를 열처리하는 단계(단계 2); 를 포함하는 것을 특징으로 하는 등방성 피치의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 석유 잔사유는 촉매분해공정 잔사유, 납사분해공정 잔사유 및 원유정제감압공정 잔사유로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 석유 잔사유인 것을 특징으로 하는 등방성 피치의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 단계 1의 방사선은 감마선, 전자선, 이온빔, 중성자빔, 자외선 및 X-선으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 등방성 피치의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 단계 1의 방사선의 총 조사량은 100kGy 내지 500kGy인 것을 특징으로 하는 등방성 피치의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 단계 1은 1.14 MeV, 1mA에서 50 kGy 내지 5,000 kGy 에너지를 갖는 방사선의 총 조사량이 100 kGy 내지 500 kGy인 것을 특징으로 하는 등방성 피치의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 단계 2는 상기 방사선으로 전처리된 석유 잔사유를 분당 1℃ 내지 10℃의 승온 속도로 승온 시킨 후, 100℃ 내지 600℃의 온도에서 10분 내지 8시간 동안 유지하는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 등방성 피치의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 따른 등방성 피치의 제조방법으로 제조되는 등방성 피치.

청구항 8

제 7항에 따른 등방성 피치로 제조되는 등방성 피치계 탄소섬유.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방사선으로 전처리하여 등방성 피치를 제조하는 방법, 상기 제조방법으로 제조되는 등방성 피치 및 상기 등방성 피치로 제조되는 등방성 피치계 탄소섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 나프타는 석유화학공업에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있는데, 그 이유는 나프타를 원료로 하여 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 석유화학 기초 원료를 생산하고, 이를 기초로 농업용 필름, 인쇄잉크, 합성고무, 합성섬유, 합성수지, 염료, 의약품 등 광범위한 분야의 석유화학 제품을 만들어 내기 때문이다. 나프타를 원료로 780℃ 내지 850℃의 고온 열분해하는 분해공정(cracking section)을 거친 생성물들은, 급냉공정(quench section)으로 보내져 분해된 탄화수소끼리 서로 반응하지 못하도록 온도를 낮추게 된다. 이 공정 중에 가솔린 정유탱의 탑저부위에서 납사분해공정 잔사유(Naphtha Cracking Bottom Oil, NCB Oil)가 생성된다. 납사분해공정에서는 필수적으로 열분해 연료유(Pyrolized Fuel Oil, PFO)를 부산물로 발생하게 되는데, 연소열이 벙커씨유와 비슷한 것으로 알려져 있어 대부분 자체 연료로 소모되고 있고, 일부 스티렌부타디엔 고무(SBR, Styrene Butadiene Rubber)의 팽윤 용매(swelling agent)로 사용되고 있다. 또 PFO는 방향족화도가 높고 황과 같은 불순물이 적어 고강도탄소 섬유와 같은 고부가 탄소재료에 적합한 원료로 알려져 있어, PFO를 이용하여 등방성 피치나 이방성 피치의 제조, 석유나 나프탈렌 유도체로 메조상 피치의 제조 등과 같은 관련된 연구가 많이 진행되고 있다.

[0004] 석유 잔사유는 방향족화도가 높고 황과 같은 불순물이 적어 높은 강도 및 탄성을 지닌 탄소 섬유 제조가 가능하며, 이를 통하여 얻은 탄소재료는 고부가 가치를 얻을 수 있어, 저가의 원료로 고 부가가치의 탄소물질을 생산하는데 높은 기여를 할 수 있는 적합한 원료중의 하나로 알려져 있다.

[0005] 그 중 등방성 피치의 제조를 위해서 나프타 분해 잔사유의 열처리온도, 처리시간, 질소유량의 변화가 중요한데, 질소를 공급하면서 3시간 정도 열처리하면 등방성 프리커서 피치가 만들어지는 것으로 보고되고 있다.

