Appl. Chem. Eng., Vol. 30, No. 3, June 2019, 297-302
https://doi.org/10.14478/ace.2019.1010

Article

열처리 온도에 따른 열분해 연료유 내 휘발유분 및 잔류 중질유분의 구조 분석

안동해*,** · 김경훈*,** · 김종구*,** · 이영석*,**,†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2019년 2월 9일 접수, 2019년 2월 21일 심사, 2019년 3월 17일 채택)

Structural Analysis of Volatile Matters and Heavy Oil Fractions from Pyrolysis Fuel Oil by the Heat Treatment Temperature

Donghae An*,, Kyung Hoon Kim*,**, Jong Gu Kim*,**, and Young-Seak Lee*,**,†**

*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea
**Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea
(Received February 9, 2019; Revised February 21, 2019; Accepted March 17, 2019)

초 록

열분해 연료유(pyrolysis fuel oil)의 열처리 시 발생되는 구조변화를 파악하기 위하여 열처리 온도에 따라 발생되는 휘발유분(volatile matters) 및 중질유분을 분리하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 중질유분의 수율은 낮아지며, 탄화수율은 높아지는 것을 확인하였다. 휘발유분의 ^{1}H-NMR 구조분석 결과, 원료에 포함되어 있던 1~2환 방향족 성분들은 340 ℃ 이전의 온도에서 대부분 제거되었으며, 320 ℃부터는 크래킹 반응에 의하여 방향족 화합물로부터 지방족 탄화수소 곁사슬이 분해됨에 따라 새로운 휘발유분을 생성하는 것을 확인하였다. 한편 중질유분의 원소분석 및 ^{1}H-NMR 구조분석 결과로부터, 열처리 온도가 증가할수록 C/H 몰비 및 방향족화도 값이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 구조분석 결과를 통하여 PFO의 280~360 ℃에서의 열처리에 따른 구조 변화는 비점 차이에 따른 휘발유분의 분리 및 크래킹 반응에 의한 지방족 곁사슬의 분해가 가장 큰 영향을 미치며, 일부 화학종 간 중합반응 또한 발생된 것을 확인하였다.

Abstract

In order to investigate structural changes of the pyrolysis fuel oil (PFO), the volatile matters and heavy oil fractions were separated from PFO by heat treatment temperature. As a result of ^{1}H-NMR analysis of volatile matters, 1~2 ring aromatic compounds contained in the petroleum residue were mostly removed at a temperature before 340 ℃. Moreover, new peaks corresponding to aliphatic hydrocarbons were detected at the chemical shift of 2.0~2.4 ppm. It is attributed that the aliphatic hydrocarbon sidechain was cracked from the aromatic compound by the cracking reaction occurred at 320 ℃. The C/H mole ratio and aromaticity increased with increasing the heat treatment temperature. Therefore, from the structural analysis results of heavy oil fractions and volatile matters from PFO, the decomposition of the aliphatic sidechain by cracking reaction and the separation of volatile matters by boiling point of components were mostly affected structure changes of the PFO.

***Keywords**: Pyrolysis fuel oil, Volatile matters, Heavy oil fractions, Structural analysis, Nuclear magnetic resonance*

1. 서 론

석유화학공정에서 부생되는 잔사유는 나프탈렌, 안트라센 등 방향족 화합물을 대량 포함하고 있으며, 열중합을 통하여 탄소 육각망면을 쉽게 형성할 수 있기 때문에 탄소섬유, 코크스, 인조흑연 등 탄소재료의 전구체로서 많이 활용되고 있다[1-6]. 이러한 석유계 잔사유에는 대표적으로 열분해 연료유(pyrolysis fuel oil, PFO), FCC-DO (fluidized catalyst cracking decant oil), 감압 잔사유(vacuum residue, VR) 등이 있다. 이 중 PFO는 200 Da 내외의 낮은 분자량 분포를 갖는 것으로 알려져 있으며, 지방족 탄화수소 작용기가 매우 불규칙적으로 붙어있는 나프탈렌(naphthalene)계 2환 방향족 화합물을 주성분으로 하고 있다[7-12]. 방향족 화합물의 곁사슬(sidechain)로 결합되어 있는 지방족 탄화수소 작용기들은 피치 제조 공정 간 크래킹 반응에 의하여 대부분 제거되는 것으로 알려져 있다. 또한 피치 제조 과정에서 원료의 열처리에 따라 저비점 성분들이 휘발되어 제거되고, 남아있는 방향족 화합물 간 중합 및 축합반응을 거쳐 분자구조가 성장하는 다양한 반응들이 일어난다[8,12-26]. 하지만 다양한 화학종을 포함하고

