**Korean Chem. Eng. Res.**, Vol. 43, No. 6, December, 2005, pp. 745-750

# 탄소섬유용 프리커서 피치를 제조하기 위한 나프타 분해 잔사유의 개질

김명철 · 엄상용 · 유승곤† · Dan D. Edie*

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*클렘슨대학교 화학공학과
(2005년 8월 30일 접수, 2005년 10월 25일 채택)

# Reformation of Naphtha Cracking Bottom Oil for the Preparation of Carbon Fiber Precursor Pitch

**Myoung Cheol Kim, Sang Yong Eom, Seung Kon Ryu† and Dan D. Edie***

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea*
**Department of Chemical Engineering, Clemson University, Clemson, SC 29634-0909, U.S.A*
(Received 30 August 2005; accepted 25 October 2005)

## 요 약

등방성 피치계 탄소섬유 및 활성탄소섬유를 얻기 위한 프리커서 피치를 제조하기 위하여 NCB(naphtha cracking bottoms) oil을 열처리온도, 처리시간, 질소유량을 변화시키면서 개질하였다. 개질된 피치의 수율, 연화점, 원소분석, 분자량분포를 측정하고 용융방사하여 최적의 개질조건을 얻었다. 질소유량 1.25 vvm, 열처리온도 380 ℃, 처리시간 3 h 일 때 약 240 ℃의 연화점을 갖는 방사성이 우수한 프리커서 피치를 제조할 수 있었다. 이때의 수율은 약 21 wt%, C/H 몰비는 1.07에서 1.34로, 방향족화도는 0.85에서 0.88으로 증가하였고, 벤젠 및 퀴놀린 불용분은 각각 30.0 wt%, 1.5 wt% 이었다, 방사 온도는 프리커서 피치의 연화점보다 약 50 ℃ 높았으며 분자량은 250~1,250 범위에 분포되어 있지만 80% 이상은 250~700의 좁은 범위에 몰려있었다.

**Abstract** – Naphtha cracking bottoms(NCB) oil was reformed by varying the heat treatment temperature, treatment time, and nitrogen flow rate in preparation of precursor pitch for isotropic pitch-based carbon fibers and activated carbon fibers. The reformed pitches were investigated in the yield, softening point, elementary analysis, and molecular weight distribution, and then the precursors reformed were melt spun to certify the optimum reforming conditions. The optimum precursor pitch was prepared when the NCB oil was reformed at 380 ℃, 3 h and 1.25 vvm $N_2$, and it's the softening point was around 240 ℃. The reforming resulted in product yield of 21 wt%. The C/H mole ratio of the precursor pitch increased from 1.07 to 1.34, the aromaticity increased from 0.85 to 0.88. The insolubles in benzene and quinoline were 30.0 wt% and 1.5 wt%, respectively. The spinning temperature was about 50 ℃ higher than the softening point. The molecular weights of the precursor components were distributed from 250 to 1250, and 80% of them were in the range of 250 to 700.

Key words: NCB Oil, Precursor Pitch, Softening Point, Spinning, Carbon Fiber

## 1. 서 론

지난 10 여년 동안, 활성탄소(AC, activated carbon)를 대신하는 탄소흡착제로서 활성탄소섬유(ACF, activated carbon fiber)의 개발과 이의 활용이 활발히 진행되었다. 이는 활성탄소섬유의 비표면적과 총 세공부피가 활성탄소에 비하여 월등히 크고, 발달한 미세공들이 모두 표면에 노출되어 있어서 흡착용량 및 흡착속도가 훨씬 크기 때문이다. 또한, 기본 형상이 섬유이므로 직포, 부직포, 종이, 카트리지 등의 형태로 다양하게 가공하여 사용할 수 있는 장점이 있기 때문이다[1-3].

활성탄소섬유의 전구체 물질인 탄소섬유는 원료물질에 따라 PAN계, 셀룰로오스계, 피치계, 페놀수지계로 구분되며 원료 및 처리조건에 따라 분자배열과 결정에 변화가 생긴다. 탄소섬유는 탄소의 육각고리가 연이어 층상격자를 형성한 구조로서 내열성, 내충격성, 내약품성이 뛰어나며 알루미늄보다 가볍고 강철보다 탄성과 강도가 훨씬 우수하다.

최근에는 특정 오염물의 분리제거를 위해 활성탄소섬유의 기공크기를 조절하거나, 금속이온 또는 특정 관능기를 첨착시키는 연구가

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: skryu@cnu.ac.kr

관심을 일으키고 있으며, 고성능 전기이중층 캐패시터[4], 연료전지 전극[5] 등으로의 응용연구도 활발히 진행 중이다.

