



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0040807
(43) 공개일자 2018년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10C 1/16 (2006.01) C10C 1/18 (2006.01)

C10C 3/00 (2006.01) C10C 3/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10C 1/16 (2013.01)

C10C 1/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0132543

(22) 출원일자 2016년10월13일

심사청구일자 2016년10월13일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박수진

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

임윤지

전라북도 전주시 완산구 용머리로 20, 103동 805호 (효자동1가, 효자현대아파트)

박연희

전라북도 군산시 대학로 114-1, 5동 1103호 (금광동, 삼성아파트)

(74) 대리인

이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 6 항

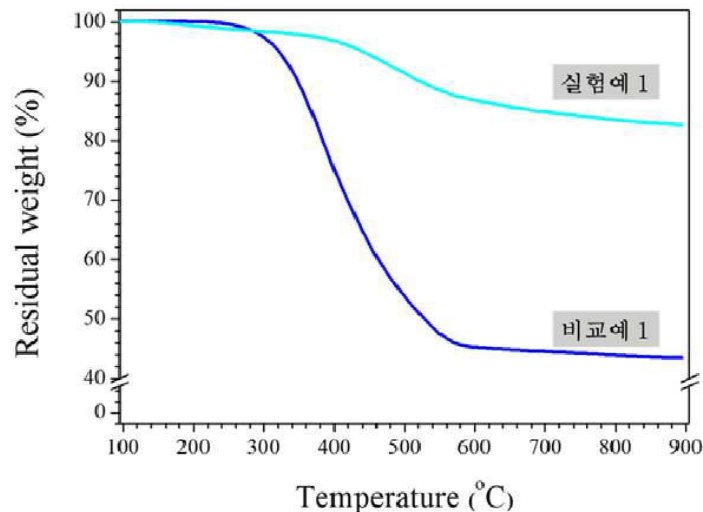
(54) 발명의 명칭 중질유 촉매분해 잔사유 기반 고순도 피치의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 중질유 촉매분해 잔사유를 이용하여 피치를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄화수를 및 연화점이 높은 고순도 피치의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 중질유 촉매분해 잔사유를 점진적으로 승온시켜 열처리하고 용매추출법을 통해 제조된 피치를 추출함으로써, 경질유분을 효과적으로 제거시켜 방향족 고리에 대한 중합정도가 현저히 증가하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10C 3/002 (2013.01)

C10C 3/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415144357

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 탄소밸리구축

연구과제명 석유잔사유를 이용한 음극재 코팅용 핏치 및 응용기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 지에스칼텍스

연구기간 2015.07.01 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

중질유 촉매분해 잔사유(FCC-DO)를 열처리하여 피치를 제조하는 피치제조단계; 및

용매추출법으로 상기 제조된 피치의 순도를 높이는 단계; 를 포함하는 중질유 촉매분해 잔사유 기반 고순도 피치의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 피치제조단계는 온도를 점진적으로 상승시켜 열처리하는 것을 특징으로 하는 중질유 촉매분해 기반 고순도 피치의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 피치제조단계는 온도범위 100 내지 600℃에서, 승온 속도가 분당 1 내지 20℃인 것을 특징으로 하는 중질유 촉매분해 기반 고순도 피치의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 피치제조단계는 비활성 기체조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 중질유 촉매분해 기반 고순도 피치의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매추출법은 상기 피치제조단계에서 제조된 피치를 온도 20 내지 200℃인 용매에 중탕하는 것을 특징으로 하는 중질유 촉매분해 기반 고순도 피치의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 용매추출법은 키톨린, 톨루엔, 헥산, 자일렌 및 벤젠 중 1종 이상 선택 된 용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 중질유 촉매분해 기반 고순도 피치의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중질유 촉매분해 잔사유를 이용하여 피치를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄화수올 및 연화점이 높은 고순도 피치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 국내의 주요 정유회사들이 증가하고 있는 휘발유 수요를 감당하기 위하여 중질유 분해공정 가동을 시작하였고, 그 부산물로 생성되는 중질유 촉매분해 잔사유는 비점이 450℃ 이상되는 성분이 50%정도를 차지하는 중질유로서 황함량(2~%)이 비교적 높고 무엇보다 촉매 잔사량이 많아 그 처리에 어려움을 겪고 있다. 그러나 중질유 촉매분해 잔사유는 높은 방향족화도와 불용분 함량이 적어 탄소재료의 대상 원료로서 충분한 가능성을 보이고 있으며, 이를 통하여 얻은 탄소재료는 고부가 가치를 얻을 수 있어, 저가의 원료로 고 부가가치의 탄소물질을 생산하는데 높은 기여할 수 있는 적합한 원료중의 하나로 알려져 있다.

