

나프타 분해공정 부산물인 PFO로부터 탄소구조체 합성

이지연 · 박승규[†]

호서대학교 화학공학과

(2011년 7월 21일 접수, 2011년 8월 6일 심사, 2011년 8월 16일 채택)

Synthesis of Carbon Materials from PFO, Byproducts of Naphta Cracking Process

Jiyeon Lee and Seung-Kyu Park[†]

Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea

(Received July 21, 2011; Revised August 6, 2011; Accepted August 16, 2011)

나프타 분해 공정에서 필수적으로 발생되는 분해연료유(PFO, pyrolyzed fuel oil)에서 나프탈렌을 재결정해내고 남은 PFO 잔유물을 이용하여 300~800 °C에서 질소 조건에서 탄소구조체를 합성하여 보았다. PFO를 헥산이나 메탄올로 처리 후 얻은 탄소물질 프리커서를 열처리하면 350 °C에서는 수 십 μm 크기의 flake 상의 탄소체가 만들어졌으나, 400 °C 이상에서는 수 μm 로 크기가 줄며 공 모양의 탄소구조체로 변형되었다. BET와 XRD 스펙트럼에 따르면 공모양으로 합성된 메조상 탄소체는 큐빅상으로 미세 기공인 mesopore가 아직 잘 발달되지 않은 부정형 탄소임을 알려주고 있다.

Separation of naphthalene from pyrolyzed fuel oil, by product of Naphta cracking process (NCC) process, has been accomplished by the solvent extraction, distillation and purification process. The residual pyrolyzed fuel oil (PFO), called precursor of carbon materials, has been calcined at 300~800 °C in nitrogen gas to raw pitch. After the treatment of PFO by hexane and methanol, either a flake phased carbon at 350 °C or a carbon sphere at above 400 °C forms. As the calcination temperature increases, the shape of raw pitch changes from the flake phase to the sphere one, and the size of them decreases to several μm . Based on the BET and XRD spectrum, the carbon sphere is classified to a mesophase amorphous carbon with a cubic phase.

Keywords: PFO, naphthalene extraction, raw pitch, carbon sphere, mesophase pitch

1. 서 론

최근 나프타는 석유화학공업의 흐름에서 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[1-5]. 나프타를 원료로 780~850 °C의 고온 열분해하는 분해공정(cracking section)을 거친 생성물들은, 급냉공정(quench section)으로 보내져 분해된 탄화수소끼리 서로 반응하지 못하도록 온도를 낮추게 된다. 이 공정 중에 가열된 정유탑의 탑저부위에서 분해연료유(PFO, pyrolyzed fuel oil)가 생성된다. 나프타 분해공정에서는 필수적으로 PFO를 부산물로 발생하게 되는데, 연소열이 벙커C유와 비슷한 것으로 알려져 있어 대부분 자체 연료로 소모되고 있고, 일부 SBR 고무의 팽윤 용매(swelling agent)로 사용되고 있다[6-8]. 또 PFO는 방향족화도가 높고 황과 같은 불순물이 적어 고강도탄소 섬유와 같은 고부가 탄소재료에 적합한 원료로 알려져 있어, PFO를 이용하여 등방성 핏치나

이방성 핏치를 제조, 석유나 나프탈렌 유도체로 메조상 핏치를 제조 등과 관련된 연구가 많이 진행되어 왔다[9-14].

PFO에는 다양한 방향족 탄화수소류(aromatic hydrocarbon) 등이 포함되어 있는데, 비교적 가벼운 나프탈렌과 그 유도체를 먼저 분리, 정제한 후 탄화를 한다면, 첫째, 나프탈렌과 그 유도체가 자체 방부제로 사용되는 것 이외에도 염료, 의약품, 분산제 등으로 널리 사용될 수 있으므로 PFO를 연료로만 사용할 때보다는 경제성이 상승할 것으로 예상되고 둘째, 나프탈렌 및 그 유도체와 같은 경질 휘발성 유분이 탄화공정에서 탄소로 전환되지 못하고 날아가 버리는 Loss를 줄여 탄소로의 전환 효율이 증가될 수 있을 것으로 기대된다. 최근 응용 결정화에 의해 고용계 혼합물로부터 나프탈렌을 분리하거나, PFO로부터 일련의 용매추출(solvent extraction)과 자체-재결정공정(self-recrystallization process)을 거쳐 고순도의 나프탈렌(naphthalene)을 분리 정제하는 기술이 보고되었다[15,16].

