

나프타 분해공정 부산물인 PFO로부터 UV 조사와 $AlCl_3$ 촉매 첨가를 이용한 피치의 합성

정민정 · 고윤영 · 이영석[†]

충남대학교 바이오응용화학과
(2015년 2월 24일 접수, 2015년 3월 7일 심사, 2015년 3월 11일 채택)

Synthesis of Pitch from PFO, Byproduct of Naphta Cracking Process Using UV Irradiation and $AlCl_3$ Catalyst

Min-Jung Jung, Yoonyoung Ko, and Young-Seak Lee[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received February 24, 2015; Revised March 7, 2015; Accepted March 11, 2015)

초 록

나프타 분해공정에서 부산물로 발생하는 분해연료오일을 이용하여 열처리 및 UV 조사 시 다양한 농도의 $AlCl_3$ 을 첨가하여 새로운 방법으로 탄소전구체 피치를 제조하였다. 개질된 피치는 원소 분석, 화학 구조, 분자량 분포 및 연화점을 분석하여 특성평가를 하였다. 개질된 피치의 산소 함량은 $AlCl_3$ 의 첨가량이 증가할수록 증가한 반면 그 탄소 및 수소 함량은 거의 변화하지 않았다. UV 조사 개질피치는 열 개질만 된 피치보다 더 많은 방향족 탄소화합물로 이루어져 있었다. $AlCl_3$ 촉매첨가는 개질된 피치의 방향족화도에 큰 영향을 미치지 않았다. 제조된 피치의 연화점은 103.3 ~ 168.9 °C 범위를 나타내었다. 또한 5 wt%의 $AlCl_3$ 를 첨가하여 UV 조사 개질된 피치의 수율은 48%에서 80%로 증가하였다. 이것을 통하여 UV 조사 개질 방법은 다양한 특성을 갖는 고수율의 피치를 제조를 위한 실용적이고 유용한 방법으로 여겨진다.

Abstract

The carbon precursor pitch from pyrolyzed fuel oil (PFO), by-product of Naphta cracking process (NCC), was prepared through heat and UV irradiation treatments with various concentrations of $AlCl_3$, which is a new pitch preparation method. The reformed pitches were characterized by measuring their elemental composition, chemical structure of components, molecular weight distribution, and softening point. The oxygen contents of reformed pitch increased as increasing $AlCl_3$ amounts on the other hand, the carbon and hydrogen contents were not nearly changed. UV irradiated reformed pitches were composed of more aromatic carbon compounds than that of using only heat-treatment without any UV irradiation. The addition of $AlCl_3$ catalyst was ineffective on the aromaticity of reformed pitches. The softening point of prepared pitches was in the range of 103.3 ~ 168.9 °C. Also the yield of prepared pitch increased from 48% to 80% when 5 wt% of $AlCl_3$ was added during the heat and UV irradiation reforming. It is expected that the UV irradiation reforming method can be practical and helpful to produce high yields of pitches with diverse properties.

Keywords: Pyrolysis fuel oil, Pitch, UV irradiation, Reforming, $AlCl_3$

1. 서 론

탄소소재는 탄소의 육각 고리가 연이어 층상격자를 형성한 구조로서, 결합 구조에 따라 무정형 탄소와 규칙적인 결정 구조를 갖는 흑연 및 다이아몬드 구조로 나뉜다. 일반적으로 무정형 탄소에서 완전 흑

연 결정 사이에 있는 것을 탄소 또는 탄소소재라고 부른다[1]. 이러한 탄소소재는 내열성, 내충격성, 내약품성이 뛰어나며 알루미늄보다 가볍고 강철보다 탄성과 강도가 훨씬 우수하다는 장점을 가지고 있다. 이런 이유로 우주항공, 에너지, 공해제거용 친환경 소재 등에 탄소소재가 직접 응용되고 있다. 최근에는 반도체, 자동차, 로봇 산업 등의 산업분야에서 탄소소재의 활용도가 점점 증가하고 있으며, 탄소소재를 이용한 고기능성 및 친환경적인 소재로의 적용을 위하여 활발한 연구와 공업적인 응용이 시도되고 있다[2-4].

