

납사분해공정 잔사유로부터 탄소재료용 전구체 피치의 제조

김명수 · 김상렬 · 황종식*

명지대학교 화학공학과
한화에너지(주) 기술연구소*

Preparation of Precursor Pitch for Carbon Applications from Naphtha Cracking Residues

Myung-Soe Kim · Sang-Yeol Kim · Jong-Sic Hwang*

Dept. of Chemical Eng., Myong Ji University, Yongin, Korea

**R&D Center, Hanwha Energy Co., Ltd., Incheon, Korea*

(Received Jan., 10, 1997)

ABSTRACT

PFO(pyrolyzed fuel oil) and C_{10}^+ oil, which are the residual heavy oils form a NCC(naphtha cracking center), were heat-treated to produce the precursor-pitch for carbon materials. After PFO was initially distilled near 300°C to separate the volatile matters recovering as high-quality fuel oil, the residuum of nonvolatile precursor-pitch was then thermally pyrolyzed in the temperature ranges from 350°C to 450°C . Spinnable isotropic pitch with the softening point of 200°C and the toluene insolubles of 36wt% was obtained at 365°C , and then was successfully spun through a spinneret(0.5mm diameter). After spinning, an isotropic carbon fiber of $25\mu\text{m}$ diameter was obtained via oxidation and carbonation procedures. Mesophase spherules began to be observed from the product pitch pyrolyzed at 400°C , and bulk mesophase with a flow texture was observed above 420°C . In the case of C_{10}^+ was the feed was polymerized in the presence H_2SO_4 at room temperature to increase the molecular weight and then heat-treated gradually up to $200\sim 250^\circ\text{C}$. The products obtained with the softening point of $80\sim 190^\circ\text{C}$ were carbonized at 500 and 1000°C to examine the morphology.

I. 서론

납사분해공정은 경질납사를 열분해시켜 석유화학공업의 기초 물질을 생산하는 프로세스로서 주제품인 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등의 올레핀을 분리한 후, 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 탄화수소 화합물과 석유수지의 원료인 탄소수 9정도의 방향족 유분을 증류시키면 탄소수 10 이상의 중질 잔사유가 남게 된다. 이

러한 중질 잔사유는 이용가치가 적은 부산물로서 보통 분자량이 큰 쪽인 PFO(pyrolyzed fuel oil)와 비교적 분자량이 적은 C_{10}^+ 로 분리되어 증류처럼 저급 연료유로 주로 사용되고 있다. 한편, 중질납사는 개질공정을 거쳐 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 석유화학제품이나 옥탄가가 높은 휘발유 배합시료로 생산되는데, 이 때도 부산물로서 탄소수가 10이상의 방향족 화합물인 C_{10}^+ 가 형성되고 그 물성은 납사분해공정에서 얻어진 C_{10}^+ 와 비슷하다(Table 1). 현재 이들은 용도는 분명하지

Table 1. Properties of Raw Materials

Properties	Sample	PFO	C ₁₀ ⁺ from naptha cracking	C ₁₀ ⁺ from naptha reforming
Elemental Analysis				
C(wt%)		92.5	90.4	90.6
H(wt%)		7.2	8.8	9.1
N(wt%)		2.1	1.4	1.5
S(wt%)		0.22	0.14	0.13
C/H ratio		1.08	0.86	0.83
Aromaticity(%)		69.9	72.1	57.1
Molecular weight				
Mn ^{a)}		473	244	113
Mw ^{b)}		1,564	403	185
Dispersity (Mw / Mn)		3.31	1.65	1.64
TGA ^{c)} residual(wt%)				
at 200°C		73.6	27.0	80.8
at 500°C		14.6	7.2	1.2
at 900°C		7.6	0.0	0.4

^{a)} Number average mol. wt. as determined by GPC

^{b)} Weight average mol. wt. as determined by GPC

^{c)} Thermal gravimetric analysis

않아 주로 저급연료나 경유에 첨가시키는 용도로 사용되고 있지만, 방향족 함량이 높은 것이 오히려 경유의 중요한 품질항목인 세탄가를 떨어뜨리고 불완전연소의 원인이 되고 있다.

하지만 PFO와 C₁₀⁺와 같은 부산물은 방향족화도가 높고 황과 불용분(특히 금속성분)의 함량이 적어 탄소재료의 원료로서 적합한 장점을 지니고 있다. 특히 C₁₀⁺는 분자량이 비교적 균일하고, 조성도 일정하여 증류나 용매추출 등의 별도의 과정없이 고부가 탄소제품의 제조가 가능할 것으로 판단된다¹⁾. 보통 탄소재료의 원료로는 석유의 정제과정에서 발생하는 중질유와 석탄에서 코크스를 제조할 때 발생하는 코올타르가 주를 이루고 있다. 석유계 대상원료 중 FCC-DO(fluidized catalytic cracking decant oil)와 PFO가 방향족화도가 높아 주목을 받아왔고, 특히 FCC-DO의 경우 일본이나 미국에서 탄소섬유 및 needle coke와 같은 탄소재료를 제조하는 공정이 실용화되었다^{2~4)}. PFO의

경우 탄소 재료용 핏치를 제조하는 공정의 상용화된 프로세스가 알려져 있지는 않으나 실험실적 규모에서는 광학적으로 이방성인 핏치를 제조하거나 이로부터 고강도 탄소섬유를 제조하는 방법들이 소개되어 왔다^{5~7)}. PFO와 같은 중질시료로부터 이방성 핏치를 제조하는 방법은 경질유분이 제거된 전구체 핏치로부터 400°C정도에서 열처리하는 경우와 벤젠이나 톨루엔과 같은 용매를 사용하여 적절한 범위로 분획한 후 열처리하는 혼합 과정으로 크게 구별되나 용매추출의 경우 다량의 용매 사용에 따른 가격상승과 그 처리의 어려움이 있으므로 주로 열처리 방법이 이용되고 있다.

최근에는 C₈~C₉과 같은 상대적으로 경질한 유분을 이용하여 탄소재료를 개발하려는 연구가 폭넓게 시도되고 있다^{8~10)}. 이와같이 분자량이 낮은 유분은 단순한 열처리방법으로는 중합반응이 느리고 탄화수율도 너무 낮아 보통 촉매를 사용하여 중합반응을 시켜야

하지만, 탄소재료 제조공정에서 많은 비용이 소요되는 용제 추출과정 없이도 비교적 균일한 물성을 가지는 탄소재료용 전구체를 제조하는 것이 가능하다.

중질유분을 개질하여 핏치로 만드는 탄화(carbonization) 과정이란 유분내에서 열분해 반응이 일어나 가스 및 경질유분이 방출되고 동시에 라디칼의 생성으로 활성화된 분자가 환화(cyclization), 방향족화(aromatization), 중축합 고분자화(polycondensation)되어지는 일련의 과정을 의미한다. 여기서 중축합 반응이 진행되면서 생성된 축합다환 방향족군의 평면분자는 상호 평행하게 적층되어 광학적으로 이방성을 보이는 메조페이스가 나타난다. 이 때 적층되어지는 정도나 배열될 때의 배향성에 따라 광학적으로 등방성이거나 이방성인 핏치로 나누어지게 된다¹¹⁾. 등방성 핏치는 주로 범용 탄소섬유나 활성탄소섬유의 원료나 바인더용 핏치로 사용되고, 메조페이스 핏치라고 불리는 이방성 핏치는 고강도 및 고탄성을 갖는 고성능 탄소섬유의 제조에 사용된다. 메조페이스 핏치로 탄소섬유를 생산할 때 그 점도가 너무 높아 방사하기 어려운 점이 빈번히 대두되었는데, 이러한 문제점을 극복하기 위해서 감압 열처리하거나 메조페이스 핏치의 수소화 처리로 점도와 연화점을 낮추어 가공하기 쉬운 메조페이스 핏치를 제조하는 방법들이 시도되고 있다^{12, 13)}.