일반적으로 스티렌, 톨루엔, 벤젠, 헥산, 시클로헥산 심지어 에텐(ethylene)도 고온에서 열분해(pyrolysis)와 냉각과정을 거치고 나면 공모양의 고순도의 탄소재료들이 만들어진다[17]. PFO를 탄소재료로 사용하기 위해서는 PFO를 구성하는 방향족 화합물들의 축합과 고연화점화를 위해 단순 열중합 공정, 수소첨가, Fe₂O₃나 콜로이드실리카 복합

[†] 교신저자 (e-mail: skpark@hoseo.edu)

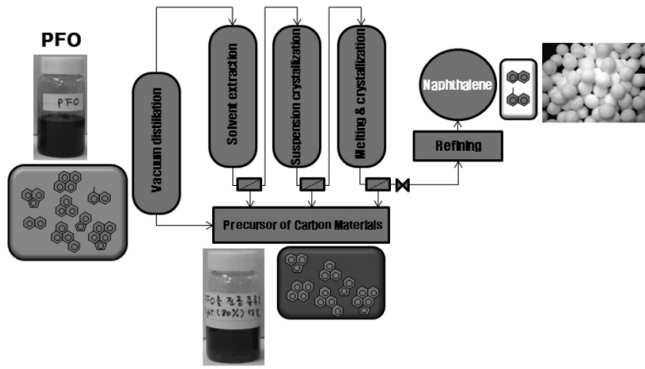


Figure 1. Preparation of raw pitch after recrystallization of naphthalenes from PFO.

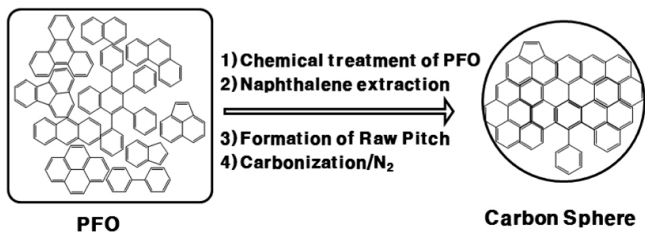


Figure 2. Synthesis of carbon sphere from PFO.

처리 또는 염소가스 처리를 통해 등방성 핏치를 제조하는 기술 등의 핏치로의 전환이 선행되어야 한다. 등방성 핏치계 탄소섬유 및 활성탄소섬유를 얻기 위한 프리커서 핏치의 제조를 위해서 나프타 분해 잔사유의 열처리온도, 처리시간, 질소유량의 변화가 중요한데, 질소를 공급하면서 3 h 정도 열처리하면 등방성 프리커서 핏치가 만들어지는 것으로 보고되고 있다[17-21]. 또 핏치들은 350~500 °C에서 공모양의 액정 속의 등방성 결정체가 광학적으로 이방성인 메조상(mesophase)으로 상전이를 일으켜 층상 네마틱(nematic)으로 변환되는 것으로 알려져 있다. 메조페이즈의 함량 및 그 생성 반응속도에 대한 연구에 따르면 메조페이즈가 퀴놀린에 용해되지 않는 점을 고려하여 일반적으로 퀴놀린 불용분값(quinoline insoluble (Q.I) value)을 메조페이즈의 함량으로 정의하고 있다. 핏치는 다양한 분자들로 구성되어 있어 열처리 방법, 구성분자의 크기, 평면구조 성분의 유효농도 등에 의해서 영향을 받는다. 또한 조성이 복잡하고 열처리 될 때의 반응이 매우 복잡하기 때문에 메조상(mesophase)으로 형성시의 열처리 반응 제어는 매우 까다로운 편이다. 흑연화 가능한 핏치와 방향족 물질을 가열하면 등방성 핏치로부터 원래 핏치보다 점도가 크고 이방성 조직을 가졌으나 아직도 유동성을 가지고 있는 층상네마틱 결정으로 변하고, 액정 내부에서 중합반응이 계속 일어나게 되며 이 중합된 층상네마틱 액정을 메조상(mesophase)이라 한다. 메조상은 등방성 용융 핏치상과 세미코크스(semicoke) 고체상의 중간상을 말하며 이 메조상과 등방성 핏치와의 이상계(two phase system)를 메조상 핏치(mesophase pitch)라 한다[15,19-23].

본 연구는 개괄적으로 Figures 1 및 2와 같이 PFO에서 나프탈렌/메틸나프탈렌을 재결정하여 분리하고[16], 잔여 PFO인 탄소물질 프리커서(precursor of carbon materials)로 원료핏치(raw pitch)를 만드는데, 질소 분위기에서의 열처리 과정을 거쳐 플레이크상 탄소구조체(flake phased carbon)와 공 모양의 탄소구조체(carbon sphere)로 변환되는 과정을 규명하는 데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 실험에 사용된 PFO는 YNCC (Yeocheon Naphtha Cracking Center, Korea)에서 2009년 7월 생산된 제품으로 가스크로마토그래프-질량분석기(GC-MS)를 통해 분석된 PFO의 조성은 Table 1과 같다.

