

# 세미-브로잉 공정에서 석유 아스팔트의 구조, 물성 변화

민경의 · 정한모\*·†

한국석유공업(주) 기술연구소, \*울산대학교 자연과학대학 화학과  
(2011년 8월 22일 접수, 2011년 9월 26일 심사, 2011년 11월 7일 채택)

## Structures and Properties of Semi-blown Petroleum Asphalt

Kyung Eui Min and Han Mo Jeong\*·†

R&D Institute, Korea Petroleum Industrial Co. Ltd., Ulsan 680-090, Korea

\*Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan, 680-749, Korea

(Received August 22, 2011; Revised September 26, 2011; Accepted November 7, 2011)

무촉매 공기 브로잉 공정에서 석유계 감압 잔사유로부터 세미-부로운 아스팔트를 제조하는 경우, 시간에 따른 아스팔트의 조성, 구조, 물리적 성질의 변화를 조사하였다. 공기 브로잉에 의해 지방족 탄화수소 성분이 방향족 탄화수소 성분으로 전이되고, 고분자화 되어 아스팔텐 성분이 증가함을 박막크로마토그래피를 이용한 조성 분석에서 관찰하였다. 처리시간에 따른 방향족화와 고분자화 정도의 증가는 <sup>1</sup>H-NMR, 열시차분석, 그리고 열중량분석에서도 확인할 수 있었다. 이러한 아스팔트의 조성과 구조의 변화는 침입도의 감소, 연화점과 인화점의 증가를 초래하였다.

The vacuum residue of petroleum refinery, i.e. asphalt, was modified through a non-catalytic air blowing process to prepare the semi-blown asphalt. Changes in composition, chemical structure, and physical properties of asphalt were examined. The result from the thin layer chromatography showed that the asphaltene content in asphalt was increased by the air blowing on account of the aromatization of aliphatic hydrocarbon and condensation. These changes in molecular structure were also confirmed by <sup>1</sup>H-NMR, differential scanning calorimetry, and thermogravimetry. Because of the molecular structure changes, the penetration of asphalt was decreased and the softening point and the flash point of asphalt were increased.

**Keywords:** semi-blown asphalt, air blowing process, asphaltene, molecular structure, thermal properties, physical properties

### 1. 서 론

아스팔트(asphalt) 혹은 비투멘(bitumen)은 천연의 석탄 또는 석유에서 산출되는 검정 혹은 갈색의 점성 액체 또는 점탄성 고체로서, 분자량이 큰 탄화수소 및 이의 유도체를 주성분으로 하는 역청질 물질이다[1,2]. 석유계 아스팔트는 이들이 갖고 있는 독특한 물리 화학적 성질로 인하여 수 세기동안 다양한 산업분야에서 응용되어 왔다.

아스팔트의 주성분은 탄화수소화합물이며, S, N, O 등의 관능기를 갖는 소량의 heterocyclic 화합물들이 포함되어 있고, 극히 소량의 금속(Fe, Mg, Ni, Ca 등)들이 카르복실산염, porphyrine 등과의 착염 형태, 혹은 산화물형태로 존재하고 있다[2,3]. 그러나 상세 원자 조성은 원유의 원산지, 그리고 후처리 공정에 따라서 다르다.

Saturates-Aromatics-Resines-Asphaltenes analysis (SARA 분석법)에 의하면 아스팔트는 크게 n-헥산에 용해되는 말텐(maltene) 성분과 용해되지 않는 아스팔텐(asphaltene, As) 성분으로 대별할 수 있다. 또한, 말텐 성분은 n-헥탄에 용해되는 포화탄화수소화합물(saturates, Sa), 톨루엔에 용해되는 방향족 탄화수소화합물(aromatics, Ar), 그리고 톨루엔과 메탄올과의 혼합 용제에 용해되는 성분으로서 알킬화 및 사이클

로 알킬화된 방향족 고리계(alkylated and cycloalkylated aromatic rings) 화합물인 석유수지(resin, Re)로 세분된다. 이 중에서 아스팔트의 물성을 좌우하는 아스팔텐 성분은 방향족 고리 6~20개가 축합된 다중핵 방향족 화합물에 알킬 측쇄가 부착된 Figure 1과 같은 구조를 가진다[4]. 고분자량인 아스팔텐 성분은 상대적으로 저분자량인 말텐 성분에 분산되어 있는 성상을 가지며, Figure 2에서 보는 바와 같이 방향족 성분들이 아스팔텐과 말텐 성분의 계면에 놓이면서, 아스팔텐의 분산을 안정화시킨다. 아스팔텐 성분이 적어 독립적으로 분산되어 있는 경우는 졸형 아스팔트, 아스팔텐 성분이 많아 연결된 경우는 겔형 아스팔트가 된다[5].

중류공정을 통하여 석유로부터 분리된 직류아스팔트는 산화-축중합 반응(oxidation-polycondensation), 개질화 반응(modification), 가류반응(vulcanization) 등 다양한 고성능화 공정을 거쳐 사용 목적에 적합한 물성으로 변성시킬 수 있다. 이중 산화-축중합 반응에는 고온에서 아스팔트에 공기를 불어 넣는 공기 브로잉(air blowing) 공정(Figure 3)이 활용되며, 탈수소화 즉 방향족화(dehydrogenation or aromatization) 반응, 축중합 반응, 산화반응 등이 유발되어, 직류아스팔트의 점성, 경도, 내열성 등이 향상된다. 황산구리, 염화아연, 염화철 등을 촉매로 사용하는 촉매 공기 브로잉 공정(catalytic air blowing process)에서는 풀-브라운 아스팔트(full-blown asphalt)가 얻어지며, 촉매를 사용하지 않는

† 교신저자 (e-mail: hmjeong@mail.ulsan.ac.kr)

Table 1. Physical Properties of Asphalts

Sample	Blowing time (min)	Penetration (deci-mm)	Softening point		Flash point (°C)
			Temperature (°C)	Increase (°C/h)	
AP-0	0	-	-	-	250
AP-9	90	265	35	23.3	264
AP-14	140	142	40	17.1	-
AP-18	180	89	44	14.6	265
AP-21	210	69	47	13.4	-
AP-24	240	53	50	12.5	278