본 연구에서는 높은 방향족화도와 적은 황 함량 등으로 인해 탄소 재료의 대상 원료로서 충분한 가능성을 보이고 있는 납사 분해 공정 잔사유인 PFO와 C₁₀⁺를 선택하여 그 물성을 분석하고 이로부터 탄소재료용 전구체 핏치를 제조하여 보았다. 우선 PFO로부터 우선 경질한 휘발성분을 증류·분리하여 고품질 연료로서 회수하고, 잔유 생성물로 얻어지는 전구체 핏치를 그 동안 알려져 온 개질 온도보다 좀 더 넓은 범위(350~450℃)에서 열 건류하여 탄소섬유 용도의 핏치를 제조하였다. 또한, 적당한 산축매를 선택하여 상온에서 C₁₀⁺를 중합반응시켜 분자량을 증가시킨 다음 200~250℃ 정도의 낮은 온도에서 열처리하여 탄소재료용 전구체 핏치를 제조하여 보았다. 생성된 핏치의 등방성 및 이방성 정도를 평가하였으며 이 중 방사 가능한 핏치를 선별하여 탄소 섬유를 제조해 봄으로써 향후 계속될 다양한 저급 중질원료로부터의 고부가 탄소 제품화 연구에 기준 자료로 삼고자 하였다.

II. 실험

1. 실험재료

본 연구에 사용된 원료는 납사분해공정의 잔사유인 PFO와 C₁₀⁺이었고, 이들은 흑갈색 및 주황색의 타르상의 중질유로 그 물성은 납사분해공정의 운전조건이나 납사의 종류에 따라 다소 차이를 보였으며 그 평균값을 Table 1에 나타내었다. 이 시료들은 더이상 정제 없이 사용하였고, 사용된 산 축매들은 모두 1급 시약을 구입하여 사용하였다.

1. 실험방법

1) PFO 시료

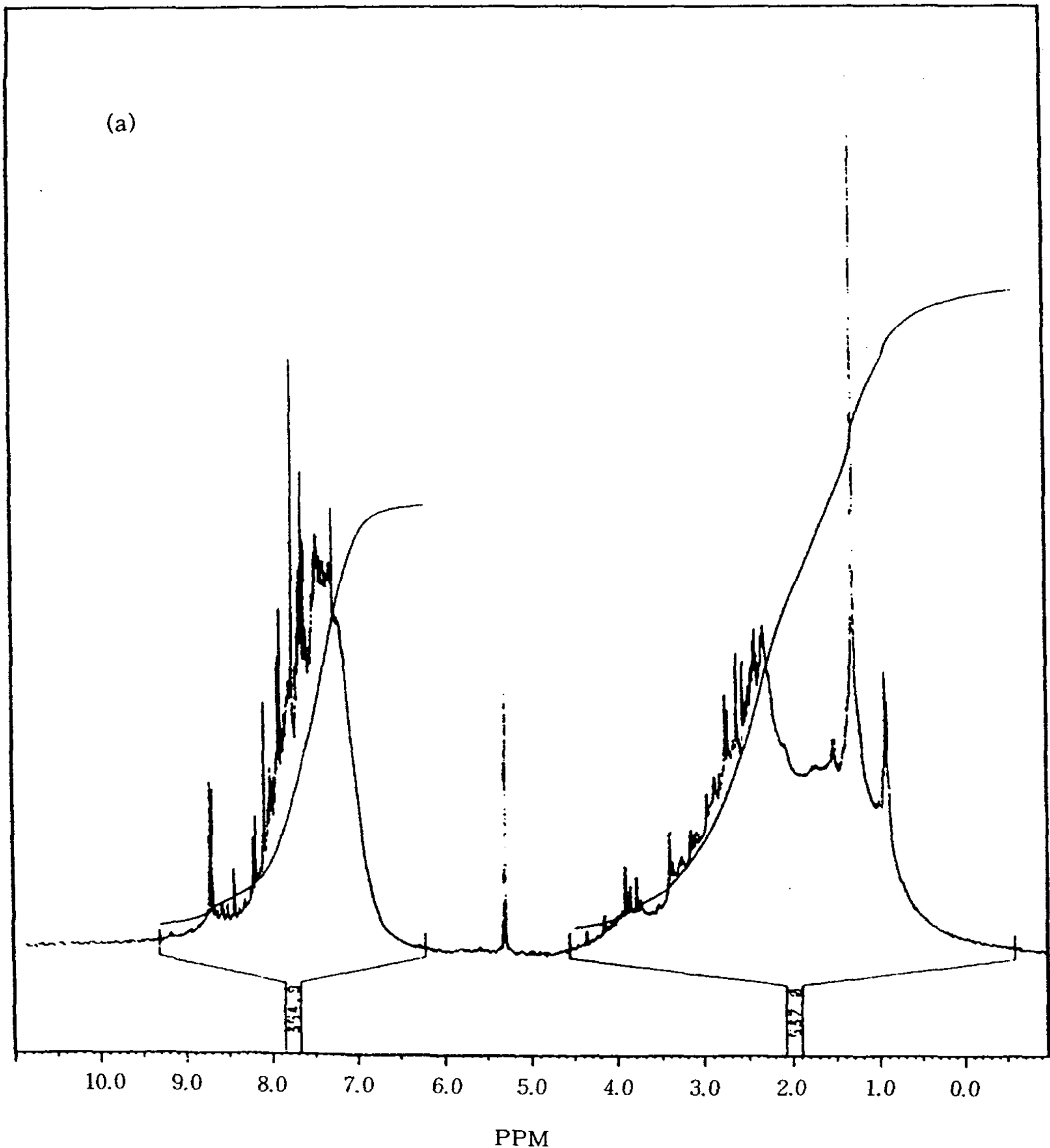
PFO 시료의 열처리하기 위해 batch type 반응기(3liter 용량)에 약 1kg의 시료를 넣은후에 열처리 과정 중 시료의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 3L/min로 흘려보내었고 점성이 높은 중질 시료의 국부적 파열을 방지하기 위하여 stainless steel로 만든 교반기를 일정속도로(약 100rpm) 회전시켜 주었다. 납사 분해공정 잔사유인 PFO 시료내에 상당량(30~40wt% 정도) 함유되어 있는 경질유분을 분리하여 고품질 연료로서의 사용 가능성을 조사하기 위해 300℃ 부근에서 2시간 동안 증류하여 휘발성분을 회수하였고 잔유 생성물로서 전구체(precursor) 핏치를 제조하였다. 이 때 승온속도는 5℃/min 정도로 조절했고, 발생하는 열분해 가스와 경질유분을 사전에 분리하는 목적은 좁은 분자량 범위를 갖는 핏치를 개발반응의 원료핏치로 사용하고 반응에 참여하기 어려운 성분을 미리 제거하여 반응기의 선택이나 작동에 여유를 주고자 하는 이유도 있다. 반응온도와 시간은 증류후 핏치의 연화점이 80~120℃정도가 되도록 조건을 조절하였고, 반응종료후 자연 냉각시키다가 200℃부근에서 교반을 중지하였다. 질소 유속이나 교반속도로 증류후 핏치의 큰 영향을 줄 수 있으나 본 실험에서는 이를 고정하였으며 증류 후 전구체 핏치의 수율은 60~65wt%, 연화점은 85~95℃였고 톨루엔 불용성분은 검출되지 않았다.

상기 과정에서 얻어진 전구체 핏치로부터 원하는 물성의 개질 핏치를 얻기 위하여 기포탑 반응기를 사용하여 2차 건류 실험을 수행하였다. 기포탑은 직경이

45mm, 높이가 400mm인 유리관을 사용하였고 중간 부분에 다공질 유리판(세공크기 : 10~15 μ m, 두께 : 4mm, duran glass filter #4 사용)을 설치하여 기체 분산판으로 사용하였다. 20g의 시료를 원료로 사용하였고 350~450 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 반응시켰다. 실험하는 동안 반응기의 하단으로부터 500cc/min의 속도를 유지하며 질소를 흘려주었다. 승온속도는 5 $^{\circ}$ C/min으로 하였고 3시간 반응시킨 후에 자연냉각시켰다. 기포탑 반응기는 질소 bubble을 발생시켜 기-액 접촉면

적을 넓히고 반응의 균일성을 유지하기 위한 것으로 기존의 batch type 반응기와 비교할 때 동일한 질소 유속에서 더 큰 반응속도를 갖는 장점을 지니고 있다.