2.2. 원료 핏치(Raw Pitch)의 제조

PFO는 암갈색의 점도가 높은 액체이다. Table 1에 명시된 것처럼 나프탈렌과 메틸나프탈렌 유도체가 약 30% 정도를 차지하고 있는데 이러한 나프탈렌을 용매추출(solvent extraction)과 자체-재결정공정(self-recrystallization process)을 거쳐 제거함으로써 raw pitch가 만들어졌다. PFO를 여러 가지 용매를 사용하여 녹인 후 용매의 끓는점 온도에서 30~120 min 교반시킨 후 여과시켜, 용매 층에서는 나프탈렌 추출 공정을 진행하고, 여과 층에서는 잔여 PFO인 탄소물질 프리커서(precursor of carbon materials)가 만들어 지는데, 이를 muffle furnace에서 질소 가스를 불어넣어 주며(flow rate : 100 cc/min), 300~800 °C에서 열처리를 실시하여 원료핏치(raw pitch)를 제조하였다. 이 과정에서 원료핏치(raw pitch)는 용매의 선정에 따라 Figure 2와 같이 공모양의 탄소구조체(carbon sphere) 또는 flake 상의 다양한 morphology를 보여주었다. 또 원료핏치(raw pitch)는 water vapor를 불어 넣어주며 300~1000 °C에서 30 min에서 1 h 정도 activation 시켰고 냉각을 시키기 위해 질소를 불어주며 4~5 h 상온에 방치시켰다.

2.3. 원료 핏치(Raw Pitch)의 열 변화 특성 평가

원료 핏치의 열적 특성 변화를 확인하기 위하여 질소 분위기 하에서 승온 속도 1~10 °C/min으로 상온에서 900 °C까지 thermogravimetric analyser (TGA, Mettler TG50 Thermobalance)를 사용하여 실시하였다. 분석은 TG와 DTG (differential thermal gravimetric)가 함께 측정되어 기록되었다.

2.4. X-ray Diffraction (XRD)

핏치 물질들의 결정성을 확인하기 위해 X-ray powder diffraction (XRD, Rigaku MAX-2500V)을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Table 2는 PFO를 용매를 사용하여 녹였을 때 용해되는 특성과 핏치 형성의 상관을 나타내주고 있다. Toluene, chloroform, dichloromethane, xylene, tetrahydrofuran과 같은 용매에서는 PFO가 용매의 끓는점 온도에서 30~120 min 교반시킨 후 여과시키면 완전히 용해되어 잔여 PFO인 탄소물질 프리커서(precursor of carbon materials)가 만들어지지 않았고, hexane, methanol, ethanol, acetone, diethyl ether, ethyl acetate에는 일부 용해되고, 잔여 PFO인 탄소물질 프리커서(precursor of carbon materials)가 만들어져 처리공정을 거쳐 raw pitch가 합성되었다. 헥산을 사용하여 용매분리/재결정하는 경우 n-hexane 층에는 나프탈렌 이외에도 인덴 및 인단과 같은 light한 성분들이 같이 용해되어 있어 수차례의 용매분리/재결정화를 통해 순수한 나프탈렌을 재결정할 수 있었다[16].

용매 추출을 마친 PFO 잔유물인 탄소물질 프리커서(precursor of carbon materials)는 암갈색의 매우 점도가 높은 액체상(sticky liquid)과 반짝이는 고체상 또는 혼재된 상으로 바뀐다. 헥산으로 처리 후 얻은

Table 1. PFO Compositions

Component	Content (wt%)	Component	Content (wt%)
ethylbenzene	7.09	1-ethenyl-3-methyl benzene	0.92
Indene	2.25	1-ethyl-3-methyl benzene	0.92
1-methylethylbenzene	1.35	2-ethyl-1,3-dimethyl benzene	0.5
propylbenzene	1.77	1-methyl-4-(2-propenyl) benzene	0.95
1,1a6,6a-tetrahydro-cycloprop[a]indene	2.32	2-ethyl-1H-indene	0.76
1-methyl-1H-indene	4.68	4,7-dimethyl-1H-indene	0.87
1-methyl-9H-Fluorene	1.32	1,7-dimethyl naphthalene	0.59
2-methylindene	4.09	4,4'-dimethyl biphenyl	0.59
naphthalene	16.62	4-methyl-1,1'-biphenyl	0.97
1,3-dimethyl-1H-indene	2.98	2-methyl-9H-Fluorene	0.5
Phenanthrene	3.57	4H-cyclopropa[1]phenanthrene	0.95
1-methylnaphthalene	5.46	Anthracene	0.59
2-methylnaphthalene	7.47	2-methyl-1,1'-biphenyl	0.83
1,1'-Biphenyl	2.74	2-methyl-anthracene	0.64
1,8-dimethylnaphthalene	1.82	Fluoranthene	0.54
2-ethylnaphthalene	1.42	pyrene	0.71
1,1'-methylenebisbenzene	1.16	1-methyl-pyrene	0.61
acenaphthylene	1.06	2-phenyl naphthalene	0.69
9H-Fluorene	1.54	triphenylene	0.61
2-methyl-phenanthrene	1.28	Others	12.71
1,3-dimethylnaphthalene	1.56	Total	100

