

Pyrolyzed Fuel Oil/Coal-tar 혼합원료의 열중합 반응에 따른 Pitch 제조 특성

이은별 · 김형기^{*,†}

화학물질안전원, *한국소방안전원 대전충남지부
(2020년 4월 13일 접수, 2020년 5월 14일 심사, 2020년 5월 22일 채택)

Characteristics of Pitch Production of Pyrolyzed Fuel Oil/Coal-tar Blending Feedstock by Thermal Polymerization Reaction

Eunbyul Lee and Hyeong Gi Kim^{*,†}

National Institute of Chemical Safety, Daejeon 34111, Republic of Korea
*Korea Fire Safety Institute Daejeon-Chungnam Branch Office, Daejeon 34426, Republic of Korea
(Received April 13, 2020; Revised May 14, 2020; Accepted May 22, 2020)

초 록

본 연구에서는 PFO와 Coal-tar의 구조와 열 중합 거동 분석을 통해 PFO와 Coal-tar으로 구성된 혼합 원료의 피치 합성 간 제조 특성을 확인하였다. 원소분석과 FT-IR 분석을 통해, PFO와 Coal-tar 각각 0.355, 0.818로 방향족화도 수치를 확인하였다. 또한, PFO와 Coal-tar의 열중합 분석을 통해 질량 감소곡선의 차이를 확인하였으며, 이러한 현상은 방향족화도와 관능기 함량에 따른 구조적 안정성에 기인한 것으로 판단된다. 피치 제조 특성은 PFO를 원료로 사용한 피치가 혼합원료로부터 제조된 피치보다 평균적으로 낮은 수율과 높은 연화점을 보임을 확인하였다. 특히 유사한 연화점을 가지는 P360 (138.5 °C)과 B420 (141.4 °C)을 비교하였을 때, 두 피치의 탄화수율은 각각 29.89, 49.03 wt%로 Coal-tar가 혼합된 경우 약 20 wt% 향상됨을 확인하였다. 이러한 결과는 다량의 알킬기를 포함하여 높은 피치 중합 반응성을 가지는 PFO와 높은 열적 안정성을 가지는 Coal-tar의 혼합에 기인한 것으로 판단된다.

Abstract

In this study, blended feedstock derived pyrolyzed fuel oil (PFO) and coal-tar was prepared to produce a pitch by thermal polymerization reaction for manufacturing artificial graphite materials. The aromaticity value of 0.355 and 0.818 was obtained for PFO and coal-tar, respectively. In addition, PFO and coal-tar exhibited the difference tendency of weight loss curve for thermogravimetric analysis, which is related to the structural stability depending on the aromaticity and functional groups. The production characteristics confirmed that the pitch derived PFO showed lower production yield and higher softening point than that using blended feedstock. In particular, when comparing P360 (138.5 °C) and B420 (141.4 °C) having similar softening points, the production yields of both pitches exhibited 29.89 and 49.03 wt%, respectively. This is mainly due to the blending of PFO and coal-tar having high pitch polymerization reactivity including a large amount of alkyl groups and coal-tar having high thermal stability. This phenomenon indicated that the increased production yield is because of a synergic effect of both the high reactivity of PFO and thermal stability of coal-tar.

Keywords: Pyrolyzed fuel oil, Coal-tar, Pitch, Artificial graphite, Thermal reaction

1. 서 론

인조흑연은 낮은 밀도와 함께 높은 열 및 전기전도도 등의 특성을 가지고 있으며, 특히 2500 °C 이상의 고온에서도 안정적으로 구조 유지가 가능하여 제철/제강용 전극봉, 고온 발열체용 히터, 핵융합로와 같은 고온 반응로의 벽재, 우주항공기기의 피복재 등으로 활용되고

있다[1-3]. 이러한 구조체에 있어 물리적인 강도는 매우 중요한 요소로 작용하게 되는데, 일반적으로 인조흑연의 물리적 강도는 재료의 기공도의 영향을 받는다. 일반적으로 기공도가 증가하는 경우 인조흑연의 물리적 강도가 하락하게 되며, 이러한 기공도 향상을 위해서는 적절한 원료 선정과, 인조흑연 합성 및 성형 공정 전반에 걸친 공정 최적화가 매우 중요하다[4].