상기 개질 실험과정을 통해 PFO 중질시료를 열처리한 후 생성된 찌꺼기의 탄화 정도를 간접 평가하기 위하여 용해도 측정을 실시하였다. 분쇄된 찌꺼기 1g과 톨루엔 50mL를 응축기가 부착된 100mL 등근 바닥 플라스크에 넣고 hot plate stirrer를 이용하여 70 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 추출한후 감압 여과하였다. 시편을



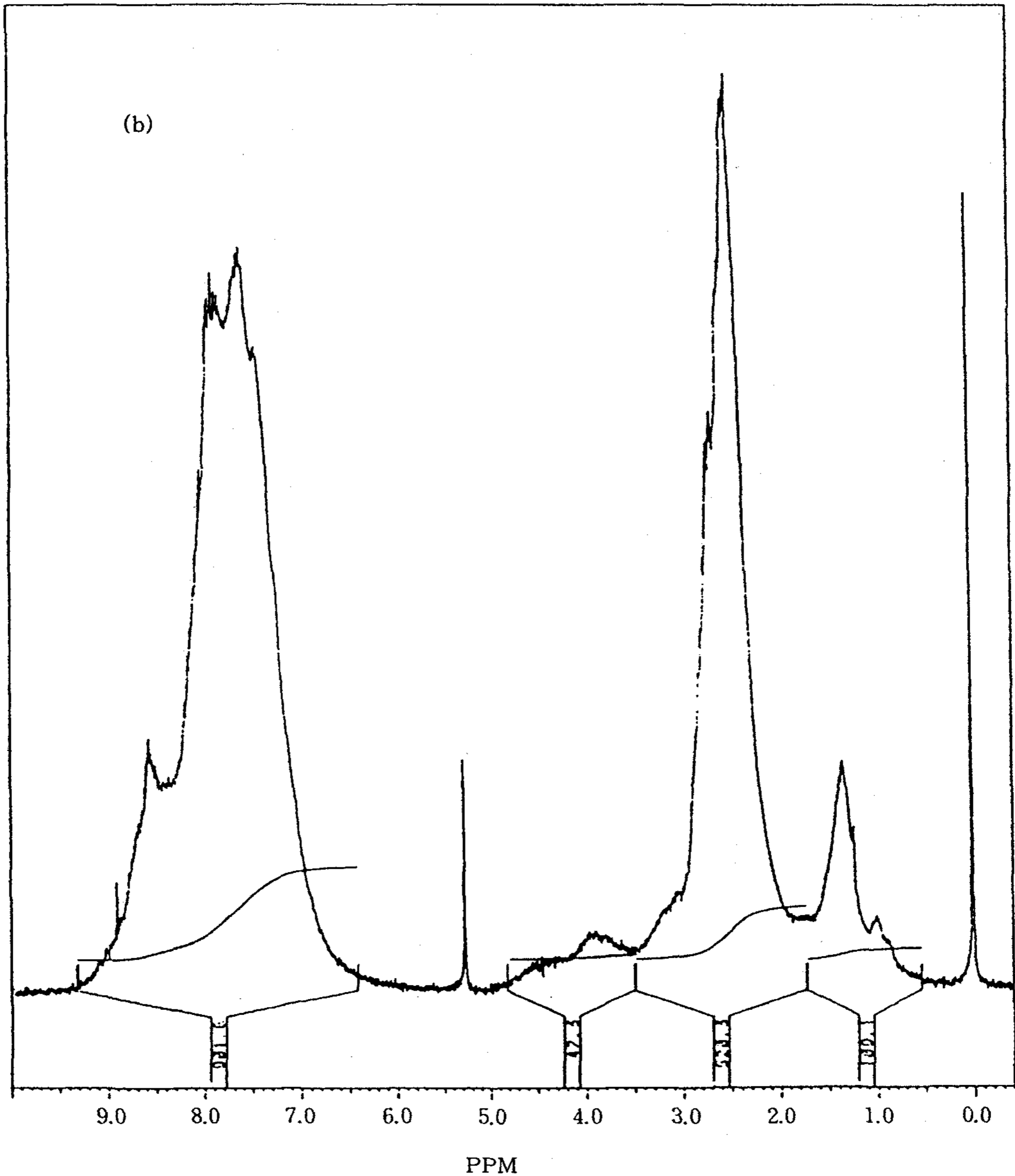


Fig. 1. ¹H-NMR spectra of the PFO precursor-pitch and A-240 pitch.
 [(a) PFO precursor-pitch, (b) A-240 pitch]

70°C에서 2시간 이상 진공 건조하였고 desiccator에서 1시간 정도 식힌 후 정량하여 불용분의 함량을 구했다. 추출물은 duran glass filter #4를 사용하여 여과시키고, 사용한 filter는 황산과 질산을 3:1로 섞은 용액에 넣고 끓여주면서 세척한후 진공·건조하여 재사용하였다. 생성된 핏치의 굳기(연화)정도를 파악하

기 위하여 Mettler사의 FP83 모델을 사용하여 연화점을 측정하였다. 열처리 과정을 통하여 생성된 메조페이스 구조의 유무를 확인하기 위하여 생성된 핏치 시료의 일부를 폴리에스터 수지에 mounting한 후 200mesh, 800mesh, 1500mesh의 sand paper, 0.05 μm의 alumina powder순으로 연마하여 500배로 배울

을 고정한 후 반사 편광현미경(Leitz Orthoplux)으로 관찰하였다.

2) C₁₀⁺ 시료

500mL 사구 플라스크에 200g의 C₁₀⁺시료를 넣고 교반하면서 50mL의 H₂SO₄를 서서히 첨가하면서 상온에서 반응시켰다. H₂SO₄ 외에도 HCl, HNO₃ 및 HF를 첨가하면서 같은 반응조건에서 중합반응을 시도하였다. H₂SO₄ 촉매하에서의 중합반응이 가장 활발하게 진행되었고, 발열반응으로 인하여 반응물의 온도는 상온에서의 약 50℃까지 상승되었다가 반응이 종결되면서 다시 상온으로 냉각되었다. 약 2시간 동안 상온에서 반응이 종결되면 점도가 상당히 증가된 흑갈색의 액체가 얻어지고, 다시 질소 분위기에서 분당 2℃의 승온속도로 서서히 200~250℃까지 가열하여 탄소재료용 전구체 핏치를 제조하였다. 얻어지는 전구체 핏치의 열처리 온도에 따른 탄소재료의 물성을 파악하기 위하여 500℃와 1000℃에서 탄화시켜 원소분석 및 X-ray 회절분석을 수행하였다.

3. 물성분석

중질유분은 수많은 종류의 고비점 탄화수소 화합물이므로 이들의 정확한 조성을 알아내는 것은 거의 불가능한 일이다. 따라서 본 연구에서는 여러가지 방법의 화학분석 및 물성 분석들을 적절히 활용하고 원료와 이로부터 경질유분을 제거하고 난 전구체 핏치의 방향족화 정도, 분자량 분포, 탄화(C/H) 정도, 황분 함량 및 열 안정성 등을 평가함으로써 해당 중질시료의 조성을 간접적으로 파악하고자 하였다. 방향족화도는 중질유분내에 방향족 화합물이 어느 정도 존재하는가를 나타내는 지표로 ¹H-NMR spectrum과 C/H비로부터 간접적으로 추론하는 방법¹⁴⁾을 사용하였다. Bruker사의 300MHz형 NMR를 사용하여 ¹H-NMR spectrum을 구하고 원소분석 결과에서 얻어진 시료의 C/H비로부터 방향족화도를 계산하였다. 분석 시료는 Methylene Chloride(CD₂CL₂) 용매에 4~6 wt% 정도 녹여 사용하였으며, 원료인 PFO와 전구체 핏치 그리고 A-240 각각의 시료로부터 얻어진 ¹H-NMR spectrum은 다음의 Fig. 1과 같다.