탄소소재는 일반적으로 페놀수지, 폴란 수지, 셀룰로오스, 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 그리고 석유계 및 석탄계 피치 등의 다양한 탄소 전구체를 불활성 분위기의 고온에서 열처리를 통해

[†] Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Daejeon 305-764, Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

제조된다[5]. 산업혁명 이전에는 목탄, 석탄, 천연흑연과 같은 탄소질 재료를 자연에서 얻어진 그대로 사용해 왔으므로, 탄소재료의 특성 중 하나인 고전도성과 관련된 이용은 전혀 이루어지지 않았다. 그러나 18세기 후반 마찰전기의 발견으로 전기의 발명 및 전지의 발명이 이루어짐으로써, 전기적 성질과 밀접한 관계를 가진 탄소재료 응용의 개발 역시 확대되었다[6].

그러나 여러 분야에서 탄소소재의 필요성이 증가하는데도 불구하고 탄소소재의 응용에 제약을 거는 점은 가격적인 면 때문이다. 위에서 언급했듯이 탄소소재 제조 시에는 고온의 열처리가 필수적이며, 공업적으로 널리 사용되는 PAN계 탄소소재의 경우에는 탄소전구체인 PAN이 매우 고가이기 때문에 제조 단가를 줄이는 것에 한계가 있다. 그러므로 다양한 방법으로 탄소소재의 제조 단가를 줄이기 위한 연구가 필수적이다[7,8]. 이에 한 일환으로 고가의 PAN을 대신하여 나프타분해공정에서 필수적으로 발생하여 가격이 저렴한 석유 잔사유(naphtha cracking bottoms oil; NCB oil, pyrolysis fuel oil; PFO)로 탄소전구체피치를 제조하고 이를 탄소소재의 원료로 사용하려는 연구가 진행되고 있다[9-11]. 또한 PAN계 탄소소재는 주로 섬유 형태로 이용되어 공업적 용도가 한정적이나, 피치의 경우에는 제조 조건에 따라 피치의 물성을 조절할 수 있으며 다양한 성형법을 통해 섬유나 분말 형태로 제조가 가능하기 때문에 공업적 이용 범위가 넓다는 장점이 있다.

그러나 피치를 제조하는 일반적인 방법인 열처리 개질(modification)방법은 300 °C 이상의 고온에서 수 시간 반응하는 고 에너지가 필요한 공정으로, 이 피치 개질 공정은 반응시간이 길며 고가의 반응 장비를 사용해야 하는 단점이 있다[12-14]. 그러므로 반응시간과 가격을 절감할 수 있는 새로운 피치 개질 방법이 요구되고 있다. 최근 피치 개질 시, 반응 온도와 시간을 낮추면서 이때 부족한 에너지를 e-beam 등을 조사하여 다양한 물성을 갖는 피치를 제조하려는 연구가 시도되고 있다[15]. 이에 본 연구에서는 고분자 중합 등에 이용하고 있는 자외선(ultraviolet, UV)을 조사하여 새롭게 피치를 합성해보고자 한다. UV는 유해물질 분해나 고분자 중합 등에 이용이 가능할 만큼 고 에너지를 발산하는 에너지원으로, 가격이 경제적이고 매우 효과적인 방법으로 여러 분야에서 널리 이용되고 있다[16,17].

따라서, 본 연구는 탄소소재의 전구체로 사용 가능한 석유계 피치를 제조하기 위하여, 대표적인 석유 잔사유인 PFO를 개질함에 있어 UV 조사 방법을 도입하고 피치 개질 시 촉매로 사용하는 AlCl₃를 첨가하였다. 또한 성분 분석, 연화점 등의 분석을 통하여 다양한 조건에서 개질된 피치의 특성을 평가하였으며, 이를 토대로 UV 조사 개질법 및 UV 조사 개질된 피치의 응용 가능성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. PFO의 UV 조사 개질

본 실험에서 사용된 원료는 분해연료오일(pyrolysis fuel oil, PFO)로, 나프타 분해공정 중 발생하는 흑갈색의 타르상 잔사유이다(SK Co., Korea). 이 PFO를 이용하여 다양한 조건으로 개질을 하여 피치를 제조하였다.