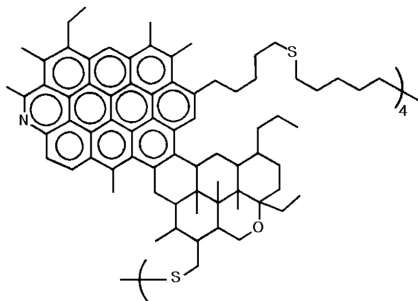
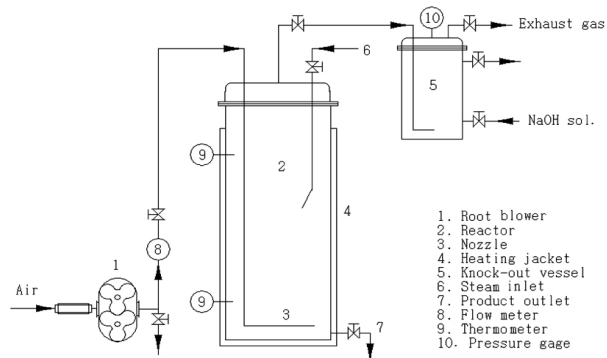


Figure 1. Chemical structure of asphaltene.



1. Root blower
2. Reactor
3. Nozzle
4. Heating jacket
5. Knock-out vessel
6. Steam inlet
7. Product outlet
8. Flow meter
9. Thermometer
10. Pressure gage

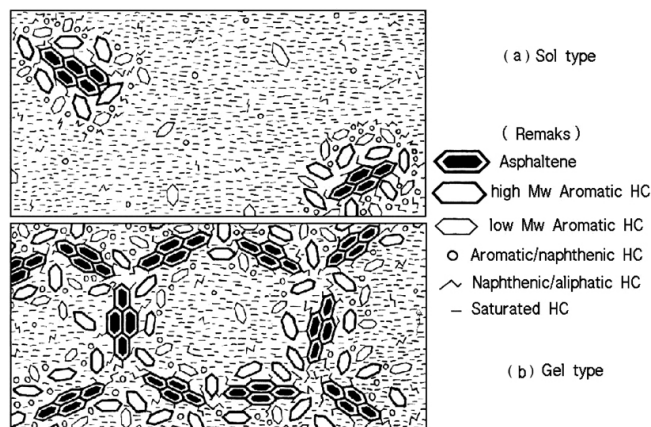


Figure 2. Sol-gel structure model of asphalt.

무촉매 공기 브로잉 공정에서는 세미-브라운 아스팔트(semi-blown asphalt)가 얻어진다. 풀-브라운 아스팔트와 세미-브라운 아스팔트는 외관뿐만 아니라 구성 성분의 화학적 구조도 차이가 있으며 이들의 사용 용도가 서로 다르다. 즉, 풀-브라운 아스팔트는 강성-모듈러스와 가스 불투과성 등이 우수하여 전기 절연재, 방수재 등의 전기 혹은 건축용도에 사용되고, 세미-브라운 아스팔트는 점탄성과 점착성이 우수하여 방식도로 또는 도로포장용 바인더에 주로 사용된다.

이러한 공기 브로잉 공정이 공업적으로 다양하게 응용되고 있는데 비해, 이들 공정에서의 아스팔트의 성상, 구조 변화에 관한 연구논문들은 많지 않다. 즉, 풀-브라운 아스팔트의 구조에 대한 논문들은 여러 편 보고된 바 있으나[6-11], 세미-브라운 아스팔트의 상세 구조, 물성 변화 등을 전반적으로 다룬 연구 논문은 아직 보고된 것이 없다. 따라서 본 논문에서는 무촉매 공기 브로잉 공정에서 일어나는 아스팔트의 물성, 조성의 변화를 조사하고 검토하였다.

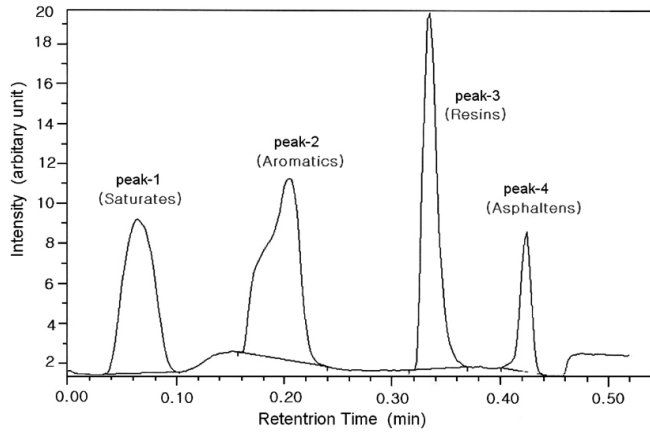


Figure 3. Air blowing pilot plant.

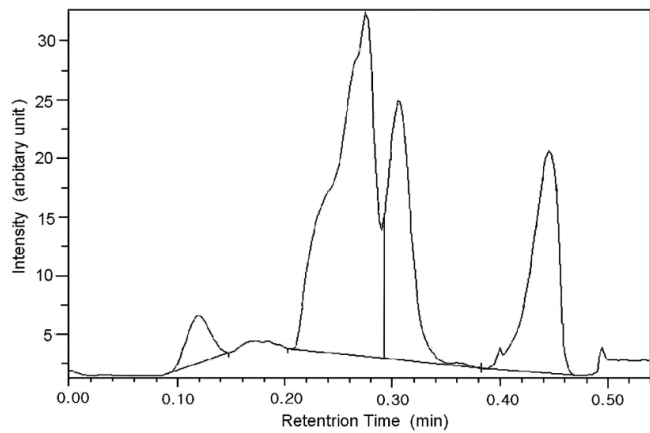
## 2. 실험

### 2.1. 세미-브라운 아스팔트 제조

공기를 일정량 공급할 수 있는 루츠(root)형 회전송풍기(한국유체기계(주), 모델명 S50), 전기 가열형 반응조(용량 : 15 L, 지름 : 0.68 m, 높이 : 2.2 m, inlet nozzle 내경 : 5 mm), 그리고 반응기 상부의 압력 조절과 25% 가성소다용액에 의한 배출가스 정화를 위한 용기(Knock-out vessel, 용량 : 2 L, 지름 : 0.33 m, 높이 : 0.6 m) 등으로 구성된 실험용 산화-축중합 반응장치(Figure 3)를 사용하였다. SK 에너지의 경질 감압 잔사유(vacuum residue, 70 °C에서 Saybolt Furol 점도 : 100 sec)를 반응조 용량의 80%인 12 kg 투입하고, 반응온도 220 °C, 배출압력 0.1 kgf/cm<sup>2</sup>에서 공기 투입속도 1.74 m<sup>3</sup>/min, 즉 아스팔트 단위 무게당 공기투입량이 145 L/min · kg인 조건에서 무촉매 공기 브로잉 공정을 운영하였다. 시료의 명칭에는 Table 1에 나타난 바와 같이 공기 브로잉 시간을 나타내었다. 즉, AP-14는 140 min간 산화-축중합 반응을 시킨 시료이다.