Table 2. Solvent Activity and PFO Solubility in Chemical Treatments

Entry	Solvents	Pitch formation	PFO solubility
1	Hexane	Active	Insoluble
2	Methanol	Active	Insoluble
3	Ethanol	Active	Insoluble
4	Toluene	Inactive	Soluble
5	Acetone	Active	Insoluble
6	Chloroform	Inactive	Soluble
7	Diethyl ether	Active	Insoluble
8	Dichloromethane	Inactive	Soluble
9	Xylene	Inactive	Soluble
10	Tetrahydrofuran	Inactive	Soluble
11	Ethyl acetate	Active	Insoluble

탄소물질 프리커서를 300~350 °C에서 질소 분위기에서 열처리를 하면 수십에서 수백 μm의 덩어리진 raw pitch가 만들어지는데 400 °C로 열처리 온도를 증가하면 수십에서 수백 μm의 덩어리진 raw pitch가 쪼개지며 수 μm 크기로 줄어들며 형상도 flake 상에서 공 모양이나 공 모양이 뭉친 모양으로 바뀌게 된다(Figure 3). Figure 3의 (b)처럼 hexan으로 처리한 후 얻은 프리커서로 700 °C까지 온도를 올리면 수백 nm에서 수 μm 크기의 공 모양의 raw pitch가 만들어진다. 메탄올로 처리 후 얻은 탄소물질 프리커서를 350 °C에서 질소 분위기에서 열처리를 하면 수 십에서 수 백 μm의 덩어리진 raw pitch가 만들어진다(Figures 3(d), 3(e)). 이러한 현상은 흑연화 가능한 핏치와 방향족 물질을 가열하면 350~500 °C 사이에서 등방성 핏치로부터 원래 핏치보

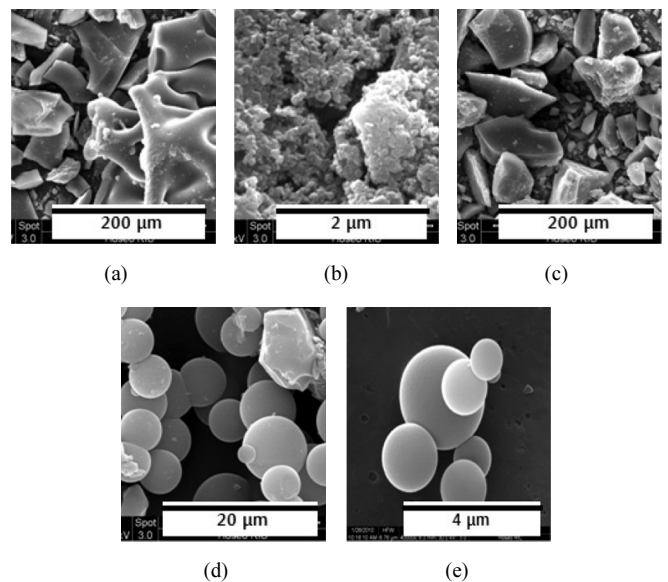


Figure 3. SEM images of carbon materials synthesized from the residues of (a) n-hexane extraction at 350 °C, (b) n-hexane extraction at 700 °C, (c) methanol extraction at 350 °C, (d) methanol extraction at 400 °C, and (e) methanol extraction at 450 °C.

다 점도가 크고 이방성 조직을 가졌으나 아직도 유동성을 가지고 있는 새로운 상, 즉 층상네마틱 결정으로 바뀌기 때문으로 해석된다 [17-19]. 이는 핏치를 350 °C 이상에서 장시간 열처리하면 비점이 낮은 결정성분들이 휘발되고 일부는 열분해하여 날아가고, 나머지 탄소

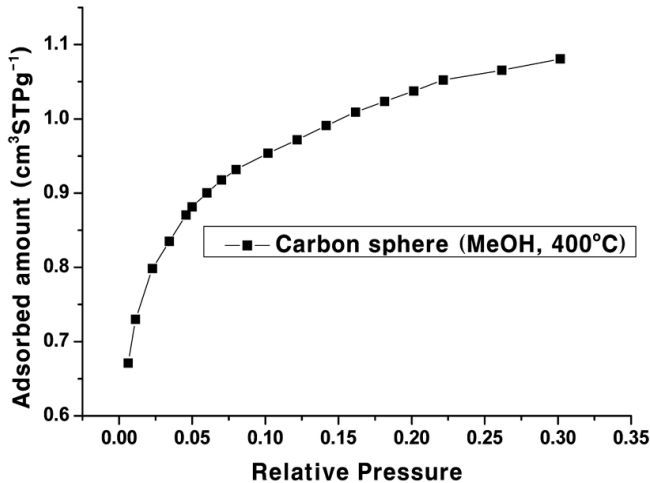


Figure 4. BET images of carbon materials synthesized from the residues of methanol extraction at 400 °C.