인조흑연은 골재와 바인더의 혼합, 성형, 탄화, 함침, 및 흑연화의 공정을 통해 제조된다. 일반적으로 인조흑연 제조의 골재로는 분쇄된 코크스나 흑연이 사용되며, 이들 재료는 열적인 용융과 용체를 통한 용해가 불가하여 피치와 같은 접착제와 함께 혼합하여 사용된다. 하지만 피치는 탄화 과정 중 저비점 성분의 휘발과 크래킹 등의 반응으

† Corresponding Author: Korea Fire Safety Institute Daejeon-Chungnam Branch Office, Daejeon 34426, Republic of Korea
Tel: +82-42-634-0119 e-mail: 3son@kfsi.or.kr

Table 1. Bulk Properties of PFO and Coal-tar

Feedstock	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)	H/C ratio	Aromaticity	Quinoline insoluble (QI, wt%)
PFO	91.9	7.9	N.D.	0.1	1.032	0.355	N.D.
Coal-tar	88.7	5.3	1.4	0.4	0.717	0.818	3.13

로 인해 40 wt%의 질량 감소가 발생하게 된다. 이러한 질량 감소는 결국 성형체의 변형 혹은 기공형성에 영향을 미치므로 탄화수율이 높은 피치가 바인더로 유리하다. 피치의 탄화수율은 분자량이 높은 피치를 적용함으로써 향상시킬 수 있으나, 동시에 연화점의 상승을 야기하여 혼합 공정의 온도증가와 점도 상승으로 인한 균일성 저하 등의 문제가 발생하게 된다[5]. 따라서 바인더용 피치는 낮은 연화점을 가지며 동시에 높은 탄화수율을 가져야 한다. 함침공정은 성형체의 탄화과정에서 발생하는 기공구조에 탄소화가 가능한 재료를 함침/재열처리 함으로써 인조흑연의 기공도를 제어하는 공정으로 함침제 또한 피치가 많이 사용된다. 함침용 피치의 경우에도 성형체의 기공구조에 침투하여 탄소화 되어야 하므로 일반적으로 분자량이 작은 재료가 사용되며, 동시에 높은 탄화수율이 요구된다.

피치의 연화점, 탄화수율과 같은 물성은 화학적 구조와 분자량에 따라 달라지며, 이러한 물성은 피치의 합성 원료의 구조에 지대한 영향을 받는다. 피치의 합성 원료로는 주로 석유계 잔사유 혹은 Coal-tar를 사용하며, 사용 원료의 구조는 합성 피치의 물리적, 화학적 특성에 영향을 미친다. 일반적으로 석유계 잔사유에는 긴 다량의 알킬기가 포함되어 있으며, Coal-tar의 경우 방향족화도가 매우 높아, 동일 연화점을 가지는 경우 Coal-tar로부터 제조된 피치에서 더 높은 탄화수율을 나타낸다고 알려져 있다[6]. 하지만 피치의 합성 반응은 크래킹(cracking) 과정에서 발생하는 라디칼에 의해 진행되므로 상대적으로 알킬기와 같은 관능기(functional group)를 다수 함유하고 있는 석유계 원료가 더 높은 중합특성을 가지게 된다. 따라서 바인더 및 함침용 피치의 물성을 향상시키기 위해서는 원료의 구조에 대한 분석과 함께 그에 따른 적절한 전처리 공정이 중요하다고 할 수 있다.

이러한 석유계 잔사유의 중합특성을 제어하기 위하여 이중 원료 혼합을 통한 피치 제조연구가 활발히 이루어지고 있다. 기존 연구에 따르면, 석유계 잔사유와 Coal-tar 혼합원료의 혼합비에 따른 피치제조 특성을 고찰한 결과, 혼합비에 따라 제조수율과 중합 반응 제어가 가능한 것으로 보고되었다[7]. 또한 혼합비에 따라 연화점 및 탄화수율 피치의 주요물성 조절이 가능한 것으로 알려져 있으며, 인조흑연 제조용 함침 및 바인더 피치의 물성 제어를 위한 추가적인 연구가 요구되고 있다[8].

본 논문에서는 석유계 잔사유와 Coal-tar의 혼합을 통해 연화점이 낮으며, 동시에 탄화수율이 높은 바인더 및 함침용 피치의 제조방법에 대하여 연구하였다. 석유계 잔사유로 납사분해공정 잔사유(pyrolyzed fuel oil, PFO)를 사용하였으며, Coal-tar와 8 : 2 중량비로 혼합하여 피치를 합성하였다. 원료와 제조된 피치의 구조는 원소분석과 적외선 분광도계(fourier transform infrared spectra, FT-IR)를 활용하여 분석하였으며, 이에 따른 탄화 수율은 열 중량 분석법(thermogravimetric analysis, TGA)을 통해 확인하였다.

