

석유계 잔사유(PFO)의 피치 합성 시 압력조건에 따른 피치 특성 변화

서상완^{*,**} · 김지홍^{*,***} · 이영석^{**} · 임지선^{*,****,†}

^{*}한국화학연구원(KRICT) 탄소산업선도연구단, ^{**}충남대학교 응용화학공학부,
^{***}고려대학교 화공생명공학과, ^{****}과학기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정
(2018년 7월 5일 접수, 2018년 7월 20일 심사, 2018년 7월 24일 채택)

Identification of Synthesized Pitch Derived from Pyrolyzed Fuel Oil (PFO) by Pressure

Sang Wan Seo^{*,**}, Ji Hong Kim^{*,***}, Young-Seak Lee^{**}, and Ji Sun Im^{*,****,†}

^{*}Carbon Industry Frontier Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Republic of Korea

^{**}Department of applied chemical engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

^{***}Department of chemical and biological engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

^{****}Advanced Materials and Chemical Engineering, University of Science and Technology (UST), Daejeon 34113, Republic of Korea

(Received July 5, 2018; Revised July 20, 2018; Accepted July 24, 2018)

초 록

본 연구에서는 석유계 잔사유를 원료로 피치 합성반응 중 압력변수에 의한 영향을 고찰하였다. 압력변수를 달리하여 두 단으로 나누어 반응을 진행하였다. 실험은 두 단을 연속적으로 진행하였고, 첫 번째 단에 가압, 상압, 감압으로 열처리를 진행하였고, 두 번째 단은 상압과 감압으로 실험하였다. 합성 온도는 400 °C, 합성 시간은 총 2 h으로 피치 합성을 진행하였다. 각 조건에 의해 제조된 피치의 열적 특성과 분자량 분포는 연화점 측정과 MALDI-TOF 분석을 통해 고찰하였다. 또한, GC-SIMDIS를 이용해 피치 합성 반응 중 휘발된 액상 성분에 대한 특성을 고찰하였다. 첫 번째 단에서 가압 조건을 이용한 경우, 저비점 물질들이 상대적으로 다른 두 조건보다 많이 피치 합성 반응에 참여하였으며, 저비점 물질들의 반응참여 효과로 낮은 연화점을 갖는 피치를 얻을 수 있었다. 반대로 첫 번째 단에서 감압 조건을 사용한 경우, 저비점 물질들이 효과적으로 휘발되어 반응기 외부로 빠져나가 낮은 피치 수율을 얻었고, 일부 코크스가 진행된 결과를 얻을 수 있었다. 압력 공정변수를 제어하여 피치의 수율 및 연화점 등 물성을 효과적으로 조절할 수 있는 공정변수를 도출하였다.

Abstract

In this study, effects of the reaction pressure were studied for petroleum-based pitch synthesis. A two-stage reaction process was performed based on different reaction pressure conditions. Each stage experiments for the two-stage reaction were consecutively carried out. The first stage was consisted of three different pressure conditions; high (10 bar), normal and low (0.1 bar). And the second stage was carried out at the normal and low (0.1 bar) pressure. The pitch synthesis was realized at 400 °C for 2 h. Thermal properties and molecular weight distributions of each samples were investigated by analyzing the softening point and MALDI-TOF data. Volatilized components during the pith synthesis were measured by GC-SIMDIS. In case of the first-step reaction with the high pressure condition, the low molecular weight component participated to the pitch formation more effectively and the pitch with the low softening point was obtained. However, for the case of the first-step with the low pressure, the low molecular weight component was vent outside and the partial coke formation occurred. Eventually, pitch properties such as the softening point and yield were controlled effectively by changing the pressure in the pitch synthesis reaction.

