



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0129182  
(43) 공개일자 2016년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D01F 9/155 (2006.01) D01D 1/02 (2006.01)  
D01D 5/08 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
D01F 9/155 (2013.01)  
D01D 1/02 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0060650  
(22) 출원일자 2015년04월29일  
심사청구일자 2015년04월29일

(71) 출원인  
충남대학교산학협력단  
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)  
(72) 발명자  
이영석  
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 506동 901호  
박미선  
충청북도 증평군 증평읍 장뜰로 110, 106동 402호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
이동희

전체 청구항 수 : 총 7 항

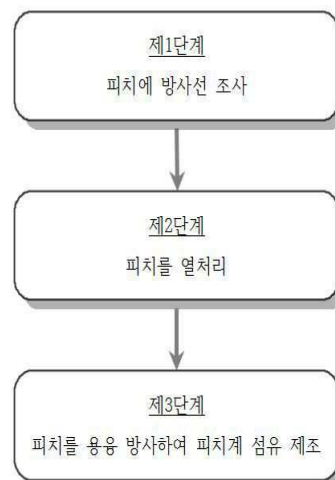
(54) 발명의 명칭 방사선을 이용한 피치계 섬유의 제조방법

(57) 요약

방사선을 이용한 피치계 섬유의 제조방법이 개시된다.

본 발명에 의한 피치계 섬유의 제조방법은, (1) 피치에 방사선을 조사하는 제1단계; (2) 상기 제1단계에서 방사선이 조사된 피치를 열처리하는 제2단계; 및 (3) 상기 제2단계에서 열처리된 피치를 용융 방사하여 피치계 섬유를 제조하는 제3단계를 포함하여 이루어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**D01D 5/08** (2013.01)

(72) 발명자

**고윤영**

대전광역시 서구 변동중로64번길 42 나동 201호  
(변동, 세원빌라)

**정민정**

대전광역시 유성구 온천북로33번길 21-13 402호  
(봉명동, 명일시티)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013M2A2A6043697

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단

연구사업명 원자력연구개발사업

연구과제명 방사선을 이용한 석유정제 잔사유로부터 탄소소재용 피치 제조 원천기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2014.07.01 ~ 2015.06.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (1) 피치에 방사선을 조사하는 제1단계;
- (2) 상기 제1단계에서 방사선이 조사된 피치를 열처리하는 제2단계; 및
- (3) 상기 제2단계에서 열처리된 피치를 용융 방사하여 피치계 섬유를 제조하는 제3단계를 포함하여 이루어지는 피치계 섬유의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계는, 상기 피치 100중량부를 기준으로 촉매 0.01 내지 0.1 중량부를 혼합한 다음, 방사선을 조사하는 것을 특징으로 하는 피치계 섬유의 제조방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 촉매는 백금(Pt), 레늄(Re), 루테튬(Ru), 크롬(Cr), 구리(Cu) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 피치계 섬유의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1단계에서, 상기 방사선의 조사량은 10 내지 60kGy인 것을 특징으로 하는 피치계 섬유의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 열처리는 300 내지 400℃의 온도범위에서 1 내지 4시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 피치계 섬유의 제조방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 열처리하는 비활성가스 분위기 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 피치계 섬유의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제3단계 이전에 상기 제2단계를 통하여 열처리된 피치를 분쇄하는 것을 특징으로 하는 피치계 섬유의 제조