Otani와 Sanada[6]는 석유정제 잔유물을 개질하고 용융방사하여 피치계 탄소섬유를 제조하였으며, 이는 다른 전구체 탄소섬유와 비교할 때 탄성률과 열 및 전기전도성이 월등히 우수한 것으로 보고되었다. 석유 피치계 탄소섬유는 납사 분해 잔류물(NCB oil, naphtha cracking bottoms oil)을 개질하고, 용융방사, 안정화 및 탄화하여 제조하는데 이때 초기 원료인 NCB oil의 개질조건을 달리하면 등방성과 이방성의 특성이 다른 프리커서 피치를 제조할 수 있다.

Brooks와 Taylor[7]는 이방성 탄소질인 메조페이스의 형성에 관하여 체계적인 연구를 시작하였으며 그 후 많은 연구자가 고강도, 고탄성의 이방성 탄소섬유를 얻기 위한 연구를 발전시켜 왔다. 그러나 이방성 피치계 탄소섬유는 초고온재료 등 응용범위가 제한되어 있으므로 범용 탄소섬유 제조를 위한 등방성 프리커서 피치의 제조가 더 요망된다.

본 연구는 탄소섬유 및 활성탄소섬유 제조용 프리커서 피치를 얻기 위하여 그 원료인 NCB oil을 개질함에 있어 열처리온도와 시간 및 질소유량을 달리하면서 최적의 물성을 갖는 조건을 찾는데 목적이 있다. 이를 위하여 여러 조건에서 개질된 프리커서 피치를 성분분석하고, 연화점과 분자량분포를 조사하였으며 용융방사를 하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 실험재료

본 실험에 사용된 원료는 나프타를 분해하여 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔 등 올레핀의 제조시에 부생되는 흑갈색의 타르상 잔사유이다(SK Co., Korea). 즉, 나프타의 열분해물에서 이들 올레핀을 분리한 후 벤젠, 톨루엔 그리고 크실렌과 같은 방향족 화합물과 석유수지 원료인 탄소 수 9 정도의 방향족 유분을 증류시킨 후 남은 중질 잔유로써 탄소 수 10 이상의 방향족 탄화수소를 함유하고 있다. Table 1에 원료의 물성을 제시하였다.

### 2-2. 프리커서 피치 제조

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 실험실에서 설계한 6회분식 반응기에 원료 4 Kg(ρ=1.05 g/cm$^3$)을 넣고 일정한 질소유량(2~6 *l*/min~0.5≈1.5 vvm)을 유지하면서, 열처리온도(360~390 ℃)까지 2 ℃/min로 가열한 후 이 온도에서 시간(1~3 h)을 달리하여 열처리한다. 열처리가 완료되면 자연 냉각시키고 상온에서 굳어진 프리커서 피치를 분말형태로

**Table 1. Properties of NCB oil and precursor pitch reformed at 380 °C, 3 h, and 1.25 vvm $N_2$**

| Properties | | NCB oil | Reformed pitch |
|---|---|---|---|
| Elementary analysis (wt%) | C | 89.49 | 94.14 |
| | H | 6.95 | 5.78 |
| | N | 0.00 | 0.08 |
| | O | 4.56 | 0.0 |
| Density(g/cm$^3$) | | 1.07 | 1.05 |
| Atomic mole ratio(C/H) | | 1.07 | 1.34 |
| Benzene insolubles (BI, wt%) | | - | 30.0 |
| Quinoline insolubles (QI, wt%) | | - | 1.5 |
| Aromaticity ($F_a$) | | 0.85 | 0.88 |

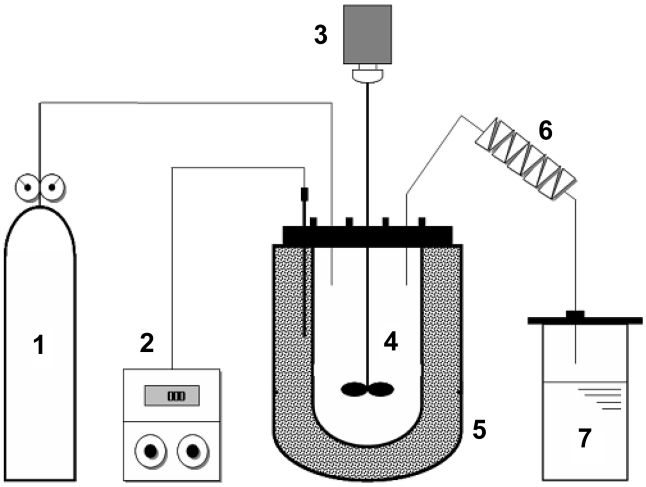


**Fig. 1. Schematic diagram of NCB oil reforming reactor.**
1. $N_2$ gas
2. Temperature controller
3. Motor
4. Reactor
5. Electric furnace
6. Condenser
7. Oil receiver

만든 후 수율과 연화점 및 물성을 분석한다. 200 ℃와 390 ℃ 사이에서는 프로펠러형 교반기를 사용하여 200 rpm으로 교반하였고, 질소는 반응기 바닥까지 내려가는 원형관의 구멍을 통하여 공급하였다.