PFO를 250 °C에서 2 h 동안 700 W의 UV 램프 조사 하에 자력교반기를 이용하여 개질을 진행하였다. 이때, UV 개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA)과 촉매제인 AlCl₃를 첨가하였다. DMPA의 첨가량은 PFO 대비 1 wt%로 고정하였으며, AlCl₃는 PFO 대비 1, 3, 5, 10 wt% 첨가하여 그에 따른 개질된 피치의 특성을 비교

Table 1. Elemental Contents of Prepared Pitches

Sample name	Elemental contents (wt%)				
	C	H	N	O	S
PFO[18]	91.91	7.10	0.59	-	0.39
RP	92.15	7.14	0.73	0.85	-
URP	92.15	6.96	0.69	0.79	-
URP-A1	90.71	7.02	-	1.00	-
URP-A3	88.48	7.13	-	2.07	-
URP-A5	84.38	7.09	-	4.48	-
URP-A10	81.35	7.17	-	8.45	-

하였다. 개질이 완료되면 자연 냉각 후 상온에서 굳어진 피치를 분말 형태로 만든 뒤 AlCl₃ 촉매는 따로 제거하지 않고 물성을 분석하였다. 개질된 피치 샘플은 각 개질 조건에 따라 250 °C에서 열 개질만으로 제조된 피치는 RP, UV 조사 개질한 피치는 URP, AlCl₃ 첨가 UV 조사 개질 피치는 AlCl₃ 첨가량 wt%에 따라 URP-A1, URP-A3, URP-A5, URP-A10으로 명명하였다.

2.2. 피치의 물성 분석

개질된 피치의 물성을 알아보기 위하여 원소 분석, FT-IR 분석을 수행하였고, 이를 통하여 분자구조에 대한 기본적인 정보를 조사하고 개질 전, 후의 방향족화도(Aromaticity, Fa)를 계산하였다. 개질된 피치의 분자량 분포를 알아보기 위하여 MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight) mass spectrometry를 사용하였다. 이를 위하여 톨루엔에 개질된 피치를 1 wt% 용해하여 분석을 수행하였다. MALDI-TOF 질량 분석으로부터 얻어진 질량 대 전하비(m/z) 결과로부터 중량평균분자량(M_w)를 프로그램을 통해 계산하였다. 또한 개질된 피치의 각각에 대한 연화점(softening point)은 Mettler softening point method (ASTM D3104) 법을 이용하여 분석하였다[18]. 개질된 피치의 수율은 개질 전 PFO의 무게와 개질 후 얻은 피치의 무게로부터 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 본 연구에 사용된 PFO[19]와 UV 조사로 개질된 피치의 원소 분석 결과를 나타내었다. 일반적으로 석유 잔사유의 열처리 방법에 의한 개질 시 산소와 수소 함량이 감소하는 현상들이 나타나는 반면, 현 실험 조건에서는 PFO와 개질된 피치의 탄소 및 수소 함량은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. PFO에 존재하는 질소 및 황과 같은 불순물의 경우, 열 개질이나 UV 조사 개질을 통해서 제거되지 않았으나 AlCl₃를 첨가하여 UV 조사를 통해 개질 시 제거되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 AlCl₃의 첨가량이 증가할수록 개질된 피치의 산소함량이 비례적으로 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 AlCl₃와 PFO 내 방향족 탄화수소의 반응 메커니즘 때문으로 여겨진다. Cheng 등은 메조카본마이크로 비드 제조를 연구에서 AlCl₃와 방향족 탄화수소와의 반응을 설명하였으며 그 메커니즘을 Figure 1에 나타내었다[20]. 즉, AlCl₃는 물과 반응하여 H⁺AlCl₃(OH)⁻를 형성하고 H⁺와 AlCl₃(OH)⁻ 이온이 각각 방향족 탄화수소와 반응을 하게 된다. PFO의 분석결과 약 23 ppm 정도의 수분 함량을 가지고 있으며, 개질 반응이