방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 피치계 섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 방사선을 조사하여 종래보다 용이하게 피치를 개질시키고, 개질된 피치를 방사하여 피치계 섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0002] 피치(pitch)란 석유화학 공업이나 콜탈 공업 등에서 부생되는 높은 비점을 갖는 성분을 총칭하는 개념이다. 최근에는 피치를 다양한 방법으로 재활용 또는 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0003] 피치의 재활용 또는 응용 연구의 대표적인 예로는 피치를 방사하여 섬유를 제조하는 것을 들 수 있다. 상기와 같은 피치계 섬유는 그 자체로 사용될 수도 있으나, 주로 이를 탄화시켜 탄소섬유를 제조하는데 사용되고 있다.
- [0004] 피치를 방사하여 섬유를 제조하기 위해서는 피치가 방사 가능한 상태, 즉 가방성을 지니고 있어야 한다. 피치가 가방성을 지니기 위해서는 피치에 저분자량의 성분이 적고, 좁은 분자량 분포를 가지고 있어야 한다.
- [0005] 피치에 가방성을 부여하기 위하여 종래에는 진공증류 또는 용제추출 등의 조작으로 피치에서 저분자량 성분을 제거한 후, 열을 이용하여 개질하는 방법 또는 처음부터 열을 이용하여 저분자량 성분 일부는 휘발시키고, 나머지 저분자량 성분을 중합하여 고분자량 성분으로 전환하는 방법 등이 사용되어 왔다.
- [0006] 그러나 상기와 같은 종래의 방법은 복잡한 공정이 요구되거나 고온에서 긴 반응시간을 필요로 하였다. 특히 고온에서 긴 반응시간 동안 피치를 처리하는 경우, 코크스화의 진행으로 피치의 균질성 및 안정성이 저하되는 단점이 있었다.
- [0007] 현재 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 다양한 방법들이 시도되고 있으나 아직 만족할 만한 성과를 거두지 못하고 있는 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2015-00053852호(2015년 01월 14일 공개)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 간단한 공정에 의하면서도 종래에 비하여 상대적으로 저온 및 짧은 시간동안 피치에 가방성을 부여하고, 가방성이 부여된 피치를 이용하여 피치계 섬유를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 방사선을 이용한 피치계 섬유의 제조방법의 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 피치계 섬유의 제조방법은,
- [0011] (1) 피치에 방사선을 조사하는 제1단계; (2) 상기 제1단계에서 방사선이 조사된 피치를 열처리하는 제2단계; 및 (3) 상기 제2단계에서 열처리된 피치를 용융 방사하여 피치계 섬유를 제조하는 제3단계를 포함하여 이루어진다.
- [0012] 또한 상기 제1단계는 피치 100중량부를 기준으로 촉매 0.01 내지 0.1 중량부를 혼합한 다음, 방사선을 조사하는

방식으로 이루어질 수 있다.

- [0013] 상기 촉매는 백금(Pt), 레늄(Re), 루테튬(Ru), 크롬(Cr), 구리(Cu) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 제1단계에서, 상기 방사선의 조사량은 10 내지 60kGy인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 제2단계의 열처리온도는 300 내지 400℃의 온도범위에서 1 내지 4시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

### 발명의 효과

- [0016] 상술한 본 발명에 의할 경우, 방사선을 조사하고 열처리를 하는 간단한 공정에 의하여 피치에 가방성을 부여할 수 있고, 이를 방사하여 용이하게 피치계 섬유를 제조할 수 있게 된다.
- [0017] 또한 본 발명은 종래에 비하여 피치를 개질하는데 소요되는 에너지와 시간을 절감할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일례에 의한 피치계 섬유의 제조방법을 나타내는 순서도이다.
- 도 2는 열처리 장비의 모식도이다.
- 도 3은 용융방사 장치의 모식도이다.
- 도 4 내지 도 6은 본 발명의 실시예 1, 2 및 비교예에 의한 피치계 섬유 제조과정에서 개질된 피치(분해 연료 오일)의 분자량 분포를 나타낸 것이다.
- 도 7 내지 도 8은 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 의하여 제조된 피치계 섬유의 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0020] 본 발명은 방사선을 이용한 피치계 섬유의 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 의한 피치계 섬유의 제조방법은 도1에 도시된 바와 같이,
- [0021] (1) 피치에 방사선을 조사하는 제1단계; (2) 상기 제1단계에서 방사선이 조사된 피치를 열처리하는 제2단계; 및 (3) 상기 제2단계에서 열처리된 피치를 용융 방사하여 피치계 섬유를 제조하는 제3단계를 포함하여 이루어진다.
- [0022] 본 발명은 피치계 섬유를 제조하기 위하여 방사선 조사와 열처리를 이용하여 피치에 가방성을 부여하게 된다.
- [0023] 상기 피치는 종래 알려진 어떠한 것을 사용하여도 무방하며, 일례로 석유 정제 잔류물, 석탄계 콜타르, 나프타 분해 잔사유 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 또한 상기 방사선은 알파( $\alpha$ )선, 베타( $\beta$ )선, 감마( $\gamma$ )선, 엑스(X)선 등이 사용될 수 있다.
- [0025] 또한 상기 제1단계에서는, 피치에 방사선을 조사하거나, 피치에 촉매를 혼합한 다음, 방사선을 조사할 수도 있다.
- [0026] 상기 촉매는 방사선 조사시 탄소의 고리화 반응 및 탈수소화 반응이 보다 원활히 진행되도록 하는 역할을 수행하며, 촉매로는 백금(Pt), 레늄(Re), 루테튬(Ru), 크롬(Cr), 구리(Cu) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 성분을 사용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 촉매는 피치 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 0.1 중량부가 혼합되는 것이 바람직한데, 촉매의 양이 상기 하한치 미만일 경우에는 방사선 조사시 탄소의 고리화 반응 및 탈수소화 반응이 촉매를 혼합하지 않은 경우와 비교하여 별다른 차이가 없어 촉매를 혼합할 실익이 없으며, 촉매의 양이 상기 상한치를 초과할 경우에는 과도한 촉매의 양으로 인하여 피치를 방사하여 섬유를 제조하는 과정에서 연속된 섬유를 얻지 못할 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0028] 상기 제1단계에서, 상기 방사선의 조사량은 10 내지 60kGy인 것이 바람직한데, 방사선의 조사량이 상기 하한치