† Corresponding Author: Chungnam National University, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

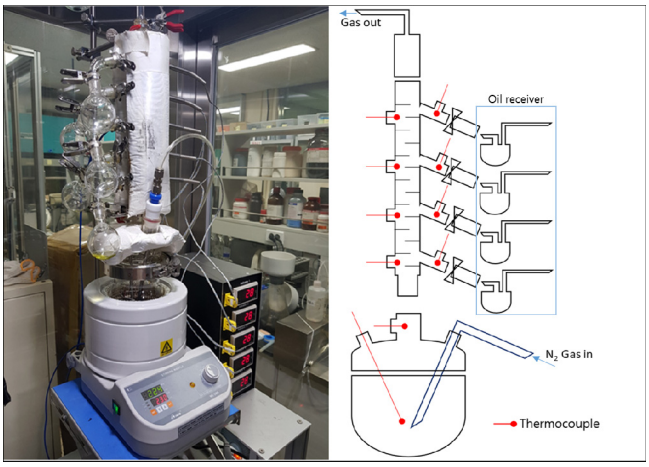

Figure 1. Scheme of simple distillation apparatus.

있는 원료의 특성상 이로부터 피치를 제조하는 과정에서의 구조변화를 해석하는 것이 쉽지 않았으나, 핵자기공명(nuclear magnetic resonance, NMR) 분석을 기반으로 한 다성분계 혼합물 및 고분자량 화합물의 분석에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[6,7,11,23,26-28].

본 연구에서는 PFO의 열처리 온도에 따라 발생되는 저비점 휘발유분(volatile matters)과 이들이 분리된 중질유분의 구조변화를 파악하였다. 이에 따라, ^{1}H-NMR 스펙트럼을 비교하여 열처리 온도에 따른 휘발유분의 분리 양상 및 구조변화를 고찰하였으며, 피크 정량분석을 통하여 지방족 및 방향족 탄소 분율을 분석하였다. 또한 NMR 분석 결과와 원소분석 결과를 토대로, 열처리 온도별로 휘발유분이 분리된 중질유분에 대한 방향족화도를 계산하여 그 값을 비교하였다. 상기와 같이 열처리 온도에 따른 휘발유분 및 중질유분의 구조 변화를 파악함으로써, 향후 바인더 핏치, 함침 핏치, 탄소섬유제조용 등방성 및 이방성 피치, 리튬이차전지 음극용 코팅재, 코크스 등의 탄소소재 제조를 위한 기초자료로 활용하고자 PFO의 열처리 과정 중 280~360 ℃의 온도영역에서 발생되는 휘발유분 및 중질유분의 구조변화 양상에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 실험 재료

본 연구의 원료로 사용된 PFO는 여천NCC에서 공급받았으며, 본 실험에서 사용된 PFO의 원소분석 결과, 탄소, 수소 및 질소 함량이 각각 90.4, 7.6, 2.0 wt%를 갖는 것으로 확인되었다.

2.2. 실험 방법

PFO를 열처리하는 과정에서 각 열처리 온도에 따라 발생되는 휘발유분의 성분을 파악하기 위하여 PFO로부터 휘발유분을 분리하는 실험을 실시하였다. Figure 1에 실험 장비 사진 및 그 모식도를 나타내었다. 상기 보여준 실험 장비를 이용하여 PFO 150 g을 초자 반응기에 넣은 후, 5 ℃/min으로 승온시키며 280, 300, 320, 340, 및 360 ℃의 서로 다른 온도에 도달할 때마다 순차적으로 휘발유분을 분리하였다. 각각의 온도에서는 총 30 min의 온도 유지 시간을 가져 해당 온도에서 휘발유분이 충분히 분리될 수 있도록 하였다. 한편 PFO의 열처리 온도별 구조변화를 확인하기 위하여 PFO를 동일한 반응기에 150 g 넣고, 280~360 ℃의 온도에서 각각 2 h 동안 열처리하여 중질유분을