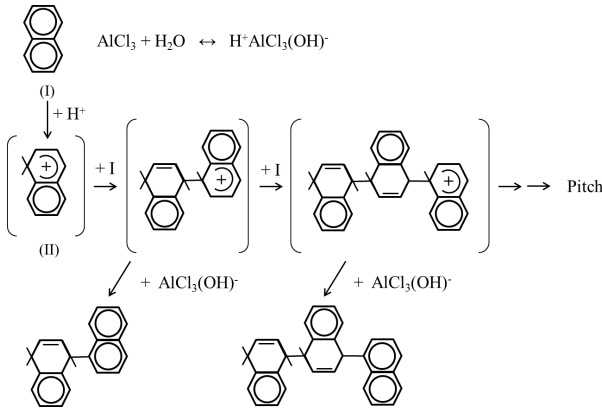


Figure 1. Polymerization mechanism of aromatic hydrocarbons catalyzed by the AlCl₃.

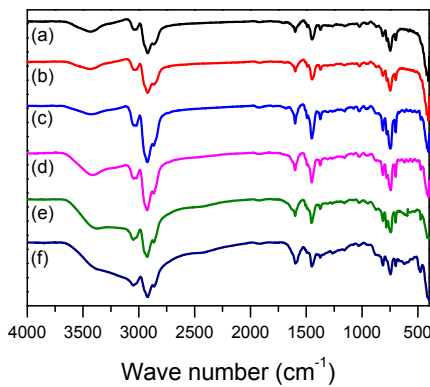


Figure 2. FT-IR spectra of (a) RP, (b) URP, (c) URP-A1, (d) URP-A3, (e) URP-A5, and (f) URP-A10.

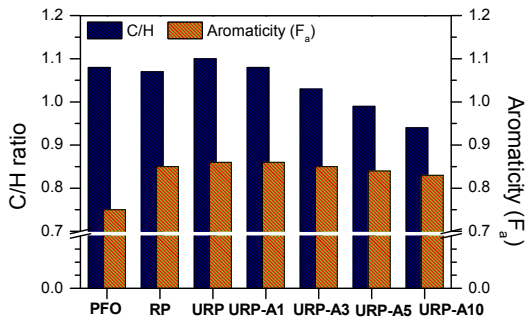


Figure 3. C/H ratio and aromaticity of samples.

공기 중에 노출 상태에서 진행되었기 때문에, 공기 중의 수분과도 충분히 반응하여 Figure 1의 메커니즘에 의하여 반응이 일어날 것으로 생각된다. 이러한 반응 때문에 합성 반응 동안에 산소가 존재하게 되고 AlCl₃의 첨가량이 증가할수록 AlCl₃(OH)⁻ 양이 증가하므로 개질된 피치의 산소 함량이 증가하게 되는 것으로 여겨진다. Figure 1의 메커니즘에서 보면 프로톤화 반응으로부터 형성된 카보늄 이온(carbonium ion)이 다른 방향족 분자를 공격하여 이합체를 형성하게 되고, 이와 같은 반응이 연속적으로 실시되어 거대 분자를 형성하게 된다[21]. 이러한 방향족 다합체를 형성하는 과정을 통해 탄소와 수소, 산소 외의 질소와 황과 같은 이물질들은 제거되는 것으로 여겨진다.

Figure 2에 PFO와 개질된 피치의 화학적 구조를 살펴보기 위한 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 개질된 피치는 거의 흡사한 영역에서

흡수띠를 나타내는 것으로 보이며 비슷한 화학적 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다. 방향족 C-H 결합의 신축진동에 의한 3030 cm⁻¹, 지방족 신축진동에 의한 2920 cm⁻¹, 방향족 C=C 결합의 신축진동에 의한 1600 cm⁻¹ 흡수띠가 뚜렷하게 나타나고 있다[22]. 또한, -CH₃ 굽힘진동에 의한 흡수띠가 1450 cm⁻¹에서, 방향족 영역의 H-C-C 굽힘진동에 의한 흡수띠가 700~900 cm⁻¹ 영역에서 나타나고 있다[23]. 따라서, 본 실험에서 제조된 피치들은 상당량의 방향족 화합물을 함유하고 있는 것으로 여겨지며, 개질된 피치의 산소 함량이 증가함에 따라 3420 cm⁻¹ 부근의 -OH 신축진동 흡수띠가 증가하는 것을 보여주고 있다[23].