### 2-3. 피치의 물성분석

개질된 프리커서 피치의 물성변화를 알아보기 위하여 원소분석(EA 1110, CE Instrument, Italia), TG분석(TGA-50, Simadzu, Japan)을 실시하였으며, FT-IR(FTS-175C, Cambridge, U.S.A)분석을 통하여 분자구조에 대한 기본적인 정보를 조사하고 개질 전, 후의 방향족화도를 계산하였다[8].

BI(benzene insolubles)는 JIS K2425, QI(quinoline insolubles)는 ASTM D2318-81에 따라 측정하였으며, 이를 통해 액정의 생성유무를 확인하였다.

개질된 프리커서 피치의 각각에 대한 연화점(SP, Mettler, FP80, Swiss)과 방사성을 분석하여 우수한 프리커서 피치 제조 조건을 판별하였다. 방사기는 한 개의 원형 방사구(0.5 mm)를 가진 것으로 온도가 정확히 조절되며, 6.5 kg$_f$/cm$^2$의 게이지 압력으로 질소를 주입하면서 프리커서 피치를 용융방사 하였다. 개질된 프리커서 피치의 분자량 분포를 알아보기 위해 MALDI-TOF mass spectrometry (Autoflex, Bruker Daltonics, U.S.A)를 사용하였으며 평균 분자량을 계산하였다. Edwards 등[9]은 분자량 측정의 매트릭스로 TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)를 사용하여 피치와 혼합한 후 증류수를 이용하여 샘플 셀 위에 필름 형태로 제작하여 분석하였다.

방사된 피치섬유는 회전속도를 조절할 수 있는 권취기에 의하여 480 m/min 속도로 권취되었으며 1,000 m이상 끊어짐 없이 권취될 때 방사성이 우수한 것으로 분류하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 프리커서 피치의 물성

Table 1에 NCB oil과 개질된 프리커서 피치의 원소분석 결과를

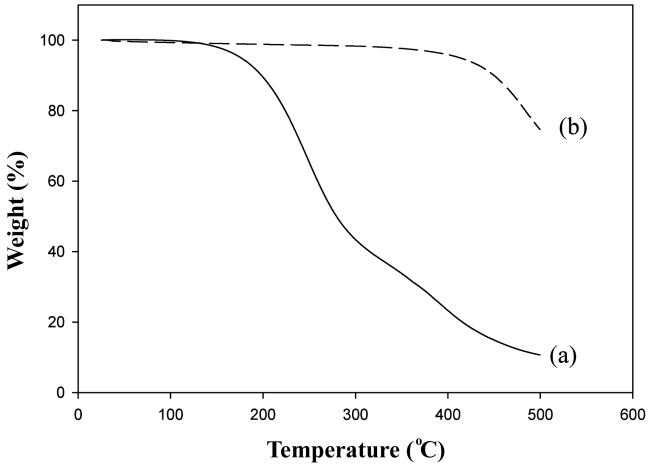


**Fig. 2. TGA curves of (a) NCB oil and (b) precursor pitch reformed at 380 °C, 3 h, and 1.25 vvm $N_2$.**

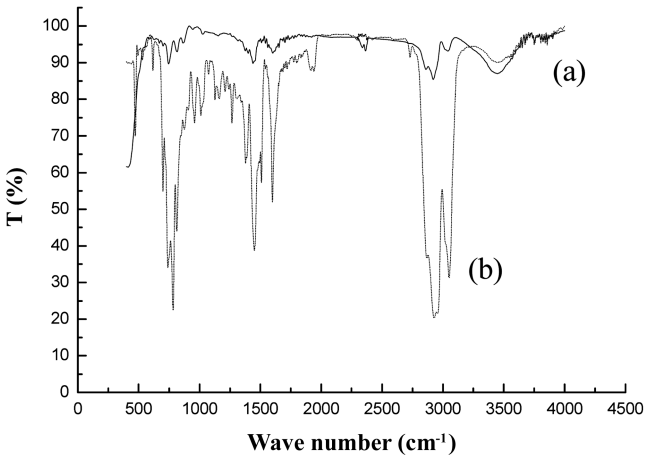


**Fig. 3. FT-IR spectra of (a) NCB oil and (b) precursor pitch reformed at 380 °C, 3 h, and 1.25 vvm $N_2$.**

나타내었다. 개질과정을 거치는 동안 산소와 수소함량이 감소하고 C/H 몰비가 1.07에서 1.34로, 방향족화도가 0.85에서 0.88로 증가하였는데, 이는 NCB oil 내 고분자물질의 열분해 반응으로 산소, 수소가 $CO_2$, CO, $CH_4$ 등으로 전환되어 휘발하고 동시에 저분자물질은 중축합하여 고리화 또는 방향족 물질로 전환되기 때문이다[10]. 개질된 피치에서 질소가 탐사되는 것은 공급된 질소의 극히 일부분이 중축합 반응물을 형성하기 때문인데 이는 Fitzer 등[11]의 연구결과와 일치한다.