Keywords: pitch, PFO, pressure, MALDI-TOF, GC-SIMDIS

1. 서 론

산업계에 사용되고 있는 리튬이온 배터리의 음극소재, 탄소 전극봉, 탄소 섬유 등 탄소소재의 주요 중간원료 중 피치는 제철공정의 부산물인 콜 타르 혹은 석유계 잔사유의 합성을 통해 제조된다[1-5,9]. 일반적으로 석유계 잔사유는 콜 타르에 비해 분자량이 낮아 피치 합성

† Corresponding Author: Carbon Industry Frontier Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Republic of Korea
Tel: +82-42-860-7366 e-mail: jsim@kRICT.re.kr

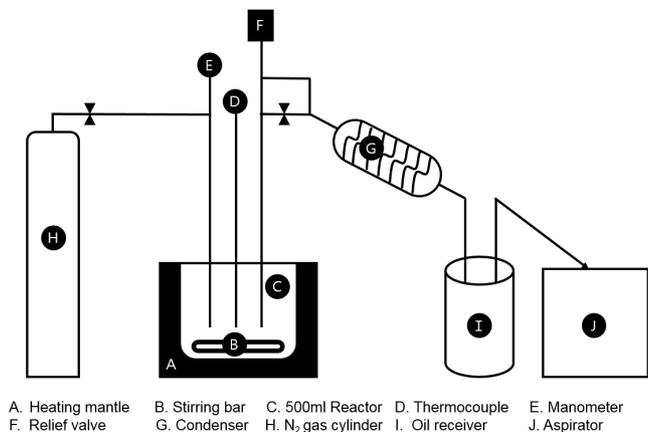


Figure 1. Scheme illustration of the reactor system for synthesis of pitch at various pressure conditions.

반응 중 휘발도가 높다[4,7]. 또한, 콜 타르에 비해 비교적 많은 관능기를 가지고 있어 피치 합성 반응 중 화학적 결합 반응자리가 상대적으로 많다[6,8]. 그리고 황, 질소, 금속 등 불순물을 상대적으로 적은 함량 포함하고 있어 탄소소재의 중간원료로의 장점이 있다[4,6,7].

일반적으로 피치는 광학 특성에 따라 이방성과 등방성으로 나눌 수 있다[21]. 이방성 피치는 구조적으로 흑연처럼 한 방향으로 정렬되어 nematic 구조를 가지고 등방성 피치는 이방성과 반대로 분자 내 구조적으로 방향성이 없는 구조를 가진다[14,15]. 이방성 피치는 통상적으로 피치 합성 반응 중 mesogen의 형성과 동시에 성장 통해 이방성 구조가 발달한다고 알려져 있다[14,15]. 또한, 이방성은 방향족 고리 사이의 결합으로 합성이 되며 이에 따라 전구체의 방향족 성분의 함량은 피치의 특성을 결정하는 주요한 인자 중 하나이다[6]. 또한, 불순물의 함량도 고려되어야 할 주요 인자 중 하나이다. 불순물은 일반적으로 탄소소재 특히 인조흑연과 같은 정렬된 구조의 탄소소재를 제조하는데 부정적 영향을 주지만, 소량의 불순물이 코크스 생성 공정에서 열의 전달통로가 된다는 긍정적 보고도 있다[22].

피치의 물성을 결정하는 물리적 공정의 조건은 크게 반응 시간, 온도, 그리고 압력의 3대 주요 인자가 있다. 본 연구실에서는 피치의 합성 시 반응시간과 온도에 대해서 발표하였다[7-13]. 일반적으로 이방성 피치가 생성되는 온도는 약 400~450 °C이고 보다 낮은 온도에서 등방성 피치가 합성된다[18-20]. 또한, 반응시간이 증가할수록 보다 충분한 성장시간으로 인해 이방성 함량이 증가하며 연화점이 높아진다[20]. 하지만 반응압력에 따른 전구체 거동이 피치 합성에 미치는 영향에 대한 연구결과는 미비한 실정이다. 본 연구에서는 반응압력을 변수로 피치를 합성하고 특성을 비교, 분석하였다. 전구체는 석유계 잔사유인 PFO (naphtha cracking center의 부산물인 pyrolyzed fuel oil)를 사용하였다. PFO는 석유계 잔사유 중 비교적 적은 불순물을 함유하고 있으며 다수의 알킬 사슬을 가지고 있는 특징이 있다. 반응압력에 따른 피치 합성의 특성변화를 알아보기 위하여 압력을 제외한 모든 변수를 고정하여 실험을 진행하였다. 또한 각 조건에 피치의 물성을 연화점, 수율, 열 중량 분석, MALDI-TOF (matrix assisted laser desorption/ionization time of flight), 편광 현미경을 이용하여 확인하였으며 합성반응 중 휘발되어 나오는 증류분에 대하여 GC-SIMDIS (simulated distillation gas chromatography)를 이용하여 고찰하였다.

