

# 열분해유 유래 피치로부터 이방성 미세구조 코크스 제조 및 특성 평가

조중훈<sup>\*,\*\*</sup> · 김지홍<sup>\*</sup> · 이영석<sup>\*\*</sup> · 임지선<sup>\*,\*\*\*,†</sup> · 강석창<sup>\*,†</sup>

\*한국화학연구원(KRICT) C1가스탄소융합연구센터

\*\*충남대학교 응용화학공학부

\*\*\*한국기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정

(2021년 10월 19일 접수, 2021년 11월 4일 수정, 2021년 11월 5일 채택)

## Preparation and Characterization of Pitch based Coke with Anisotropic Microstructure Derived from Pyrolysis Fuel Oil

Jong Hoon Cho<sup>\*,\*\*</sup>, Ji Hong Kim<sup>\*</sup>, Young-Seak Lee<sup>\*\*</sup>, Ji Sun Im<sup>\*,\*\*\*,†</sup> and Seok Chang Kang<sup>\*,†</sup>

*\*C1 Gas & carbon Convergent Research, 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*

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

*(Received October 19, 2021; Revised November 4, 2021; Accepted November 5, 2021)*

### 초 록

본 연구에서는 열분해유 유래 피치 합성 및 합성 피치로부터 이방성 미세구조를 갖는 코크스를 제조하고 그 특성을 평가하였다. 열분해유는 주로 방향족 고리가 2-3개로 구성된 분자로 이루어져 있어, 400 °C 이상의 온도에서 흡열반응인 축합중합으로 피치가 제조되었다. 코크스 반응기는 피치를 유동화 시키는 전처리 반응기, 코킹화 열에너지를 가해주는 preheater 및 코크스의 미세구조를 유도하는 코크스 드럼으로 구성되었으며, preheater의 온도를 400-490 °C로 조절하여 제조된 피치로부터 코크스를 제조하고 편광현미경, XRD 및 Raman spectroscopy로 특성을 평가하였다. Preheater의 온도가 460 °C에서 제조된 코크스는 이방성 미세조직이 flow 형태로 나타났으며, 높은 결정성으로 전기전도성이 72.0 S/cm이었다. 그리고 전도성 탄소 재료인 Super-P보다 대략 2.2배 높은 전기전도성을 나타냈다.

### Abstract

In this study, pitch was synthesized using pyrolysis fuel oil (PFO). Coke with mesophase microstructure was then prepared from the synthesized pitch and its properties were evaluated. Pitch was synthesized by poly-condensation reaction, which is an endothermic reaction at a temperature above 400 °C because the PFO was mainly composed of molecules with two to three aromatic rings. The Coke reactor was composed of the pretreatment reactor, preheater for applying heat energy, and coke drum for inducing microstructure of coke. Coke was prepared from synthesized pitch by controlling the temperature of the preheater to 400-490 °C, and properties were evaluated by polarization microscope, XRD and Raman spectroscopy. The coke prepared at a preheater temperature of 460 °C identified flow anisotropic microstructure, and the electrical conductivity was 72.0 S/cm due to high crystallinity. And the flow anisotropic coke showed approximately 2.2 times higher electrical conductivity than that of Super-P, a conductive carbon material.

**Keywords:** PFO, Pitch, Coke, Anisotropic, Conductivity

## 1. 서 론

인조 흑연은 높은 전기/열전도도, 기계적 강도, 열/화학적 안정성 같은 물리·화학적 특성이 우수하여 다양한 산업분야에서 사용되고 있다[1-3]. 인조 흑연은 석유 또는 석탄계 원료를 사용하여 제조되며, 중간물질로 피치와 코크스가 사용된다[4,5]. 피치는 일정 온도 이상에서 상변이가 일어나는 특징이 있고 점결성이 좋아 바인더로 사용된다. 그리고 코크스는 인조 흑연을 구성하는 필러로 사용되며, 침상 코크

† Corresponding Author: Ji Sun Im: University of Science and Technology (UST) Advanced Materials and Chemical Engineering, Daejeon 34113, Republic of Korea; Seok Chang Kang: C1 Gas & carbon Convergent Research, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Republic of Korea  
Tel: Ji Sun Im: +82-42-860-7366; Seok Chang Kang: +82-42-860-7642  
e-mail: Ji Sun Im: jsim@kRICT.re.kr; Seok Chang Kang: sckang@kRICT.re.kr

스와 등방 코크스로 구분된다. 등방 코크스는 모든 방향에서 배열이 유사하고 침상 코크스는 한 방향으로 배열되어 있다[6]. 침상 코크스는 배열이 한 방향으로 되어 있기 때문에 전기/열전도성이 우수하고, 인조 흑연 제조에 중요한 재료이다[7-9].