물질 프리커서들이 네마틱 배양을 갖는 메조페이스 상태로 회합된 큰 분자를 형성하는 탈수소축합반응을 하는 물성변화로 해석된다. 일단 이러한 구조가 형성되면 액정의 내부에서 중합반응이 계속 일어나게 되며 이 중합된 층상네마틱 액정을 메조페이스(mesophase)라 한다. 메조페이스는 등방성 용융 핏치상과 세미코크스(semicoke) 고체상의 중간상을 말한다. 또 이 메조페이스와 등방성 핏치와의 두 가지 상태 (two phase system)를 메조페이스 핏치라 한다. Mesophase 상태를 또 분류하면 smetic state와 nematic state 으로 나눌 수 있다. 특히 메탄올을 이용하여 PFO 화학처리(solvent extraction) 하는 경우 400 °C 이상에서 열처리를 하면 3~7 μm 크기의 비교적 균일한 공 모양의 탄소구조체(carbon sphere)로 상변화 되었다. Carbon sphere를 activation 시킨 후, BET를 측정한 결과 BET surface area는 0.183 m²/g, Langmuir surface area는 0.2612 m²/g으로 전혀 흡착 site가 발달되지 않음을 확인할 수 있었다(Figure 4). 보통 수백나노미터 크기의 공 모양의 탄소구조체는 1000 °C 이상의 고온에서 촉매 없이 메탄의 pyrolysis 반응을 통해 만들어지거나[17,18], 스틸렌, 톨루엔, 벤젠, 시클로헥산과 핵산을 사용하여 900~1200 °C의 고온에서 pyrolysis 하여 합성되는데[17], 본 연구에서는 메탄올로 처리 후 얻은 탄소물질 프리커서로 400 °C에서 질소 분위기에서 열처리를 하면 손쉽게 유사한 크기와 형태의 공 모양의 탄소구조체가 합성됨을 확인하였다. 유사한 결과로 석탄이나 석유에서 뽑은 핏치를 380 °C 이상으로 가열하면 등방성 매트릭스 내에서 이방성 메조상 공 모양 구조체가 만들어지는데 430 °C에서 2~4 μm까지 크기가 증가된 공 모양 탄소체가 30% 정도로 증가함이 보고된바 있다[22].

방향족 탄화수소에서 메조상 핏치로 합성되어 가는 공정은 촉매 존재 하에서 축합반응(catalytic condensation)을 거쳐 거대 분자화되어 가는데 알킬벤젠의 CH₂ 결합사슬이 중간매체로 축합을 진행하는 것으로 보고하고 있는데, 본 연구에서 유독 메탄올로 처리 후 얻은 탄소물질 프리커서로 400 °C에서 질소 분위기에서 열처리시 쉽게 공 모양 탄소구조체가 합성됨은 kata-type 방향족 올리고머가 형성되어 축합되는 메커니즘을 따랐기 때문인 것으로 사료된다[20]. 공 모양 탄소구조체는 카본블랙, fluid coke, graphite nodes, mesophase sphere, carbon spherules, glass like carbon sphere 등으로 구분될 수 있는데[23], 메탄올로 처리 후 얻은 공 모양 탄소구조체는 mesophase sphere로 이해된다[23]. 최근 Gedanken 그룹에서는 메시틸렌(1,3,5-trimethyl benzene)

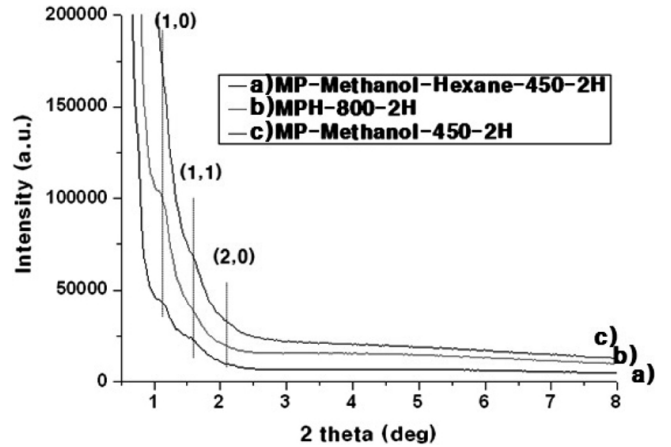


Figure 5. Low angle XRD spectra of carbon materials synthesized from the residues of capsule treated by a) methanol-hexane (1 : 1) extraction (heat treatment at 450 °C for 2 h), b) hexane extraction (heat treatment at 800 °C for 2 h), and c) methanol extraction (heat treatment at 450 °C for 2 h).