2. 실험

2.1. 원료

피치 합성 원료로 LG화학의 PFO와 포스코케미칼의 Coal-tar를 준비하였다. 두 원료의 혼합에 따른 제조 피치의 특성 비교를 위해 PFO만을 활용하여 제조한 피치와, PFO와 Coal-tar를 80 : 20의 중량비로 혼합한 원료로부터 제조된 피치를 준비하였다. PFO와 Coal-tar는 1 h의 물리적인 교반을 통해 단순 혼합하였다. 특별한 전처리 없이 피치 합성에 활용하였으며, 두 전구체의 물성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 피치 합성

실험은 5 L급 auto-clave 반응기를 사용하였고 정밀한 온도제어를 위해 반응기 내부와 히터에 각각 열전대와 컨트롤을 부착하였으며, 이들의 시리얼 제어를 통해 반응 온도를 제어하였다. 실험 중 온도제어는 목표온도 대비 최대 2 °C의 오차를 허용하였다.

피치의 합성은 360, 380, 400, 420 °C 조건에서 3 h 동안 유지하여 진행하였다. 열처리 과정 중 시료의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 200 cc/min의 속도로 흘려주었으며, 반응 중 가열 속도는 약 2.5 °C/min으로 하였다. 반응 중의 열 구배를 최소화하기 위하여 교반을 100 rpm으로 실시하였다. 준비된 원료에 따른 제조 피치의 합성조건은 Table 2에 나타내었으며, 각각의 조건에서 제조된 시료를 명명하였다.

반응 중 기화되는 저비점의 성분들은 챔버 상단의 파이프를 통해 냉각기를 거쳐 액화되어 별도의 탱크로 분리, 회수하였다. 제조된 피치는 반응 종료 후 자연 냉각시켜, 상온에서 채취하였다.

2.3. 분석

2.3.1. 화학구조 분석

원료와 제조된 피치의 탄소, 수소, 황, 질소 원소의 함량을 분석하기 위해 Thermo fisher scientific 사의 Flash 200 organic elemental analyzer를 활용하였다. 또한, 원료와 제조된 피치의 관능기와 방향족화도를 조사하기 위해 적외선 분광광도계가 활용되었다. 사용된 장비는 Bruker사의 ALPHA-T이며, dried KBr pellets 방법을 통해 4000~400 cm⁻¹의 범위에 대하여 조사하였다. 방향족화도는 C-H aromatic vibration (3050 cm⁻¹)과 C-H aliphatic (2920 cm⁻¹)의 피크 값의 합산에 대한 C-H aromatic vibration (3050 cm⁻¹)의 비율을 식 (1)을 통해 계산하였다[9].

$$\text{Aromaticity} = \frac{I_{3,050 \text{ cm}^{-1}}}{I_{3,050 \text{ cm}^{-1}} + I_{2,920 \text{ cm}^{-1}}} \quad (1)$$

2.3.2. 열 특성 분석

연화점은 ASTM 3461에 따라 Mettler Toledo사의 DP70을 통해 측정하였다. 제조된 피치는 50 °C로 예열한 후 2.0 °C/min으로 가열하며 연화점 분석을 실시하였다.

Table 2. Experimental Conditions of the Thermal Reaction

Name	Blend ratio		Temp. (°C)	Time (min)	Production yield (wt%)	Softening point (SP, °C)
	PFO	Coal-tar				
P360	100	0	420	180	28.6	138.5
P380	100	0			23.8	167.1
P400	100	0			21	205
P420	100	0			19.2	262.7
B360	80	20			43	< 25
B380	80	20			35.6	81.9
B400	80	20			33.8	106.8
B420	80	20			29.3	141.4

Table 3. Bulk Properties of the Pitch Prepared by Thermal Reaction

Sample name	Element contents					Aromaticity
	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)	H/C ratio	
P360	92.7	6.8	-	0.1	0.88	0.213
P380	93.1	6.2	-	0	0.80	0.222
P400	93.5	5.7	-	0	0.73	0.279
P420	93.8	5.1	-	0	0.65	0.377
B360	92.9	6.2	0.4	0.2	0.80	0.779
B380	92.9	5.8	0.4	0.2	0.75	0.810
B400	93.5	5.5	0.4	0.2	0.71	0.828
B420	94.1	5.0	0.4	0.1	0.64	0.869

열 중량 분석은 RIGAKU 사의 Thermo plus EVO II TG8120를 통하여 실시하였다. 약 5.0 mg의 피치를 분석에 사용하였으며, 질소 분위기에서 900 °C까지 분당 5.0 °C/min으로 가열하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PFO와 Coal-tar의 특성과 열 중합 거동