Fig. 2는 NCB oil과 개질된 프리커서 피치의 질소분위기에서의 TG 곡선을 보인 것이다. 그림으로부터 원료물질은 150 ℃부터 275 ℃까지 약 50 wt%나 급격한 중량감소를 보이는데 이것은 저분자량 물질의 휘발에 의한 것이다. 300~360 ℃에서는 완만한 중량감소를 보여주며 360 ℃ 이후 다시 중량감소량이 증가하는데 이는 300 ℃ 이후 고리화반응이 일어나고 있다고 판단된다. 탄소질 물질을 가열하면 300 ℃ 이후에 카르복실기 등 표면의 산소작용기들이 분해되어 CO 또는 $CO_2$를 방출하고 방향족화도가 증가함은 이미 잘 알려져 있다[12]. 400 ℃ 이상에서는 다시 중량감소가 완만해지는데 여기에서는 중축합 반응이 일어남과 동시에 액정이 생성 합체되면서 이방성인 메조페이스 피치가 되었다. 이러한 정보들로부터 등방성 프리커서 피치를 얻기 위하여는 390 ℃ 이하에서 개질하는 것이 바람직하다.

Table 2에 여러 조건에서 개질된 프리커서 피치의 수율과 연화점 및 벤젠과 퀴놀린 불용분을 정리하였다. 표로부터 수율은 19~25 wt%이었다. 이는 대부분 저분자 물질의 제거에 의한 것으로 개질조건에 따라 다소의 차이는 있으나 평균 20 wt%임을 알 수 있다. 한편, 동일 처리시간 동안 높은 온도와 많은 질소유량에서의 열처리는 낮은 온도와 적은 질소유량에서의 열처리보다 수율이 낮았는데 이는 원료가 고온으로 처리될수록 열분해 반응이 열중합반응보다 더 심하게 일어나기 때문이며 이러한 결과는 Yamada[13]의 보고와 일치하고 있다.

Fig. 3은 원료와 개질된 프리커서 피치의 화학적 구조를 살펴보기 위한 FT-IR 스펙트럼이다. 3,030 $cm^{-1}$ 에서 방향족 C-H 신축진동, 2,920 $cm^{-1}$ 에서 지방족 신축진동이 뚜렷이 나타나 있다. 1,600 $cm^{-1}$ 에서는 방향족 C=C 결합 또는 산소를 함유한 작용기에 의해 나타나는 흡수띠이나 여기서는 산소함유량이 매우 적기 때문에 방향족 C=C 결합에 의한 흡수띠로 판단된다. 그리고 $CH_2$, $CH_3$의 변각진동과 방향족 C=C 신축진동에 의한 흡수띠가 1,450 $cm^{-1}$ 에서, 방향족 결합으로 알려진 700~900 $cm^{-1}$ 영역에서는 주로 H-C-C 굽힘진동에 의한 흡수띠가 750, 820, 870 $cm^{-1}$ 에서 뚜렷이 나타나고 있다.

**Table 2. Properties of precursor pitches by varying reforming conditions**

| Reforming conditions | | | Properties | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_2$ (vvm) | Temp. (°C) | Time (h) | Yield (%) | B.I (%) | Q.I (%) | S.P (°C) |
| 0.75 | 380 | 3 | 21.8 | 25.70 | 0.88 | 196.0 |
| 1 | 380 | 3 | 20.9 | 27.30 | 1.10 | 208.0 |
| 1.25 | 380 | 3 | 20.6 | 30.00 | 1.49 | 238.3 |
| 1.5 | 380 | 3 | 20.1 | 42.00 | 1.20 | 251.8 |
| 1.25 | 360 | 3 | 21.9 | 15.00 | 1.06 | 219.8 |
| 1.25 | 370 | 3 | 20.6 | 22.00 | 1.35 | 230.3 |
| 1.25 | 390 | 3 | 19.1 | 30.00 | 1.45 | 248.2 |
| 1.25 | 380 | 2 | 22.1 | 23.00 | 0.95 | 198.5 |
| 1.25 | 380 | 4 | 19.7 | 38.00 | 1.12 | 259.0 |

vvm : $N_2$ volume/working volume/min

본 시료들은 상당량의 방향족 화합물을 함유하고 있으며 2,320 $cm^{-1}$에서는 개질된 피치에서 새로운 탄소-질소 화합물이 생성되었음을 보여주고 있다. 방향족화도($F_a$)는 적외선 스펙트럼의 흡광계수비를 이용하여 다음식들로부터 구할 수 있다[8, 13].

$$F_a = 1 - \frac{H/C}{X'(1 + (Ha/Hs))} \quad (1)$$

$$Ha/Hs = \frac{D_{3030}}{D_{2920}} \times \frac{1}{\varepsilon_A/\varepsilon_S} \quad (2)$$