침상 코크스는 감압잔사유(VR, vacuum residue), 유동 접촉 분해 잔사유(FCC-DO, fluid catalytic cracking decant oil) 등과 같은 석유계 잔사유를 원료로 하여 지연 코킹 공정을 통해 제조된다[10-11]. 지연 코킹 반응기는 가열로의 관형 예열기에서 매우 빠른 속도로 열처리한 원료를 단열된 지연 코킹 반응기에 추가적인 열 공급 없이 공급된다. 공급된 원료는 반응기 내부에서 탄화가 일어나게 되며, 예열기 또는 수송 중에 탄화가 일어나지 않게 해야 하기 때문에 공급 원료의 속도 및 성분, 예열기의 온도 설정이 중요 인자이다[12]. 반응기 내부에서 탄화된 코크스의 크랙 사이로 휘발성 기체들이 배출되면서 코크스의 미세조직에 방향성을 부여하여 침상 코크스가 제조된다[5,13-15]. 침상 코크스는 미세조직이 한쪽 방향으로 향하기 때문에 높은 전기/열전도성을 나타내며, 미세조직의 방향성은 광학 현미경을 통하여 확인 가능하다.

Zhu[16-18]는 콜타르 피치를 활용하여 고품질의 침상코크스를 제조하기 위한 원료 분석을 진행하였다. QI (quinoline insoluble, 퀴놀린 불용분),  $\beta$ -레진 함량과 방향족 지수에 따른 침상 코크스의 이방성 미세조직을 비교하여 나타냈다. 하지만 콜타르 계만 사용하여 비교하였으며, 원료에 대한 비교 분석에 대한 어려움이 있다.

그리고 Li[19]는 콜타르와 바이오매스 타르 피치를 혼합하여 메조 페이스 피치와 침상코크스 형성에 관한 연구를 하였다. 혼합 비율에 따른 점도, 관능기에 따라 이방성 미세조직 형성에 미치는 영향을 연구하였으며, 핵자기공명 분광분석(NMR)를 통해 원료의 구성 성분 및 구조에 따른 이방성 미세조직의 형성에 대한 고찰을 하였다. 하지만 앞선 연구들은 비 연속식 반응기인 회분식 반응기를 사용하여 실제

공정에서는 사용하기 어려운 형태의 실험 방법들이 사용되고 있다.

본 연구에서는 지연 코킹 반응기와 유사한 코크스 반응기를 제작하여 preheater의 온도에 따른 코크스의 전도성에 대한 특성을 확인하였다. 코크스 제조하기 위한 피치는 380-450 °C에서 제조하였으며, 온도에 따른 연화점 특성을 확인하였다. 그 중 400 °C에서 제조된 피치를 사용하여 코크스를 제조하였고, preheater의 온도에 따라 피치의 코크스화 유무 및 이방성 미세조직 흐름도의 차이가 나타났다. 코크스 제조 조건에 따른 코크스 미세조직 및 결정성 변화와 전기 전도성의 상관관계에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 석유계 잔사유를 활용한 코크스 전구체로써 피치 제조

피치는 열분해유(LG Chem, Republic of Korea)를 원료로 하여 제조하였다. Figure 1과 Table 1은 열분해유에 대한 물리·화학적인 분석 데이터이다. Figure 1(a) GC-SimDis에서 열분해유의 구성 성분은 대부분 500 °C 이하의 온도 영역에서 끓는 점이 분포되어 있다. 그리고 Figure 1(b)의 DTG 그래프도 질량 감소가 550 °C 이하에서 발생하며, 370 °C에서 가장 큰 질량 감소량을 나타냈다. 따라서 코크스의 원료는 저분자 영역을 제거한 피치를 사용하였다. 피치 중합은 5 L 반응기로 380-450 °C에서 3시간 유지하여 제조하였다. 그리고 각 온도 별로 제조된 피치의 물리적 특성은 Table 2에 나타났다.

### 2.2. 제조된 피치의 고결정성 코크스화

열분해유를 이용하여 제조된 피치를 지연 코킹 반응기를 모사한 반응기로 활용하여 코크스화 하였다. Figure 2는 코크스 반응기의 모식도 및 사진이다. 코크스 반응기 피치의 유동성을 부여하기 위한 전처리 반응기, 피치를 코킹 온도까지 승온 시키기 위한 preheater, 코크스가