미만일 경우에는 중합을 위한 라디칼이 충분히 생성되지 않아, 피치내에 저분자량 성분이 다량 분포될 우려가 있어 바람직하지 않고, 방사선의 조사량이 상기 상한치를 초과할 경우에는 피치내 고분자량 성분의 분해가 이루어질 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0029] 다음으로 방사선이 조사된 피치에 열처리를 하게 된다.

[0030] 상기 제2단계에서 이루어지는 열처리는 300 내지 400℃의 온도범위에서 1 내지 4시간동안 이루어지는 것이 바람직한데, 열처리 온도 및 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 중합을 위한 에너지가 충분치 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 열처리 온도 및 시간이 상기 상한치를 초과할 경우에는 피치의 코크스화가 진행되어 피치에 가방성을 부여하기 어려울 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0031] 또한 상기 열처리는 비활성가스 분위기하에서 이루어지는 것이 바람직한데, 이는 원치 않는 부반응을 최소화하기 위함이다.

[0032] 열처리는 다양한 방식에 의하여 이루어질 수 있으며, 이의 일례를 들어보면 아래와 같다.

[0033] 도 2에 도시된 것과 같은 열처리 장치의 반응공간(10) 내에 방사선이 조사된 피치를 투입한 다음, 가열부(20)를 통하여 열을 공급하고, 교반기(30)로 교반을 하면서 열처리를 수행하게 된다. 이때 주입라인(40)을 통하여 질소, 아르곤과 같은 비활성가스가 지속적으로 주입되고, 주입된 비활성가스는 휘발 등에 의한 저분자량 성분과 함께 배기라인(41)을 통하여 배출된다. 상기와 같이 교반과 비활성가스 주입을 하면서 열처리를 하게 되면, 부반응을 최소화하면서 균일하게 열처리를 할 수 있게 된다.

[0034] 다음으로 열처리된 피치를 용융 방사하여 피치계 섬유를 제조하게 된다.

[0035] 피치를 용융 방사하여 섬유를 제조하는 방식은 다양한 방식으로 이루어질 수 있으며, 이의 일례를 들어보면 아래와 같다.

[0036] 도 3에 도시된 것과 같은 용융 방사장치의 반응기(④) 내부로 열처리된 피치를 투입하고, 가열장치(③)를 작동시켜 반응기 내의 피치에 유동성을 부여시킨다. 다음으로 방사압을 제공하기 위하여 가스압 조절장치(②)와 연결된 가스 투입부로부터 비활성가스를 가스 반응기 내부로 공급한다. 비활성가스가 고압으로 공급되면 반응기(④) 하단부에 있는 노즐로부터 권취기(⑥) 방향으로 섬유가 방사되며, 섬유가 방사되면 권취기(⑥)가 작동하여 섬유를 포집하게 된다.