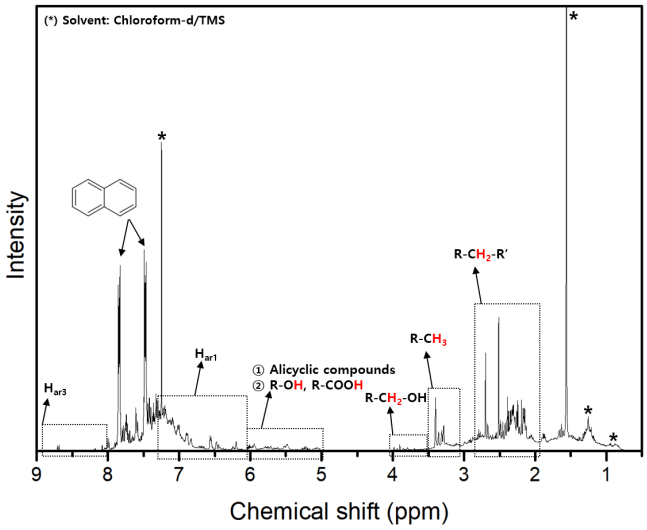

Figure 2. ^{1}H-NMR spectrum of pyrolysis fuel oil.

수득하였다. 이때, 모든 열처리 과정에서 시료의 산화 방지 및 휘발유분의 분리를 용이하게 하기 위하여 질소 가스를 100 mL/min의 유량으로 주입하였다. 분리된 휘발유분과 중질유분을 그 유분이 분리된 온도를 기반으로 하여 각각 VM분리온도, PP분리온도 등으로 명명하였다.

2.3. 시료 분석

본 실험을 통하여 얻어진 중질유분의 열적 특성을 파악하기 위하여, 5 g의 중질유분을 알루미나 보트에 올려 관상로(tube furnace)에서 불활성 분위기에서 5 ℃/min의 승온속도로 1,000 ℃까지 승온 시킨 후 1 h 동안 열처리하여 그 수율을 측정하였다. PFO의 단증류를 통하여 얻어진 중질유분 및 휘발유분의 구조분석을 위하여 chloroform-d와 tetramethylsilane (TMS)의 0.03 v/v% 혼합 용액에 약 5~6 wt%만큼 희석하여 ^{1}H-NMR 분석(AVANCE III HD 400, Bruker Biospin, USA)을 실시하였으며, 스펙트럼 해석은 제조사에서 제공되는 Topspin 4.0.5 소프트웨어를 사용하였다. 피크 해석은 다환방향족 탄화수소에 대한 NMR 피크에 대하여 기존 문헌에 나와 있는 값들을 참고하였다. 해당 피크 위치를 토대로 한 적분 값을 활용하여 각 시료별 수소 유형에 대한 정량분석을 실시하였다. 마지막으로 PFO로부터 분리된 중질유분의 방향족화도 분석을 위하여 C, H, N 및 S 원소에 대한 원소분석(FlashEA 1112, Thermo Finnigan, Italia)을 실시하였다. 또한, 중질유분의 방향족화도 계산은 EA 분석 및 ^{1}H-NMR 분석결과 및 Brown-Ladner 식을 사용하여 계산하였다[식 (1)].

3. 결과 및 고찰

3.1. PFO로부터 중질유분 및 휘발유분의 분리

원료 시료인 PFO의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. 2.0~2.5 ppm 영역에서는 지방족 탄화수소 긴사슬(long chain) 중간 골격(R-CH_2-R')에 해당하는 피크가 다소 분할되어 검출되었으며, 3.0~3.5 ppm 영역에서는 지방족 사슬 말단의 메틸기(R-CH_3)에 대한 피크가 검출되었다. 또한, 6.0~9.0 ppm 영역에서는 방향족 탄화수소에 결합되어 있는 수소 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이 중 7.2~7.8 ppm 영역에서 검출되는 2환 방향족 탄화수소의 피크가 대부분을 차지하며, 6.0~7.2, 7.8~9.0 ppm 영역에서 각각 검출되는 1환 방

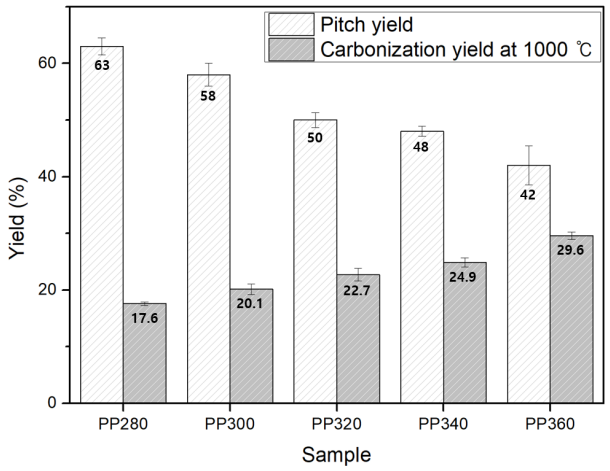

Figure 3. Pitch yield and carbonization yield at 1000 ℃ of pitches.