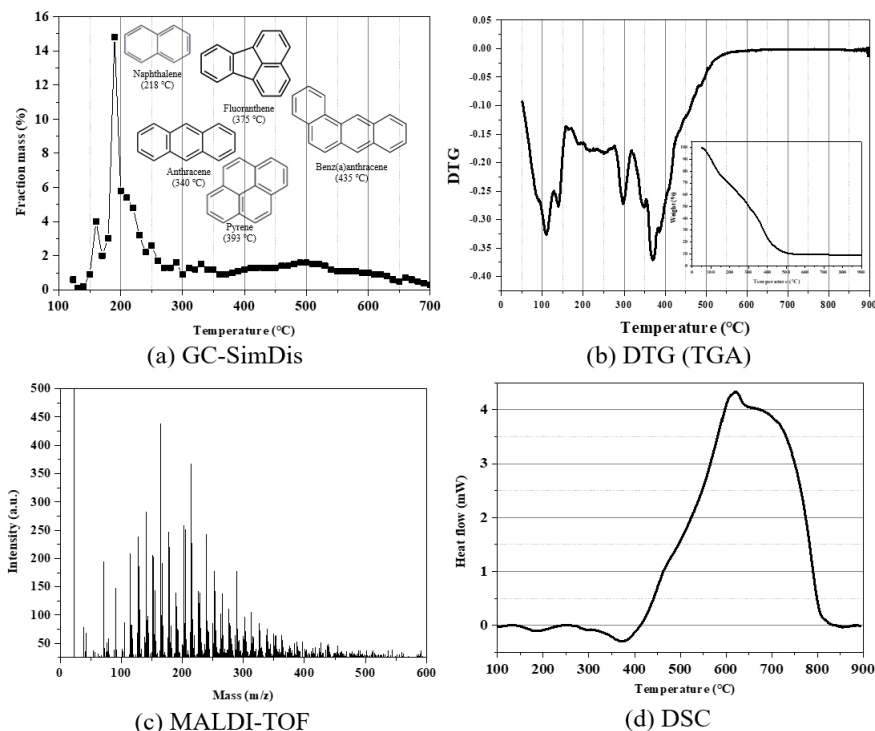


Figure 1. Physical chemistry of PFO; (a) GC-SimDis, (b) DTG, (c) MALDI-TOF, (d) DSC.

**Table 1. Physical & Chemical Properties of PFO**

		PFO
Ash (wt%)		0.25
Carbon value (wt%)		8.97
SARA (%)	Saturated	-
	Aromatic	93.91
	Resin	5.77
	Asphaltene	0.32
EA (%)	Carbon	92.41
	Hydrogen	7.35
	Nitrogen	0.02
	Sulfur	0.04
	H/C ratio	0.954

**Table 2. The Softening Point of Manufactured Pitches**

	PP-380	PP-390	PP-400	PP-410	PP-420	PP-430	PP-440	PP-450
S.P.	175.1	182.1	235.7	241.2	262.4	276.1	294.1	-

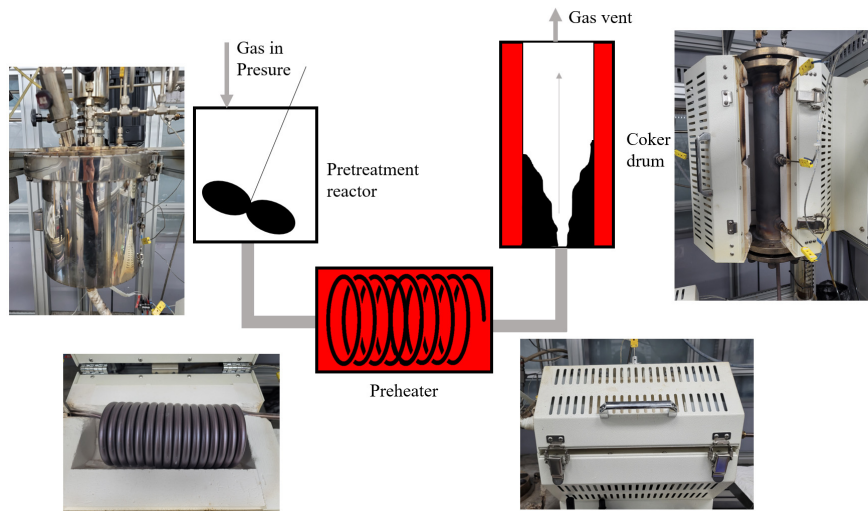
제조되는 코크스 드럼으로 구성된다. 피치의 유동화를 위한 전처리기는 연화점 이상인 350 °C로 설정하였으며, 유동화된 피치의 코크스화를 위한 preheating은 400, 430, 460, 490 °C로 온도를 달리하여 수행되었

다. 코크스 드럼의 온도는 응축되는 저비점 물질을 배출시키기 위하여 500 °C로 유지하였다. 그런 코크스는 피치를 1 L/min의 질소 유입을 통하여 일정한 속도로 코크스 드럼으로 주입시켜 제조하였다. 제조된 그런 코크스는 추가적으로 1,400 °C 열처리를 통해서 남아 있는 저비점 성분을 제거하여 코크스화 하였다. 피치는 PP (PFO-Pitch)-중합 온도, 그런 코크스는 GC (Green coke)-preheater 온도, 1,400°C 열처리까지 열처리가 끝난 코크스는 PC (pitch-coke)-preheater 온도로 표현했다.