Table 1. Comprehensive Information of Reaction Condition

Sample	1step - 1 h	2step - 1 h
A-A	Normal Pressure	Normal Pressure
P-A	Pressurization	Normal Pressure
V-A	Reduced Pressure	Normal Pressure
A-V	Normal Pressure	Reduced Pressure

2. 실험

2.1. 실험 원료 및 방법

피치를 제조하기 위한 전구체로 LG사의 PFO를 준비하였고 실험 기구는 Figure 1에 도시하였다. 합성반응은 일반적으로 메조페이스 피치가 생성되는 온도인 400 °C에서 두 단계 걸쳐서 2 h 동안 반응하였다. 각 단계에서 각각 1 h씩 반응을 진행하였고, 압력에 대한 차이를 위해 첫 번째 단계에서 가압(10 bar), 상압(1 bar) 및 감압(0.1 bar)의 조건과 두 번째 단계에서 상압(1 bar) 및 감압(0.1 bar)으로 실험을 진행하였다. 가압조건은 반응온도 상승 전 질소로 10 bar를 채워 조절하고, 감압조건은 응축기 끝단에 vacuum pump를 이용하여 조절하였다. 구체적인 반응 조건은 Table 1에 정리하였다. 열처리 과정 중 시료의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 200 cc/min의 속도로 흘려주었으며, 반응 중 승온속도는 6.5 °C/min으로 하였다. 또한 반응기 교반속도를 400 RPM으로 고정하여 진행하였다.

반응 중 반응기 내부에서 증류되는 성분들은 반응기 상단의 응축기를 거쳐 액화시킨 후 따로 분리하였다. 각 조건으로 제조된 피치는 상온에서 자연냉각 시켰다.

2.2. 분석

2.2.1. 합성 피치의 열적 특성 분석

조건에 따라 제조된 피치의 열적 특성을 평가하기 위해 연화점 및 열 중량 분석을 실시하였다.

제조된 피치는 100 °C로 예열한 후 3 °C/min으로 가열하며 연화점 분석(Mettler Toledo사의 DP70 이용)을 실시하였다.

열 중량 분석은(Thermo plus EVO II TG8120 series) 약 5 mg의 시료를 질소 분위기에서 900 °C까지 승온속도 5 °C/min으로 가열하여 분석하였다.

2.2.2. 합성 피치의 분자량 분포 분석

조건에 따라 제조된 피치의 분자량 분포를 조사하기 위해 MALDI-TOF (Bruker Daltonics Autoflex MALDI-TOF mass spectrometer) 분석을 실시하였다. 분석은 mark method을 이용하여 실시하였다[8,10]. 본 분석법은 석유계 피치를 비롯한 고분자량 집단체에 적합한 것으로 알려져 있다. 이온화를 위한 matrix로는 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)를 사용하였으며 시료와 matrix를 1 : 20의 비율로 섞고 MALDI-TOF plate 위에 water spotting method를 이용하여 코팅하였다. Plate에 코팅액이 상온에서 충분히 건조된 후 분석을 실시하였다. 분자량 분포는 0~2000 m/z의 분자량 영역에 대하여 조사하였다.

2.2.3. 피치 합성 시 증류된 액상 성분의 분석

조건에 따라 피치를 제조할 때 저비점 휘발성 물질들이 증류되어 나온다. 피치 합성 수율이 일반적으로 40 wt% 이하임을 고려할 때 반응 중 휘발된 액상 성분에 대한 분석이 필수적이다. 휘발된 액상 성분

Table 2. Softening Point & Yield of the Prepared Pitch

Input: 200 g, Temperature: 400 °C, N ₂ flow: 200 cc/min, Stirring rate: 400 RPM				
Sample	A-A	P-A	V-A	A-V
Softening point (°C)	222.9	170.1	> 350	265.5
Yield (%)	23.3	34.5	14.2	21