[0037] 또한 본 발명은 상기 제3단계 이전에 상기 제2단계를 통하여 열처리된 피치를 분쇄하는 단계가 추가로 포함될 수 있다. 이는 방사과정에서 피치에 유동성을 부여하는 과정을 보다 용이하게 하기 위한 것이다.

[0038] 이하 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0039] 실시예 1 : 방사선 처리 및 열처리를 통하여 개질된 피치를 이용한 피치계 섬유의 제조

[0040] 분해 연료 오일(pyrolysis fuel oil, PFO) 100g을 유리병에 넣고 40kGy의 감마선을 조사하였다. 감마선이 조사된 분해 연료 오일을 도 2에 모식도를 나타낸 것과 같은 열처리 장치에 투입하고, 320℃에서 3시간 동안 열처리를 하여 분해 연료 오일을 개질하였다. 열처리 과정에서 질소가스를 300cc/min의 속도로 주입하였다.

[0041] 상기와 같이 개질된 분해 연료 오일을 믹서기를 이용하여 분쇄한 다음, 도 3에 모식도를 나타낸 것과 같은 용융 방사장치의 반응기에 투입하고, 반응기의 온도를 220℃까지 승온시키고, 이를 2시간 동안 유지하였다. 다음으로 질소가스를 이용하여 10bar의 방사압을 가하여 피치계 섬유를 제조하였다. 이때 권취기의 권취속도는 500rpm으로 하였다.

[0042] 실시예 2

[0043] 분해 연료 오일(pyrolysis fuel oil, PFO) 100g에 촉매로서 백금(99.99%) 0.05g을 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 개질 및 피치계 섬유를 제조하였으며, 이를 실시예 2로 하였다.

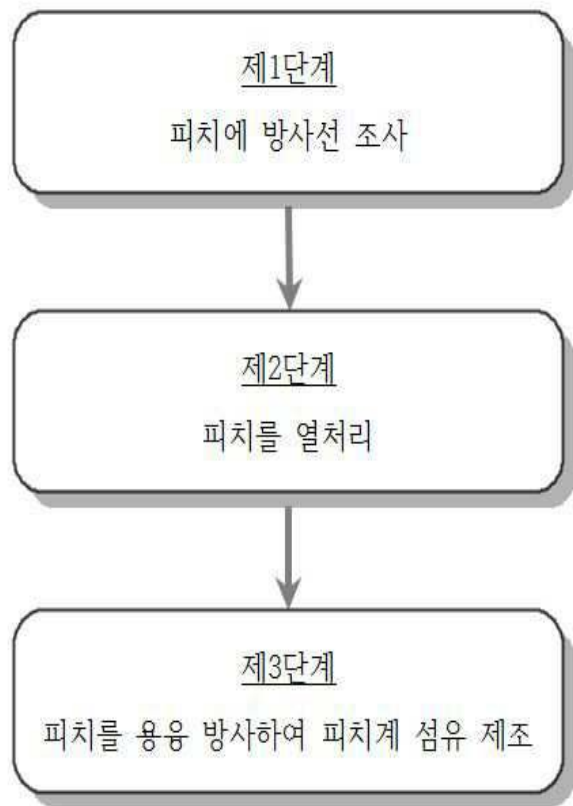
- [0044] 비교예
- [0045] 감마선 조사과정을 생략한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 통하여 개질 및 피치계 섬유를 제조하였으며, 이를 비교예로 하였다.
- [0046] 개질된 피치(분해 연료 오일)의 분자량 분포 측정
- [0047] 상기 실시예 1, 2 및 비교예에 의한 피치계 섬유 제조과정에서 개질된 피치(분해 연료 오일)의 분자량을 측정하여 이를 도 4 내지 도 6에 나타내었다.
- [0048] 분자량 분포는 MALDI-TOF 질량분석(matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry)에 의하였으며, 실시예 1에 의하여 개질된 피치의 분자량 분포를 도 4에 실시예 2에 의하여 개질된 피치의 분자량 분포를 도 5에 비교예에 의하여 개질된 피치의 분자량 분포를 도 6에 나타내었다.
- [0049] 도면에서 확인할 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의하여 개질된 피치, 즉 방사선 조사와 열처리의 과정을 거쳐 개질된 피치는 방사선을 조사하지 않은 비교예에 의한 피치에 비하여 분자량 분포가 좁고 저분자량 성분이 감소함을 확인할 수 있었다.
- [0050] 즉, 도 5에 도시된 것과 같이 비교예의 과정에서 개질된 피치는 200 미만의 저분자량을 갖는 성분이 주를 이루고 있으나, 도 4에 도시된 것과 같이 실시예 1의 과정에서 개질된 피치는 200 미만의 저분자량을 갖는 성분은 거의 발견할 수 없어있으며 200~400 부근의 분자량을 갖는 성분이 크게 증가하였음을 확인할 수 있었다.
- [0051] 또한 도 6에 도시된 것과 같이 실시예 2의 과정에서 개질된 피치는 600 이상의 분자량을 갖는 성분이 다수 존재함을 확인할 수 있었다. 이는 촉매가 혼합됨에 기인하는 것으로 판단된다.
- [0052] 제조된 피치계 섬유의 형상 확인
- [0053] 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 의하여 제조된 섬유의 사진을 도 7 및 도 8에 도시하였다. 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예에 의한 경우 안정적인 형상의 피치계 섬유를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0054] 반면 비교예의 경우 섬유 형상으로의 제조가 불가능하였다. 이는 200 미만의 저분자량 성분이 다량 존재하고, 300 이상의 고분자량 성분이 부족하여 섬유 형상으로 방사가 되지 못한 것으로 판단된다.
- [0055] 지금까지 상세하게 설명한 것과 같이 본 발명은 방사선을 조사하고 열처리를 하는 간단한 공정에 의하여 피치에 가방성을 부여할 수 있고, 이를 방사하여 용이하게 피치계 섬유를 제조할 수 있게 된다. 본 발명에 의하여 제조된 피치계 섬유는 그 자체로도 활용할 수 있으며, 특히 제조된 피치계 섬유를 탄화시켜 탄소섬유를 제조하는데 유용하게 활용될 수 있다.
- [0056] 본 발명은 상기한 실시예를 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