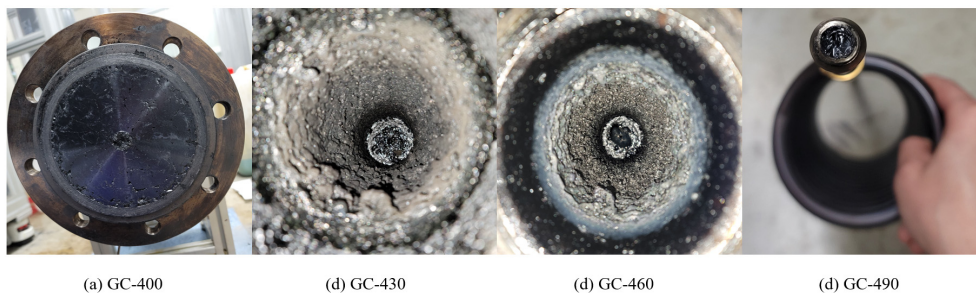
**2.3. 원료, 피치 및 코크스 분석**

원료의 구성 성분 및 분자량을 분석하기 위해서 GC-Simdis (gas chromatography-simulated distillation system, Agilent 7890 GC, Agilent, U.S.A) 분석 및 MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time-of-Flight. Autoflex Speed TOF/TOF, Bruker, U.S.A.)를 사용하였다. 그리고 열적 거동을 확인하기 위하여 TGA (Thermogravimetric analysis, TGA-50H thermo analyzer, Shimadzu, Japan)와 DSC (Digital Security Controls, TA Instrument DSC Q1000, Mettler Toledo, Switzerland)로 분석하였다. 피치의 연화점은 연화점 측정기(DP-70, Mettler Toledo, Switzerland)를 사용하여 측정하였다.

코크스의 이방성 미세조직을 확인하기 위해서 편광 현미경으로 측정하였다. 코크스는 에폭시 레진에 함침 시켜 준비하였으며, 함침 시킨 코크스의 표면은 연마기(Tegramin-25, Struers, Denmark)를 통해 가공하였다. 연마된 표본은 편광 현미경(BX43 microscope, Olympus, Japan)으로 관찰하였다. 코크스의 결정성을 확인하기 위해서 XRD



**Figure 2. Scheme and image of the coke manufacturing process.**



**Figure 3 Image according to preheater condition.**

(Bruker ALPHA-T infrared spectral analyzer, USA)와 Raman spectroscopy (FEX, NOST, Republic of Korea)를 사용하였다.  $L_c$ 는 Scherrer 식을 이용하여 구하였으며, 식은 다음과 같다[20].

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$L_c$  = c축의 결정 거리  
 $K$  = Scherrer 상수 (0.9)  
 $\beta$  = (002) peak의 반폭값  
 $\theta$  = (002) peak에서의 각

그리고  $L_a$ 는 Knight와 White가 나타낸 식을 이용하여 구하였다[21].

$$L_a = \frac{4.4}{(I_D/I_G)} \quad (2)$$

$L_a$  = a 축의 결정거리  
 $I_D$  = D 밴드 감도  
 $I_G$  = G 밴드 감도

분체 저항은 코크스를 분쇄하여 측정하였으며, 분체 저항기 (HPRM-FA2, HAN tech Co. Ltd., Republic of Korea)를 사용하였다. 분체 저항은 400 kgf에서 2,000 kgf까지 400 kgf 간격으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 열분해유 특성 및 중합 온도에 따른 피치 물성 변화

피치 제조에 사용되는 열분해유는 납사 크래킹 공정에서 배출되는 잔사유로서 Table 2와 Figure 1에 물리·화학적 특성을 나타냈다. Table 1은 열분해유에 대한 EA, SARA, coking value 등을 나타낸 표이다. EA 분석을 통해 S와 N의 함량이 적고, ash량이 적었다. 그리고 SARA 분석을 통해 Aromatic이 대부분을 구성하는 것을 확인하였다.

Figure 1(a)는 열분해유에 함유되어 있는 화합물의 끓는 점에 따라 나타낸 GC-SimDis 데이터이다. GC-SimDis는 원료를 일정 온도에서부터 승온 시키면서 발생하는 기체를 분석하는 방법으로써 원료의 끓는 점에 따라 분류할 수 있다. GC-SimDis 데이터 결과 대부분 성분들은 150~300 °C의 끓는 점을 가지는 성분들도 구성되어 있으며, 이는 방향족 고리의 개수가 2~3개로 구성되어 있는 탄화수소화합물이다. Figure 1(c)는 열분해유의 MALDI-TOF 데이터이다. MALDI-TOF는 레이저를 통해 분자를 이온화 시켜 검출기에 도달하는 시간을 측정하는 장비로써 도달하는 시간에 따라 분자량을 계산할 수 있다. 분자량은 약 500 Da 이하로 구성되어 있으며, 150~250 Da 분자량 영역에서 성분이 많이 검출되었다. 이는 GC-SimDis에서 방향족 고리의 개수가 2~3개인 나프탈렌(128.2 Da)과 안트라센(178.2 Da)의 분자량과 유사한 결과를 보이는 것을 확인하였다. Figure 1(b)는 온도에 따른 질량 감소량을 나타내는 TGA (DTG) 그래프이다. 열분해유는 2가지 온도 구간에서 질량 변화가 큰 것이 확인되었다. 첫 번째 구간은 100 °C 부근으로써 GC-SimDis 데이터와 유사한 낮은 분자량 영역이 제거된 것으로 판단된다. 두 번째 300~400 °C는 GC-SimDis에서 많은 양이 존재하지 않았던 부분이지만 열처리 과정에서는 많은 양이 발생하는 것을 확인하였다. 이는 열분해유에 있는 탄화수소가 축합 중합 또는 크래킹을 통해서 질량 감소가 발생하는 것으로 사료된다. 열분해유의 DSC 데이터인 Figure 1(d)는 열처리 과정에서 발생하는 흡열반응과