위 (1)식에서 X′는 방향족 탄소 이외의 탄소와 결합하는 수소의 평균 개수로써 일반적으로 2로 가정하고, H/C는 원소 분석 값을 나타낸다. Ha/Hs는 방향족과 지방족이 결합하는 수소의 비로 (2)식에서 구할 수 있다. $\varepsilon_A/\varepsilon_S$는 3,030 $cm^{-1}$(방향족 C-H 신축진동)과 2,920 $cm^{-1}$(지방족 C-H 신축진동)의 흡광계수비 0.5이고, $D_{3030}/D_{2920}$는 방향족 성분의 대표적인 피크와 지방족 성분의 대표적인 피크의 흡수비를 나타낸 것이다. 실험 결과 개질 전 NCB oil의 방향족화도는 0.85 이었는데 380 ℃, 3 h, 1.25 vvm $N_2$의 조건에서 개질된 프리커서 피치의 방향족화도가 0.88로 약간 증가하였으며 Table 1에 제시하였다.

### 3-2. 등방성 피치제조의 최적조건

개질공정에서는 불활성 분위기 유지를 위하여 넣어주는 질소의 유량(vvm), 원료 투입량(kg), 열처리 온도(℃) 및 시간(h), 교반속도(rpm), 열처리방법 등을 임의로 조절하여 프리커서 피치의 물성을 조절할 수 있다. 그러나 이들 인자 중 원료 투입량 및 교반속도는 과거의 연구결과[10]에서 알 수 있듯이 피치의 물성에 큰 영향을 미치지 않으므로 동일한 조건(투입량 4 kg, 교반속도 200 rpm)으로 고정하였다. 교반속도의 경우, Griffin과 Walker[14]는 교반속도와 메조페이스 형성과는 무관하다고 보고하였으나, In 등[10]은 400 ℃ 이후 교반속도의 증가가 액정의 형성과 성장에 영향을 미친다고 보고하였다. 본 실험에서는 400 ℃ 이전의 등방성 피치의 제조가 목적이므로 액정의 형성을 억제하는 조건에서 실험을 하였다.

탄소섬유 제조를 위한 피치는 방사성이 좋아야 하며 방사온도에서 점도가 균일하여야 하는데 이는 적정분자량과 좁은 분자량분포에 좌우된다. 저분자량 물질이 많으면 방사시 쉽게 끊어질 수 있으며, 분자량 분포가 일정하지 않으면 부분적으로 존재하는 분자량이 큰 물질에 의하여 섬유굵기가 균일하지 못하다. 또한, 등방성성에 액정이 존재하면 이 부분의 점도가 높아져 방사의 균일성을 깨뜨릴 수 있으므로 액정이 생성되지 않게 처리조건을 적절히 조절함과 동시에 좁은 분자량 분포를 갖도록 해야 한다.

프리커서 피치의 방사성을 알아보기 위해 개질된 피치를 실험실에서 설계한 방사기를 사용하여 용융방사 하였다. 우수한 방사성의 기준은 규정된 바 없으므로 본 연구에서는 480 m/min로 권취하였을 때 1,000 m방사 동안 끊어짐이 없는 경우로 설정하였다.

이전의 연구결과[16]에 의하면 열처리온도가 400 ℃ 이상이거나 처리시간이 길어지면 개질된 피치내에 액정이 생기고 이들이 합체되어 메조페이스가 되며 메조페이스는 퀴놀린에 녹지 않는 것으로 보고되었다. 메조페이스의 함량이 퀴놀린 불용분과 일치한다고 볼 수는 없으나, In 등[10]은 QI가 증가함에 따라 점도가 증가하고 따라서 방사온도가 증가함을 보고하였고 Lee[12]는 열처리 온도와 시간이 증가할수록 BI가 증가하고, 이를 통하여 열처리 진행 정도를

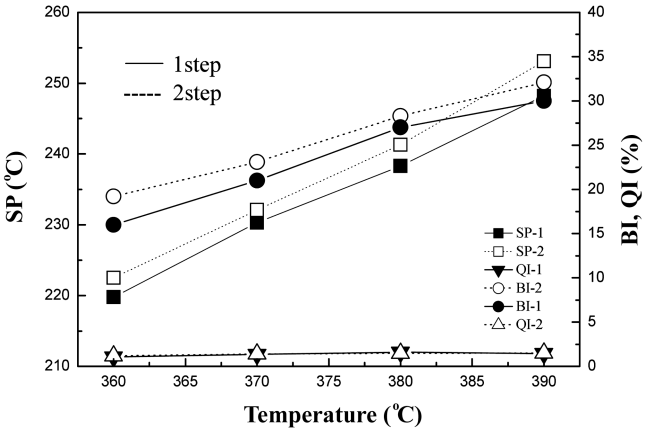


**Fig. 4. Properties(SP, BI and QI) of precursor pitches reformed by 1 step(at the different temperatures, 3 h, 1.25 vvm $N_2$) and 2 step(1 step, and 30 °C lower temperature than 1 step, 3 h, and 1.25 vvm $N_2$) heat treatment.**

알아볼 수가 있다고 보고하였다.