## 부호의 설명

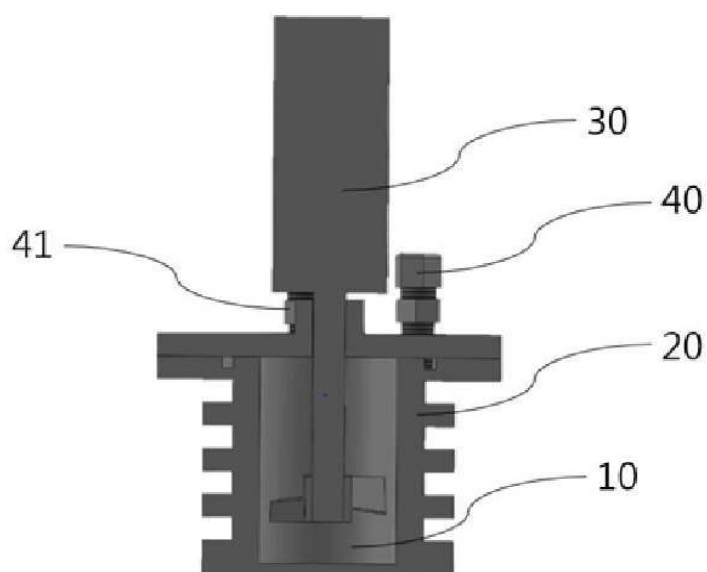
- [0057] 10: 반응공간 20: 가열부  
30: 교반기 40: 주입라인  
41: 배기라인