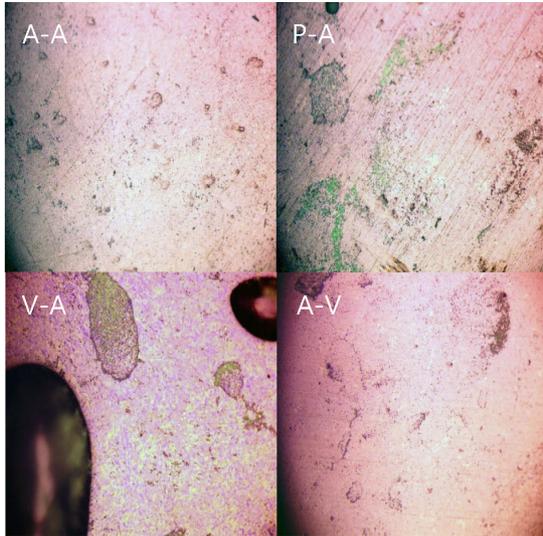


Figure 2. Optical microscopy images of the prepared pitch.

에 대한 분석은 GC-SIMDIS (ASTM D7169에 따라 HT750A-7890방법)를 이용하여 실시하였다. 본 분석법은 끓는점에 따른 질량 감소량을 알 수 있으며 그에 따른 구성 물질을 대략적으로 유추할 수 있다. 시료 샘플링을 위해 시료와 이황화탄소를 0.2 : 6.8로 섞어 진행하였다.

2.2.4. 합성 피치의 광학 특성 분석

광학 특성을 분석하기 위해 조건에 따라 제조된 피치를 편광 현미경을 통해 확인하였다. 제조된 피치를 예폭시 레진에 고정시킨 후 연막(Tegramin-25)과정 후 샘플의 광학 특성(Olympus BX43)을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조건에 따른 피치 중합 특성

Table 2에 피치 합성을 위한 공정조건과 분석결과를 나타내었다. 일반적으로 피치 합성 시 저비점 물질들은 축합에 의한 반응 및 휘발되어 반응기 외부로 포집되는 두 가지 반응에 동시에 참여한다. V-A의 조건의 경우 첫 단계에 감압함으로써 상대적으로 저비점 물질들이 축합 반응에 참여하는 것보다 휘발되어 반응기 외부로 포집되는 반응에 많이 참여하게 된다. 따라서 V-A로 제조된 피치는 상대적으로 휘발되지 않은 고분자량 물질에 의한 축합 반응 및 코크스 형성이 일부 진행된 것으로 Figure 2의 이미지를 통해 알 수 있다. 본 반응 온도 및 시간에서 V-A 공정조건은 일부 코크스화가 진행됨에 따라 피치 합성 공정에 적합하지 않다고 판단된다.

Table 2에 기술된 압력 조건에 따라 제조된 피치의 연화점, 수율 및 이미지 등 물성이 크게 달라진다는 것을 관찰할 수 있다. 반응압력이 높은 경우, 저비점 물질들의 합성반응 참여도가 높아진다는 것을 알 수 있다. 예컨대, 첫 단계에서 가압을 한 경우에(조건 P-A) 조건 A-A

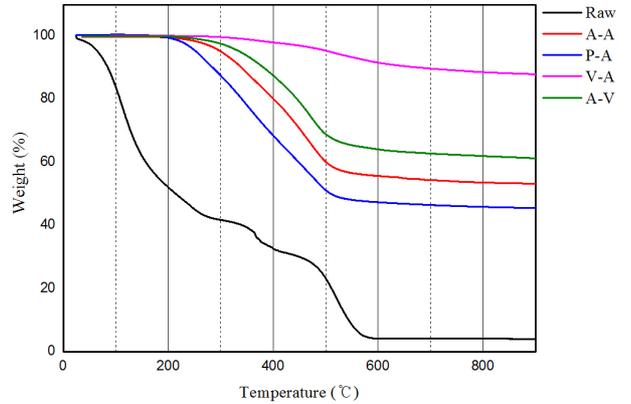


Figure 3. TGA curve of prepared pitch.

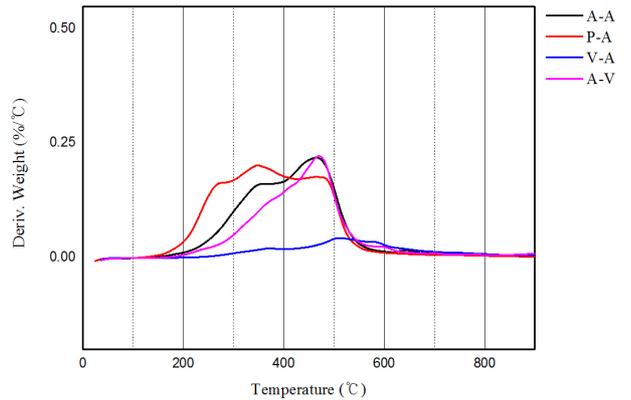


Figure 4. DTG curve of prepared pitch.