(a)



(b)

Figure 4. TLC chromatograms of asphalts : (a) AP-0 and (b) AP-24.

2.2. 박막 크로마토그래피(Thin layer chromatography, TLC)에 의한 성분 분리

TLC 분리 장치, 화염 이온 검출기(FID) 등으로 구성된 Iatron Laboratories Inc.(사)의 Iatrosan™ MK-6/6S를 사용하여 SARA 분석을 수행하였다. 즉, 아스팔트 1 g을 dichloromethane 100 mL에 녹이고 24 h 동안 정치시킨 후, 활성 흡착제(실리카겔 혹은 산화알루미늄)가 채워져 있는 분리봉에 적하시킨 다음에 1 h 동안 건조시키고, 1 단계로 n-헥산으로 30 min 전개, 2단계로 톨루엔으로 20 min 전개, 그리고 마지막 단계로 디클로로메탄/메탄올 혼합용매(부피비 : 95/5)로 5 min간 전개시키는 3단계 분리 전개법(triple repeated elution developing)을 사용하여 구성 성분들을 전개 분리하고, FID로 검출하여 각 성분의 함량을 측정하였다.

2.3. 분석

아스팔트의 분자 구조 변화를 조사하기 위하여 Bruker사의 Avance III 300을 사용하여 핵자기공명(NMR) 분광분석을 실시하였다. 즉, 아스팔트 0.005 g을 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (shift factor; <sup>1</sup>H(7.15)) 혹은 CS<sub>2</sub> 약 10 mL에 24 h 동안 충분히 용해시킨 용액을 직경 5 mm인 탐침관에 주입하고 25 °C에서 측정하였다. <sup>1</sup>H-NMR 분석은 양성자(<sup>1</sup>H)의 공명주파수 300 MHz에서 수행하였다.

열차분석(differential scanning calorimetry, DSC)은 Netzsch Gerätebau GmbH의 DSC 204 F1 Phoenix<sup>®</sup>를 사용하여 질소 분위기(20

100	8.7	16.4	16.3	20.4	23.4	24.1	Asphaltenes
90	30.9	30.8	30.1	18.8	17.3	20.9	
80							Resins
70	36.6	42.7	48.4	55.7	54.8	50.9	
60							Aromatics
50	23.8	10.1	5.2	5.1	4.5	4.1	
40							Saturates
30							
20							
10							
	AP-0	AP-9	AP-14	AP-18	AP-21	AP-24	SARA

Asphalts

Figure 5. Compositions of asphalts from SARA analysis.

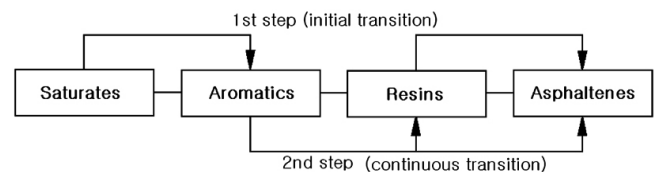


Figure 6. Chemical constituents transitions during air blowing process.

mL/min) 하에서 -100 °C로 냉각시킨 후, 다시 가열속도 10 °C/min로 200 °C까지 승온하면서 유리전이온도(*T<sub>g</sub>*) 녹는점(*T<sub>m</sub>*) 등 열적성질들을 측정하였다.

열중량분석(thermogravimetry, TGA)은 Netzsch Gerätebau GmbH의 TG 209 F1 Iris<sup>®</sup>를 사용하여, 시료 10.00 mg을 30 °C로부터 가열속도 10 °C/min로 800 °C까지 가열하면서 중량 감소를 측정하였다.

연화점(Softening point, *SP*)은 ASTM D 36에 준하여 Walter Herzog GmbH사의 환구법 시험기인 HBR-754를 사용하여 측정하였고, 침입도(Penetration, *PN*)는 ASTM D 5에 준하여 Precision사 73515 침형 시험기를 사용하여 측정하였다.

인화점(Flash point)은 ASTM D 92에 준하여 Instrumentation Scientific Laboratory사의 클리블랜드 개방식 시험기(Cleveland Open Cup, COC)인 SC-355를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아스팔트의 조성

무촉매 공기 브로잉 공정(Figure 3)에서 처리한 아스팔트를 TLC를 이용하여 SARA 분석한 대표적인 결과를 Figure 4에 나타내었고, 정량적인 결과들은 Figure 5에 요약하여 나타내었다. 이를 보면 지방족 포화탄화수소(saturates, Sa) 성분은 반응초기에 크게 감소한 후에 일정한 함량을 유지하며, 방향족탄화수소(aromatics, Ar) 성분은 초기에 급증한 후에 서서히 감소하고, 석유수지(resin, Re) 성분은 서서히 감소하는 반면에, 아스팔텐(asphaltene, As) 성분은 지속적으로 증가함을 알 수 있다. Sa 성분이 초기에 크게 감소한 것은 감압 잔사유 내의 저비점 휘발성 Sa 유분이 220 °C의 반응온도에서 증발 비산된 것이 중요 원인으로 생각된다. 또한, 탈수소 반응에 의해 Sa 성분이 Ar 성분으로 변화한 것도 이러한 변화에 기여한 것으로 생각된다. Figure 6에 요약하여 나타낸 바와 같이, 반응초기에는 변화의 첫 단계로 Sa 성분이 감소하면서 Ar 성분이 증가하고, Re 성분이 감소하면서 As 성분이