Lee[12]와 Hwang 등[15]이 2단계(390 ℃, 3 h 후 360 ℃, 3 h) 열처리방법으로 우수한 프리커서 피치를 얻었다고 보고한 바 있으므로 2단계 처리의 효과를 검증하고자 하였다. Fig. 4에 1단계와 2단계 열처리에 의해 개질된 피치의 물성을 나타내었다. 1,2 단계 모두 일정한 QI값을 가지므로 액정이 생성되지 않아 등방성 피치를 만족하나 연화점은 2단계 처리시 1단계보다 2~5 ℃ 높은 결과를 가져왔고 BI역시 2단계에서는 다소 큰 값을 보이고 있다. 이는 1단계보다 더 오랜 시간 처리된 결과라 판단된다. 처리온도와 시간의 영향을 정량적으로 검토한 결과 2단계의 장점은 크게 부각되지 않았다. 1단계에서 열처리 온도에 대한 프리커서 피치의 물성을 살펴보면, 연화점은 처리온도에 비례하여 증가하고 있으나 수율은 온도와 관계없이 일정하였다. 390 ℃ 이하의 온도에서는 액정이 생성되지 않아 QI값이 1.5% 미만으로 일정하였으나 프리커서 피치의 방사성과 관계가 깊은 BI는 처리온도의 상승에 따라 증가하다가 380 ℃ 이후에는 증가추세가 감소하였다. 즉 360 ℃ 이후에는 열분해 및 새로운 물질의 생성과 합체에 대한 변화가 크지만 380~390 ℃에서는 고리화 반응 등 방향족화가 진행된다고 보인다.

Fig. 5는 열처리 시간을 변화시키면서 개질 한 프리커서 피치의 물성을 측정한 결과이다. 처리시간이 증가할수록 연화점과 BI는 증가하는 반면 QI는 1.5% 미만으로 유지되었다. 단위시간에 따른 연화점의 차이는 처리온도에 비해 더 큰 영향을 받으며 BI 역시 일정하게 증가함을 보여준다.

Fig. 6은 질소유량을 달리하여 개질 한 프리커서 피치의 물성을 측정한 결과이다. 이 역시 질소유량이 증가할수록 연화점과 BI가 증가함을 보이고 QI는 1.5%이내의 값을 가져 등방성 프리커서 피치를 만족하였다. 하지만, 질소유량이 1 vvm $N_2$ 이내에서는 낮은 연화점을 갖기 때문에 산화시 2단계로 처리해야 한다. 즉 효율적인 질소 유량은 1.25 vvm $N_2$ 이상으로 판단된다.

Fig. 7은 연화점과 방사온도의 관계를 나타내었다. 개질조건을 달리하여 180~260 ℃의 연화점을 갖는 피치를 제조한 후 연화점과 방사온도와의 관계를 조사한 결과 최적 방사온도는 연화점보다 약 50 ℃ 정도 높았다. 이러한 방사온도는 실험 장비에 따라 각각 다를

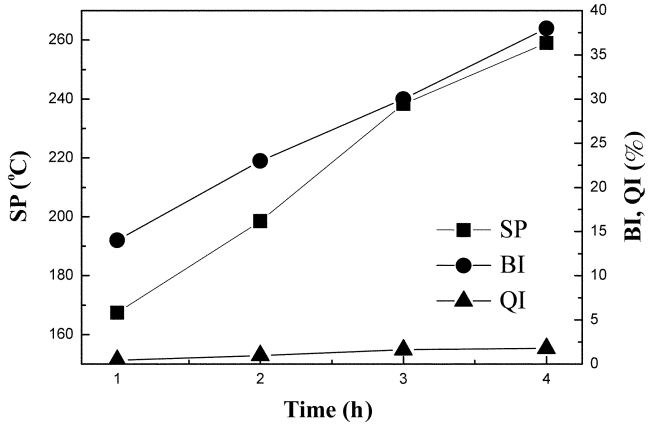


Fig. 5. Properties(SP, BI and QI) of precursor pitches reformed at different times, 380 °C, and 1.25 vvm $N_2$.

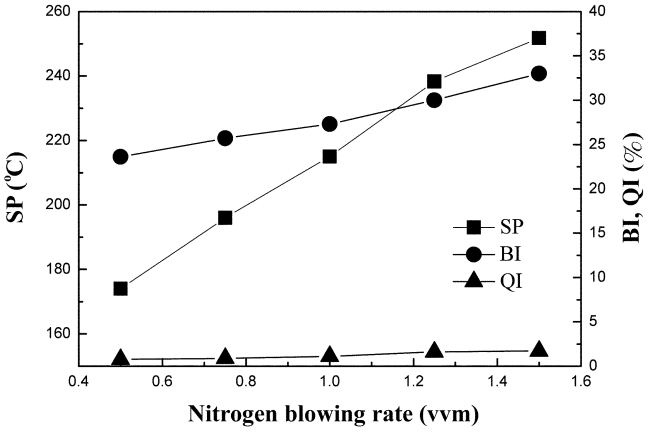


Fig. 6. Properties(SP, BI and QI) of precursor pitches reformed at different nitrogen blowing rates, 380 °C, and 3 h.