Figure 3에 PFO와 개질된 피치의 C/H 몰비와 방향족화도(Aromaticity, Fa)를 나타내었다. 방향족화도(Fa)는 적외선 스펙트럼의 흡광계수비를 이용하여 다음 식들로부터 구할 수 있다[24,25].

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

$$H_a/H_s = \frac{D_{3030}}{D_{2920}} \times \frac{1}{\epsilon_A/\epsilon_S} \quad (2)$$

위 식 (1)에서 X'는 방향족 탄소 이외의 탄소와 결합하는 수소의 평균 개수로써 일반적으로 2로 가정하고, H/C는 원소 분석 값을 나타낸다. H_a/H_s는 방향족과 지방족이 결합하는 수소의 비로 식 (2)에서 구할 수 있다. ε_A/ε_S는 3030 cm⁻¹ (방향족 C-H 신축진동)과 2920 cm⁻¹ (지방족 C-H 신축진동)의 흡광계수비 0.5이고, D₃₀₃₀/D₂₉₂₀는 방향족 성분의 대표적인 피크와 지방족 성분의 대표적인 피크의 흡수비를 나타낸 것이다.

각 조건에 따라 개질된 피치의 C/H 몰비는 0.94~1.10 정도로 계산되었으며, 개질 조건에 따라 PFO의 C/H 몰비인 1.08에 비해 증가하거나 소폭 감소하였다. 개질된 피치의 방향족화도는 0.83~0.86의 값으로 나타났는데, PFO의 방향족화도인 0.75보다 증가하였다. 특히, 피치 개질 시 UV 조사효과는 RP와 URP의 C/H 몰비와 방향족화도를 비교해보면 알 수 있다. UV 조사 개질된 피치의 경우 열 개질된 피치보다 C/H 몰비와 방향족화도가 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 UV 조사가 피치 개질 시 방향족 화합물의 생성에 영향을 주는 것을 알 수 있다. AlCl₃를 첨가하여 UV 조사 개질된 피치의 경우, AlCl₃의 첨가량이 증가할수록 오히려 C/H 몰비가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 AlCl₃ 첨가 시 C/H 몰비의 감소에 비하여 방향족화도의 감소는 크지 않았는데, 이는 피치의 산소 함량 증가로 인하여 C/H 몰비가 감소하나 개질된 피치 내에 상당한 방향족 화합물이 존재하는 것으로 여겨진다.

MALDI-TOF mass spectrometry를 사용하여 개질된 피치의 분자량 분포를 알아보았으며, 이를 Figure 4에 나타내었다. X축의 m/z는 질량/전하로 양이온의 분자량을 나타내며, Y축은 측정 강도를 나타낸다. MALDI-TOF 분석 m/z 범위가 50~1000인 경우, UV 조사 개질된 피치의 중량평균분자량(Mw)은 546~588 정도를 나타내며, AlCl₃ 첨가량이 증가할수록 중량평균분자량이 증가하였다. 개질 전 PFO의 경우에는 주로 100~250 Da의 분자량 분포를 보이나, 열 개질 및 UV 조사 개질 피치는 250~300 Da 범위의 분자량이 증가하는 것으로 보인다. UV 조사 개질 피치는 열 개질 피치에 비하여 150 미만의 분자량을 갖는 물질도 함께 증가하는 것으로 보인다. 또한 AlCl₃를 첨가하여 UV 조사 개질을 수행하였을 경우에는 ~350 부근의 분자량까지 증가하는 것으로 나타났고, AlCl₃의 첨가량이 증가할수록 이런 현상이 두

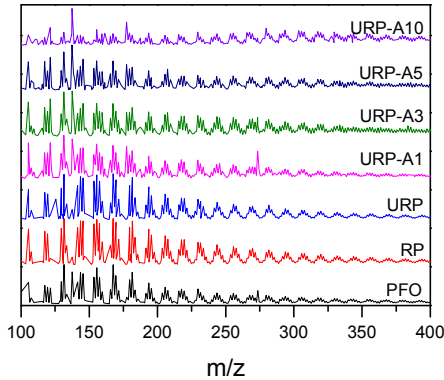


Figure 4. MALDI spectra of as-received PFO and reformed pitches.