피치 합성 원료로 사용한 PFO와 Coal-tar의 기본 물성은 원소분석(EA), 퀴놀린 불용분을 통해 조사하였으며, 이를 Table 3에 나타내었다. 원소분석 결과, PFO와 Coal-tar는 각각 91.9, 88.7%의 탄소 함량비와 7.9, 5.3%의 수소 함량비를 보였다. 수소원자 당 탄소 원자비(H/C ratio)의 경우 PFO와 Coal-tar 각각 1.032, 0.717로 나타났으며, 이로보아 PFO는 다수의 알킬관능기를 함유하고 있으며, Coal-tar의 경우 상대적으로 높은 방향족화도(aromaticity)를 이루고 있을 것으로 예측할 수 있다. 질소와 황 성분의 경우 PFO에서는 0.1% 이하로 거의 존재하지 않으며, Coal-tar의 경우 1.8% 이상으로 나타났다. 불순물 함량을 나타내는 퀴놀린 불용분(QI)의 경우에도 PFO에서는 검출되지 않았으나, Coal-tar는 3.13%의 불순물 함량을 보였다.

원료의 화학적 구조는 적외선 분광광도계를 통해 조사하였으며 이를 Figure 1에 나타내었다. 앞선 원소분석결과에서의 예측에서와 동일하게 PFO의 경우 방향족 C-H에 의한 피크(3050 cm^{-1})와 높은 강도의 관능기 피크(2920 cm^{-1})가 동시에 나타났으며, 다수의 메틸렌 브리지(methylene bridge; 1465 cm^{-1})와 메틸기(methylene group; 1450 cm^{-1})가 관찰되었다[9]. Coal-tar의 경우 상대적으로 매우 작은 C-H 관능기 피크를 보였으며, PFO에 비해 낮은 메틸렌 브리지와 메틸기를 보였

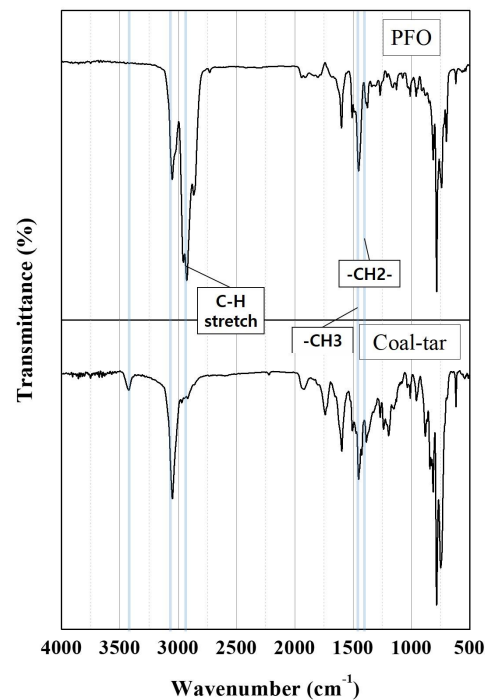


Figure 1. Fourier transform infrared spectra of PFO and Coal-tar.

다. 각 원료의 방향족화도를 비교하기 위해 전체 C-H 피크에 대한 방향족 C-H 피크의 비율을 계산하였으며 이를 Table 3에 함께 나타내

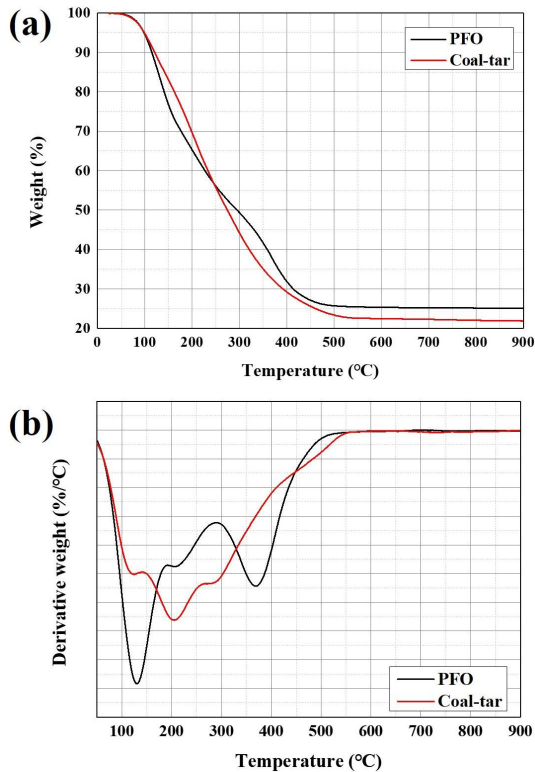


Figure 2. Thermogravimetric analysis of PFO and Coal-tar (a) TG curve, (b) Derivative TG.