중질유분의 분자량 분포 측정을 위하여 Waters사의 상온 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 사용하였다. 용매로는 THF(Tetrahydrofuran)를 사

용하였으며 시료의 농도는 0.2wt% 정도, 용매의 유량은 2mL/min로 하여 상온에서 RI detector로 검출하였다. 표준물질은 polystyrene을 사용하였으며 한 시료를 검출하는데 약 40분 정도의 시간이 소요되었다. PFO와 C₁₀⁺ 각각의 수 평균(Mn) 및 중량 평균(Mw) 분자량과 이들로부터 구한 분자량 분포를 Table 1에 함께 나타내었다.

중질유분의 탄화 정도를 알아보기 위하여 탄소 함량과 수소 함량의 원자비를 구한 것이 C/H비이며 이는 원소분석기를 이용하여 구할 수 있었다. 사용된 원소분석기는 Heraus CHN-S 모델이며 3mg정도의 시료로 3회 측정하여 평균값을 구하였다. 연소로, 산화로, 환원로의 온도는 각각 950℃, 850℃, 550℃로 고정하였고, 표준물질로는 acetanilide, p-nitroaniline, antipyrène 등을 사용하였다. 중질유분의 열 안정성 조사를 위하여 TGA(Thermal Gravimetric Analysis)를 수행하였다. 열 안정성은 메조페이스 생성과는 직접적인 연관성은 없지만 개질후의 핏치 수율과 밀접한 연관을 지니고 있다. 측정기기로는 T. A. instrument사의 TG 2950 모델을 사용하였으며 시료는 약 10mg 정도를 사용하였다. 상온에서부터 1000℃까지 1분에 20℃의 속도로 일정하게 온도를 상승시키면서 시료의 무게변화를 관찰하였으며 PFO, 전구체 핏치 및 A-240 핏치 그리고 고품질 연료로 사용을 목적으로 수집된 휘발성분의 시료로부터 얻어진 TGA잔류 시료의 무게 변화를 Fig. 2에 함께 나타내었다.

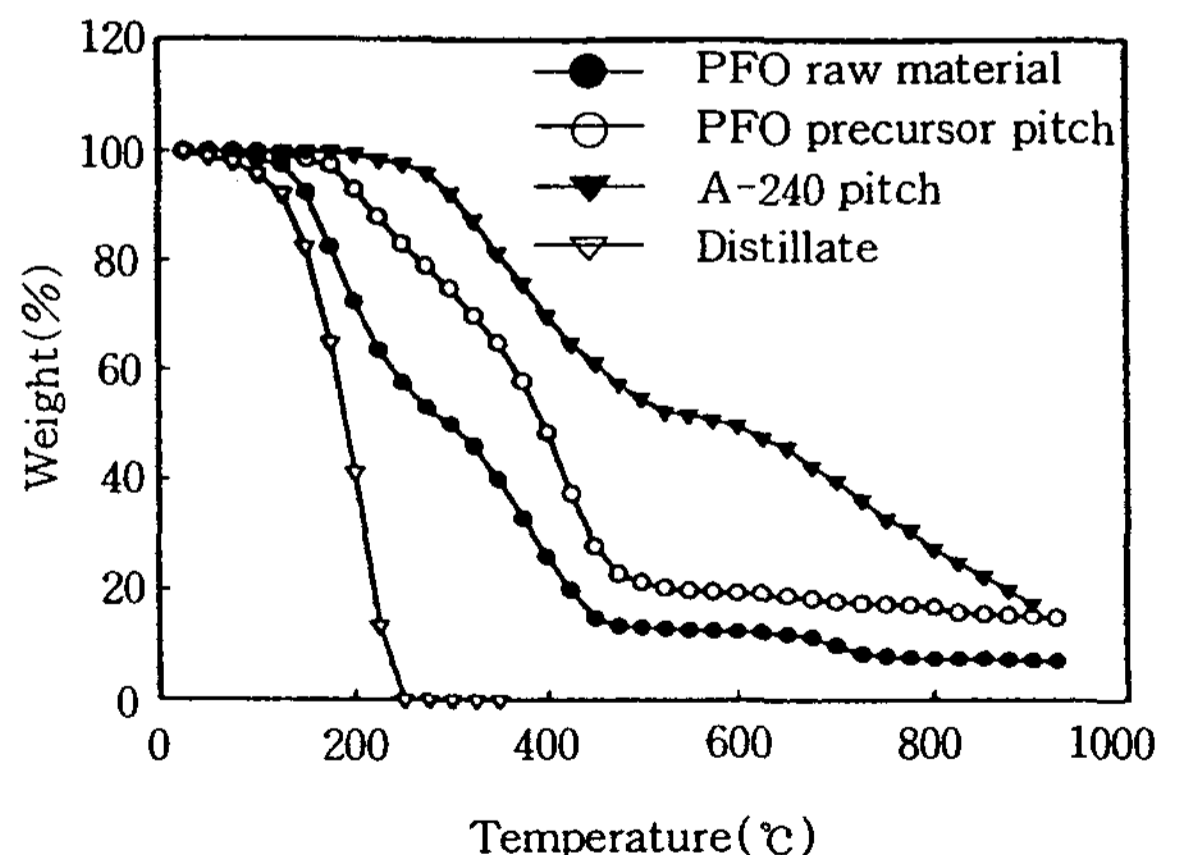


Fig. 2. Thermal gravimetric analysis(TGA) of the PFO raw material, the distillate, the PFO precursor-pitch and A-240 pitch.

III. 결과 및 고찰

1. PFO 종류 유분의 물성

시료를 300℃ 부근에서 가열하였을 때 휘발분으로 회수되는 경질유분은 상온에서 청록색의 액체로서 수집되었고 분자량은 약 120~250으로 TGA와 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 이러한 유분은 끓는 점은 100~220℃ 범위로 등유 수준이지만, C/H비는 0.95정도로 방향족 함량이 높은 편으로 휘발유에 배합

되기에는 분자량이 너무 크고 등·경유에 사용하기에는 높은 방향족 함량으로 인한 세탄가 저하 문제로 적합하지 않았다. 하지만 황함량과 점도가 낮아 저유황 중유에 배합되어 이 제품의 점도 및 황성분을 낮추어 품질을 개선시키는 용도로 사용하기에는 충분하다고 판단되었다.

2. PFO 개질반응

중질유의 열처리 개질후 핏치의 수율이 높으며 가공성이 좋은 이방성의 매조페이스상을 갖기 위해서는 원

Table 2. Properties of Distillates during Heat Treatment of PFO around 300℃

Properties	Temperature	
	Below 300℃	300~310℃
Elemental Analysis		
C(wt%)	91.1	91.8
H(wt%)	8.07	7.77
N(wt%)	1.66	1.60
S(wt%)	0.48	0.40
C/H ratio	0.94	0.98
TGA residual(wt%)		
at 100℃	92.5	95.7
at 200℃	16.5	41.2
at 300℃	0.01	0.02

Table 3. Analysis of the PFO raw material, the PFO precursor-pitch and A-240 pitch

Properties	Sample		
	PFO	PFO precursor	A-240 pitch
C/H Ratio	1.08	1.15	1.41
Aromaticity(%)	69.9	72.1	84.6
Sulfur content(wt%)	0.22	0.20	2.4
Molecular weight			
Mn			
Mw	473	622	133
Dispersity	1,564	1,190	311
(Mw/Mn)	3.31	1.80	2.33
TGA residual(wt%)			
at 200℃	73.6	92.9	99.6
at 500℃	14.6	28.8	55.2
at 900℃	7.6	5.8	18.6