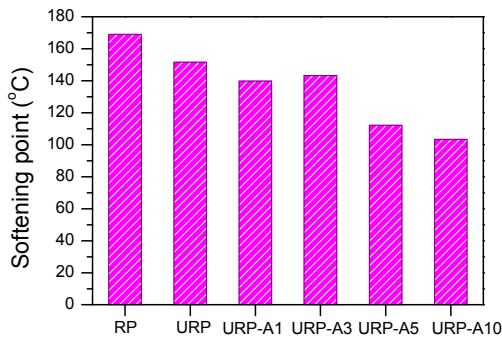


Figure 5. Softening point of reformed pitches.

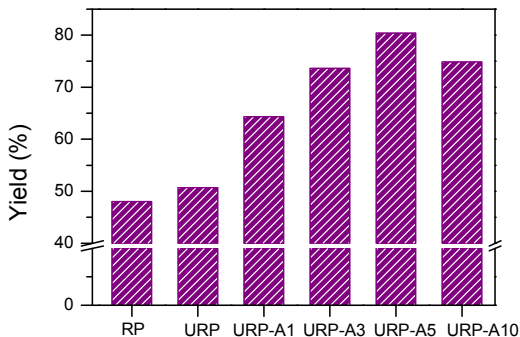


Figure 6. Yields of reformed pitches.

드러지는 것을 확인할 수 있다. 특히 URP-A10의 경우에는 270 이상의 분자량에서의 증가가 눈에 띄게 나타났다. 이러한 분자량 분포의 변화는 UV 조사 개질 시 AlCl₃의 첨가가 큰 분자량의 화합물이 많이 생성되도록 촉매 역할을 하는 것으로 여겨진다[21].

Figure 5에 개질된 피치의 연화점(softening point)을 나타내었다. 열 개질된 피치가 UV 조사 개질된 피치보다 연화점이 더 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 평균분자량과 연화점의 관계는 평균분자량이 클수록 연화점이 증가하는 것으로 알려져 있다[26]. Figure 4의 MALDI-TOF 분자량 분포를 보면 URP가 RP보다 분자량이 큰 물질도 생성이 되지만 작은 물질도 생성되기 때문에 연화점이 URP가 RP에 비해 비교적 낮은 것으로 판단된다. 이러한 현상은 UV가 방향족 화합물의 합성 및 큰 분자량의 화합물의 합성을 돕는 동시에 PFO 내 고분자 물질의 분해를 일으키기에 충분한 에너지원이 되기 때문으로 여겨진다[27]. 그러나 UV 조사 개질 시 AlCl₃를 첨가한 경우 연화점이 103.3~143.2 °C로 나타났는데, 이는 촉매를 첨가하지 않은 피치의 연화점인

151.5 °C보다 낮다. 또한 AlCl₃ 첨가량에 따라 연화점이 증가하다가 5 wt% 이상 첨가 시에는 연화점이 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서, 본 실험에서 제조된 AlCl₃를 첨가하여 UV 조사 개질된 피치가 갖는 연화점 범위는 바인더 피치로써 사용 가능한 범위이므로 공업적으로 사용이 가능하다고 여겨진다[28].