었다. 방향족화도의 경우 PFO와 Coal-tar 각각 0.355, 0.818로 Coal-tar에서 2.3배 이상의 방향족화도를 보였다.

원료의 구조특성이 피치중합 및 탄화 거동에 미치는 영향을 예측하기 위해 열 중량 분석을 실시하였으며 이를 Figure 2(a)에 나타내었다. 열 중량 분석 결과 900 °C에서 PFO의 잔존량은 25.05 wt%, Coal-tar의 잔존량은 21.87 wt%로, PFO가 더 높은 탄화수율을 나타내었다. 각 온도구간별 질량 변화 거동을 자세하게 알아보기 위하여, 열 중량 분석 결과를 미분하여 미분 열 중량 곡선을 Figure 2(b)에 도시하였다. PFO의 경우 각각 130, 370 °C에서 중량감소 피크를 보이는데, 첫 번째 피크의 경우 PFO 내에 함유되어 있는 저비점 성분의 휘발에 의한 것으로 사료된다. 370 °C 근방의 두 번째 피크의 경우 약 300~500 °C의 넓은 범위에 분포되어 있다. 일반적으로 피치의 고분자화는 크래킹 반응에 의해 발생하는 라디칼에 의해 촉진되며, 이러한 고분자화 반응은 400 °C 이상에서 급격하게 진행된다고 알려져 있다[10-12]. 따라서 300~500 °C 영역에서의 질량 감소는 PFO의 관능기들이 크래킹 반응에 의해 분해되어 일어나는 질량 감소로 생각된다. Coal-tar의 경우 200 °C 부근에서의 최대 피크를 보이며 100~550 °C 영역에 걸쳐 지속적인 질량 감소 경향을 나타낸다. 특히 PFO의 두 번째 피크 영역에 해당하는 300~500 °C에서 특별한 피크가 관찰되지 않으며, 이 영역을 지나며 PFO와 중량감소량이 반전되는 형태를 보인다. 이로부터 Coal-tar 피치 중합에 대한 반응성이 PFO에 비해 현저히 낮음을 알 수 있다. 앞선 원소분석과 IR 분석에서 Coal-tar의 경우 PFO에 비해 매우 높은 방향족화도와 함께 낮은 관능기 함유를 보였는데, 방향족화도가 높을수록 구조적 안정성이 높아지며, 피치 합성을 위한 라디칼의 발생이 어려운 것으로 알려져 있다[13]. 따라서 PFO와 Coal-tar의 피치 중합 반응성의 차이는 두 원료의 구조적 차이에 기인한다고 판단된다.

3.2. PFO와 PFO/Coal-tar 혼합 개질된 피치의 특성 비교

앞선 3.1에서 고찰된 결과를 토대로 PFO와 PFO/Coal-tar를 80 : 20의 중량비로 혼합된 샘플을 이용하여 360~420 °C의 조건에서 피치 합성을 실시하였으며, 구체적인 공정조건과 피치 수율, 연화점을 Table 2에 나타내었다.

PFO로부터 제조된 피치의 수율은 P360에서 28.6 wt%로 나타났으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하여 P420에서는 19.2 wt%를 보였다. PFO와 Coal-tar가 혼합된 피치의 수율 또한, B360에서 B420으로 합성온도가 증가함에 따라 43 wt%에서 29.3 wt%로 감소하는 결과를 보였다. 이러한 수율 감소는 합성 온도가 증가함에 따라 저비점 성분이 휘발되며, 동시에 크래킹 반응으로 인해 관능기가 제거된 결과로 보인다.

연화점의 경우, 피치 합성 온도가 증가함에 따라 상승하는 결과를 보였으며, P360에서 138.5 °C, P420에서 262.7 °C를 나타내었다. PFO와 Coal-tar가 혼합된 피치의 경우 360 °C 이하의 합성 온도에서는 상온에서 고형의 피치가 제조되지 않았으며, 합성온도가 증가함에 따라 B380과 B420에서 각각 81.9, 141.4 °C의 연화점을 보였다. 이는 피치 합성 수율에서와 마찬가지로, 합성온도가 증가함에 따라 저비점 성분이 점차 제거되며, 크래킹에 의한 고분자화가 진행된 결과로 판단된다.