발열반응을 확인할 수 있었다. 410 °C 이하에서는 흡열반응이 발생하고 410 °C 이상은 발열 반응이 발생하는 것을 확인하였다. 흡열반응은 주로 피치의 중합과 저 분자량의 기화 현상으로 발생하게 된다. Figure 1(a)의 GC-SimDis에서 나타나는 것과 같이 열분해유의 대부분 성분들의 끓는점은 350 °C 이하에 분포되어 있어 흡열반응이 나타난다. 그렇기 때문에 350 °C 이하에서는 기화 효과가 흡열반응에 주로 기여하며, 350~410 °C에서는 축합 중합으로 흡열반응이 증가하는 구간으로 사료된다. 410 °C 이상에서는 축합 중합의 반응이 감소하고, 방향족에 있는 지방족 사슬이 제거가 되기 때문에 흡열반응에서 발열 반응으로 전환되는 것으로 사료된다.

열분해유 분석 결과에서 축합 중합인 흡열반응이 발생하는 410 °C를 기준으로 380~450 °C에서 10 °C 간격으로 피치를 중합하였다. 중합 온도에 따른 연화점은 Table 2에 나타냈다. Figure 1(d)와 Table 2에서 제조된 피치와 비교하면 350~410 °C의 흡열 구간에서 PP380에서 PP390 사이의 연화점은 7.0 °C 증가한 것에 반해 PP390에서 PP400 사이의 연화점은 53.6 °C 증가하였다. 이를 보아 400 °C 이상에서 축합 중합이 주로 발생하기 때문에 분자량이 커져 연화점이 증가하는 것으로 사료된다. 그리고 410 °C 이상에서는 축합 중합과 지방족 사슬의 크래킹 반응이 동시에 일어나기 때문에 연화점의 증가폭이 감소하는 것으로 보인다[22-23].

TGA(DTG) 분석 결과에 의하면 약 400 °C에서 축합 반응에 의한 흡열이 시작되었으며, 전도성의 미세구조를 갖는 고밀도 코크스를 제조하기 위해서는 저분자량 영역이 제거되어 생성되는 기공을 제어해야 한다. 따라서, 본 연구에서는 코크스 제조를 위하여 400 °C에서 제조된 피치를 사용했다. 코크스 반응기의 preheater는 흡열반응에서 발열 반응으로 전환되는 온도인 400~490 °C 구간으로 선정하였다.

#### 3.2. Preheater의 온도에 따른 코크스의 미세조직 형성 특성

Figure 3(a)는 PP-400를 사용하여 preheater 온도 400 °C에서 제조된 GC-400이 채워져 있는 코크스 드럼 내부이다. 전처리 반응기에서 용융된 PP-400이 preheater를 지나 코크스 드럼까지 이동하면서 열처리되었으나 그런 코크스로 코킹이 되지 않고 유동성이 있는 피치 상태가 유지가 되었다. 이는 PP-400이 preheater를 지나 코크스 드럼으로 이동하면서 코킹에 필요한 열에너지를 충분히 받지 못하기 때문에 코크스 드럼에 도달하면서 피치 상태가 유지되는 것으로 사료된다. 반면 Figure 3(b)는 반응이 완료된 preheater 내부의 단면이다. PP-400이 preheater의 온도 490 °C에서는 코크스 드럼으로 도달하지 못하고 preheater 내부에서 코킹이 발생하였다. 그렇기 때문에 전처리 반응기에 PP-400이 대부분 남아 있었으며, 코크스 드럼에서는 GC-490이 확인되지 않았다. PP-400이 받는 에너지  $Q$ 는  $V(\text{부피}) \times Cp(\text{비열}) \times \rho(\text{밀도}) \times \Delta T(\text{온도 변화})$ 로 나타낼 수 있다[24]. PP-400의 부피, 비열 및 밀도는 일정하기 때문에 온도 변화( $\Delta T$ )에 의해 결정되게 된다. 즉 PP-400이 받는 에너지는 preheater의 온도가 400 °C에서보다 490 °C에서 2.8배 많은 에너지를 받는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로, preheater에서 PP-400이 과도한 열에너지를 받게 되어 preheater에서 급격하게 코킹 되고, 코크스 드럼으로 이동하지 못한 것으로 판단된다. 반면 preheater의 온도가 430 °C와 460 °C에서는 GC-430과 GC-460이 코크스 드럼에서 코킹이 일어나 그런 코크스가 제조되었다. 이 결과 preheater는 세밀한 열에너지 교환이 필요하기 때문에 적절한 온도가 설정되어야 되며, preheater의 온도뿐만 아니라 피치의 유속, 관의 길이 등이 영향을 미칠 것으로 사료된다.