석유 부산물에서 피치의 합성에 있어서 가장 중요한 부분 중에 하나가 그 수율이라 할 수 있다. Figure 6에는 각 조건별로 개질된 피치의 수율을 나타내었다. 열개질된 피치의 수율은 약 48% 정도이지만 UV 조사와 AlCl₃의 첨가로 인하여 피치 개질 수율이 약 80%로 크게 증가하였다. UV 조사 개질 시 AlCl₃를 5 wt% 첨가하였을 때 수율이 가장 높은 것으로 나타났다. 이 결과를 통하여 피치 제조 시 UV 조사와 AlCl₃의 첨가가 피치 제조 효율을 증가시키는데 도움이 된다는 것을 알 수 있다. 이는 UV 조사와 AlCl₃의 첨가가 PFO의 반응에 영향을 주어 개질 시 휘발성분을 억제하는 역할을 하게 되어 수율을 증가시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 석유잔사유인 PFO를 이용하여 UV 조사 개질을 통해 피치를 제조하였다. 또한 개질 시 AlCl₃를 첨가하여 개질된 피치의 다양한 특성을 평가하였다. 원소 분석 결과, PFO와 개질된 피치의 수소 함량은 큰 변화가 없고 질소 및 황과 같은 불순물은 AlCl₃를 첨가하여 UV 조사 개질하였을 경우 제거되었다. 또한 AlCl₃의 첨가량이 증가할수록 개질된 피치의 산소함량이 비례적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. UV 조사는 피치 개질 시 방향족 화합물의 생성 및 분해에 영향을 주는 것으로 보이며, 이는 열 개질 피치보다 큰 C/H 몰비와 방향족화도를 가지면서도 작은 분자량의 물질이 존재하는 것에서부터 알 수 있다. AlCl₃의 첨가의 경우, 개질 피치의 산소 함량의 증가로 C/H 몰비는 크게 감소하였으나 방향족화도의 감소가 크지 않으므로 상당한 방향족 화합물을 함유하고 있기 때문에 UV 개질 시 AlCl₃가 큰 분자량을 갖는 물질을 생성하는데 영향을 주는 것으로 판단된다. 열 개질된 피치의 연화점은 UV 조사 개질된 피치의 연화점 151.5 °C보다 높았으며, AlCl₃를 첨가하여 UV 조사 개질된 피치의 연화점은 103.3 ~ 143.2 °C로 나타났다. 또한 열 개질된 피치의 수율은 약 48% 정도이었지만 AlCl₃를 5 wt% 첨가하였을 때 피치 개질 수율이 약 80%까지 크게 증가하였다. 따라서, 본 실험에서 제조된 AlCl₃를 첨가하여 UV 조사 개질된 피치의 경우 바인더 피치로써 사용 가능하다고 여겨진다. 또한 UV 조사로부터 반응 조건을 조정하여 다양한 물성을 갖는 피치를 제조할 수 있으며, 촉매를 첨가하여 고수율의 피치를 제조할 수 있는 유용한 공정 중의 하나로 여겨진다.

감 사

본 논문은 한국연구재단에서 지원하는 방사전기술개발사업(No. 2013 M2A2A604697)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

1. Y. S. Ko, The present and future of Carbon materials, *Ceramist*, **9**, 18-31 (1994).
2. U. Meier, Carbon Fiber-Reinforced Polymers: Modern Materials in Bridge Engineering, *Struct. Eng. Int.*, **2**, 7-12 (1992).