료 핏치의 물성이 높은 방향족화도와 C/H비, 수백 정도의 분자량을 갖는 좁은 분자량 분포, 그리고 heteroatoms의 양이 적을수록 유리하다. 등방성 핏치로 개질하는 경우는 목적하는 탄소 제품의 특성상 heteroatoms의 양에는 크게 구애받지 않으나 그 외는 대체로 메조페이스 형태로 개질하는 경우와 비슷한 물성조건을 요구한다. 따라서 Table 3의 분석 결과로부터 원료인 PFO로부터 경질유분이 제거된 후 얻어진 전구체(precursor) 핏치의 경우 모든 면에서 원료시료인 PFO에 비해 보다 개선된 물성을 나타내며, 특히 방향족화도나 황함량 면에서 비교대상 시료인 A-240 핏치에 견주어도 만족할만 하거나 오히려 나은 조건을 갖추고 있으므로 분자량 분포나 탄화정도(C/H비나 TGA 잔류수율과 관련한)만 적절히 조절된다면 다양한 온도의 탄소제품으로서의 개질 가능성이 매우 높을 것으로 판단된다. 그러나 비교 대상인 A-240 핏치 시료의 분자량이나 그 분포가 상대적으로 너무 작은 이유에는 A-240 시료가 THF용매에 완전히 녹지 않은 영향도 무시할 수는 없다. 측정대상 시료 모두 산소와 질소의 양은 별로 감지되지 않아 황 함량만을 비교하여 Table 3에 나타내었으며 특이할 만한 점은 메조페이스 핏치를 잘 형성하는 것으로 알려져 있는 A-240 시료 내에도 2wt%이상의 황성분이 함유되어 있다는 것이다. 이러한 사실로부터 일정량 이하의 황성분이 포함된 다른 종류의 중질유분의 경우에도 적절한 처리 방법의 개발 여부에 따라 다양한 용도의 탄소 재표용 메조페이스 핏치로 개질이 가능함을 알 수 있었다.

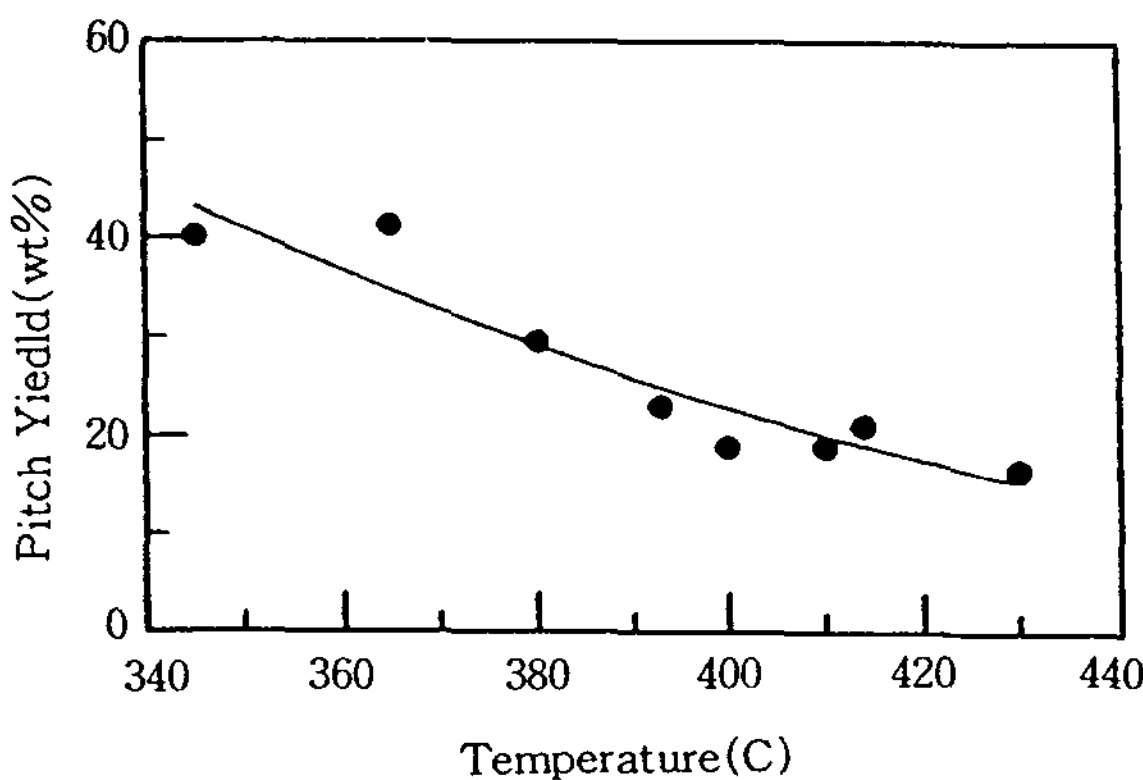


Fig. 3. Yield of the residual pitch as a function of reaction temperature in the second-stage thermal process.

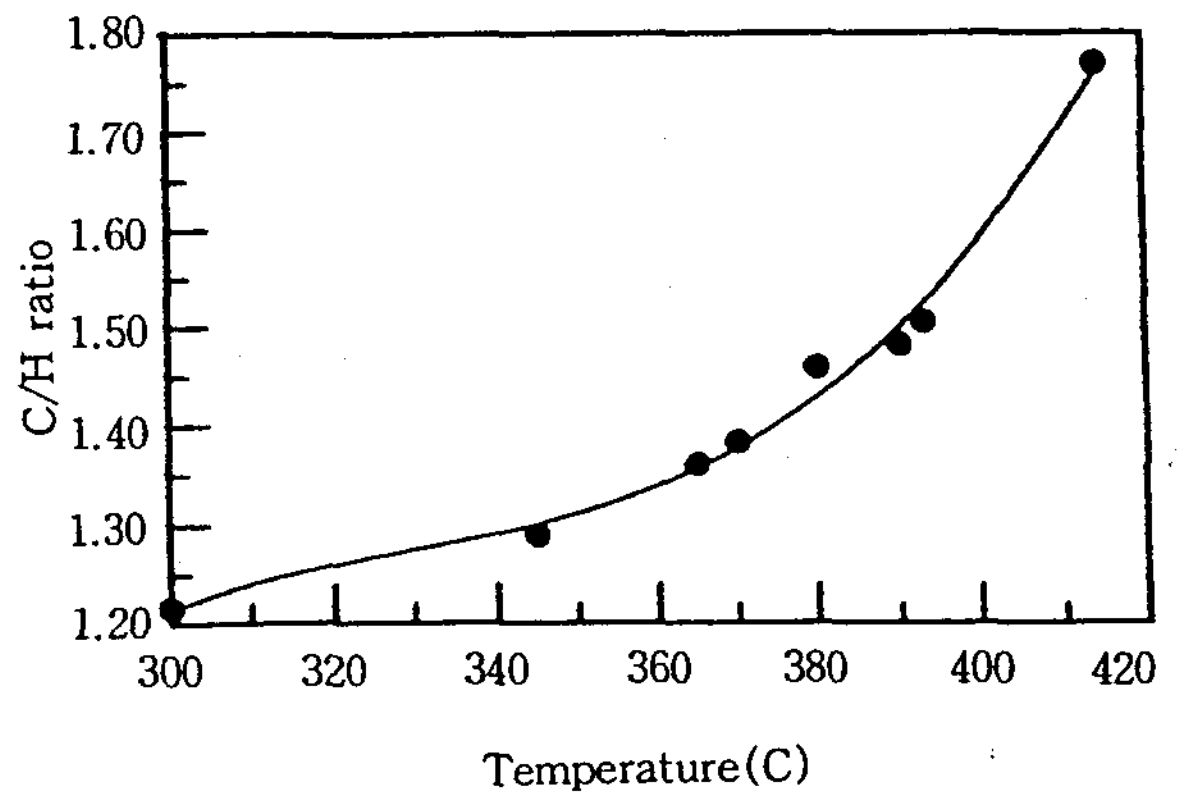


Fig. 4. C/H ratio of the residual pitch as a function of reaction temperature in the second-stage thermal process.