Figure 4는 preheater 온도 430°C와 460°C에서 제조된 PC-430과

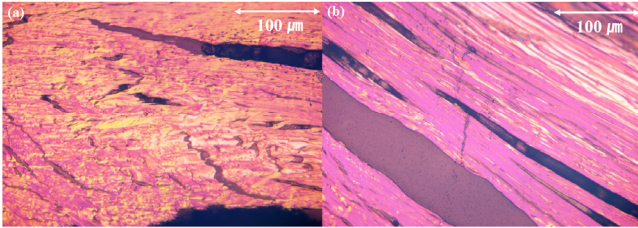


Figure 4. Polarization microscope Image according to preheater condition.

PC-460의 편광 현미경 사진이다. Figure 4(a)의 PC-430은 이방성 미세 조직이 연속적이지 않고, 36 μm 이하로 분포되는 형태를 보이고 있다. 하지만 Figure 4(b)의 PC-460은 이방성 미세조직이 연속적으로 형성되어, flow 구조를 나타내고 있다. PC-430과 PC-460의 편광현미경 사진에서 공통적으로 일직선의 균열이 확인되었는데, 이는 코크스 드럼 내부에서 질소와 열처리에 의하여 기화된 휘발성 기체가 하부에서 상부로의 일정한 방향으로 배출되면서 발생하는 것으로 사료되며, 균열의 방향과 이방성 미세조직의 방향이 일치함이 이를 뒷받침한다.

코크스의 이방성 미세조직은 원로 내부에 있는 휘발성 기체로 인하여 생성된다. 휘발성 기체가 배출이 되면서 생기는 물리적인 힘으로 미세조직들이 배열이 되고, 휘발성 기체가 배출되는 방향으로 일정하게 flow 형태의 이방성 미세조직을 형성하게 된다. 그렇기 때문에 flow 형태가 형성된 시점에서 코킹이 일어나야 flow 형태가 유지가 되고 일정한 방향으로 이방성 미세조직 형성이 가능하다. 하지만 PC-430은 PP-400이 preheater에서 받은 열에너지와 코크스 드럼에서 받은 열에너지가 코킹을 짧은 시간에 일으키기 어려웠기 때문에 이방성 미세조직이 flow 형태가 아닌 mosaic 형태가 형성된 것으로 판단된다. 반면 PC-460은 PC-430보다 약 1.4배 많은 열에너지를 받았기 때문에 PC-430 보다 코킹 시간이 짧아져 PP-400이 코크스 드럼으로 유입되면서 코킹이 되기 때문에 flow 형태가 더 잘 생성된 것으로 사료된다.

Mosaic 형태와 flow 형태의 결정성 차이를 확인하기 위하여 Figure 5에 PC-430과 PC-460의 XRD 그래프를 나타냈다. 그리고 d002와 Lc 값을 계산하여 Table 2에 나타냈다. 1,400 °C 열처리 후의 PC-460과 PC-430의 결정성 차이를 확인할 수 있었다. Flow 형태의 이방성 미세 조직이 잘 형성된 PC-460은 d002가 3.46 Å이고, Lc가 64.40 Å의 값을 나타냈다. 반면 PC-430은 d002가 3.48 Å이고, Lc가 32.57 Å의 값으로 상대적으로 낮은 결정성을 보였다. 추가적인 결정성을 확인하기 위하여 Figure 6에 Raman spectroscopy를 나타냈다. PC-430과 PC-460의 D 밴드와 G 밴드를 보면 PC-430에서는 G 밴드보다 D 밴드의 값이 더 높은 감도를 나타냈다. 하지만 PC-460은 D 밴드보다 G 밴드의 감도가 더 높게 나타나는 것을 확인하였다. D 밴드는 흑연 구조에서의 결함을 나타내는 값으로써 PC-430의 결함이 상대적으로 많은 것을 알 수 있다. Table 3에 Raman spectroscopy 데이터로 계산된 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>와 La를 나타냈다. 그래프에서 확인 가능한 것처럼 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 값은 PC-430이 더 높은 것을 확인 가능 했으며, La 값은 PC-460의 값이 높은 것을 확인 가능했다. 결과적으로 편광 현미경에서 flow 형태의 이방성 조직 형성이 좋았던 PC-460의 결정성이 PC-430 보다 높고 결함이 적은 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 제조된 코크스 미세조직 흐름도에 따른 전기전도성

PC-430과 PC-460의 분체 저항을 측정하기 위하여 코크스의 탭 밀도를 측정하였다. 코크스는 25 μm 이하로 파쇄 및 분급하여 측정하였으며, PC-430과 PC-460의 탭 밀도는 각각 0.94 g/cm<sup>3</sup>와 0.97 g/cm<sup>3</sup>

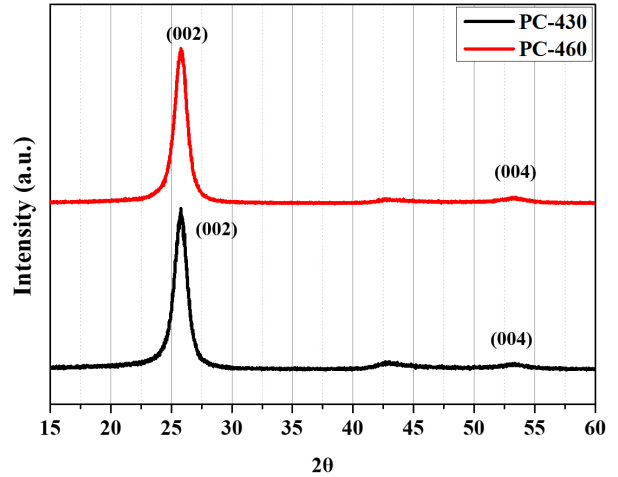


Figure 5. XRD pattern of pitch cokes.