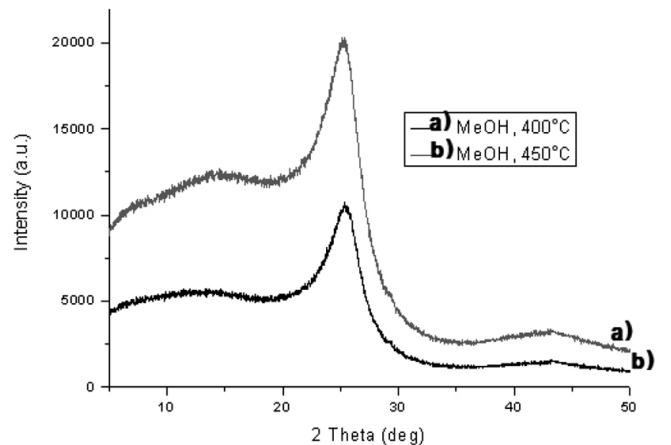


Figure 6. XRD spectra of carbon sphere treated by methanol at 400 and 450 °C.

을 700°C로 열처리하면 non-graphitic한 공 모양 탄소체가 만들어진다 고 보고하였다[27].

Figure 5는 메탄올이나 핵산으로 나프탈렌 유도체 추출 후 잔류 탄소물질 프리커서를 450 °C 또는 800 °C에서 열처리 후 얻어진 raw pitch의 low angle XRD spectrum이다. 세 개의 회절 피크는 (211), (220) 그리고 (332) 내부회절(intralayer scattering)로 이해되는데, 이는 ordered CMK-3의 경우에서와 비슷하며, ordered bicontinuous cubic *Ia3d* mesoporous carbon으로 해석되어지며[27,33,34], 이는 막 mesopore가 생성되고 있음을 확인하여 주고 있다. 메탄올 추출후의 raw pitch 보다는 메탄올/핵산 혼합 추출 잔유물 또는 핵산 추출 잔유물을 800 °C에서 2 h 열처리하여 합성한 raw pitch의 XRD 그래프 상의 1.1°에서 mesopore (211) 회절이 더 잘 발달된 것이 관측되었다. Figure 6은 wide-angle XRD spectrum으로 raw pitch가 전형적으로 non-graphitic하며 무정형(amorphous)인 물질임을 확인시켜준다[28-33]. Figure 6은 메탄올 추출후의 일련의 과정을 거쳐 합성된 raw pitch의 X선 회절패턴에는 두 개의 broad한 peak가 2θ = 23.5°와 43°에서 관측되는데 이들은 (002) 회절과 (001) 회절로 해석되고, 관측된 격자면간의 d spac-

ing은 약 0.35 nm로 계산되는 것으로 보고되었다[33].

TGA를 이용하여 질소분위기와 공기분위기에서 PFO의 중량 감소를 측정하면 450 °C 이하에서 90%가 열분해되고 800 °C 이상의 온도에서는 거의 다 열분해 되는 것을 알 수 있었다. 용매추출 후 300~450 °C에서 열처리를 하는 경우 27~46%의 수율로 raw pitch가 합성되어지는 것은 용매추출로 인해 남은 heavy residue의 핏치화가 비교적 원활하게 진행되었음을 시사한다. 메탄올을 이용하여 PFO 화학처리(solvent extraction) 이후 450 °C에서 열처리를 하여 만든 3~7 μm 크기의 공 모양 탄소 구조체(carbon sphere)는 PFO를 열처리시 남게 되는 10%보다 훨씬 고수율로 35%가 잔존하게 되어 PFO 조성들이 화학적 결합을 하여 공 모양으로 응집되고 raw pitch로 변환되었음을 확인할 수 있었다. 이렇게 합성된 raw pitch를 900 °C까지 승온하며 중량 변화를 관측한 결과 Figure 6과 같은 결과를 얻었다. 450 °C까지는 단지 3% 미만의 중량감소가 관측되었고 450 °C에서 900 °C까지도 25% 미만의 중량 감소만 진행되었다. 이는 PFO 화학처리(solvent extraction) 이후 합성된 raw pitch가 고분자 물질로 비교적 열안정성이 우수한 핏치 화합물로 변화되었음을 의미한다. 일반적으로 상변화 핏치는 다양한 분자들로 구성되어 있어 열처리 방법으로 mesophase pitch를 제조할 때 mesophase 형성은 구성분자의 크기, 평균구조 성분, 유효농도 등에 의해서 영향을 받는다. 또한 pitch의 조성이 복잡하고 열처리 될 때의 반응이 매우 복잡하기 때문에 mesophase 형성시의 열처리 반응 제어는 매우 까다로운 편이다[34].