[0006] 등방성 피치계 탄소 섬유의 원료로 사용되는 연화점 200℃ 이상인 등방성 피치의 제조방법으로는 석탄계 피치를 진공 증류 및 용제 추출에 의해 저분자량 성분을 제거하는 방법, 단순 열축합에 의해 원료 중의 저분자량 성분을 축합하여 고분자 성분으로 바꾸는 방법 및 상기 두가지 방법을 병행하여 제조하는 방법을 들 수 있다. 그러나, 이러한 방법으로는 넓은 분자량 분포를 지니는 원료로부터 비교적 좁은 범위의 분자량 분포를 갖는 등방성 피치를 제조할 수는 있으나, 수율이 낮을 뿐만 아니라 가열할 때 쉽게 액정화되는 성분이 남아 있는 등의 제조한 피치의 균질성 및 방사성의 면에서 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 제10-1989-0000632호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 석유 잔사유를 산화 전처리 후 열처리 함으로써, 피치내 다환구조군을 증가시키고 탄화수율을 최대한 높일 수 있는 등방성 피치의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 상기 등방성 피치의 제조방법으로 제조되는 등방성 피치를 제공할 수 있다.

[0011] 또한, 상기 등방성 피치로 제조되는 등방성 피치계 탄소섬유를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따른 방사선 전처리를 이용한 등방성 피치의 제조방법은 석유 잔사유를 방사선 전처리하는 단계(단계 1); 및 상기 방사선 전처리한 석유 잔사유를 열처리하는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 등방성 피치의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한 상기 등방성 피치의 제조방법으로 제조되는 등방성 피치를 제공한다.

[0017] 또한 상기 등방성 피치로 제조되는 등방성 피치계 탄소섬유를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 실시 예를 따르는 등방성 피치의 제조방법은 석유 잔사유를 방사선 전처리 후 고온에서 열처리함으로써, 방향족 고리에 대한 중합의 정도가 현저히 증가하고 얻어진 피치의 탄화수율이 증가하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 방사선을 이용한 등방성 피치의 제조단계를 도시한 그림이고,
 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 방사선 처리된 등방성 피치의 푸리에변환-적외선분광분석(FT-IR)을 도시한 그래프이고,
 도 3는 본 발명의 일 실시 예에 따른 등방성 피치의 분자량을 말디토프 질량분석 실험을 통하여 도시한 그래프이고,
 도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따른 등방성 피치의 TGA 열 무게 분석을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0024] 이하 본 발명에 따른 제조방법을 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명의 등방성 피치 제조방법은 석유 잔사유를 방사선으로 전처리하는 단계(단계 1); 및 상기 방사선으로 전처리된 석유 잔사유를 열처리하는 단계(단계 2); 를 포함한다.

[0027] 이하 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0029] 본 발명에 따른 단계 1은 석유 잔사유를 방사선으로 전처리하는 단계로, 이후로 열처리를 수행하기 전에 원료물

질인 석유 잔사유에 대하여 방사선을 처리함으로써 양질의 피치정제를 할 수 있도록 한다.