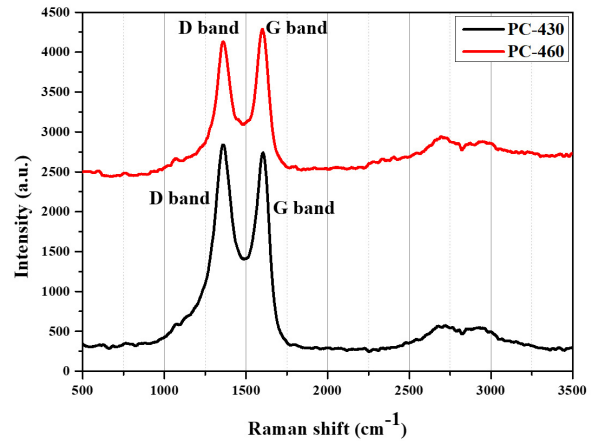


Figure 6. Raman spectroscopy of pitch cokes.

Table 3. XRD and Raman Spectroscopy of Pitch Cokes

	XRD		Raman spectroscopy	
	d <sub>002</sub>	Lc	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	La
PC-430	3.48	32.57	1.035	4.250
PC-460	3.46	64.40	0.927	4.744

으로 PC-460의 밀도가 높았다. Figure 7은 제조된 코크스의 압력에 따른 전기 전도성을 나타낸 그래프이다. 전도성 탄소로 알려져 있는 Super-P와 코크스의 전기 전도성은 낮은 압력에서는 유사한 전기 전도성을 나타냈으나 분체에 가해지는 압력이 증가할수록 전기 전도성의 차이를 나타냈다. PC-430과 PC-460의 전기 전도성 또한 압력이 증가할수록 차이를 보였으며, 최종적으로 PC-430은 58.6 S/cm, PC-460은 72.0 S/cm로 약 1.22배 차이를 나타냈다.

이방성 미세조직의 flow 형태는 mosaic 형태보다 표 3의 Lc와 La의 값이 높게 형성되게 된다. Lc와 La는 sp<sup>2</sup> 구조의 흑연을 확인할 수 있는 지표이며, Lc와 La가 높을수록 탄소의 sp<sup>2</sup> 구조가 적층 되어 있는 흑연 구조와 유사해진다. 흑연은 탄소 원자가 다른 탄소 원자들과 결합하고 남은 전자 1개가 자유롭게 이동하면서 전기전도성이 증가하게

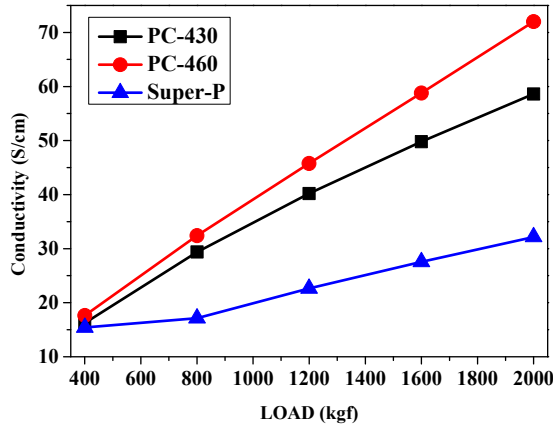


Figure 7. Electrical conductivity of pitch cokes.