TGA는 합성된 카본 capsule의 열안정성을 파악해 준다. 본 연구에서는 상온에서 900 °C까지 중량 감소를 관측하였다. 먼저 PFO 자체를 질소 분위기에서 곧바로 열처리하는 경우 450 °C까지 85%의 중량감소가 관측되며 800 °C 이상에는 2% 미만의 성분만이 관측되었다. 이는 PFO를 핏치화하지 않고 탄화하면 탄소 수율이 너무 낮게 됨을 의미한다. 용매추출을 통해 나프탈렌 유도체를 제거하고 만든 탄소물질 프리커서(precursor of carbon materials)는 25~46%의 수율로 합성되었는데 질소분위기에서 450 °C에서 열처리하면 처리 용매에 따라 28.0% (acetone), 26.4% (ethanol), 20.8% (hexane)과 26.3% (methanol) 중량 감소가 관측되며, 메조상 핏치로의 전환이 이루어지는 것으로 관측되었다. 일반적으로 50~80 °C에서는 용매의 기화에 의한 무게 감소가 진행되고, 100 °C 이상에서는 물리적으로 흡착된 수분 감소가 진행된다. 질소조건에서 pitch의 pyrolysis 동안 200~800 °C 사이에는 devolatilization, polymerization, polycondensation 또는 cracking reactions 과 같은 다양한 물리, 화학적 현상들이 관측된다. 열처리 과정에서 200~400 °C에서의 무게 감소는 메조상으로 열축합되지 않은 작은 분자량의 방향족 유기화합물(smaller aromatic organic compounds)의 감소를 의미한다. 메탄올을 이용하여 나프탈렌 유도체를 제거하고 만든 탄소물질 프리커서(precursor of carbon materials)는 400 °C에서 약 35%, 450 °C에서 28%의 수율로 합성되었는데 450 °C에서 2 h 동안 열처리한 프리커서 카본을 탄화시켜보면 500 °C에서 850 °C까지 약 25%의 중량감소가 관측되었다(Figure 7).

4. 결 론

NCC공정에서 필수적으로 발생하는 PFO를 바로 탄화하는 경우 탄소수율이 2% 이하로 매우 낮다. 그래서 PFO에서 나프탈렌을 재결정해내고 남은 PFO 잔유물인 탄소물질 프리커서를 만들고 300~800 °C 열처리 과정을 통해 원료핏치(raw pitch)를 합성하였다. 이 경우 방향족 화합물들의 축합반응과 stacking화를 통해 메조상 탄소체(mesophase

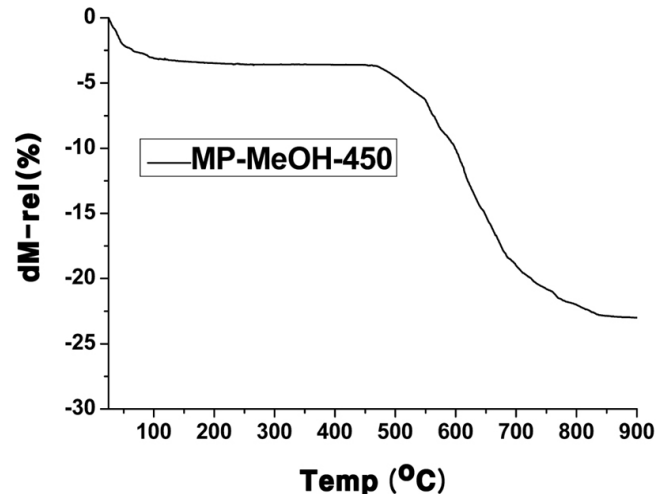


Figure 7. TGA spectrum of carbon materials synthesized from the residues of capsule treated by methanol (heat treatment at 450 °C for 2 h).

carbon)로의 상전이가 일어났다. 특히 메탄올을 용매로 PFO에서 나프탈렌을 추출해 내는 공정을 거쳐서 만들어진 탄소물질 프리커서는 3~7 μm 크기의 공 모양 핏치로 만들어졌다. BET 측정결과에 따르면 아직까지 흡착 사이트는 발달하지 않았지만, XRD 스펙트럼에 따르면 합성된 mesophase carbon은 ordered bicontinuous cubic *Ia3d* mesoporous carbon으로 해석되어지며 (002)와 (001) 회절 low angle 스펙트럼을 통해 메조기공 초기 형성 단계임을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2010년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임(2009-0548).