- [0030] 보다 상세하게는 석유 잔사유에 용매를 첨가하여 끓는점에서 가열하여 휘발 물질 및 저분자량을 제거하고 얻어진 물질을 방사선 처리하는 단계와, 방사선 처리된 물질을 고온에서 가열하여 축합반응 유도하는 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0031] 상기 석유 잔사유는 촉매분해공정 잔사유(FCC-DO, Fluidized Catalytic Cracking Decant Oil), 납사분해공정 잔사유 및 원유정제감압공정 잔사유(VR, Vacuum Residue)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0032] 상기 납사분해공정 잔사유는 열분해 연료유(PFO)를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 열분해 연료유(PFO)는 납사 크래킹 공정(Naphtha Cracking Center, NCC)의 탑저(bottom)에서 생성되는 것으로서, 방향족화도 높고 수지의 함량이 풍부하여, 본 발명의 피치 제조방법에 적합하다.
- [0033] 상기 단계 1의 방사선은 감마선, 전자선, 이온빔, 중성자빔, 자외선 및 X-선으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종일 수 있다.
- [0034] 상기 단계 1의 방사선의 총 조사량은 100kGy 내지 500kGy일 수 있다.
- [0035] 만약 방사선의 총 조사량이 100 kGy 미만인 경우에는 방사선 처리의 효과가 미비한 문제점이 있고, 500 kGy를 초과하는 경우에는 석유 잔사유의 구조가 변하여 물성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0037] 또한, 상기 단계 1은 1.14 MeV, 1mA에서 50 kGy 내지 5000 kGy의 조사량으로 수행되는 것이 바람직하다. 상기 방사선의 총 조사량이 50 kGy 미만인 경우에는 방사선 조사에 따른 피치 내 고리화 정도가 충분히 수행되지 않는 문제가 있으며, 5000 kGy를 초과하는 경우에는 과도한 방사선 조사에 따른 불필요한 비용이 소비되는 문제가 있다. 탄소섬유는 탄소의 육각형 고리로 이루어져 있기 때문에 피치 내 고리화는 탄소섬유의 강도 및 탄성에 영향을 미친다.
- [0039] 본 발명의 등방성 피치의 제조방법의 상기 단계 2는 상기 방사선으로 전처리된 석유 잔사유를 열처리하는 단계로, 방사선 처리된 석유 잔사유의 축합반응 및 잔여 저비점물의 제거를 하기 위하여 열처리를 수행하는 단계이다.
- [0041] 일반적으로 등방성 피치 제조시 열처리가 수행되는데, 일정 이상의 온도를 갖는 열을 일정 시간 동안 가하게 된다. 본 발명의 일 실시 예에서는, 구체적으로 상기 단계 2의 열처리는 분당 1℃ 내지 10℃의 승온 속도로 승온시킨 후, 100℃ 내지 600℃의 온도에서 10분 내지 8시간 동안 유지하는 방법으로 수행될 수 있다. 열처리 시간이 10분 미만인 경우에는 축합반응 및 잔여 저비점물의 제거가 불가능하다는 문제가 있으며, 8 시간을 초과하는 경우에는 불필요한 비용의 문제가 발생할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 단계 2는 질소, 아르곤, 공기 및 산소로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택된 기체를 이용하여 수행할 수 있다. 바람직하게는, 질소분위기 하에서 열처리 단계를 수행할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 등방성 피치의 제조방법으로 제조되는 등방성 피치는 퀴놀린 불용성(QI) 지수가 1.5% 미만으로 방사성이 우수하면서도 이로부터 제조되는 탄소섬유의 인장강도 및 모듈러스가 우수하다는 특징을 가진다. 불용성(QI) 지수가 높은 섬유는 표면이 매끈하지 않아 방사시 뭉침 및 막힘의 원인이 된다.
- [0045] 본 발명에 따른 등방성 피치로 제조되는 등방성 피치계 탄소섬유는 등방성 피치 내 고리화 정도가 충분히 수행되어 강도가 높고 탄성이 우수하다.
- [0047] 이하, 실시 예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