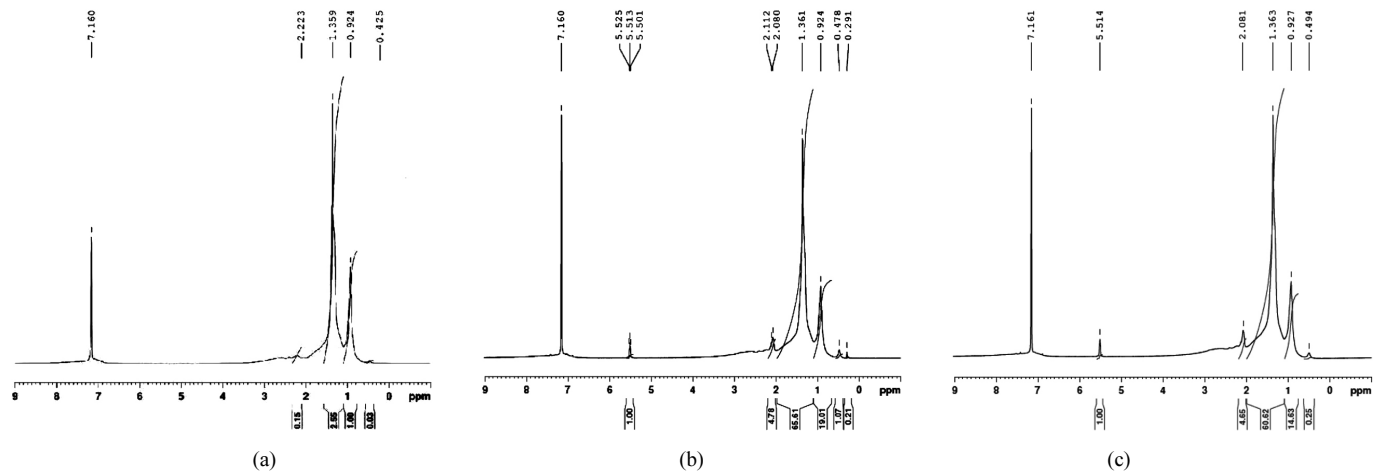


Figure 7. <sup>1</sup>H-NMR spectra of asphalts : (a) AP-0, (b) AP-9, and (c) AP-24.

Table 2. Structural Properties of Asphalts

Sample	Colloid instability index ( $I_c$ )	N	$H_{sat}/H_{ar}$
AP-0	0.48	24.9	522
AP-9	0.36	19.0	-
AP-14	0.27	18.2	-
AP-18	0.34	17.8	303
AP-21	0.38	17.7	-
AP-24	0.39	17.2	149

증가함을 볼 수 있다. 이후 Sa 성분은 추가적인 감소가 없이 일정한 함량을 유지하며, Ar 성분이 감소면서 Re 성분이 증가하고, As는 지속적으로 증가하는 두 번째 단계가 진행됨을 알 수 있다.

많은 연구들에서 공기 브로잉에 의해 Sa 성분이 감소하고 As 성분이 증가한다는 결과가 보고된 바 있으나[8-11], 세미-부로운 아스팔트를 제조하는 무촉매 공기 브로잉 공정에서 네 가지 성분의 구체적인 변화 양상을 제시한 논문은 아직 없다. Boduszynski[8]는 무촉매 공기 브로잉에 의해 Sa 성분의 함량에는 변화가 없다고 보고한 바 있고, Quddus 등[9]은 세미-부로운 아스팔트를 실험실용 소형 반응조 내에서 촉매( $FeCl_3$ , 0.3 wt%) 존재 하에서 공기속도, 0.002 mL/min · kg, 반응온도, 240 °C 조건에서 15 h 동안 촉매 공기 브로잉 방법으로 산화-축중합 반응을 실시하여 풀-브라운 아스팔트를 얻고, 이의 조성을 분석한 결과를 Sa 성분, 나프텐계 방향족 탄화수소(naphthene aromatics, nap-Ar), 극성 방향족 탄화수소(polar-Ar), As 성분 등 네 종류로 분류하고, 촉매 브로잉 공정에서, 반응 초기에는 Sa 성분이 부분적으로 polar-Ar 성분으로 전환되고, 반응이 진행됨에 최종적으로 Sa, nap-Ar, polar-Ar 성분 들이 As 성분으로 전환된다고 보고한 바 있다.

아스팔트의 조성으로부터,  $[As+Sa]/[Re+Ar]$  비 값을 콜로이드 불안정화 지수(colloidal instability index,  $I_c$ )로 제시한 Gaestel 등[12]의 식을 사용하여,  $I_c$ 를 계산하여 Table 2에 나타내었는데, 공기 브로잉에 의해 아스팔텐 성분의 콜로이드 분산 불안정성이 감소하였다 증가, 즉 말텐 성분 내의 아스팔텐 성분의 분산 안정성이 증가하였다 감소함을 볼 수 있다. 이는 계면에 놓이면서 아스팔텐 성분의 분산을 안정화시키는 방향족 화합물의 증가는 분산 안정성을 증가시키고, 아스팔텐 성분의 증가는 분산 안정성을 감소시키기 때문으로 생각된다.

한편, 원료투입량에서 제품 산출량을 뺀 값을 원료투입량으로 나눈

백분율로 계산한 공기 브로잉 공정의 손실율은 AP-24인 경우에 1.8 wt% 이었으며, 손실된 성분들은 휘발성 저비점 유분,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  등으로 생각된다.