향족 성분과 3환 이상의 다환방향족 성분이 미량 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었다[7,11,26,27].

PFO의 열처리를 통하여 얻어진 중질유분의 수율 및 탄화수율을 Figure 3에 나타내었다. 중질유분의 수율은 PP280에서 63%, PP360에서 42%를 각각 나타내었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 그 수율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 더 많은 저비점 휘발유분이 분리되었으며, 이에 따라 적은 중질유분 수율을 나타낸 것으로 사료된다. 중질유분의 탄화수율은 PP280에서 17.6%, PP360에서 29.6%를 나타내었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 탄화수율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 열처리 온도가 증가할수록 더 많은 양의 휘발유분이 분리됨에 따라 중질유분 내 휘발유분 함량이 감소하게 되며, 탄화과정에서 상대적으로 높은 탄화수율을 보이는 것으로 사료된다.

3.2. 휘발유분의 성분 및 구조분석

PFO로부터 여러 온도에서 분리된 휘발유분의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 화학적 이동(chemical shift) 구간에 따라 나누어, 방향족 및 지방족 성분에 대한 피크를 Figure 4(a)와 (b)에 각각 나타내었다. Figure 4(a)에서 VM280, VM300, VM320 및 VM340은 대부분 2환 방향족 화합물에 의한 피크로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 2환 방향족 화합물들은 VM360에는 검출되지 않는 것을 확인하였다. 이는 원료에 포함되어 있던 1~2환 방향족 화합물들이 280 ℃에서 340 ℃까지 열처리 과정에서 대부분 분리되어, 360 ℃ 이상의 온도부터는 해당 성분이 더 이상 휘발되지 않기 때문인 것으로 사료된다. Figure 4(b)의 지방족 탄화수소에 대한 피크에서는 모든 휘발유분에 대하여 약 2.5, 2.7 ppm 영역에서 나타나는 두 개의 피크로 나누어 검출되는 지방족 곁사슬 peak가 주를 이루는 것을 확인할 수 있으며, VM320부터는 2.0~2.4 ppm 영역에서 추가적으로 지방족 피크가 생성됨을 확인할 수 있다. 이는 일정 온도 이상에서 원료 내 방향족 화합물에 곁사슬로 붙어있던 지방족 성분들이 크래킹 됨에 따라 2.0~2.4 ppm 영역에서 새로운 피크가 검출된 것으로 사료된다. 이러한 피크의 구조 변화를 더욱 자세하게 확인하기 위하여 정량분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 4에 함께 나타내었다. Figure 4(c)~(e)는 온도에 따라 처리된 휘발유분 내 지방족과 방향족의 분율(4(c))을, 방향족 화학물의 세분화된 비교 데이터(4(d)), 지방족 화합물의 세분화된 피크를 나타내었다(4(e)). Figure 4(c)에서, 각 시료의 지방족 및 방향족 탄소에 결합되어 있는 수소의 분율을 알 수 있는데, ^{1}H-NMR 스펙트럼으로부터 각각 0.5~4.5, 6.0~9.0 ppm 영역을 적분하여 얻어낸 값이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 방향족 성분의 분율은 69%에서 53%까지 감소하고, 지방족 성분의 분율은 31%에서 45%까지 증가하는 것을 확인하였고, 이는 원료 내에 포함되어 있던 방향족 화합물이 분리되는 양이 줄어들고, 일정 온도 이상에서 발생하는 크래킹 반응에 의하여 생성된 지방족 성분이 늘어났기 때문인 것으로 사료된다. 또한 Figure 4(e)는 ^{1}H-NMR 스펙트럼 중 지방족 성분들에 대한 수소 유형을 세분화하여 각 유형의 구간별 적분을 통한 정량분석 결과이다. 2.0~3.0 ppm 영역에서 검출되는 지방족 곁사슬(R-CH_2-R)에 대한 피크가 전체 지방족 탄화수소 성분 중 대부분을 차지하며, 열처리 온도가 증가함에 따라 적분 값이 증가함을 확인할 수 있다. 한편 3.0~3.69 ppm 영역에서 검출되는 지방족 사슬 말단(R-CH_3)에 대한 피크와 3.69~4.0, 5.0~6.0 ppm 영역에서 검출되는 산소가 포함된 작용기에 관한 피크는 열처리 온도에 따라 큰 변화를 보이지 않는 것을 확인하였다. 이에 따라 열처리 온도가 증가할수록 지방족 성분의 분율이 증가하는 현상은 앞서 언급했던 바와 같이 주성분인 지방족 곁사슬이 320 ℃ 이후의 온도에서 발생되는 크래킹 반응에 의하여 분해됨에 따라 지방족 휘발유분 성분들이 생성되었기 때문인 것으로 사료된다.