같은 열처리 조건에서 PFO와 PFO/Coal-tar 혼합 원료로부터 제조된 피치의 물성을 비교하였을 때, PFO에서 제조된 피치가 더 낮은 수율과 높은 연화점을 보임을 알 수 있다. 이러한 경향은 3.1에서 고찰한 바와 같이 PFO가 상대적으로 비점이 더 낮은 성분으로 이루어져 있으며, 동시에 높은 중합반응성을 가지고 있기 때문으로 사료된다. 뿐만 아니라, Coal-tar에 분포하고 있는 높은 방향족화도의 성분들은 피치 합성과정 후에도 휘발에 의해 제거되지 않고 반응된 피치에 분포하며, 고분자화된 성분들에 용매와 같이 작용하며 연화점을 낮추게 된다.

합성된 피치의 화학적 구조는 FT-IR을 통해 파악하였으며, 그에 대한 결과를 Figure 3에 나타내었다. FT-IR 분석결과 PFO로부터 제조된 피치의 합성온도가 증가함에 따라 방향족 C-H에 의한 피크(3050 cm^{-1})가 점차 증가하며, 동시에 관능기 피크(2920 cm^{-1})는 감소함을 확인할 수 있다. 즉, 피치의 합성온도가 증가함에 따라 앞서 언급하였던 알킬기의 크래킹과 이에 따른 중축합 고분자화가 일어남을 알 수 있다. PFO/Coal-tar 혼합원료로부터 제조된 피치의 경우에도 이와 유사한 형태의 경향을 보인다. 이러한 경향을 정량적으로 비교하기 위해 방향족화도를 계산하였으며 원소분석결과와 함께 Table 3에 나타내었다.

PFO로부터 제조된 피치와 PFO/Coal-tar 혼합 원료로부터 제조된 피치 모두 피치 합성온도가 증가함에 따라 저비점 성분의 휘발과 크래킹 반응에 의한 고분자화로 인해 방향족화도가 급격히 증가하는 결과를 보였다. 원소분석 결과의 수소에 대한 탄소 원자비 또한 피치 합성온도가 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 결과를 보였다.

제조된 원료에 따라서는 PFO로부터 제조된 피치에 비해 PFO/Coal-tar 혼합 원료로부터 제조된 피치에서 2.3배 이상 높은 방향족화도와 더 낮은 수소원소 함량비를 보였다. 이는 PFO와 Coal-tar의 원료 분석에서와 유사한 결과이며, 단순한 PFO와 Coal-tar의 혼합비 제어만으로 피치 합성의 반응성과 제조 피치의 연화점을 제어가 가능함을 시사한다.

3.3. 합성 피치의 탄화 거동

제조된 피치의 탄화 거동을 확인하기 위하여 열 중량 분석을 실시하였으며, 이를 Figure 4에 나타내었다. PFO로부터 제조된 피치의 900

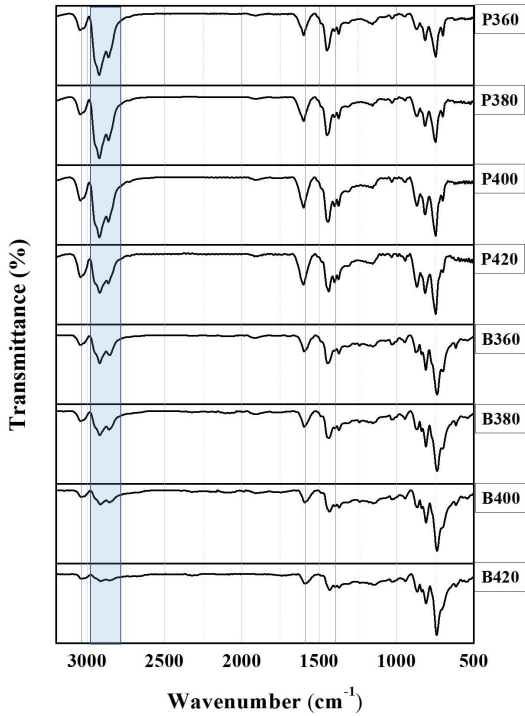


Figure 3. Fourier transform infrared spectra of the pitch prepared by thermal reaction.

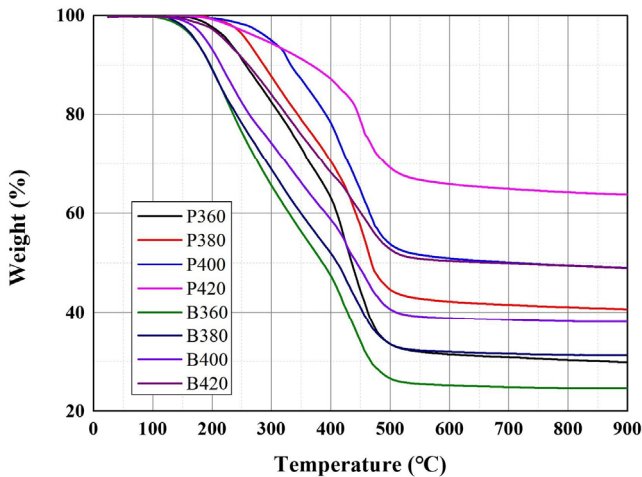


Figure 4. Thermogravimetric analysis of the prepared pitch by thermal reaction.