참 고 문 헌

1. E. Hajekova, B. Mlynkova, M. Bajus, and L. Spodova, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 196 (2007).
2. N. Viswanadham, G. Muralidhar, and T. S. R. P. Rao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **223**, 369 (2004).
3. J. C. Liu, B. X. Shen, D. Q. Wang, and J. H. Dong, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **66**, 156 (2009).
4. G. Wang, C. Xu, and J. Gao, *Fuel Processing Technology*, **89**, 864 (2008).
5. M. R. Rahimpour, R. Vakili, E. Pourazadi, D. Iranshahi, and K. Paymoooni, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 2979 (2011).
6. J. S. Hwang, C. H. Lee, K. H. Cho, M. S. Kim, C. J. Kim, S. K. Ryu, and B. S. Rhee, *Hwahak Konghak*, **33**, 551 (1995).
7. C. Kim, S. Y. Eom, S. K. Ryu, and D. D. Edie, *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 745 (2005).
8. M. Spittler and J. A. Javanovic, *Fuel*, **78**, 1263 (1999).
9. Y. Korai, S. H. Yoon, H. Oka, I. Mochida, T. Nakamura, I. Kato, and Y. Sakai, *Carbon*, **36**, 369 (1998).
10. F. Watanabe, Y. Korai, I. Mochida, and Y. Nishimura, *Carbon*, **38**, 741 (2000).

11. E. Mora, R. Santamaria, M. Granda, and R. Menendez, *Carbon*, **41**, 445 (2003).
12. M. Dumont, M. A. Dourges, X. Bourrat, R. Pailler, R. Naslain, O. Babot, M. Birot, and J. P. Pillot, *Carbon*, **43**, 2277 (2005).
13. M. Z. Ozel and K. D. Bartle, *Turk. J. Chem.*, **26**, 417 (2002).
14. M. Dumont, G. Chollon, M. A. Dourges, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain, J. L. Bruneel, and M. Couzi, *Carbon*, **40**, 1475 (2002).
15. K. J. Kim, J. W. Kim, J. K. Kim, and Y. H. Chen, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 63 (2002).
16. V. J. Mayani, S. V. Mayani, Y. Lee, and S. K. Park, *Separation and Purification Tech.*, **80**, 90 (2011).
17. Y. Z. Jin, C. Gao, W. K. Hsu, Y. Zhu, A. Huczko, M. Bystrezejewski, M. Rho, C. Kroto, and D. R. M. Walton, *Carbon*, **43**, 1944 (2005).
18. R. Moriyama, H. Kumagai, J. I. Hayashi, C. Yamaguchi, J. Mondori, H. Matsui, and T. Chiba, *Carbon*, **38**, 749 (2000).
19. Y. G. Wang, Y. Korai, I. Mochida, K. Nagayama, H. Hatano, and N. Fukuda, *Carbon*, **39**, 1627 (2001).
20. I. Mochida, Y. Korai, C. H. Ku, F. Watanabe, and Y. Sakai, *Carbon*, **38**, 305 (2000).
21. Li, Ying, Z. Liang, Z. Rui, Q. Wen-ming, L. Xiao-yi, and L. Li-cheng, *New Carbon Materials*, **22**, 259 (2007).
22. R. Moriyama, J. I. Hayashi, R. Goda, and T. Chiba, *Materials Chemistry and Physics*, **92**, 205 (2005).
23. M. Inagaki, *Carbon*, **35**, 711 (1997).
24. V. Liedtke and K. J. Hutter, *Carbon*, **34**, 1057 (1996).
25. K. M. Chioujones, W. Ho, B. Fathollahi, P. C. Chau, P. G. Wapner, and W. P. Hoffman, *Carbon*, **44**, 284 (2006).
26. V. Liedtke and K. J. Hutter, *Carbon*, **34**, 1081 (1996).
27. V. G. Pol, M. Motietti, A. Gedajen, J. C. Moreno, and M. Yoshimura, *Carbon*, **42**, 111 (2004).
28. Y. Korai, S. Ishida, S. H. Yoon, Y. G. Wang, I. Mochida, Y. Nakagawa, C. Yamaguchi, Y. Matsumura, Y. Sakai, and M. Komatu, *Carbon*, **35**, 1503 (1997).
29. L. Xu, W. Zhang, Q. Yang, Y. Ding, W. Yu, and Y. Qian, *Carbon*, **43**, 1084 (2005).
30. A. A. Deshmukh, S. D. Mhlanga, and N. J. Coville, *Materials Science and Engineering R*, **70**, 1 (2010).
31. Y. Yang, X. Liu, C. Y. Zhang, M. Guo, and B. Xu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**, 235 (2010).
32. K. Oshida and S. Bonnamy, *Carbon*, **40**, 2699 (2002).
33. H. Yang, Y. Tan, Y. Liu, F. Zhang, R. Zhang, Y. Meng, M. Li, S. Xie, B. Tu, and D. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17320 (2004).
34. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryuu, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10712 (2000).
35. Y. G. Wang, Y. C. Chang, S. Ishida, Y. Korai, and I. Mochida, *Carbon*, **37**, 969 (1999).