에 비해 연화점이 60 °C 가량 낮고 수율은 11%P 증가하였다. 또한, 두 번째 단계에서 감압을 하여 저비점 물질들을 증류시켰을 때 경우에는 A-A 조건에 비해 연화점이 35 °C 높았고 수율이 2%P 정도 낮았다. 상기 결과를 바탕으로 반응 압력을 변화시켜 저비점 물질의 반응 참여도를 조절하고 이에 따라 제조된 피치의 연화점, 수율 및 성질 등이 달라지는 것으로 알 수 있었다.

3.2. 조건에 따라 제조된 피치의 열적 거동 특성

제조된 피치의 열 중량 분석결과와 미분 열 중량 분석결과를 Figure 3과 Figure 4에 나타내었다. 일반적으로 분자량이 높은 물질이 열적 안정성이 높다고 알려져 있다. 조건 V-A의 경우 다른 조건들에 비해 우수한 열적 안정성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 구체적 수치로는 900 °C에서의 수율이 약 90% 관찰되었으며, 이는 V-A 조건에서 제조된 피치의 경우 상당 부분이 코크스화가 진행된 결과로 판단된다. 따라서 V-A 공정은 피치 제조 조건에서 제외하였다. 나머지 조건 A-A, P-A, A-V에 대해서는 900 °C에서의 무게 잔류량이 53, 45, 61%로 나왔다. 기준 물질인 A-A의 조건에 비해 P-A의 조건에서는 가압에

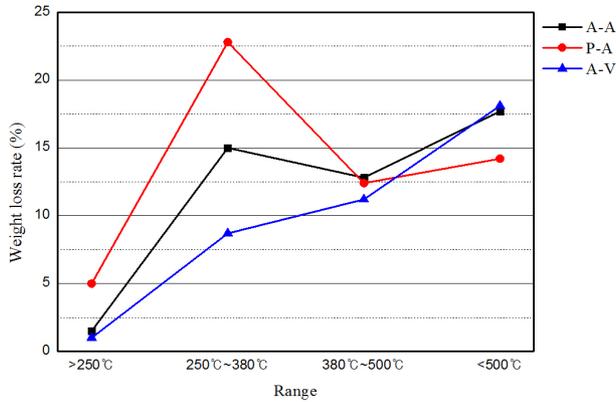


Figure 5. Weight loss rate of prepared pitch for temperature range.

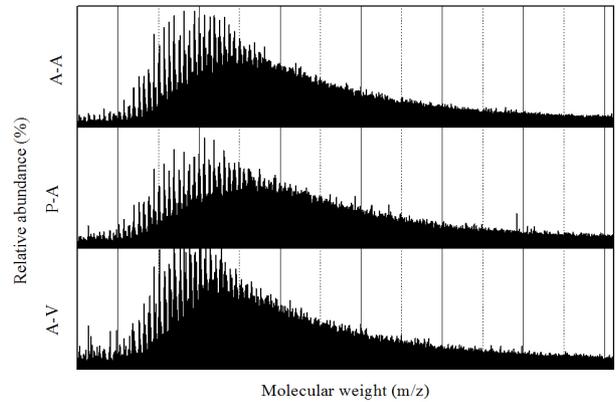


Figure 7. Molecular weight distribution of prepared pitch.

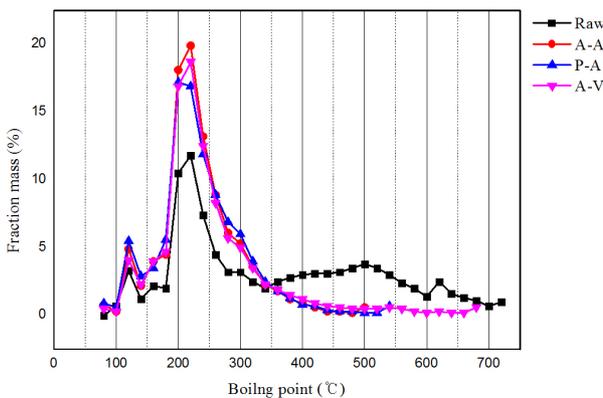


Figure 6. GC-SIMDIS curve of distilled materials.