도면

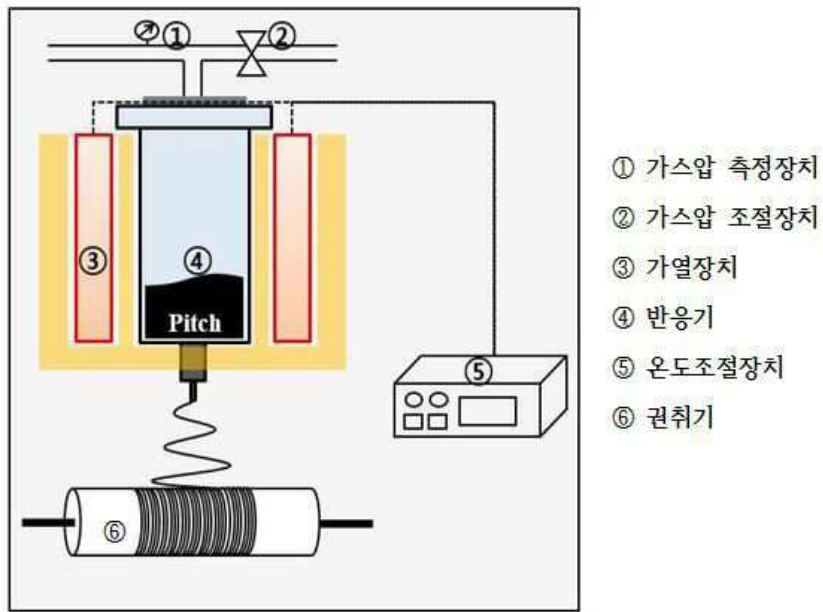
도면1



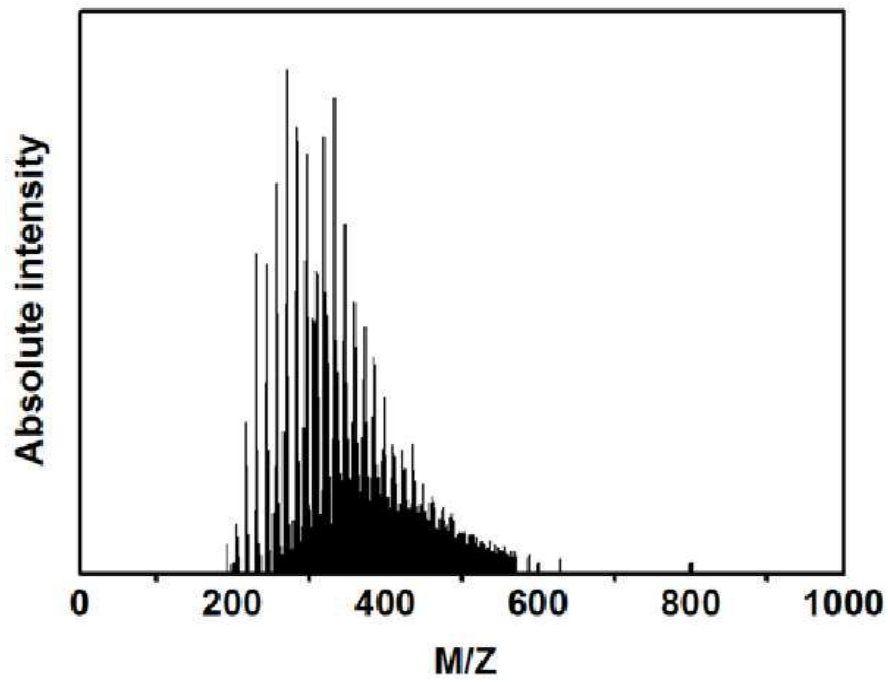
도면2



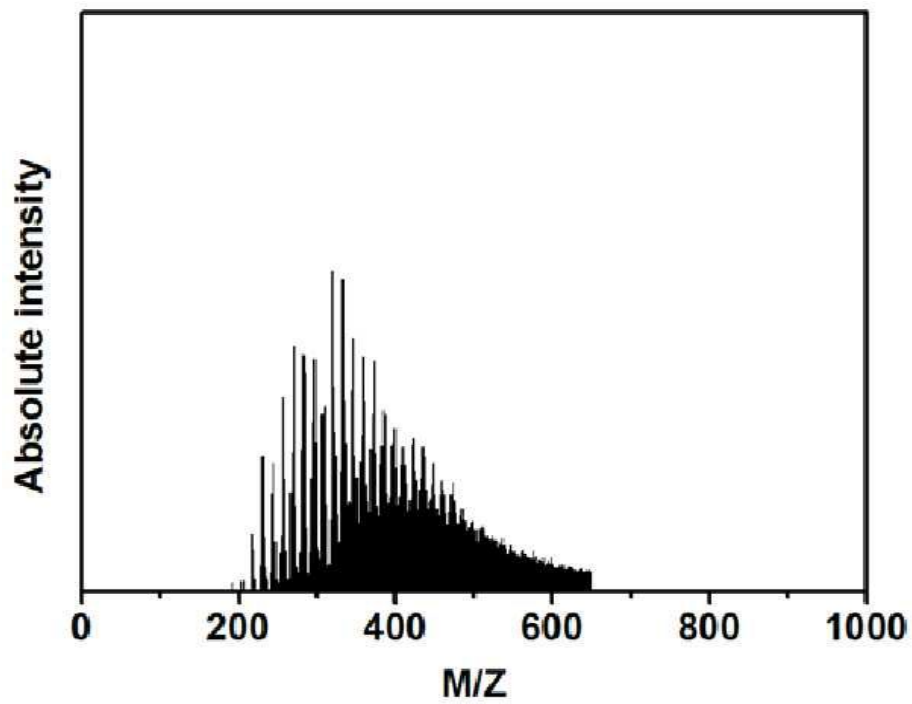