[0003] 중질유 촉매분해 잔사유와 같은 중질유분을 개질하여 얻은 피치는 유분 내에서 열분해 반응이 일어나 가스, 경질유분이 계외로 방출되고 동시에 라디칼 생성으로 활성화된 분자가 환화(cyclization), 방향족화(aromatization), 중축합 고분자화(polycondensation)되어지는 일련의 과정을 의미한다. 정유 및 석유화학 공정에서 만들어지는 석유 피치는 전극봉, 리튬이온전극 부극재, 바인더, 탄소 복합재료 기지재 등의 원료 물질로 최첨단 신소재, 전자, 에너지 등 산업 전반에 걸쳐 사용되는 중요한 소재 물질이다.

[0004] 탄소섬유나 침상 코크스의 전구체로 사용되는 중간상 피치(mesophase pitch)는 원료용 피치의 가열 처리 등을 통해 얻을 수 있지만, 이러한 원료용 피치는 퀴놀린에 녹지 않는, 이른바 퀴놀린 불용분이라는 고체입자와 회분(ash) 성분을 포함하고 있다. 제거되지 않고 잔류해있는 크기가 약 0.2 내지 약 2.0 μ m 정도인 퀴놀린 불용분(QI)은, 그로부터 제조되는 코크스 및 탄소 제품의 물성에 영향을 줄 수 있다. 이들은 탄화 전구체인 메조페이스(mesophase) 구체의 표면에 붙어서 메조페이스의 성장 및 합체를 방해하여 이방성 조직의 성장을 억제한다. 그 결과 제조된 침상 코크스의 열팽창계수(CTE) 값이 올라가게 하거나, 탄소섬유의 방사성, 강도, 탄성률에 악영향을 끼칠 수 있다. 따라서, 침상 코크스나 탄소섬유 등과 같은 탄소소재의 제품을 제조하기 위해서는 원료 물질로부터 회분 성분 이외에도 퀴놀린 불용분 함량을 최소화할 필요가 있다. 베타-레진 성분은 탄화 전구체인 메조페이스 생성 및 성장에 도움이 되는 물질로 그 함량이 많을수록 메조페이스 생성 및 성장이 잘 된다. 베타-레진을 많이 회수하거나 QI를 제거함에 의해 피치 원료 물질의 베타-레진/QI 중량비를 높일 수 있는데, 이때 메조페이스 생성 및 성장에 유리한 고순도 피치를 얻을 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 중질유 촉매분해 잔사유를 이용하여 고순도 피치재료의 제조방법을 제공함에 있다. 또한 본 발명의 목적은 중질유 분해공정의 부산물로 생성되는 중질유 촉매분해 잔사유를 탄소재료의 원료로 활용하는 방안을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 중질유 촉매분해 잔사유 기반 고순도 피치의 제조방법을 제공한다. 상기 중질유 촉매분해 잔사유 기반 고순도 피치의 제조방법은 중질유 촉매분해 잔사유를 열처리하여 피치를 제조하는 피치제조단계 및 용매추출법으로 상기 제조된 피치의 순도를 높이는 단계를 포함한다.