3.3. 중질유분의 구조변화 분석

3.3.1. ^{1}H-NMR 기반 구조변화 분석

열처리 온도별로 PFO에서 분리된 중질유분에 대한 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 방향족(6.0~9.0 ppm) 성분과 지방족(0.5~4.5 ppm) 성분으로 나누어 Figure 5(a)와 (b)에 각각 나타내었다. Figure 5(a)의 7.2~7.8 ppm 영역에서 검출되는 2환 방향족 화합물에 대한 피크는 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 원료 내에 존재하던 1~2환 방향족 화합물들이 분리됨에 따라 발생된 피크 변화인 것으로 사료된다. Figure 5(b)의 2.0~3.0 ppm 영역에서 검출되는 지방족 곁사슬에 대한 피크는 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 감소하여 PP360에서는 거의 나타나지 않는 것을 확인할 수 있으나, 3.3 ppm 영역에서 검출되는 지방족 사슬 말단(R-CH_3)에 대한 피크는 열처리 온도에 따라 큰 변화를 보이지 않는 것을 확인하였다. 이는 지방족 곁사슬이 크래킹 반응에 의하여 분해됨에 따라 중질유분으로부터 분리되어 휘발유분이 되었기 때문인 것으로 사료된다. 중질유분의 ^{1}H-NMR 분석 결과로부터 얻어진 피크 정량분석 결과를 Figure 5(c)~(e)에 나타내었다. Figure 5(c)는 중질유분의 전체 지방족과 방향족 분율을, Figure 5(d)는 6.0~9.0 ppm 영역에서 검출되는 방향족 성분을 세분화한 피크 분율, 그리고 Figure 5(e)는 0.5~4.5 ppm 영역에서 검출되는 지방족 성분을 세분화한 피크 분율을 나타낸 것이다. 이 중 Figure 5(c)의 1환 방향족 화합물은 PP280에서 25%의 분율을 보이나, PP300, PP320, PP340, PP360 모두 20% 내외의 유사한 값을 가지는 것을 알 수 있으며, 이는 원료 내에 포함되어 있던 1환 방향족 화합물이 320 ℃까지 대부분 제거되며, 이후의 온도에서는 추가적으로 제거되는 양이 적기 때문에 더 높은 열처리 온도에서도 값의 변화가 크지 않은 것으로 사료된다. 2환 방향족 화합물은 열처리 온도가 증가함에 따라 그 적분값이 점차 감소하여 30.8%에서 26.9%까지 감소하는 것을 확인하였다. 그러나 이들 성분은 PP320, PP340, PP360에서 27% 내외의 매우 유사한 값을 가지는 것으로 보아, 320 ℃까지 대부분 제거되어 340 ℃부터는 거의 제거되지 않는 것으로 사료된다. 한편, 7.8~9.0 ppm 영역에서 검출되는 3환 이상의 다환방향족 화합물은 열처리 온도가 증가함에 따라 2.9%에서 14.5%까지 증가하였으며, 이에 따라