도면3



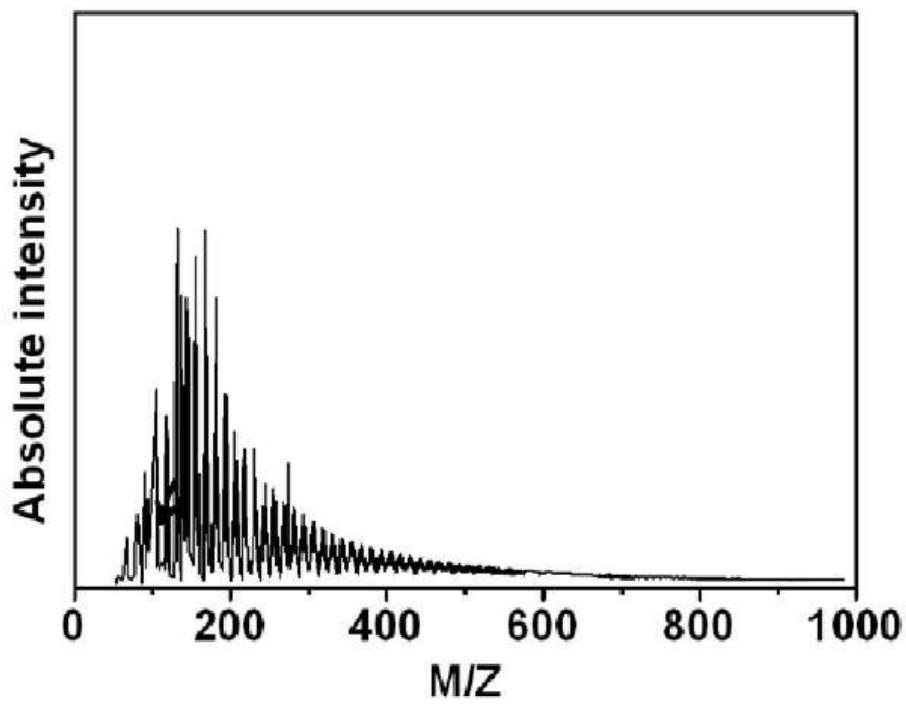
도면4



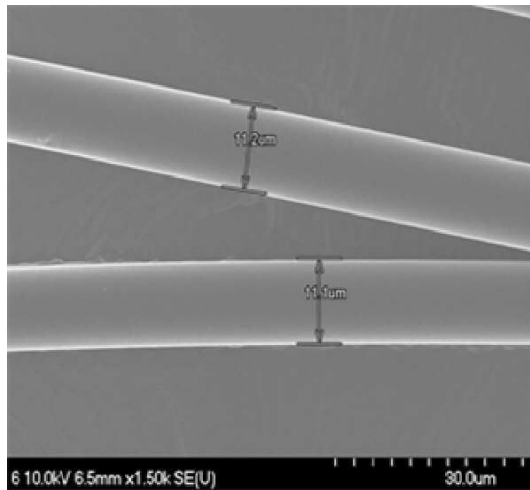
도면5



도면6



도면7



도면8