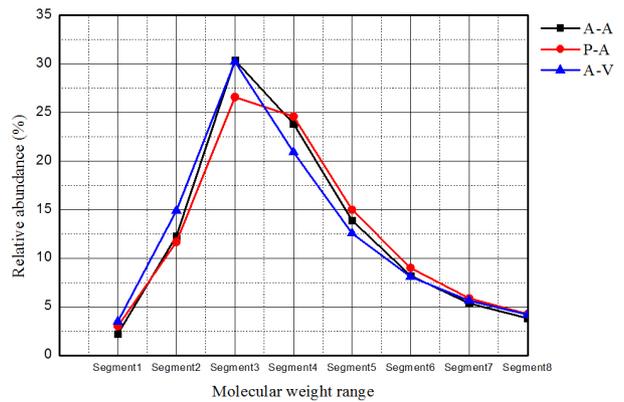


Figure 8. Molecular weight segment divided by the pseudocomponent.

의해 상대적으로 저비점 분자량이 모두 증류되지 못하고 피치 속에 남아있어 열적 안정성이 떨어지고, A-V의 조건의 경우 P-A의 경우와는 반대로 저비점 분자량들이 상대적으로 적게 남아 있어 열적 안정성이 우수하다고 판단된다.

Figure 4에 미분 열 중량 분석결과 그래프에서 변곡점이 크게 3가지로 보인다. 이 변곡점을 기준으로 각 조건의 열 중량분석 그래프를 4구간에 나누어 고찰하였다. 각 구간은 250 °C 이하, 250~380 °C, 380~450 °C, 450 °C 이상으로 나누었다. 우선 250 °C 이하의 구간에서는 조건 P-A일 때 Figure 5에서도 볼 수 있듯이 가장 큰 질량 감소율인 약 5%를 보였으며 나머지 두 조건에서는 약 1% 정도로 미미한 질량 감소율을 나타내었다. 250~380 °C의 영역에서 조건 P-A가 가장 큰 질량 감소율을 보이는데, 이는 다른 조건에 비해 대략 1.5~2배 정도 높은 수치이다. 특히 조건 P-A에서 제조된 피치가 나머지 조건에 비해 큰 감소량을 보인 이유는 압력에 의해 휘발되지 못하고 남은 성분이 상대적으로 많아 생긴 결과로 판단된다. 380~500 °C 영역에서는 모든 조건에서 거의 유사한 질량 감소율을 보였다. 또한, Figure 3과 5에서 500 °C 이상의 영역에서는 질량 감소율이 눈에 띄게 줄었으며 모든 조건에서 코크스 반응이 진행된 결과로 해석된다.

3.3. 피치 제조 시 액상 증류분 특성

각 조건의 피치 제조 과정 중 반응기 내부에서 기화되어 나오는 증류분에 대한 GC-SIMDIS 결과를 Figure 6에 나타내었다. 400 °C 이하 구간에서는 조건 P-A의 경우를 제외한 나머지 두 조건에서 유사한 그래프 피크가 관찰되었다. 이는 A-A와 A-V의 조건에서 피치 합성 온

도보다 끓는점이 낮은 저비점 분자들이 피치 합성반응에 참여하기보다 증류에 의해 반응기 외부로 나가는 반응이 우세하기 때문에 판단된다. 하지만 P-A의 조건의 경우는 200~250 °C에서 저비점 물질들이 높은 압력에 의해 반응기 외부로 빠져나가지 못하고 반응기 내부에 머물며 피치 합성반응에 일부 참여하여 고분자화 됨으로써 끓는점의 상승도 수반한 것으로 판단된다. 이에 대한 메커니즘은 3.4에서 더 자세히 기술하고자 한다.