[0007] 상기 피치제조단계는 온도를 점진적으로 상승시켜 열처리하는 것을 특징으로 한다. 상기 열처리는 온도범위 100 내지 600℃에서, 승온 속도가 분당 1 내지 20℃인 것을 특징으로 한다.

[0008] 또한 상기 피치제조단계는 질소 및 아르곤 등의 비활성 기체 중에서 1종 이상 선택되는 기체조건에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 용매추출법은 피치제조단계에서 제조된 피치를 온도 20 내지 200℃인 용매에 중탕하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0010] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 중질유 촉매분해 잔사유를 점진적으로 승온시켜 열처리 하고 용매추출법을 통해 제조된 피치를 추출함으로써, 경질유분을 효과적으로 제거시켜 방향족 고리에 대한 중합정도가 현저히 증가하는

효과가 있다. 또한, 탄화수소 및 연화점이 높은 고순도 피치를 제공하는 효과가 있다.

[0011] 본 발명에 따르면 중질유 촉매분해 잔사유는 분해공정의 부산물로 생성되므로 불순물 함량이 적고 미반응한 성분들은 연료로 활용 가능한 장점이 있다.

[0012] 본 발명에 따르면 중질유 촉매분해 잔사유를 이용하여 고순도 피치의 제조방법을 제공함으로써, 해외 수입에 대부분을 의존하는 피치를 국내 생산화 할 수 있다. 또한 제조된 고순도 피치를 하이브리드 자동차와 수소자동차의 연료전지인 음극 소재 기술에 응용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1 은 본 발명의 일 실시예에 따른 중질유 촉매분해 잔사유(FCC-DO)를 기반으로 한 고순도 피치의 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명의 일 형태에 따른 중질유 촉매분해 잔사유(FCC-DO) 기반 고순도 피치의 제조방법은 중질유 촉매분해 잔사유를 열처리하여 피치를 제조하는 피치제조단계 및 용매추출법으로 상기 제조된 피치의 순도를 높이는 단계를 포함한다.

[0016] 상기 피치제조단계는 온도를 점진적으로 상승시켜 열처리하는 것을 특징으로 한다. 상기 열처리는 온도범위 100 내지 600℃에서, 승온속도가 분당 1 내지 20℃인 것이 바람직하다. 또한, 상기와 같이 온도를 점진적으로 상승시켜 열처리 하여 경질유분을 제거한다.

[0017] 상기 열처리 온도가 100℃ 이하일 경우에는 반응온도가 너무 낮아 중질유 촉매분해 잔사유에 포함된 경질 유분이 충분히 제거되지 않기 때문에 고순도 피치를 제조하기에 바람직하지 못하고, 600℃ 이상일 경우에는 고온 탄화가 이루어져 이방성 코크스를 형성하는데 이는 휘발된 불용성분으로 작용되어 고순도 피치를 제조하기에 바람직하지 않다.

[0018] 상기 승온속도가 분당 1℃ 이하일 경우에는 반응시간이 오래 걸려 경제적이지 못하여 바람직하지 못하고, 승온속도가 분당 20℃ 이상일 경우에는 반응시간은 줄어들어 경제적이지만 반응속도가 너무 빨라져 온도를 점진적으로 상승키며 구간별 제거되어야 할 중질유 촉매분해 잔사유 내의 경질유분이 충분히 제거되지 않아 피치의 질을 저하시킬 수 있기 때문에 본 연구에서 발명하고자 하는 중질유 촉매분해 잔사유 기반의 고순도 피치를 제조하기에 바람직하지 못하다.

[0019] 상기 피치제조단계는 질소 및 아르곤 등과 같은 비활성 기체조건에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 용매추출법은 상기 피치제조단계에서 제조된 피치를 온도 20 내지 200℃인 용매에 중탕하는 것을 특징으로 한다. 상기 피치를 용매에 중탕하는 것은 제조된 피치의 불용분을 제거하여 피치의 순도를 높이기 위한 것이다. 중탕온도는 사용하는 용매의 기화온도에 따라 선택될 수 있다.