### 3.2. 아스팔트의 분자 구조

아스팔트의 <sup>1</sup>H-NMR 측정 결과를 Figure 7에 도시하였는데, 방향족 탄소에 부착된 방향족계 수소( $H_{ar}$ )의 피크가 7.2 ppm 부근에서, 올레핀계 탄소에 부착된 올레핀계 수소( $H_o$ )의 피크가 5.5 ppm 부근에서, 그리고 포화 지방족 탄소에 부착된 포화지방족계 수소( $H_{sat}$ )가 0~3 ppm에 나타남을 볼 수 있다[13,14].  $H_{sat}$ 를 세분하면, 방향족 환에 직접 연결된  $\alpha$ -위치의 지방족 탄소에 부착된 수소( $H_\alpha$ )는 2~3 ppm에서,  $\beta$ -위치에 있는 지방족 탄소에 부착된 수소( $H_\beta$ )는 1~2 ppm에서, 그리고  $\gamma$ -위치 이상 방향족 환으로부터 떨어져 있거나, 독립된 지방족 탄화수소화합물에 있는 지방족 탄소에 부착된 수소( $H_\gamma$ )는 0~1 ppm에서 피크가 나타난다[16]. 그러므로 0~3 ppm에서 나타나는 피크들의 전체 면적을  $H_\alpha$ 의 면적으로 나누면, 대략 지방족 탄소 전체수를  $\alpha$ -위치 탄소수로 나눈 값, N이 된다(탄소 당 부착된 수소의 수가 거의 같다는 가정 하에서). 이 값을 Table 2에 나타내었는데, 무촉매 공기 브로잉에 의해 N 값이 감소, 즉 aromaticity가 증가함을 볼 수 있다. 2~3 ppm에서 나타나는 피크가 N, O, S 등의 heteroatom들에 이웃한 탄소에 결합한 수소에 의한 기여일 수도 있으나, 아스팔트 중 이들 heteroatom들의 함량은 보통 6% 미만으로 적은 값이다[9]. 또한 이들 heteroatom들은 공기 브로잉 중  $H_2O$ ,  $SO_2$  등의 형태로 제거되므로, 그 기여가 공기 브로잉 시간이 경과됨에 따라 점차 작아져야 한다. 그러므로 앞에서 기술한 N 값의 감소는  $H_\alpha$ 의 증가가 중요 원인으로 생각된다.

Figure 7(a)에서  $H_{ar}$  피크는 6.8~7.5 ppm에 걸쳐 나타나는 작고 넓은 피크와 7.16 ppm에서 나타나는 예리하고 큰 피크가 겹쳐 있는데, 작은 피크는 아스팔트의 것, 그리고 큰 피크는 용매인  $C_6D_6$ 의 것으로 판단된다. 브로잉 시간에 따른  $H_{ar}$  피크 대비  $H_{sat}$  피크 면적 비 ( $H_{sat}/H_{ar}$ ) 값의 변화를 보기 위해서는 아스팔트의 <sup>1</sup>H-NMR 피크와 용매의 피크가 겹치지 않아야 하므로,  $CS_2$ 를 용매로 사용하여 <sup>1</sup>H-NMR을 측정하여  $H_{sat}/H_{ar}$  값을 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 이들 값이 아주 큰 값이며, 브로잉 시간에 따라 이 값이 크게 감소함을 볼 수 있다. 아스팔트의 방향족 화합물은 Figure 1에 나타난 바와 같이  $sp^2$  혼성체도로 육각 고리 모양으로 결합한 탄소가 벌집 모양으로 연결되어 있으므로  $H_{ar}$ 의 수가 많지 않다. 그러므로 아스팔트를

Table 3. Thermal Properties of Asphalts

Asphalt	$T_g$		$T_m$	
	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g · K)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
AP-9	-1.3	0.388	40.1, 60.0, and 75.3	1.469
AP-14	3.8	0.269	40.3, 62.6, and 75.9	1.685
AP-18	7.4	0.247	42.5, 65.3, and 76.1	1.897
AP-21	8.7	0.229	42.5, 64.8, and 76.7	2.143
AP-24	10.3	0.193	42.5 and 74.3	2.359

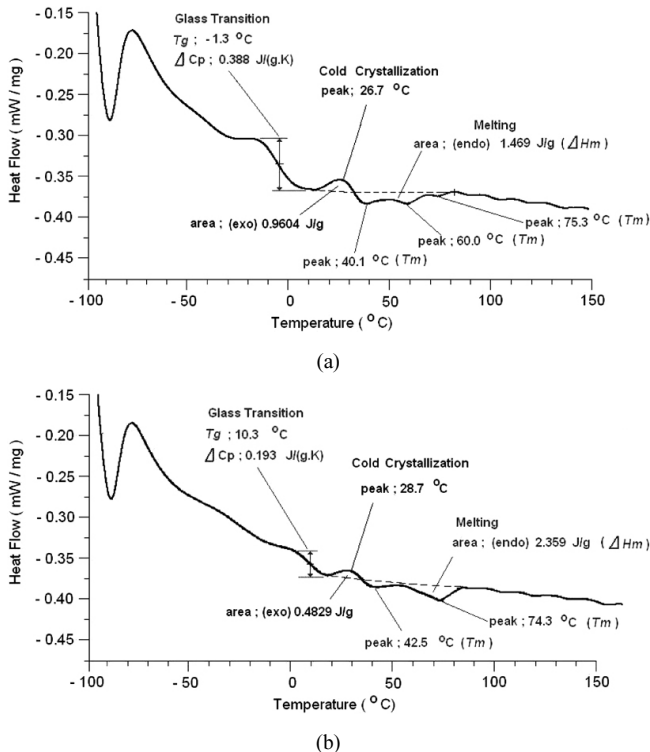


Figure 8. DSC thermograms of asphalts : (a) AP-9 and (b) AP-24.

<sup>1</sup>H-NMR로 분석한 경우, H<sub>sat</sub> 피크에 비해 H<sub>ar</sub> 피크는 아주 작게 나타나며, Table 2의 결과와 같이 H<sub>sat</sub>/H<sub>ar</sub> 값이 아주 큰 값을 알 수 있다 [15]. 한편 공기 브로잉 시간이 경과함에 따른 H<sub>sat</sub>/H<sub>ar</sub> 값의 감소는 앞에서 기술한 바와 같이 공기 브로잉에 의해 지방족 구조가 방향족 구조로 바뀌고 있음을 나타낸다.