원하는 물성의 탄소섬유를 제조하기에 앞서 중간 원료인 PFO 전구체 핏치로부터 방사 가능한 이방성 및 등방성 핏치를 얻기 위하여 폭 넓은 온도 범위(350~450°C)에 걸쳐 수행한 개질 실험결과들을 그때의 반응온도별로 Fig. 3~6에 간략히 정리하여 나타내었다. 핏치의 수율은 열처리 온도가 높아질수록 감소하는 경향을 보였는데, 이것은 중질유가 고온으로 처리될수록 열분해 반응이 열중합 반응보다 활발하게 일어나기 때문으로 판단되었다. 열처리 온도가 높아질수록 축중합 반응이 진행되어 탈수소 및 분자량이 증가되므로 핏치의 연화점, C/H비 및 톨루엔 불용분은 증가되는 경향을 보였다.

PFO 전구체 핏치를 420°C 이상에서 반응시켰을 경우 생성된 개질 핏치내에 비교적 잘 발달된 메조페이스상을 관찰할 수 있었으나 이러한 이방성 핏치들을 극심한 반응 조건들에 의해 많은 양이 반응기 벽면에 들러 붙어버렸는데 이는 탄화반응이 지나치게 진행되어 적절한 연화점의 조절에 실패하였기 때문이었다. 여기서 얻어진 이방성 핏치의 경우 불용불용분이 많고 분자량 분포가 넓거나 지나치게 고화(탄소화)되어 버림으로써 이를 직접 응용하는 방법만으로는 섬유 형태로 방사하기에 불가능하였다. Fig. 7의 a)에 보인 것처럼 편광현미경 관찰로부터 메조페이스의 구체가 생성되고 합체되어 가는 과정이 400°C 부근에서 개질된 핏치로부터 관찰되기 시작하였으며, 420°C 이상에서는 Fig. 7의 b)의 경우처럼 시료 전체에 걸쳐 메조페이스

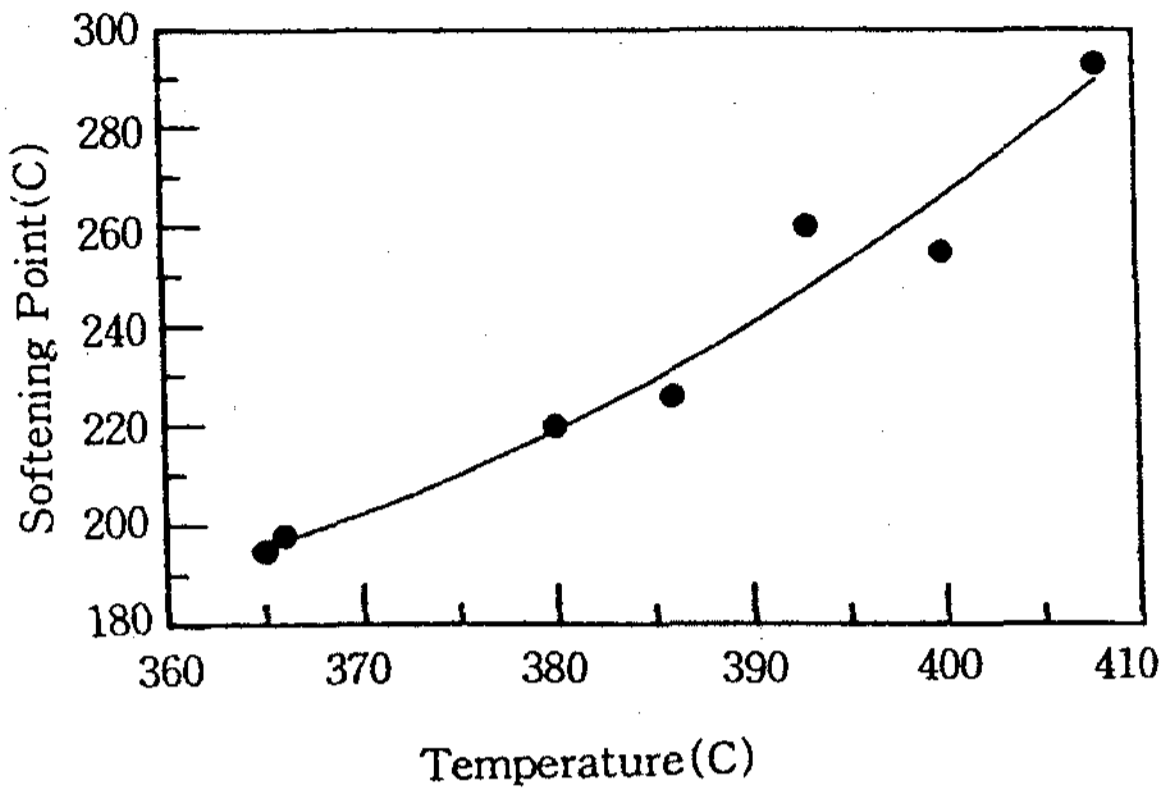


Fig. 5. Softening point of the residual pitch as a function of reaction temperature in the second-stage thermal process.

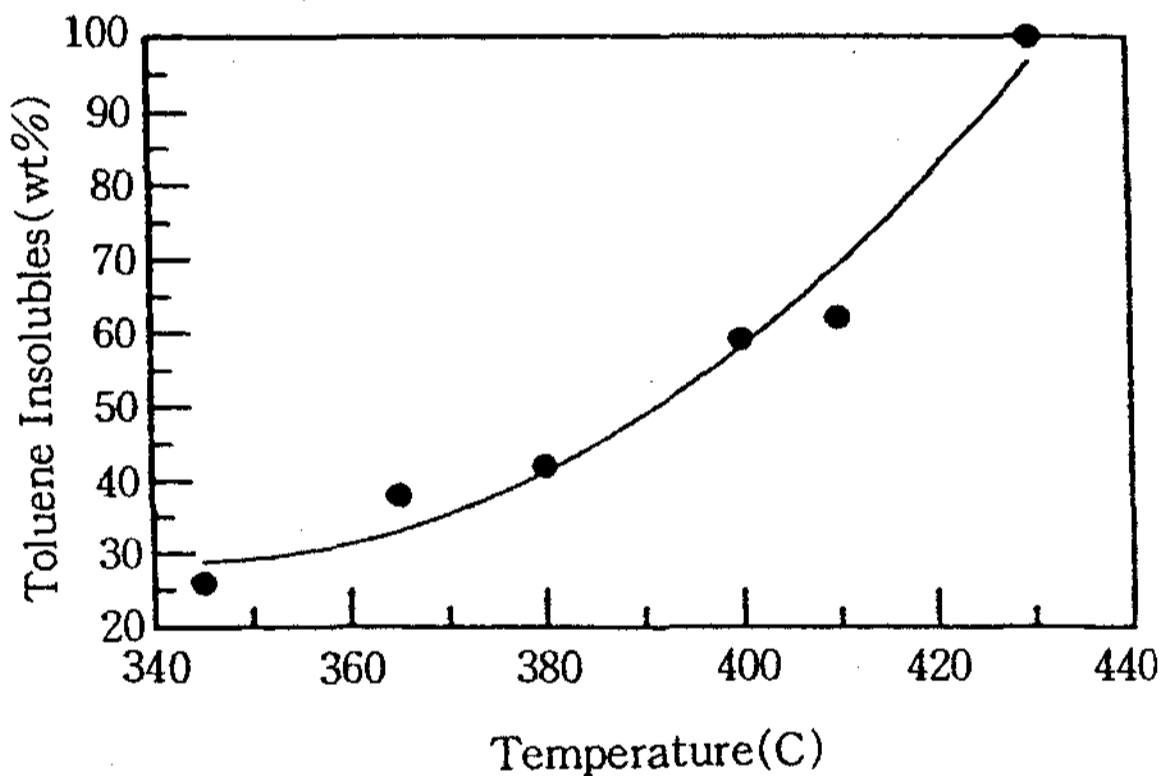


Fig. 6. Percentage of toluene insoluble in the residual pitch as a function of reaction temperature in the second-stage thermal process.