[0021] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0023] 실시예 1. 중질유 촉매분해 잔사유(FCC-DO) 기반 고순도 피치의 제조

[0024] 1-1 중질유 촉매분해 잔사유(FCC-DO)를 열처리하여 피치를 제조하는 피치제조단계

[0025] 용기에 중질유 촉매분해 잔사유를 1000g 준비해 유리반응기속의 중질유 촉매분해 잔사유를 2.5℃/min의 속도로 온도를 승온 시켜 300℃에서 1시간 그리고 350℃에서 1시간 유지시켜주었다. 열처리 과정 중 점성이 높은 중질 시료의 국부적 과열 방지를 위해 스테인레스 스틸로 만든 교반기로 300rpm으로 회전시켜 교반 시켜주었고 반응기 밑바닥 부근으로 질소를 2L/min 흘려주었다. 그리고 420℃에서 3h 유지 후 천천히 냉각시켜 시료를 채취해 피치를 제조하였다.

[0027] 1-2 용매추출법으로 상기 제조된 피치의 순도를 높이는 단계

[0028] 상기 1-1에서 열처리를 통해 얻은 중질유 촉매분해 잔사유 기반 피치를 75℃의 키톨린용액에 중탕시켜 준 뒤 감압필터 하여 키톨린에 용해된 시료를 채취 후, 130℃의 톨루엔용액에 중탕시켜 감압필터 하여 톨루엔 불용분을 채취 하여 고순도 피치를 제조하였다.

[0030] 비교예 1.

[0031] 상기 실시예 1의 방법 중 단계 1-2를 제외한 방법으로 중질유 촉매분해 잔사유 기반 피치를 제조하였다.

[0033] 측정예 1.

[0034] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 중질유 촉매분해 잔사유 기반 피치의 탄화수율을 관찰하기 위해, 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 실시하였으며, 그 결과는 도 1 및 표 1에 나타내었다.

[0035] 상기 결과에 따르면 비교예 1의 탄화수율이 42% 인 것에 비해, 실시예 1의 경우 약 82%의 탄화수율을 가지며 고온에서 매우 안정한 우수한 열안정성을 가짐을 확인할 수 있다. 이는 상기 중질유 촉매분해 잔사유 기반의 고순도 피치 제조공정에 있어 미반응 저분자량 성분들이 효과적으로 제거되었음을 확인할 수 있다.

표 1

Condition	TI (%)	QI (%)	Carbon yield (%)	Softening point(°C)
비교예 1	>29.6	<7.5	42	207.1
실험예 1	>99.9	<0.1	82	271.5

[0040] 측정예 2.

[0041] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 중질유 촉매분해 잔사유 기반 피치의 키톨린 불용분(QI)를 관찰하기 위하여, ASTM D 2318에 준하여 QI분석을 실시하였으며, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0042] 상기 결과에 따르면 비교예 1의 회분(ash)와 같이 피치로부터 제조되는 코크스 및 탄소 제품의 물성을 저하시킬 수 있는 키톨린 불용분 수치인 QI 값에 비해, 실시예 1의 QI 값은 0.1이하의 매우 낮은 값을 가진다. 이러한 실험 결과를 통해, 상기 고순도 피치 제조 방법을 통해서 키톨린 불용분 함량을 최소화 하여 중질유 촉매분해 잔사유 기반의 고순도 피치가 제조되었음을 확인할 수 있다.

[0044] 실험예 3.

[0045] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 제조한 중질유 촉매분해 잔사유 기반 피치의 연화점은 연화점 측정기(Mettler toledo, DP90)를 사용하여 ASTM D3104에 따라 측정하였으며, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0046] 상기 결과에 따르면 비교예 1의 경우 연화점이 207.1℃이며, 실시예 1은 271.5℃의 연화점을 가지며, 이를 통해 상기 중질유 촉매분해 잔사유 기반 고순도 피치 제조방법을 통해서 미반응 또는 저반응 된 저분자량 성분이 효과적으로 제거되었음을 확인할 수 있다.

[0047] 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