### 3.3. 아스팔트의 열적 성질

AP-9의 DSC thermogram을 Figure 8(a)에 나타내었는데, -1.3 °C에서 열용량이 증대하는 유리전이온도( $T_g$ )가 나타나며, 이어서 파라핀 성분의 결정화에 의한 발열 피크, 그리고 파라핀 성분의 녹음에 의한 다중 흡열 피크가 나타남을 볼 수 있다[17,18]. Figure 8(b)에 나타난 AP-24의 DSC thermogram도 비슷한 모양을 가지나 전반적으로 전이 온도들이 높은 온도로 이동되어 나타남을 볼 수 있다. 이러한 열적 성질들의 변화를 Table 3에 요약하여 나타내었는데, 공기 브로잉 시간에 따라  $T_g$ 는 증가하고,  $T_g$ 에서의 단위질량 당 열용량의 변화( $\Delta C_p$ )는 감소함을 볼 수 있다. 이러한 변화는 지방족 성분의 방향족 성분으로의 전이, 분자량 증가 등으로 구성 성분들의 유연성이 감소한 결과로 생각된다. Masson 등은 아스팔트의 구성 성분들을 분리하고 이들 성

분들의  $T_g$ 가 각각 Sa 성분은 -88~-60 °C, Ar 성분은 -34~-15 °C, Re 성분은 10~20 °C, 그리고 As 성분은 40~60 °C 범위이며, 본 연구의 AP-9와 유사한 도로포장용 아스팔트로서 미국의 Strategic Highway Research Program (SHRP)에 따른 Performance Grading (PG 규격)의 아스팔트(Materials Reference Library (MRL)사의 상품명; AAN)의  $T_g$ 가 -19 °C임을 보고한 바 있다[19]. 또, Adedeji 등은 본 연구의 AP-21과 유사한 PG 규격의 아스팔트(미국 MRL 사의 상품명; AAE-1)의  $T_g$ 가 -2.9 °C임을[20], Memon 등은 본 연구의 AP-18과 유사한 PG 규격의 아스팔트(SHRP의 PG-(58-10))의  $T_g$ 가 -9.2 °C임을[21] 관찰한 바 있다. 이러한 결과들과 비교하면 본 실험의 아스팔트들은 비슷한 PG 규격의 상업용 아스팔트에 비해  $T_g$ 가 다소 높게 관측되었다. 그리고 공기 브로잉에 의해 파라핀 성분의 녹는점( $T_m$ )과 녹음열( $\Delta H_m$ )이 증가함을 볼 수 있다. 이는 파라핀 성분과 아스팔트 성분들 사이에 놓이면서 상용화 작용을 하던 성분(예를 들면 방향족과 지방족 구조를 함께 가지고 있는 성분)들이 공기 브로잉에 의해 방향족성이 큰 구조로 변화함에 따라, 파라핀 성분과 기타 아스팔트 성분들 사이의 혼화성이 감소하여, 파라핀 성분의 독립성이 증가하기 때문으로 유추된다.

TGA 측정 결과를 Figure 9에 도시하였는데, 질량 감소가 세 단계에 걸쳐 일어남을 볼 수 있다. 200 °C 이하 온도범위에서 일어나는 첫 번째 단계는 분자량이 작아 저비점인 고휘발성 성분(highly volatile matter, HV)이 휘발되는 “분리 단계”이며, 250~500 °C 온도범위에서 일어나는 두 번째 단계는 중비점의 중휘발성 성분(medium volatile matter, MV)들이 휘발되고, 또 부분적인 분해가 진행되는 “방출-분해 단계”이며, 550~650 °C 온도범위에서 일어나는 세 번째 단계는 고비점이며 연소성인 잔류 성분(combustible materials, CM)들의 열분해가 주로 기여하는 “열분해 단계”로 생각된다. 이후 잔류물질(residuals, RD)은 회분(ash)이 주요 성분으로 생각된다. 따라서 HV 성분은 비점 200 °C 이하 저비점의 Sa와 Ar 성분, MV 성분은 중비점의 Ar 성분과 일부 Re 성분 그리고 열분해에 의한 생성물이며, CM 성분은 비휘발성의 Re 성분과 As 성분으로 생각할 수 있다. Table 4에서 무촉매 공기 브로잉에 의해 HV 성분과 MV 성분은 감소하고, CM 성분과 RD 성분이 크게 증가함을 볼 수 있다. 이는 공기 브로잉에 의해 탈수소에 의한 탄소화, 그리고 고분자량화가 진행됨을 보여준다.

아스팔트의 열분해 거동을 다음 Freeman-Carroll[22]의 식 (1)을 사용하여 해석하였다.

$$\frac{\Delta \left( \frac{dw}{dt} \right)}{\Delta \log W_r} = \left( - \frac{E_a}{2.303 R} \right) \left[ \frac{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)}{\Delta \log W_r} \right] + n \quad (1)$$

여기서  $w$ 는 시간  $t$ 에서 시료의 질량,  $W_r$ 는 시료의 잔여 질량,  $E_a$ 는 활성화 에너지(J/mol),  $T$ 는 절대온도(K),  $R$ 는 기체상수(8.314 J/mol ·

Table 4. The Results by TGA

Sample	Composition (wt%)			
	Highly volatile matters	Medium volatile matters	Combustible materials	Residuals
AP-0	30.9	67.6	1.4	0.1
AP-9	13.3	79.8	3.8	3.1
AP-14	2.1	81.9	8.9	7.1
AP-18	2.0	68.3	22.4	7.3
AP-21	0.6	67.2	23.0	9.2
AP-24	0.0	60.8	24.1	15.1

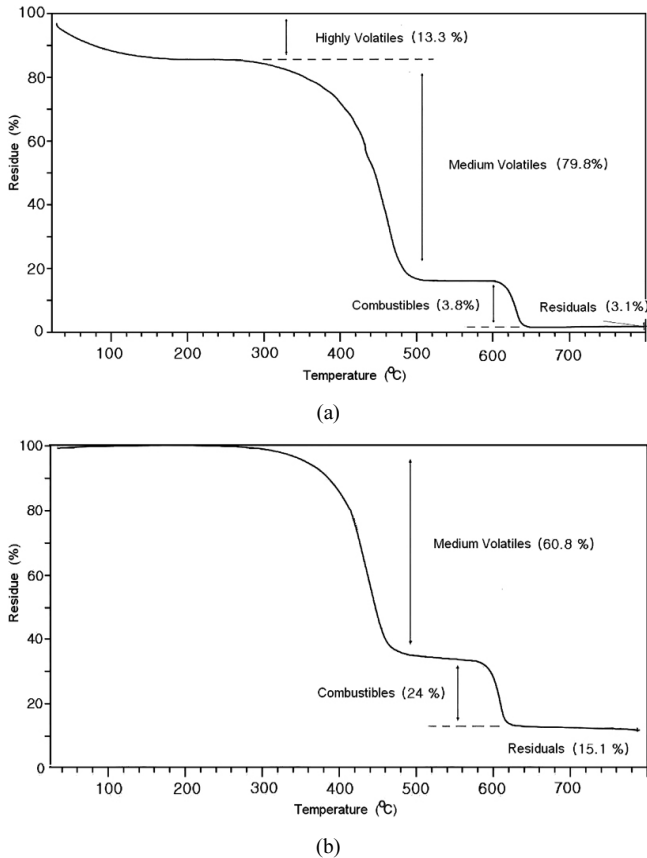


Figure 9. TGA thermograms of asphalts : (a) AP-9 and (b) AP-24.