- [0049] 실시예 1. 등방성 피치의 제조 1
- [0050] 단계 1: 방사선 전처리
- [0051] 열분해 연료유(PFO)를 포함하는 납사분해공정 잔사유 1800g을 휘늘린 용매에 녹인 후 용매의 끓는 점(℃)에서 3 시간동안 유지한 후, 2.5℃/min의 속도로 850℃ 까지 승온시켰다. 용매 처리하여 얻은 물질은 1.14 MeV, 8 mA 조건하에서 총 조사선량 100 kGy로 방사선 전처리 하였다.
- [0053] 단계 2: 열처리
- [0054] 상기 단계 1에서 방사선 전처리 된 물질을 3℃ /min 의 승온속도로 승온시켜, 360℃에서 질소를 0.3 L/min 의 유량으로 흘려주면서 2 시간 동안 열처리하여 피치를 제조하였다.
- [0056] 비교예 1. 등방성 피치의 제조 2
- [0057] 열분해 연료유(PFO)를 포함하는 납사분해공정 잔사유를 3℃ /min 의 승온속도로 승온시켜, 360℃에서 질소를 0.3 L/min 의 유량으로 흘려주면서 5 시간 동안 열처리하여 피치를 제조하였다.
- [0059] 실험예 1. 적외선분광분석(FT-IR)
- [0060] 열처리에 따른 방향족 화합물의 증가 여부를 확인하기 위하여 원료인 PFO, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 등방성 피치에 대하여 퓨리에변환-적외선분광기를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 2에 도시하였다.
- [0061] 도 2를 참조하면, 원료인 PFO의 경우 700cm^{-1} 내지 900cm^{-1} 사이에서 out-of-plane 방향족 C-H 굽힘 진동이 흡수 피크를 나타내고 있으며, 1600cm^{-1} 와 3042cm^{-1} 에서 방향족 C-H 결합을, 2910cm^{-1} 에서 지방족 C-H 결합을 나타내는 피크가 나타나는데, 방향족 C-H 결합을 나타내는 3042cm^{-1} 에서 피크 강도가 지방족 C-H 결합을 나타내는 2910cm^{-1} 에서의 피크 강도에 비해 비교적 크게 나타남을 알 수 있다. 그러나 방사선 전처리한 경우(실시예 1)나 방사선 전처리하지 않고 고온 열처리 하여 얻어진 피치들의 경우(비교예 1) 3042cm^{-1} 에서의 방향족 C-H 결합의 피크 강도와 2910cm^{-1} 에서의 지방족 C-H 결합 피크 강도가 상대적으로 비슷해졌음을 볼 수 있는데, 이는 피치 내 방향족 화합물이 현저하게 증가하였음을 알 수 있다.
- [0063] 실험예 2. 말디토프(MALDI-TOF) 질량분석
- [0064] 원료인 PFO, 실시예 1, 비교예 1 에 따라 얻어진 피치의 분자량은 말디토프 질량분석 실험을 통하여 도 3에 도시하였다. 도 3에 도시한 바와 같이, 원료인 PFO는 1000이하의 저분자량으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 한편, 비교예 1에 따라 제조된 피치는 1000 내지 4000 사이의 분자량으로 이루어졌으나 주로 2000 이하에 분자량이 존재함을 볼 수 있다. 반면, 실시예 1에 따른 피치는 5000까지 넓은 분자량 분포를 나타내었으며 특히 1000 내지 4000 사이에 많은 분자량들이 분포되었음을 볼 수 있다. 이는 실험예 1에서와 마찬가지로 방사선을 통하여 얻어진 피치 내에는 방사선 처리하지 않은 경우보다 다환구조가 현저하게 증가하였음을 알 수 있다.
- [0066] 실험예 3. TGA(Thermogravimetric analysis) 열 무게 분석
- [0068] 원료인 PFO, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 등방성 피치에 대하여 열 무게 분석(TGA)을 하였고, 그 결과를 도 4 및 하기 표 1에 나타내었다.

[0070]

실시예 1 및 비교예 1의 특성

	TI(%)	QI(%)	Beta-resin(%)	탄화수율(%)	연화점(℃)
비교예 1	49.57	<1	48.57	54(700℃) 53(850℃)	177.3
실시예 1	50.28	<1	49.28	70(700℃) 66(850℃)	179.0

[0072]

TI (Toluene Insoluable): 톨루엔 불용분

[0073]

QI(Qinoline Insoluable): 퀴놀린 불용분

[0074]

Beta-resin=TI-QI

[0076]

도 4 및 상기 표 1에 따르면, TI 측정 결과 비교예 1 보다 실시예 1에서 더 높은 톨루엔 불용분 특성을 가졌다. QI 측정 결과는 비교예 1 및 실시예 1 모두 1% 이하의 값을 가졌다.

[0077]

또한, TGA분석 결과 850℃에서 실시예 1의 경우 탄화수율이 약 66 %이고, 비교예 1에서의 탄화수율은 약 53% 로 실시예 1의 피치가 비교예 1의 피치에 비해 열적 안정성 또한 우수한 것을 알 수 있다.