3. S. Mohammadi, F. AfsharTaromi, H. Shariatpanahi, J. Neshati, and M. Hemmati, Electrochemical and anticorrosion behavior of functionalized graphite nanoplatelets epoxy coating, *J. Ind. Eng. Chem.*, Doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.011.
4. W. Dong, H. C. Liu, S. J. Park, and F. L. Jin, Fracture toughness improvement of epoxy resins with short carbon fibers, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1220-1222 (2014).
5. C. B. Scott and D. B. Fischbach, Diamagnetic studies on asprocessed carbon fibers, *Appl. Phys.*, **47**, 5329-5335 (1976).
6. Y. D. Park, Production Technology of Artificial Graphite Electrodes, *Polym. Sci. Technol.*, **8**, 155-162 (1997).
7. R. Menendez, M. Granda, and J. Bermejo, Introduction to Carbon Technologies, eds. H. March, E. A. Heintz, and F. Rodriguez-Reinoso, 461-490, University of Alicante, Spain (1997).
8. E. I. Shobert, Petroleum Derived Carbon, eds. M. L. Deriney, and T. M. O'Grady, 91-109, American Chemical Society, Washington D. C., USA (1976).
9. V. J. Mayani, S. V. Mayani, Y. Lee, and S. K. Park, A non-chromatographic method for the separation of highly pure naphthalene crystals from pyrolysis fuel oil, *Sep. Purif. Technol.*, **80**, 90-95 (2011).
10. J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, A. Oya, A. Sakamoto, and K. Hosm, Preparation of general purpose carbon fibers from coal tar pitches with low softening point, *Carbon*, **35**, 1079-1087 (1997).
11. S. V. Mayani, V. J. Mayani, J. Y. Lee, S. H. Ko, S. K. Lee, and S. W. Kim, Preparation of multi metal-carbon nanoreactors for adsorption and catalysis, *J. Int. Adsorpt. Soc.*, **19**, 251-257 (2013).
12. J. H. Oh, J. Y. Lee, S. H. Kang, T. H. Rhee, and S. K. Ryu, Characterization of Heat Reformed Naphtha Cracking Bottom Oil Extracts, *Carbon Lett.*, **9**, 289-293 (2008).
13. M. C. Kim, S. Y. Eom, S. K. Ryu, and D. D. Edie, Reformation of Naphtha Cracking Bottom Oil for the Preparation of Carbon Fiber Precursor Pitch, *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 745-750 (2005).
14. J. Kim, S. H. Lee, and Y.-S. Lee, Preparation of Pitch for Melt-electrospinning from Naphtha Cracking Bottom Oil, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 402-406 (2013).
15. J. Y. Jung and Y. S. Lee, Preparation of pitch from pyrolyzed fuel oil by electron beam radiation and its melt-electrospinning property, *Carbon Lett.*, **15**, 129-135 (2014).
16. C. Decker, The Use of UV Irradiation in Polymerization, *Polym. Int.*, **45**, 133-141 (1998).
17. C. Fischbach, J. Tessmar, A. Lucke, E. Schnell, G. Schmeer, T. Blunk, and A. Göpferich, Does UV irradiation affect polymer properties relevant to tissue engineering?, *Surf. Sci.*, **491**, 333-345 (2001).
18. ASTM D3104, Standard Test Method for Softening Point of Pitches (Mettler Softening Point Method).
19. K. S. Yang, Y. O. Choi, Y. M. Kim, S. H. Park, C. M. Yang, Y. J. Kim, and S. Y. Soh, Preparation of Carbon Fibers from Precursor Pitches Synthesized with Coal Tar or Petroleum Residue Oil, *Fiber. Polym.*, **1**, 97-102 (2000).
20. Y. Cheng, T. Li, X. Hou, D. Jing, Q. Zhuang, and T. Zhao, Effects of AlCl₃-NaCl Content on the Formation of Mesocarbon Microbeads, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **8**, 1-12 (2011).
21. H. A. Akrami, M. F. Yardim, A. Akar, and E. Ekinci, FT-IR characterization of pitches derived from Avgamasyaasphaltite and Raman-Dinçer heavy crude, *Fuel*, **76**, 1389-1394 (1997).
22. A. H. Wazir and L. Kakakhel, Preparation and characterization of pitch-based carbon fibers, *New Carbon Mater.*, **24**, 83-88 (2009).
23. Y. Yamada, H. Honda, and T. Abe, Production of Binder Pitch from Petroleum Vacuum Residue, *J. Japan Petrol.*, **18**, 758-762 (1979).
24. Y. Yamada, Characterization of Heavy Oils and its Application, *J. Japan Petrol.*, **24**, 74-80 (1981).
25. W. G. Kim and J. H. Ryu, The Change of Physical Properties of Epoxy Molding Compound According to the Change of Softening Point of o-Cresol Novolac Epoxy Resin, *J. Korean Chem. Soc.*, **40**, 81-86 (1996).
26. M. I. Lomaev, V. S. Skakun, E. A. Sosnin, V. F. Tarasenko, D. V. Shitts, and M. V. Erofeev, Excilamps: efficient sources of spontaneous UV and VUV radiation, *Phys. Usp.*, **46**, 193-209 (2003).
27. L. F. King, W. D. Robertson, and S. C. Truman, Shaped carbon articles and method of making, *US Patent*, 3,316,183 (1967).