K),  $n$ 은 반응차수이다. 따라서 좌측 항을 세로축으로,  $\Delta(1/T)/\Delta(\log W_r)$  항을 가로축으로 도시하면, 기울기와 교점으로부터 각각  $E_a$  값과  $n$  값을 구할 수 있다. Figure 10에 “방출-분해 단계”에서의 분해 거동을 식 (1)을 사용하여 도시하였는데, AP-14, AP-18 및 AP-21은 분해온도가 증가함에 따라 기울기가 증가하나 AP-24는 기울기 변화가 거의 없다. 이러한 기울기의 변화는 낮은 온도에서는 중휘발성 성분의 휘발에 의한 중량 감소가 주요 원인인 반면에 높은 온도로 갈수록 분해에 의한 중량감소가 주원인으로 작용하기 때문으로 생각된다. 또 공기 브로잉 시간이 긴 아스팔트일수록 기울기 변화가 작아지면서 직선화되는 것은 휘발성분이 적어지고 분해에 의한 중량감소 기여가 커지기 때문으로 생각된다. 온도에 따른 기울기 변화가 거의 없는 AP-24에 대하여 기울기와 접점으로부터 구한 열분해의 활성화 에너지는 85 kJ/mol, 반응차수는 1.1이었다.

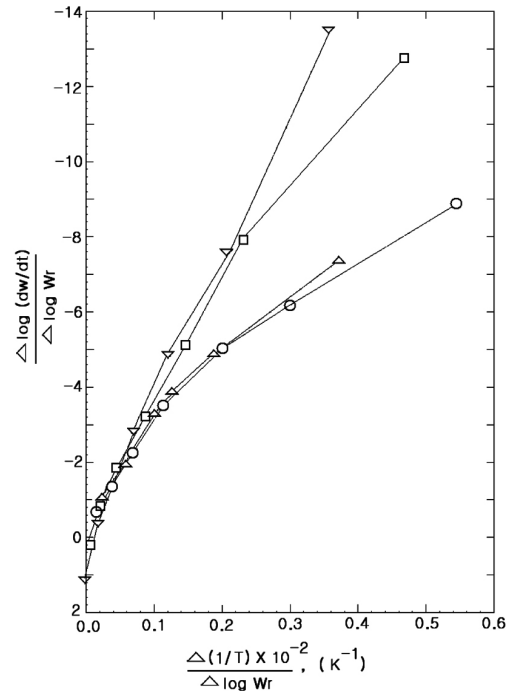


Figure 10. Freeman-Carroll plots of TGA data : (○) AP-14, (△) AP-18, (□) AP-21, and (▽) AP-24.

### 3.4. 아스팔트의 물리적 성질

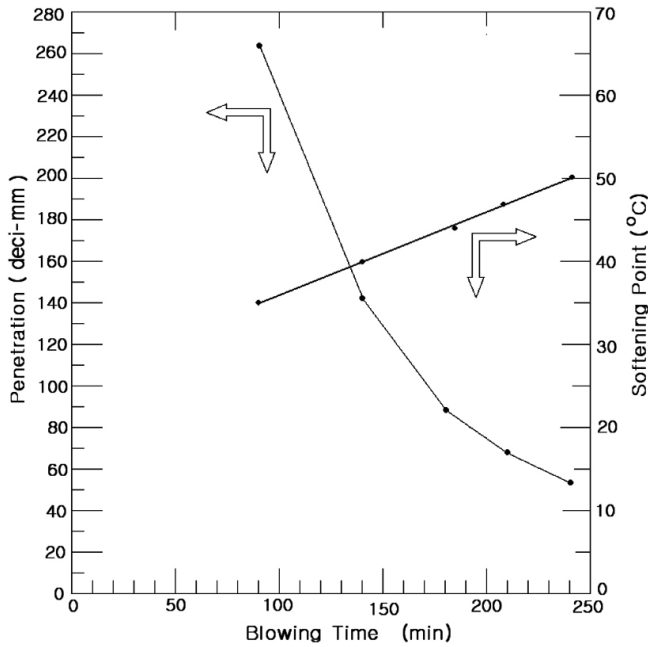
무촉매 공기 브로잉 시간에 따른 침입도(PN)와 연화점(SP)의 변화를 Table 1과 Figure 11에 나타내었는데, 침입도는 브로잉 시간에 따라 비선형적으로 감소하고, 연화점은 선형적으로 증가함을 볼 수 있다.

Fukuoka[6]는 중질 잔사유(PN : 240 혹은 400)를 235 °C에서 무촉매 공기 브로잉(공기투입량은 제시하지 않았으나 실생산 설비에서 적용하고 있는 공기량의 10% 규모인 7.5 L/min · kg 이상으로 추정됨)한 결과, 연화점은 선형적으로 증가하고 침입도는 비선형적으로 감소함을 관찰하였고, Bahl과 Singh[7]는 중질 잔사유(PN : 460)를 240 °C에서 무촉매 공기 브로잉(공기투입량 5 L/min · kg)한 결과, 연화점과 침입도 모두 비선형적으로 변화함을 관찰한 바 있는데, 본 실험의 변화 양상은 Fukuoka의 것과 유사하다.

단위 시간 당 연화점의 증가가 Fukuoka의 실험 결과에서는 7.5 °C/h이었으며, Bahl과 Singh의 결과에서는 6.1 °C/h이었으나, 본 실험에서는 이보다 높은 값들을 관찰하였다(Table 1). 본 실험에서는 상온에서 액체인 감압 잔사유를 사용하였으며 공기투입량이 145 L/min · kg으로 비교적 높은 조건이었음을 고려하면 연화점 증가에는 공기 투입량, 잔사유의 화학적 조성 등이 중요한 인자임을 알 수 있다.