3.4. 조건에 따라 제조된 피치 분자량 분포

각 샘플의 분자량 분포는 MALDI-TOF 분석을 이용하여 조사하였으며, 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 4와 7에서 볼 수 있듯이, 가압 조건인 P-A 그래프에서 나머지 조건들과 비교하여 넓은 분포의 미분 질량 감소율 및 분자량 분포가 관찰되었다. 이는 3.2에서 기술한 결과와 일치한다. 이는 저비점 분자량 물질이 반응기 압력에 의해 외부로 빠져나가지 못하고 일부 피치 합성 반응에 참여하여 상대적으로 고비점 분자량 물질이 많이 생성된 반응이 진행되었다는 것을 알 수 있다. 또한 GC-SIMDIS 결과인 Figure 6에서도 200~250 °C의 영역에서 250~350 °C 영역으로 피크가 blue shift 되었다는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 가압조건에 의해 원료물질의 알킬 사슬이 분해되어 상대적으로 큰 고분자 물질로 합성반응이 촉진되었다고 판단할 수 있다. 이에 반해 감압의 조건인 A-V의 경우에는 Figure 4와 Figure 7에서 모두 상대적으로 좁은 영역대의 열적 안정성 및 분자량 범위를 보여 주며, 이는 감압으로 인해 저비점 분자가 반응기 외부로 빠져나가며 피치 합성 반응에 참여율이 떨어졌기 때문으로

사료된다.

분자량 분포의 변화를 보다 명확히 고찰하고자 MALDI-TOF 스펙트럼을 표준화하여 Figure 8에 도시하였다. PFO의 주요 성분 중의 하나인 안트라센(분자량: 178)을 기준으로 하였으며 100~1424 m/z 사이를 총 8개의 영역(Segment1~Segment8)으로 나누어 표기하였다 (Segment1: 100~178 m/z, Segment2: 178~356 m/z, Segment3: 356~534 m/z, Segment4: 534~712 m/z, Segment5: 712~890 m/z, Segment6: 890~1068 m/z, Segment7: 1068~1246 m/z, Segment8: 1246~1424 m/z) [8,10]. 조건 P-A의 Segment3과 Segment4를 비교했을 경우 저비점 분자량 물질이 상대적으로 고비점 분자량으로 전환되었음을 명확하게 알 수 있으며 이는 선행 기술된 고찰의 내용과 일치한다. 감압의 효과로 보여진 조건 A-V의 경우 다른 조건과 다르게 매우 샤프한 피크를 관찰할 수 있으며 이는 감압효과로 인해 발생된 결과로 판단된다. 이는 Figure 6에서도 확인할 수 있으며, 반응온도인 400 °C 이상의 영역에서 A-V 조건의 경우 나머지 조건들과 비교해서 보다 많은 양이 휘발되었음을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

석유계 잔사유(PFO)로부터 피치의 합성 시 압력 공정변수에 따른 영향을 고찰하였다. 압력변수를 달리하여 두 단 연속공정으로 피치를 합성한 결과, 연화점은 가압(조건 P-A, 170.1 °C), 상압(조건 A-A, 229.9°C), 감압(조건 V-A, 265.5 °C)의 순으로 높아지는 경향을 보였고, 수율은 34.5, 23.3, 21%로 낮아지는 결과를 얻을 수 있었다.