[0079]

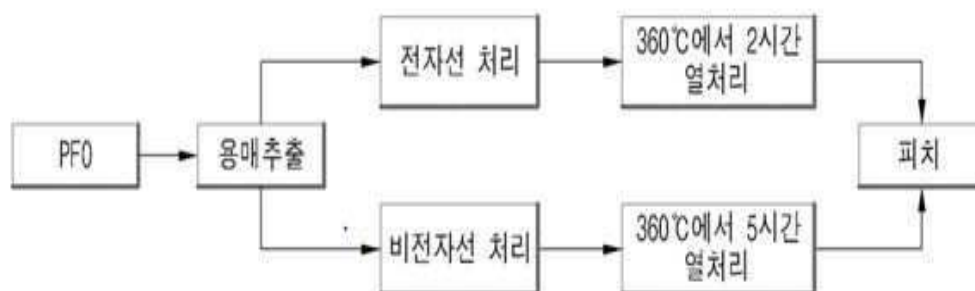
따라서, 상기 실험예 3을 통해 방사선 전처리를 한 경우(실시예 1) 방사선을 전처리를 하지 않은 경우(비교예 1)보다 좀 더 짧은 시간을 투자하여 더 좋은 품질의 피치를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0081]

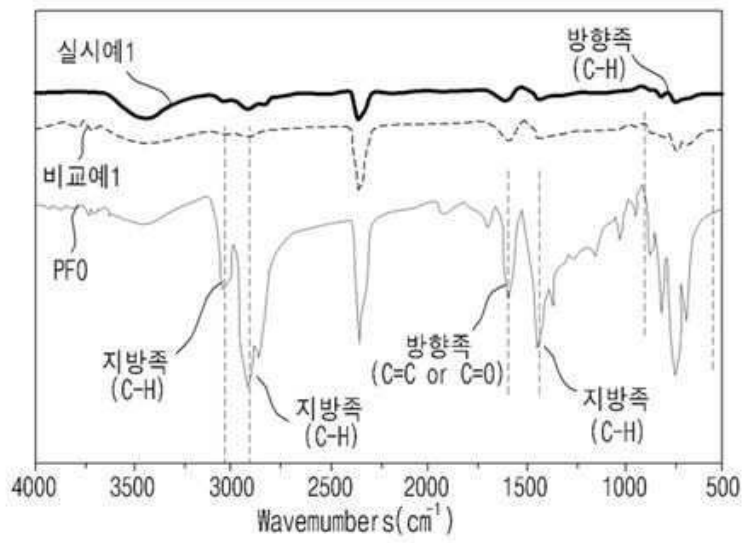
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

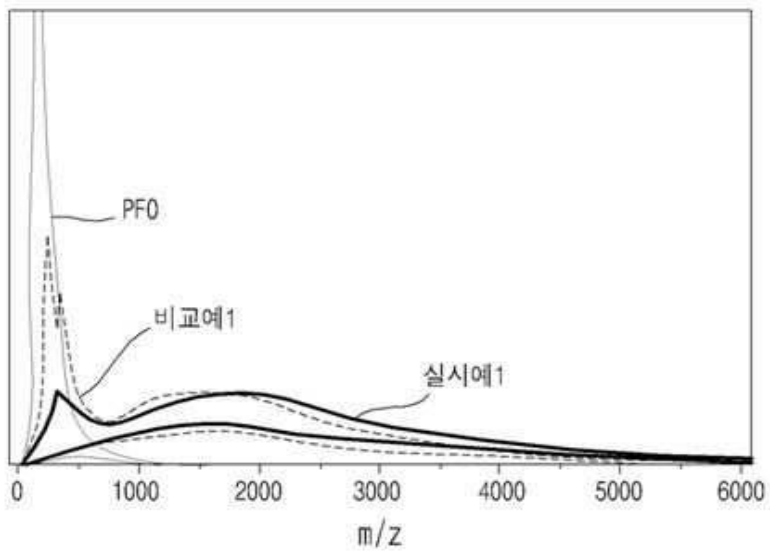
도면1



도면2



도면3



도면4