°C에서의 탄화 수율은 P360, P380, P400, P420 각각 29.89, 40.49, 49.01, 69.73 wt%로 합성온도가 증가함에 따라 상승되는 결과를 보였다. PFO/Coal-tar 혼합 원료로부터 제조된 샘플의 경우에도 B360, B380, B400, B420 각각 24.70, 31.39, 38.15, 49.03 wt%로 합성 온도가 증가함에 따라 탄화 수율이 증가하는 결과를 보였다. 이는 합성온도가 증가함에 따라 저비점 성분에 제거되어 탄화 과정에서 피치로부터 발생하는 휘발성분이 줄어들며, 고분자화가 진행되어 열적 안정성이 증가하기 때문으로 사료된다.

각 온도에서의 질량 감소 경향을 명확하게 확인하기 위해 미분 열중량 곡선을 Figure 5에 나타내었다. 제조된 피치는 원료에 상관없이

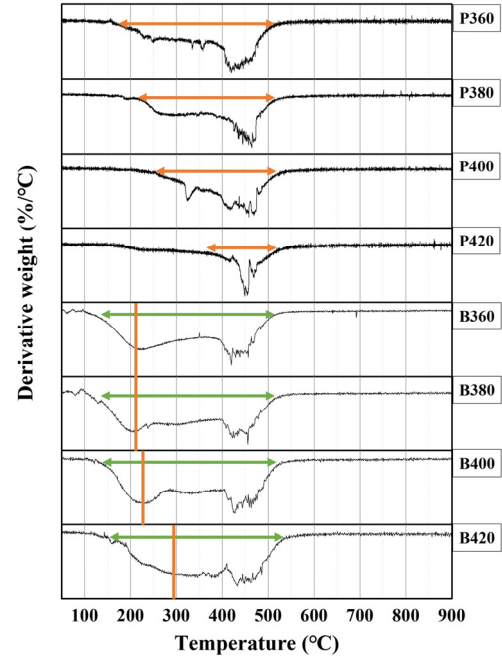


Figure 5. Derivative TG curves of the pitch prepared by thermal reaction.

모두 200~500 °C의 범위에서 중량 감소가 일어나 해당 온도 구간에서 피치의 열분해가 시작되는 것으로 관찰되었다. PFO로부터 제조된 피치의 경우 200~400 °C 영역에 넓게 분포하고 있는 질량 감소 영역에 합성 온도 증가에 따라 우측으로 이동하며 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 피치 합성 온도가 증가함에 따라 저비점 휘발 성분이 점차 제거되는 현상을 보여주는 결과이다. PFO/Coal-tar 혼합 샘플로부터 제조된 피치의 경우에는 PFO로부터 제조된 피치와는 달리 200~400 °C의 넓은 영역에 해당하는 영역이 일정하게 유지되며 200 °C 부근의 질량 감소 피크의 크기만 점차 감소하는 현상을 보인다. 200 °C 부근의 피크는 Coal-tar의 열중량 분석에서 관찰된 피크와 동일한 위치에 해당하며, 따라서 이러한 넓은 영역의 분포는 Coal-tar 내에 함유된 성분에 기인한다는 것을 알 수 있다. 이러한 Coal-tar에 함유된 성분은 피치 합성온도에서도 쉽게 휘발되지 않으며, 피치 합성 과정에서 피치에 지속적으로 분포하여 제조된 피치의 연화점을 낮추는 역할을 한다. 따라서 동일한 온도에서 합성된 피치일지라도 낮은 연화점을 유지할 수 있다.