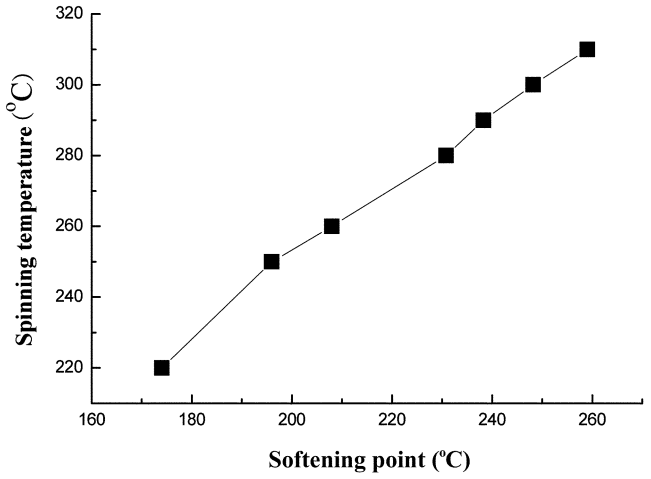


Fig. 7. Relationship between softening point and spinning temperature.

수 있으나 방사온도가 연화점보다는 분명히 높았다. 즉 개질된 프리커서 피치의 방사온도는 연화점에 의존하며 대체로 연화점보다 약 50 °C 높아 방사시 온도를 예상할 수 있었다. Table 2에 개질조

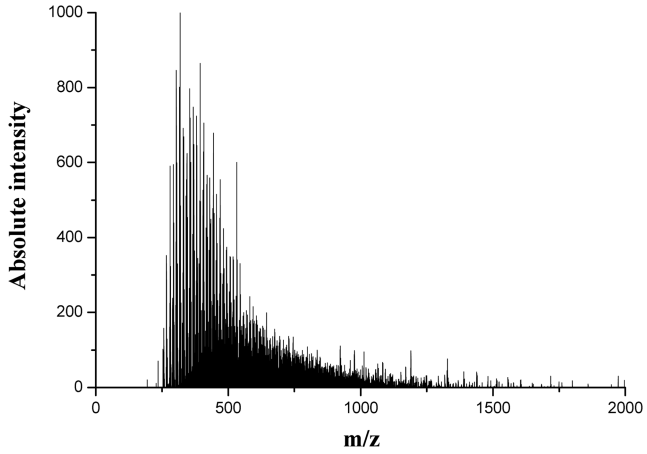


Fig. 8. MALDI spectrum of precursor pitch reformed at 380 °C, 3 h, and 1.25 vvm $N_2$.

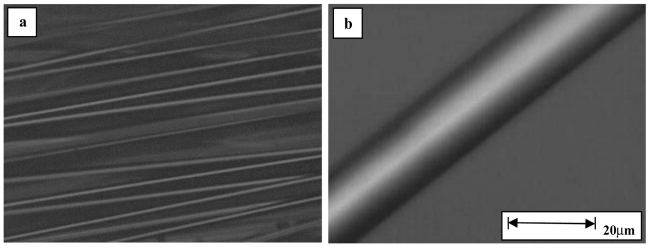


Fig. 9. SEM image of (a) melt spinned pitch fibers and (b) enlarged image.

건에 의한 피치의 물성치가 정리되었다.

Fig. 8에서는 MALDI TOF mass spectrometry를 사용하여 개질된 프리커서 피치의 분자량 분포를 알아보았다. X축의 m/z는 질량/전하로 양이온의 분자량을 나타내며, Y축은 절대 강도를 나타낸다. 이전 Hwang 등[15]의 연구 결과에 따르면 원료 피치의 평균 분자량은 약 1,564 내외의 범위를 갖는다고 보고하였다. MALDI 분석 결과 개질된 피치의 분자량 분포는 250~1,250이었으며 250~700의 좁은 범위에서 약 80% 이상이 분포되었다. 이러한 좁은 분자량 분포는 유사한 방향족화합물이 많이 생성되었음을 의미하며 동시에 공융혼합물(eutectic)성질을 보유하고 있어 방사시 끊어짐 없이 굵기가 일정한 피치섬유를 얻을 수 있었다.