**Table 5. Composition of AP-24 and Estimated Ones**

Constituent	Result from SARA analysis (from Figure 5)	Composition (%)	
		Estimated	
		By <i>PI</i> and Lubbers's data <sup>10</sup>	By <i>SP</i> and Tanaka's data <sup>11</sup>
Saturates	4.1	25	14
Aromatics	50.9	42	46
Resins	20.9	21	28
Asphaltenes	24.1	12	12



**Figure 11. Variation of penetration and softening point by air blowing.**

침입도와 연화점으로부터 Pfeiffer와 van Doormaal의 식 (2)를 적용하여[23] 침입도지수(penetration index, *PI*)를 계산한 결과 AP-24의 *PI*는 -1.07이다. *PI*는 아스팔트의 온도에 따른 물성변화를 예측할 수 있는 감온성지표(temperature susceptible index)로서 아스팔트의 구조적 분산도에 관한 척도로 널리 활용되고 있다. *PI* 값이 -2 미만은 피치형, -2 이상 +2 미만인 경우에는 졸형 그리고 +2 이상은 겔형 혹은 브라운형 아스팔트로 분류된다. 따라서 본 실험의 AP-24는 졸형 아스팔트에 해당한다.

$$\frac{50 \times (\log 800 - \log PN)}{SP - 25} = \frac{20 - PI}{10 + PI} \tag{2}$$

Lubbers은 *PI*와 아스팔트의 조성과의 관계를[10], 그리고 Tanaka는 *SP*와 아스팔트의 조성과의 관계를[11] 보고한 바 있다. AP-24의 *PI* 값(-1.07)과 Lubber의 결과를 이용하여 구한 아스팔트의 조성, AP-24의 *SP* 값(50 °C)과 Tanaka의 결과를 이용하여 구한 아스팔트의 조성, 그리고 본 연구에서 SARA분석법으로 측정된 AP-24의 조성을 함께 Table 5에 비교하여 나타내었다. Table 5에서 아스팔트의 물성(*PI* 혹은 *SP*)으로 예측한 조성들이 본 실험의 SARA 분석법으로 측정된 AP-24의 조성과는 크게 차이가 있음을 볼 수 있다. 따라서 아스팔트의 물성과 조성 사이의 관계는 출발원료인 잔사유의 조성, 처리공정 및 처리

방법 등에 따라 큰 차이를 보임을 알 수 있다.

Table 1에서 인화점이 공기 브로잉 시간에 따라 증가함을 볼 수 있는데, 이 역시 축합반응에 의한 휘발성 저분자 물질의 감소가 중요 인인으로 생각된다.

### 4. 결 론

감압 잔사유를 무촉매 공기 브로잉 공정에서 처리하면 탈수소 반응에 의한 방향족화 반응, 그리고 고분자화 반응이 유발되어, 처리 시간이 경과함에 따라, 얻어진 세미-브라운 아스팔트에 포함된 지방족 포화 탄화수소 성분은 감소하고, 방향족탄화수소 성분과 아스팔텐 성분이 증가함을 TLC를 이용한 SARA 분석으로 관찰할 수 있었다. 이러한 성분 혹은 분자 구조의 변화는 <sup>1</sup>H-NMR 분석, DSC, 그리고 TGA 분석에서도 확인할 수 있었다. 이와 같은 구성 성분들의 상대적 조성, 분자 구조 변화는 침입도의 감소와 연화점과 인화점의 증가를 가져왔다.

### 감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구임(2009-0093818).

### 참 고 문 헌

1. H. Abraham, *Asphalts and Allied Substances*, Vol. 1. Historical Review and Natural Raw Materials, 5th Eds. New York, D. Van Nostrand Co., Inc. (1960).
2. T. F. Yen and G. V. Chilingarian, *Developments in Petroleum Science*, 40A, *Asphaltenes and Asphalts*, 1, Elsevier Science, N. Y. (1994).
3. J. G. Speight, *Handbook of Petroleum Product Analysis*, Wiley-Interscience (2002).
4. T. F. Yen, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prepr.*, **17**, F102 (1972).
5. R. B. Girdler, *Proc. Assoc. Asph. Pav. Tech.*, **34**, 45 (1965).
6. H. Fukuoka, *Petrotech.*, **8**, 437 (1985).
7. J. S. Bahl and H. Singh, *Revue de L'institut Français de Pétrole*, **38**, 413 (1983).
8. M. M. Boduszynski, *Symposium on Chemistry of Asphaltene*, Division of Petroleum, American Chemical Society, Washington DC. page 935 (1979).
9. M. A. Quddus, S. N. Sarwar, and F. Khan, *Fuel*, **74**, 684 (1995).
10. H. E. Lubbers, *Bitumen in de weg en waterbouw*, Nederlands Adviesbureau voor Bitumentoeppassing, Gouda, April (1985).
11. 田中晴也, 川付正明, 第 21回 日本道路協會論文集, 230 (1995).

12. C. Gaestel, R. Simadaja, and K. A. Lamminan, *Rev. Gén. Routes et Aérodromes*, **466**, 85 (1971).
13. S. Gillet, P. Rubini, J. J. Delpuch, J. C. Escalier, and P. Valentin, *Fuel*, **60**, 221 (1981).
14. S. Gillet, P. Rubini, J. J. Delpuch, J. C. Escalier, and P. Valention, *Fuel*, **60**, 226 (1981).
15. J. Dereppe, C. Moreaux, and H. Castex, *Fuel*, **57**, 435 (1978).
16. M. U. Hasan, M. F. Ali, and A. Bukhari, *Fuel*, **62**, 518 (1983).
17. L. C. Michon, D. A. Netzel, T. F. Turner, D. Martin, and J. P. Planche, *Energ. Fuel*, **13**, 602 (1999).
18. T. D. Khong, S. L. Malhotra, and L. Blanchard, *Rheol. Acta*, **17**, 654 (1978).
19. J. F. Masson, V. Leblond, J. Margeson, and S. Bundalo-Perc, *J. Microsc.*, **227**, 191 (2007).
20. A. Adedeji, T. Grünfelder, F. S. Bates, and C. W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1707 (1996).
21. G. M. Memon and B. H. Chollar, *J. Therm. Anal.*, **49**, 601 (1997).
22. E. S. Freeman and B. J. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
23. J. P. H. Pfeiffer and P. M. van Doormaal, *J. Inst. Pet.*, **22**, 414 (1936).