로 전환된 비교적 잘 발달된 벌크상 구조를 보이고 있음을 확인할 수 있었다. 벌크상의 메조페이스는 많은 구형의 메조페이스의 합체현상으로부터 발달되는데, 여러 가지 조건에 따라 texture가 다르게 나타난다. Fig. 7의 경우 globular형으로 석유계 핏치의 경우 이러한 형태의 메조페이스가 자주 나타나는 것으로 알려졌다⁶⁾. Globular형은 페조페이스 구들이 합체될 때 유체의 흐름에 의한 미세구조의 재배열이 너무 커졌기 때문에 일어나는데, 그 이유는 개질과정에서 고온 열처리에 의한 충분한 유동성을 갖고 또한 질소 가스의 흐름이 계속 유지되어 만족할 만한 배향성을 갖기 때

문이다. 그러나 이러한 형태의 메조페이스는 크기가 너무 커서 섬유의 용도로는 적합하지 않았고, needle coke 용도로는 제조 가능성을 기대할 수 있었다.

그 외의 반응온도들 특히, 350℃부터 390℃범위에서는 등방성 개질 핏치를 얻을 수 있었으며 이들은 상대적으로 높은 유동성 및 낮은 연화점을 유지하고 있어 이 중 365℃에서 개질한 등방성 핏치의 경우 범용 탄소섬유를 목적으로 용융 방사하는데 성공할 수 있었다. 390℃ 이상에서 개질한 등방성 핏치를 350℃에서 방사해 보았으나 실이 쉽게 끊어져 긴 섬유를 뽑을 수가 없었던 반면, 365℃에서 개질한 등방성 핏치는 연화점이 200℃밖에 되지 않고 뽑은 실의 균일성에 문제

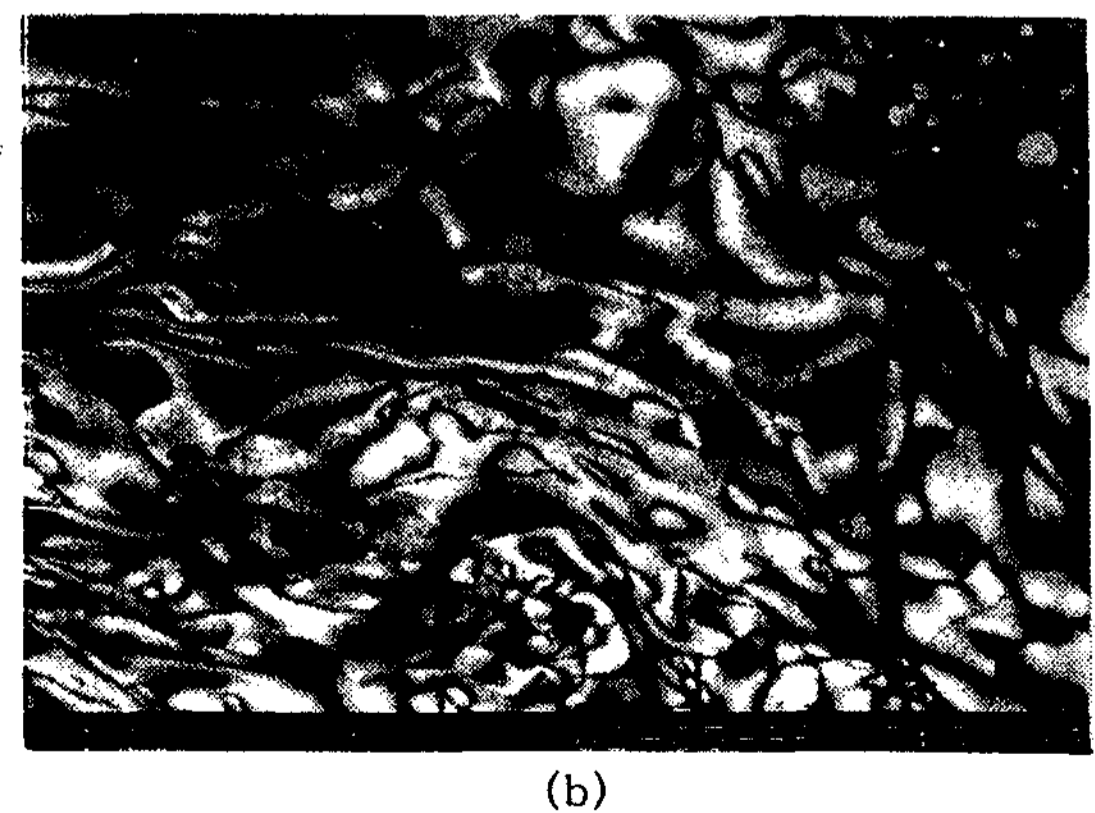
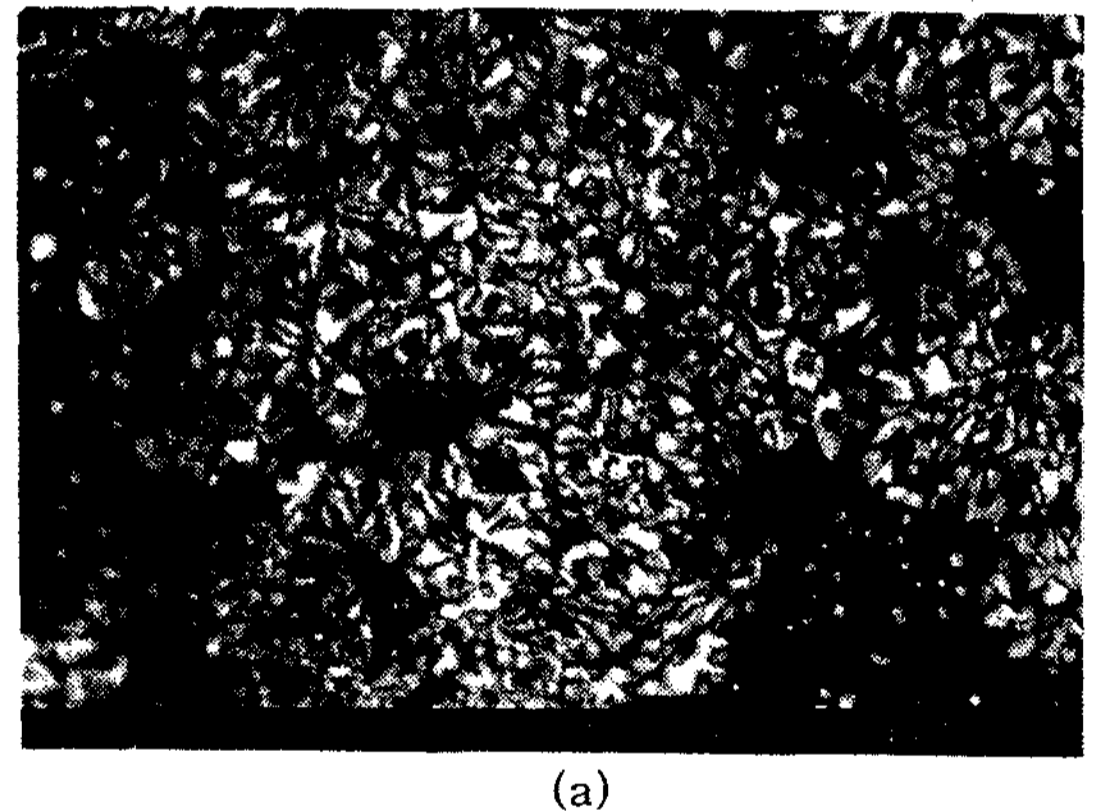


Fig. 7. Polarization microphotographs(magnification : ×500) of PFO isotropic pitches prepared at 410℃ and 430℃ for 3hr under 500cc/min N₂ blowing. [(a) at 410℃, (b) at 430℃]

가 있기는 하였으나 300℃ 정도의 방사온도에서 5~10m 길이의 탄소섬유를 뽑을 수 있었다. 향후 세부 실험을 통해 적절한 방사조건(온도, 권취속도, 질소압, 노즐의 직경 등)들을 선택한다면 보다 균일하고 가는 굵기의 긴 섬유를 뽑을 수 있을 것으로 판단된다. 방사시켜 얻은 탄소섬유를 산화로에서 안정화시켰으며 일반적으로 경질유분이 너무 많은 섬유의 경우(예를 들어 350℃에서 개질한 등방성 핏치) 안정화 과정에서 일부가 연소되어 섬유에 pore가 생기기도 하는데 본 섬유 시료에는 그런 형상이 나타나지는 않았다. 산화안정화된 섬유를 1000℃에서 탄화시켜 25μm 직경의 비교적 균일한 굵기의 등방성 탄소 섬유를 얻을 수 있었다. 이상의 개질 및 섬유화 과정으로부터 연화점을 좀 더 높이는 문제, 분자량 분포를 좀 더 좁히는 문제 등을 해결한다면 중질원료인 PFO로부터 방사 가능한 등방성 핏치나 범용의 탄소 섬유를 얻는데는 큰 문제가 없을 것으로 판단되었다.