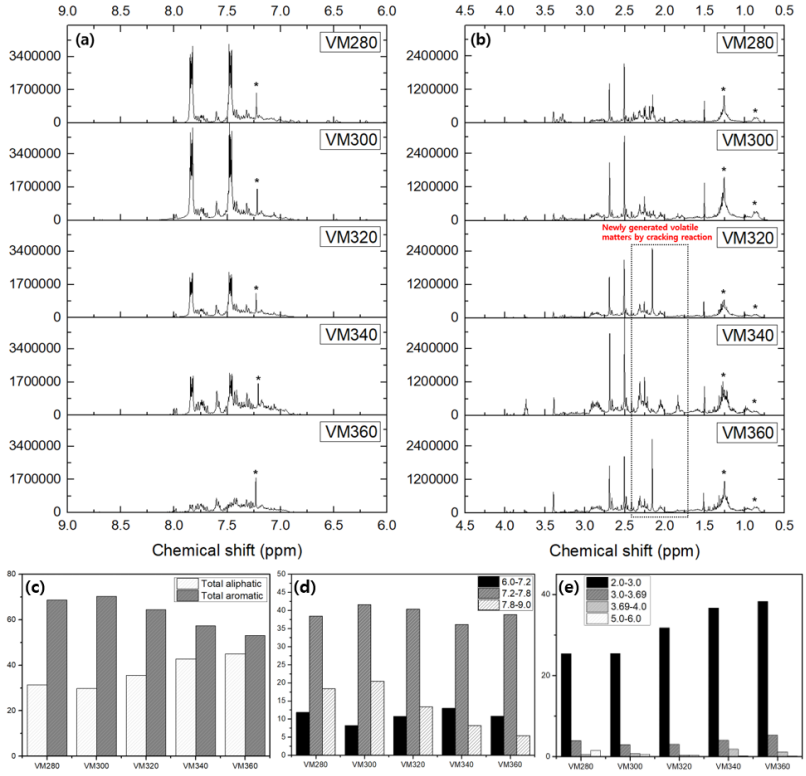

Figure 4. ^{1}H-NMR spectra of volatile matters; (a) aromatic region at the chemical shift of 6.0~9.0 ppm, (b) aliphatic region at the chemical shift of 0.5~4.5 ppm, and relative peak area of (c) total aromatic/aliphatic, (d) aromatic hydrocarbons, and (e) aliphatic hydrocarbons.

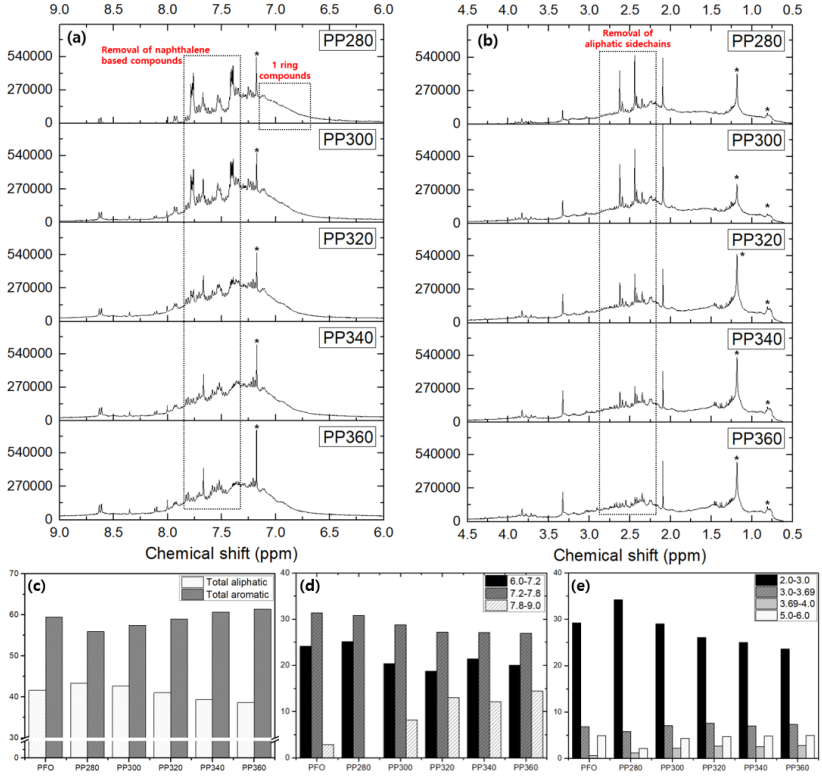

Figure 5. ^{1}H-NMR spectra of pitches; (a) aromatic region at the chemical shift of 6.0~9.0 ppm, (b) aliphatic region at the chemical shift of 0.5~4.5 ppm, and relative peak area of (c) total aromatic/aliphatic, (d) aromatic hydrocarbons, and (e) aliphatic hydrocarbons.

Table 1. Elemental Analysis Results and Aromaticity of Pitches

		Samples				
		PP280	PP300	PP320	PP340	PP360
Elemental analysis results	C	92.2	91.6	92.2	92.2	92.3
	H	7.2	7.1	7.0	7.0	6.8
	N	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04
	S	0.08	0.07	0.04	0.04	0.02
C/H mole ratio		1.07	1.07	1.10	1.11	1.13
Aromaticity (f_a)		0.74	0.77	0.78	0.78	0.80

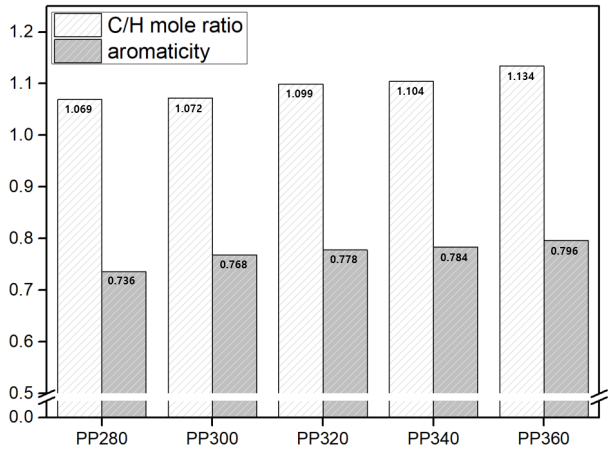

Figure 6. C/H mole ratio, and aromaticity of pitches.