특히 유사한 연화점을 가지는 P360 (138.5 °C)과 B420 (141.4 °C)를 비교하였을 때, 두 피치의 탄화수율은 각각 29.89, 49.03 wt%로 Coal-tar가 혼합된 경우 약 20 wt% 더 높은 결과를 보였다. 이러한 결과는 다량의 알킬기를 포함하여 높은 피치 중합 반응성을 가지는 PFO와 높은 열적 안정성을 가지는 Coal-tar가 시너지 효과를 일으킨 결과로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 PFO와 Coal-tar의 구조와 열 중합 거동을 통해 PFO와 Coal-tar를 혼합한 샘플의 피치 합성 거동에 대하여 알아보았다. PFO의 경우 다수의 관능기를 포함하고 있으며, 합성 과정에서 쉽게 크래킹 반응을 일으켜 급격한 중합 반응이 일어나는 결과를 보였다. 반면 Coal-tar의 경우 방향족화도가 매우 높아 상대적으로 매우 낮은 중합

반응성을 보였다.

PFO와 Coal-tar를 혼합하여 피치를 합성하는 경우 PFO의 높은 중합 반응성으로 인해 합성 온도가 증가함에 따라 급격한 고분자화를 일으키며, 동시에 Coal-tar 내 함유된 성분들이 합성된 피치에 존재하여 용매와 같이 작용하여 연화점을 낮추는 경향을 보였다. 이러한 효과로 인하여, PFO만으로 제조된 피치에 비해 PFO와 Coal-tar가 혼합된 원료로부터 제조된 피치에서 상대적으로 높은 수율과 연화점을 나타내는 결과를 보였다.

특히 Coal-tar가 혼합되는 경우 낮은 연화점에도 불구하고 약 20 wt%의 탄화수율 향상효과를 얻을 수 있었으며, 본 연구로부터 제조된 피치를 바인더 및 함침제로 적용하는 경우 높은 탄화수율로 인하여 낮은 기공도를 가지는 인조흑연을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. B. Zhong, G. L. Zhao, X. X. Huang, J. Liu, Z. F. Chai, X. H. Tang, G. Wen, and Y. Wu, Binding natural graphite with mesophase pitch: A promising route to future carbon blocks, *Mater. Sci. Eng. A*, **610**, 250-257 (2014).
2. G. Predeanu, C. Panaitescu, M. Bălănescu, G. Bieg, A. G. Borrego, M. A. Diez, P. Hackley, B. Kwecińska, M. Marques, M. Mastalerz, M. Misz-Kennan, S. Pusz, R. I. Suárez, S. Rodrigues, A. K. Singh, A. K. Varma, A. Zdravkov, and D. Životić, Microscopical characterization of carbon materials derived from coal and petroleum and their interaction phenomena in making steel electrodes, anodes and cathode blocks for the Microscopy of Carbon Materials Working Group of the ICCP, *Int. J. Coal. Geol.*, **139**, 63-79 (2015).
3. B. J. Kim, Y. H. Eom, O. Kato, J. Miyawaki, B. C. Kim, I. Mochida, and S. H. Yoon, Preparation of carbon fibers with excellent mechanical properties from isotropic pitches, *Carbon*, **77**, 747-755 (2014).
4. 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 binding interaction of coke aggregates on manufacturing a carbon block, *Carbon Lett.*, **28**, 24-30 (2018).
5. 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 (2017).
6. J. H. Kim, J. G. Kim, K. B. Lee, and J. S. Im, Effects of pressure-controlled reaction and blending of PFO and FCC-DO for mesophase pitch, *Carbon Lett.*, **29**, 203-212 (2019).
7. J. H. Kim and H. G. Kim, Characterization of pitch derived from petroleum residue and Coal-tar, *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **27**, 612-619 (2016).
8. 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).
9. M. Martinez-Escandell, M. A. Rodriguez-Valero, J. S. Coronado, and F. Rodriguez-Reinoso, Modification of the sintering behaviour of mesophase powder from a petroleum residue, *Carbon*, **40**, 2843-2853 (2002).
10. J. L. White and R. J. Price, The formation of mesophase microstructures during the pyrolysis of selected coker feedstocks, *Carbon*, **12**, 321-333 (1974).
11. X. Cheng, Q. Zha, X. Li, and X. Yang, Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene, *Fuel Process. Technol.*, **89**, 1436-1441 (2008).
12. R. Moriyama, H. Kumagaia, J. Hayashia, C. Yamaguchi, J. Mondorib, H. Matsui, and T. Chiba, Formation of mesophase spheres from a coal tar pitch upon heating and subsequent cooling observed by an *in situ* 1H-NMR, *Carbon*, **38**, 749-758 (2000).
13. 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).

Authors

Eunbyul Lee; M.D., Researcher, National Institute of Chemical Safety, Daejeon, 34111, Republic of Korea; byulee2@korea.kr
 Hyeong Gi Kim; Ph.D., Secretary General, Korea Fire Safety Institute Daejeon-Chungnam Branch Office, Daejeon, 34426, Republic of Korea; 3son@kfsi.or.kr