2. C₁₀⁺ 개질반응

C₁₀⁺는 탄소가 10에서 12개정도 되는 탄화수소 화합물로, 방향족화도가 높아 에틸벤젠류의 방향족 화합물이 주성분으로 추정된다. H₂SO₄ 및 HCl, HNO₃, HF를 촉매로 사용하여 상온에서 중합반응 속도를 반응물의 색깔 및 점도 변화를 판단하였는데, 반응속도는 H₂SO₄>HCl>HNO₃>HF순이었다. H₂SO₄를 제외한 나머지 촉매들에서는 반응속도가 상당히 느려서 주로 H₂SO₄ 촉매하에서 상온 중합반응을 시킨 다음, 질소 분위기에서 부가적인 열처리를 통하여 탄소재료용

전구체 핏치를 제조하였다. 이 때 상온에서의 중합반응이 충분히 진행되어야 하며, 상온반응이 불충분하게 되면 부가적인 열처리에 의한 전구체 핏치 제조에 어려움이 있었다. 이것은 온도의 증가에 따른 H₂SO₄의 증발로 중합반응에 의한 생성물들의 분자량이 충분히 증가되지 않은 상태에서 열처리를 하게 되면 대부분의 양을 휘발현상에 의해 잃게 되며, 축중합반응도 원활하지 못했다고 판단되었다.

Table 4에 열처리 온도별 시료의 원소분석 결과와 수율을 나타내었다. H₂SO₄ 촉매하에서 축중합 반응시킨 생성물을 200℃와 250℃에서 휘발분을 제거한 H₂SO₄-200 및 H₂SO₄-250은 축중합반응에 의하여 탈수소(C/H비 증가) 및 분자량이 증가되었음을 보았고, 사용된 황산 촉매가 200~250℃에서 증류 후에도 상당량 잔존하는 것을 뚜렷하게 증가된 황 함량으로부터 알 수 있었다. 500℃ 및 1000℃에서 탄화시켰을 때, 수율은 다시 반 이하로 떨어졌고, 온도 증가에 따라 황 함량은 많이 감소하였다. 또한, 탄화온도의 증가에 따라 C/H 비는 급격히 증가하였다. 이러한 시료들은 편광현미경에서 모두 등방성을 나타내어 열처리에 배향이 되지 못하고 등방성 텍스처가 유지됨을 알 수 있었다. X-ray 분석에서는 1000℃까지 열처리를 하였음에도 불구하고 결정 피크가 전혀 없어 비결정성의 탄소재료가 형성되었음을 알 수 있었다. C₁₀⁺는 금속 불순물이 아주 적은 원료이므로 이와같이 비결정질의 탄소재료는 리튬 2차 전지의 음극용 탄소재료로 사용되었을 때 상당히 높은 방전 용량을 갖는 것으로 보고되었다¹⁵⁾.

Table 4. Properties of the Reaction Products from C₁₀⁺

Sample	Properties	Yield(wt %)	Softening Point(℃)	Elemental Analysis				
				C	H	N	S	C/H
C ₁₀ ⁺ raw material				90.4	8.76	1.36	0.14	0.86
H ₂ SO ₄ -200		50.4	80	69.0	6.07	0.01	10.4	0.95
H ₂ SO ₄ -200/500		24.2		90.8	4.00	0.05	3.93	1.89
H ₂ SO ₄ -200/1000		22.3		94.4	0.49	0.89	2.96	16.1
H ₂ SO ₄ -250		41.5	190	74.2	5.63	0.02	8.79	1.10
H ₂ SO ₄ -250/500		25.6		89.4	3.61	0.07	2.23	2.06
H ₂ SO ₄ -250/1000		22.7		96.4	0.37	0.67	1.34	21.7

IV. 결 론

납사분해공정 잔사유인 PFO와 C_{10}^+ oil를 원료로 열처리 과정을 수행하여 탄소재료용 전구체 핏치의 제조를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PFO를 300℃ 부근에서 증류시켜서 경질한 휘발성 유분을 분리하여 고품질 연료로 회수가 가능하였고, 잔유 생성물인 비휘발성 전구체 핏치를 350~450℃의 온도 범위에서 열처리를 통한 개질반응을 수행하여 열처리 온도에 따라 등방성 및 이방성 핏치를 얻었다.

2. 본 연구에서 얻어진 이방성 핏치를 불용불용분이 많고 분자량 분포가 넓거나 지나치게 탄소화되어 버림으로써 섬유 형태로 방사하기에 적합치 않은 결과를 나타내었으나, 365℃에서 개질한 등방성 핏치의 경우 만족할 만한 길이나 굵기의 섬유 형태를 얻는데는 다소 어려움이 있었으나 용융방사 후 안정화, 산화 및 탄소화 과정을 거쳐 범용의 등방성 탄소 섬유를 얻을 수 있었다.

3. 탄소재료용 핏치로는 가공성이 높은 중질유분의 대표적인 물성 조건으로는 높은 방향족화도와 좁은 분자량분포 그리고 충분한 탄화수율 등을 들 수 있으며 PFO의 경우 증류과정을 통해 경질유분이 제거된 전구체 핏치시료가 이러한 요구 물성에 비교적 적합함이 분석 결과로부터 확인되었다.

4. C_{10}^+ 의 경우 분자량을 증가시키기 위하여 황산 촉매하에서 상온 중합반응을 시키고, 상온반응이 완료되었을 때 서서히 200~250℃까지 열처리하여 연화점이 80~190℃인 탄소재료용 전구체 핏치를 얻을 수 있었다.

V. 감 사

본 논문은 1995년 학술진흥재단의 신진교수 연구과제 연구비에 의하여 수행되었고, 당 재단에 감사드립니다.

니다.

문 헌

1. Mochida, I., Shimizu, K., Korai, Y., Otsuka, H., Sakai Y., and Fujiyama, S., *Carbon*, 28, p.311(1990).
2. Mochida, I., Oyama, T., and Korai, Y. : *Carbon*, 26, p.49(1988).
3. Oh, S. M., Yoon S. h., Lee, D. G., and Park, Y. D. : *Carbon*, 29, p.1009(1991).
4. Park, Y. D. and Mochida, I : *Carbon*, 27, p. 925(1989).
5. Lee, B. S. : Korea Patent, pp.91~3476(1991).
6. White, J. L., Gopalakrishnan, M. K., and Fathollahi, B. : *Carbon*, 32, p.301(1994).
7. Sanada, Y., Furuta, T., Kimura, H., and Honda, H. : *Carbon*, 10, p.644(1972).
8. Sakanishi, A., Korai, Y., and Mochida, I., *Carbon*, 30, p.459(1992).
9. Yoon, K. E., Lee, E. S., Korai, Y., Mochida, I., Yanagida, K., and Tate, K., *Carbon*, 30, p.459(1992).
10. 양갑승, 양철민, 황종식, 도철훈, 문성인, 제2회 국방소재 학술대회논문집, 국방과학연구소, p.28 (1996).
11. Marsh, H. : "Introduction to Carbon Science", Butterworths, London(1989).
12. Otani, S. and Gomi, S. : JPN Patent, pp.57~100186(1982)
13. Yamada, Y. and Honda, H. : JPN Patent, pp. 58~18421(1983).
14. Iwata, K. : *Fuel Processing Tech*, 3, p.25, (1980).
15. Matsumura, Y., Wang, S., and Mondori, J., *Carbon*, 30, p.459(1992).