이상의 결과로부터 범용 탄소섬유를 얻기 위해 효과적이고 방사성이 우수한 등방성 프리커서 피치를 제조하기 위한 NCB oil의 최적 개질조건으로는 질소유량 1.25 vvm, 열처리온도 380 °C, 처리시간 3 h이 도출되었다. 이러한 조건에서 얻어진 프리커서 피치를 용융방사하여 준비한 피치섬유의 SEM 사진을 Fig. 9에 제시하였다. 평균직경이 약 15 μm인 피치섬유를 안정화, 탄화하여 우수한 물성의 탄소섬유와 활성탄소섬유를 얻을 수 있었다.

## 4. 결 론

납사 분해 잔사유인 NCB oil를 개질함으로써 등방성 프리커서 피치를 얻을 수 있었다. 피치의 연화점과 물성은 개질조건에 따라

변화되는데 질소유량, 열처리온도 및 반응시간이 주요한 인자이며 열처리온도보다는 처리시간과 질소공급량이 피치의 연화점에 더 영향력을 미쳤다. 1,000 m이상을 끊어짐 없이 15 μm 이하의 굵기로 꾸준히 용융방사할 수 있는 우수한 물성의 등방성 프리커서 피치는 1.25 vvm의 질소를 공급하면서 380 ℃에서 3시간 동안 열처리한 것으로 연화점이 약 240 ℃ 이었으며 최적방사온도는 연화점보다 50 ℃ 정도 높았다. 이 피치의 BI는 30.0 wt%, QI는 1.5 wt% 이었으며, 분자량이 250~700 범위에 드는 물질은 전체의 80% 이상으로 개질에 의하여 분자량이 유사한 방향족화합물이 많이 생성되었고 이들의 평균분자량은 약 350 이었다. 표면 작용기들의 분해와 고리화 반응으로 C/H 몰비와 방향족화도가 증가하였다. 이러한 개질 조건은 다른 저급 중질유로부터 고부가가치 탄소재료의 제조에 유용한 정보를 줄 것이다.

## 참고문헌


1. Ryu, S. K., "Porosity of Activated Carbon Fibers," *High Temperature-High Pressure*, **22**(4), 345-354(1990).
2. Donnet, J. B., Wang, T. K., Peng, J. C. M. and Rebouillat, S., *Carbon Fibers*, 3rd ed., Marcel Dekker Inc, New York(1998).
3. Eom, S. Y., Cho, T. H., Cho, K. H. and Ryu, S. K., "Pore Size Distribution of Metal(Ag, Cu, Co)-containing Activated Carbon Fibers," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 591-596(2000).
4. Kim, M. S. and Kim, D. Y., "Application of Catalytically Grown Carbon Nanofiber in Double Layer Capacitor (I) - Preparation and Properties of Carbon Nanofiber-," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(1), 34-41(1998).
5. Shin, C. S., Lee, K. D., Lee, S. J. and Lee, T. H., "Fabrication of the Electrode for Proton Exchange Membrane Fuel Cell by Using Activated Carbon Fiber," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(3), 387-392(1998).
6. Otani, S. and Sanada, Y., "Introduction to Carbonization Engineering," *Ohm Co.*, 229-230(1980).
7. Brooks, J. D. and Taylor, G. H., "Chemistry and Physics of Carbon," Marcel Dekker Inc., New York, **4**, 234-240(1968).
8. Yamada, Y., Honda, H. and Abe, T., "Production of Binder Pitch from Petroleum Vacuum Residue," *J. Japan, Petrol.*, **18**(1), 758-762(1979).
9. Edwards, W. F., Jin, L. and Thies, M. C., "MALDI-TOF Mass Spectrometry: Obtaining Reliable Mass Spectra for Insoluble Carbonaceous Pitches," *Carbon*, **41**(14), 2761-2768(2003).
10. In, S. J., Ryu, S. K. and Rhee, B. S., "Effect of Stirring Speed and $N_2$-blowing Rate on Mesophase Formation from Naphtha Tar Pitch," *HWAHAK KONGHAK*, **27**(3), 291-298(1989).
11. Fitzer, E., Muellur, K. and Schaefer, W., "Chemistry and Physics of Carbon," Marcel Dekker Inc., New York, **7**, 237-240(1971).
12. Lee, G. D., "Effect of Heat Treatment Temperature and Time during the NCB Oil Transformed Into Mesophase Pitch," Master Dissertation, Chungnam National Univ., Daejeon, Korea(1989).
13. Yamada, Y., "Characterization of Heavy Oils and its Application," *J. Japan*, *Petrol*., **24**(1), 74-80(1981).
14. Griffin, R. R. and Walker, P. L. 16th Biennial Conf. on Carbon, Univ. of California, California, 16(1983).
15. Hwang, J. S., Lee, C. H., Cho, K. H., Kim, M. S., Kim, C. J., Ryu, S. K. and Rhee, B. S., "Preparation of Anisotropic/Isotropic Pitches from NCC-PFO," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(5), 551-558(1995).
16. Chwastiak, S. and Lewis, I. C., "Solubility of Mesophase Pitch," *Carbon*, **16**(2), 156-157(1978).