280~360 ℃의 온도 범위에서 원료 내에 포함되어 있던 성분 간 중합반응이 발생한 것으로 사료된다.

3.3.2. 방향족화도 분석

중질유분에 대한 방향족화도 분석은 하기 Brown-Ladner법을 기반으로 한 식 (1)이 사용되었다.

$$f_a = C_{ar}/C = \frac{C/H - (1/x)H_\alpha/H - (1/y)H_o/H}{C/H} \quad (1)$$

이때, C/H는 탄소와 수소의 몰비이며 원소분석 결과로부터 계산되었다. H_α/H는 전체 수소 중 α 탄소와 결합되어 있는 수소의 비, H_o/H는 전체 수소 중 β 탄소 및 γ 탄소에 결합되어 있는 수소의 비로, H_α/H와 H_o/H 값은 모두 ^{1}H-NMR 스펙트럼의 적분 값으로부터 계산되었다. 또한 식 (1)에 포함되어 있는 x, y는 β 탄소 및 γ 탄소에 결합되어 있는 수소의 평균 개수로, 본 연구에서는 $x = y = 2$로 고정하여 계산하였다.

원소분석 결과 및 식 (1)로부터 계산된 중질유분의 방향족화도 및 원소분석 결과를 Table 1 및 Figure 6에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 지방족 화합물이 제거되어 탄소 대비 수소의 분율이 상대적으로 많이 낮아지며, 이에 따라 C/H 몰비 및 방향족화도 값이 증가함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

PFO를 열처리하여 피치를 제조하는 과정에서, 280~360 ℃의 온도 영역에서 분리된 휘발유분 및 중질유분의 구조변화를 파악하기 위하여 각 열처리 온도에 따른 휘발유분과 중질유분을 분리하는 실험을 실시하였다. 휘발유분의 구조 분석 결과, 원료에 포함되어 있던 1환 이하의 방향족 화합물은 280 ℃ 이전에 모두 제거되어 VM280 시료에서는 그 피크가 검출되지 않았으며, 2환 방향족 화합물들은 340 ℃까지 대부분 제거되어 VM360에서 해당 피크가 거의 검출되지 않는 것을 확인하였다. 휘발유분의 지방족 탄화수소에 대한 NMR 스펙트럼으로부터 크래킹 반응에 의하여 방향족 화합물과 지방족 곁사슬이 분해됨에 따라 검출된 것으로 사료된다. 중질유분의 NMR 구조분석 결과, 1환 및 2환은 휘발유분의 구조분석결과와 유사한 경향을 보여주며, 3환 이상의 다환방향족 화합물은 중질유분 내에 잔류하는 일부 성분들 간의 중합반응이 발생한 것으로 사료된다. 원소분석 결과로부터 계산된 C/H 몰비 및 방향족화도 값 역시 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 방향족 화합물 간 중합반응 및 크래킹 반응 반응에 의한 지방족 휘발유분의 분리에 의하여 그 값이 소폭 상승한 것으로 사료된다.

감 사

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. K. H. Kim, M.-S. Park, M.-J. Jung, and Y.-S. Lee, Influence of textural structure by heat-treatment on electrochemical properties of pitch-based activated carbon fiber, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 598-603 (2015).
2. M.-S. Park, Y. Ko, M.-J. Jung, and Y.-S. Lee, Stabilization of pitch-based carbon fibers accompanying electron beam irradiation and their mechanical properties, *Carbon Lett.*, **16**, 121-126 (2015).
3. M. S. Park, S. Cho, E. Jeong, and Y.-S. Lee, Physico-chemical and electrochemical properties of pitch-based high crystallinity cokes used as electrode material for electric double layer capacitor, *J. Ind. Eng. Chem.*, **23**, 27-32 (2015).
4. K. H. Kim, D. An, J. W. Kim, and Y.-S. Lee, The effect of fluorination on wettability between cokes and binder pitch for carbon block with high density, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 677-681 (2018).
5. J.-H. Kim, D. Y. Kim, and Y.-S. Lee, The effects of carbon coat-