P-A 가압 조건에서 PFO의 저비점 물질이 상대적으로 피치 합성 반응에 더욱 효과적으로 참여함으로써 34.5%의 높은 수율의 피치를 얻을 수 있었고, 연화점은 상대적으로 낮은 170.1 °C로 관찰되었다. A-V 감압 조건에서는 PFO의 저비점 물질이 휘발되어 반응기 밖으로 더욱 효과적으로 빠져나가 21%의 낮은 수율을 얻었고, 상대적으로 높은 265.5 °C의 연화점의 피치가 제조되었다. 얻어진 결과를 바탕으로 압력 공정변수를 조절하여 피치의 물성을 효과적으로 제어할 수 있는 공정변수를 도출할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업소재핵심기술개발사업(석유계 피치 및 침상/등방 코크스 제조 기술 개발: 10048941)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. J. R. Kershaw and K. J. T. Black, Structural characterization of coal-tar and petroleum pitches, *Energy Fuels*, **7**, 420-425 (1993).
2. L. F. King and W. D. Robertson, A comparison of coal tar and petroleum pitches as electrode binders, *Fuel*, **47**, 197-212 (1968).
3. R. H. Wombles and M. D. Kiser, Developing coal tar/petroleum pitches, In: A. Tomsett and J. Johnson (eds), *Essential Readings in Light Metals*. Springer, **4**, 246-250 (2016).
4. B. J. Kim, T. Kotegawa, Y. Eom, J. An, I. P. Hong, O. Kato, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, B. C. Kim, and I. Mochida, Enhancing the tensile strength of isotropic pitch-based carbon fibers by improving the stabilization and carbonization properties of precursor pitch, *Carbon*, **99**, 649-657 (2016).
5. A. Charatte, D. Kocaefe, J. L. Saint-Romain, and P. Couderc, Comparison of carious pitches for impregnation in carbon electrodes, *Carbon*, **29**, 1015-1024 (1991).
6. I. Mochida, Y. Korai, C. H. Ku, F. Watanabe, and Y. Sakai, Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch, *Carbon*, **38**, 305-328 (2000).
7. B. C. Bai, J. G. Kim, J. H. Kim, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Blending effect of pyrolyzed fuel oil and coal tar in pitch production for artificial graphite, *Carbon Lett.*, **25**, 75-83 (2018).
8. J. G. Kim, J. H. Kim, B. J. Song, Y. P. Jeon, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Characterization of pitch derived from pyrolyzed fuel oil using TCL-FID and MALDI-TOF, *Fuel*, **167**, 25-30 (2016).
9. J. G. Kim, J. H. Kim, B. J. Song, C. W. Lee, and J. S. Im, Synthesis and its characterization of pitch from pyrolyzed fuel oil (PFO), *J. Ind. Eng. Chem.*, **36**, 293-297 (2016).
10. J. G. Kim, J. H. Kim, B. J. Song, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Empirical approach to determine molecular weight distribution using MALDI-TOF analysis of petroleum-based heavy oil, *Fuel*, **186**, 20-23 (2016).
11. J. G. Kim, J. H. Kim, C. W. Lee, K. B. Lee, and J. S. Im, Effect of added mesophase pitch during the pitch synthesis reaction of PFO, *Carbon Lett.*, **23**, 48-54 (2017).
12. R. Santamaria-Ramirez, E. Romero-Palazòn, C. Gómez-de-Salazar, F. Rodriguez-reinoso, S. Martinez-Saez, M. Martinez-Esacandell, and H. Marsh, Influence of pressure variations on the formation and development of mesophase in a petroleum residue, *Carbon*, **37**, 445-455 (1999).
13. Y. D. Park and I. Mochida, A two-stage preparation of mesophase pitch from the vacuum residue of FCC decant oil, *Carbon*, **27**, 925-929 (1989).
14. R. Moriyama, J. Hayashi, K. Suzuki, T. Hiroshima, and T. Chiba, Analysis and modeling of mesophase sphere generation, growth and coalescence upon heating of a coal tar pitch, *Carbon*, **40**, 53-64 (2002).
15. J. D. Brooks and G. H. Taylor, The formation of graphitizing carbons from the liquid phase, *Carbon*, **3**, 185-186 (1965).
16. C. Blanco, R. Santamaria, J. Bermejo, and R. Menedez, Separation and characterization of the isotropic phase and co-existing mesophase in thermally treated coal-tar pitches, *Carbon*, **38**, 1169-1176 (2000).
17. H. Shui, Y. Feng, B. Shen, and J. Gao, Kinetics of mesophase transformation of coal tar pitch, *Fuel Process. Technol.*, **55**, 153-160 (1998).
18. R. Garcia, J. L. Crespo, S. C. Martin, C. E. Snape, and S. R. Moineiro, Development of mesophase from a low-temperature coal tar pitch, *Energy Fuels*, **17**, 291-301 (2003).
19. A. Dang, H. Li, T. Li, T. Zhao, C. Xiong, Q. Zhuang, Y. Shang, X. Chen, and X. Ji, Preparation and pyrolysis behavior of modified coal tar pitch as C/C composites matrix precursor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **119**, 18-23 (2016).
20. I. Mochida, K. Maeda, and K. Takeshita, Structure of anisotropic spheres obtained in the course of needle coke formation, *Carbon*, **15**, 17-23 (1977).
21. M. Legin-Kolar, Optical and crystallographic structure of pitch cokes, *Carbon*, **30**, 613-618 (1992).
22. H. Yang and R. Luo, Effect of coal tar pitch modified by sulfur as a binder on the mechanical and tribological properties of bronze-impregnated carbon-matrix composites, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 2929-2935 (2011).