ing onto graphite filler on the structure and properties of carbon foams, *Carbon Lett.*, **21**, 111-115 (2017).
6. J. G. Kim, J. H. Kim, B. C. Bai, Y. J. Choi, J. S. Im, T.-S. Bae, and Y.-S. Lee, Influence of kneading ratio on the blending interaction of coke aggregates on manufacturing a carbon block, *Carbon Lett.*, **28**, 24-30 (2018).
7. M. Srivastava, M. Kumar, U. C. Agrawal, and M. O. Garg, Comparison of structural properties of pitches prepared from petroleum refinery/petrochemical residues using NMR spectroscopy, *Open Pet. Eng. J.*, **5**, 14-20 (2012).
8. J. G. Kim, F. Liu, C.-W. Lee, Y.-S. Lee, and J. S. Im, Boron-doped carbon prepared from PFO as a lithium-ion battery anode, *Solid State Sci.*, **34**, 38-42 (2014).
9. 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**, 78-83 (2018).
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. A. Cristadoro, S. U. Kulkarni, W. A. Burgess, E. G. Cervo, H. J. Räder, K. Müllen, D. A. Bruce, and M. C. Thies, Structural characterization of the oligomeric constituents of petroleum pitches, *Carbon*, **47**, 2358-2370 (2009).
12. M. Ghashghaee, Predictive correlations for thermal upgrading of petroleum residues, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **115**, 326-336 (2015).
13. P. Álvarez, N. Díez, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, and M. Granda, An insight into the polymerization of anthracene oil to produce pitch using nuclear magnetic resonance, *Fuel*, **105**, 471-476 (2013).
14. Y. Cheng, C. Fang, J. Su, R. Yu, and T. Li, Carbonization behavior and mesophase conversion kinetics of coal tar pitch using a low temperature molten salt method, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **109**, 90-97 (2014).
15. D. Y. Kim, J.-H. Kim, H.-I. Lee, and Y.-S. Lee, The characteristics of mesophase pitch prepared by heterogeneous fluorination process from pyrolysis fuel oil, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 537-542 (2016).
16. J.-S. Hwang, C.-H. Lee, K.-H. Cho, M.-S. Kim, C.-J. Kim, S.-K. Ryu, and B.-S. Rhee, Preparation of anisotropic/isotropic pitches from NCC-PFO, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 551-558 (1995).
17. J.-Y. Jung, M.-S. Park, M. I. Kim, and Y.-S. Lee, Novel reforming of pyrolized fuel oil by electron beam radiation for pitch production, *Carbon Lett.*, **15**, 262-267 (2014).
18. K. H. Kim, S. Lee, D. An, and Y.-S. Lee, Effect of β-resin of petroleum-based binder pitch on density of carbon block, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 432-436 (2017).
19. M.-J. Jung, Y. Ko, and Y.-S. Lee, Synthesis of pitch from PFO, byproduct of naphtha cracking process using UV irradiation and $AlCl_3$ catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 224-228 (2015).
20. M.-J. Jung, J.-Y. Jung, D. Lee, and Y.-S. Lee, A new pitch reforming from pyrolysis fuel oil by UV irradiation, *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**, 70-74 (2015).
21. S. W. Seo, J. H. Kim, Y.-S. Lee, and J. S. Im, Identification of synthesized pitch derived from pyrolyzed fuel oil (PFO) by pressure, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 652-656 (2018).
22. J. G. Kim, J. H. Kim, J. S. Im, Y.-S. Lee, and T.-S. Bae, Empirical study of petroleum-based pitch production via pressure- and temperature- controlled thermal reactions, *J. Ind. Eng. Chem.*, **62**, 176-184 (2018).
23. J.-Y. Jung and Y.-S. Lee, Preparation of pitch from pyrolized fuel oil by electron beam radiation and its melt-electrospinning property, *Carbon Lett.*, **15**, 129-135 (2014).
24. 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 TLC-FID and MALDI-TOF, *Fuel*, **167**, 25-30 (2016).
25. H. Jo, M.-J. Jung, H.-I. Lee, and Y.-S. Lee, Preparation and characterization of mesophase pitches from petroleum residues using two-step heat treatment, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **27**, 421-430 (2016).
26. Y. Zhu, X. Zhao, L. Gao, and J. Cheng, Pyrolysis kinetics and microstructure of thermal conversion products on toluene soluble component from two kinds of modified pitch, *Carbon Lett.*, **28**, 38-46 (2018).
27. S. L. Silva, A. M. S. Silva, J. C. Ribeiro, F. G. Martins, F. A. D. Silva, and C. M. Silva, Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review, *Anal. Chim. Acta*, **707**, 18-37 (2011).
28. 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).