된다. 그렇기 때문에 PC-430과 PC-460 사이에서 보였던 이방성 미세조직의 형태와 결정성 차이가 전기 전도성의 차이로 나타난 것으로 사료된다. 이방성 미세조직의 flow 형태는 mosaic 형태보다 결정성이 우수하기 때문에 흑연과 유사한 전기전도성 구조를 나타낸다. 그래서 높은 전도성의 코크스를 제조하기 위해서는 mosaic 형태보다는 flow 형태의 이방성 미세조직을 갖는 것이 유리하다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 열분해유로부터 피치를 합성하였으며, 코크스 반응기를 이용하여 합성 피치 기반의 코크스를 제조하고, 그 특성을 평가하였다. 열분해유로 제조된 피치는 제조 온도에 따라 연화점이 증가하였으며, 중합 온도 400 °C에서 가장 큰 연화점 변화를 나타냈다. 중합 온도 400 °C는 축합 중합으로 인한 흡열반응이 일어나게 되며, 피치의 분자량이 증가하는 온도로 사료된다. 400 °C에서 제조된 피치는 낮은 분자량 영역이 제거되고 높은 연화점과 coking value를 나타냈기 때문에 코크스 제조를 위한 원료로 사용하였다. 합성된 피치는 전처리 반응기에서 용융된 피치의 유속이 일정할 때, preheater의 온도가 400 °C에서는 코킹이 일어나지 않아 코크스 드럼에서 피치 상태를 유지하였다. 그리고 490 °C에서는 preheater 내부에서 코킹 되어 코크스 드럼에 도달하지 못하였다. Preheater의 온도가 430 °C와 460 °C에서는 이방성 미세조직이 발달한 코크스가 제조되었다. PC-460은 PC-430보다 preheater에서 flow 형태의 이방성 미세조직을 유지할 수 있도록 열에너지를 받았기 때문에 높은 탄소 결정성(Lc, La)을 나타냈다. 1400 °C에서 열처리된 코크스는 전도성 탄소 재료인 super-P보다 높은 전기 전도성을 보였으며, 그 중에서도 flow 형태의 이방성 미세조직을 나타낸 PC-460의 전기 전도성이 더 높았다. Flow 형태의 이방성 미세조직을 갖는 코크스는 피치와 질소가 preheater에서 코크스 드럼으로 이동함으로써 형성되는 flow 형태의 이방성 미세조직이 형성되도록 제조되었다. 이때 preheater의 열에너지는 코크스가 flow 형태의 이방성 미세조직이 형성되는 요인으로 작용되었다. 그리고 preheater의 온도뿐만 아니라 피치의 유속, preheater의 길이와 같은 열에너지 교환에 영향을 주는 변수들이 존재할 수 있는 점을 파악하였다.

#### 감 사

본 연구는 산업통상자원부의 2020년도 소재부품기술개발사업 (전

략핵심소재 자립화 기술개발사업, No. 20010193) 및 산업통상자원부의 2019년도 탄소산업기반조성사업 (고부가가치 인조흑연 소재기술 개발, No. 20006696)으로 수행되었습니다.

#### References

- H. Wu, and Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today*, **7**, 414-429 (2012).
- E. S. Gorlanov, V. N. Brichkin, and A. A. Polyakov, Electrolytic Production of Aluminium. Review. Part 1. Conventional Areas of Development, *Tsvetn. Met.*, 36-41 (2020).
- E. S. Gorlanov, V. N. Brichkin, and A. A. Polyakov, Electrolytic Production of Aluminium. Review. Part 2. Development Prospects, *Tsvetn. Met.*, 36-41 (2020).
- P. K. House, M. Saberian, C. L. Briens, F. Berruti, and E. Chan, Injection of a liquid spray into a fluidized bed: particle-liquid mixing and impact on fluid coker yields, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 5663-5669 (2004).
- I. Mochida, T. Oyama, Y. Korai, and Y. Q. Fei, Study of Carbonization Using a Tube Bomb: Evaluation of Lump Needle Coke, Carbonization Mechanism and Optimization, *Fuel*, **67**, 1171-1181 (1988).
- H. P. Halim, J. S. Im, and C. W. Lee, Preparation of Needle Coke from Petroleum By-Products, *Carbon Lett.*, **14**, 152-161 (2013).
- A. Radenovic, and K. Terzic, Microstructure and physical-chemical properties of petroleum coke as carburizer, *NAFTA*, **3**, 136-139 (2010).
- A. N. Scott and M. D. A. Thomas, Evaluation of fly ash from co-combustion of coal and petroleum coke for use in concrete, *Acta Mater. J.*, **104**, 62-69, (2007).
- E. J. Anthony, A. P. Iribarne, and J. V. Iribarne, Fouling in a utility-scale CFBC boiler firing 100% petroleum coke, *Fuel Technol.*, **88**, 535-547, (2007).
- 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).
- S. Eser, R. G. Jenkins, F. J. Derbyshire, and M. Malladi, Carbonization of coker feedstocks and their fractions, *Carbon*, **24**, 77-82 (1986).
- P. J. Ellis and A. P. Christopher, *Tutorial: Delayed coking fundamentals*, American Institute of Chemical Engineers (1998).
- I. Mochida, Y. Korai, T. Oyama, Y. Nesumi, and Y. Todo, Carbonization in the tube bomb leading to needle coke: I. Cocarbonization of a petroleum vacuum residue and a FCC-decant oil into better needle coke, *Carbon*, **27**, 359-365 (1989).
- I. Mochida, Y. Q. Fei, Y. Korai, K. Fujimoto, and R. Yamashita, Carbonization in the tube bomb leading to needle coke: III. Carbonization properties of several coal-tar pitches, *Carbon*, **27**, 375-380 (1989).
- I. Mochida, T. Oyama, and Y. Korai, Formation scheme of needle coke from FCC-decant oil, *Carbon*, **26**, 49-55 (1988).
- Y. Zhu, C. Zhao, Y. Xu, C. Hu, and X. Zhao, Preparation and Characterization of Coal Pitch-Based Needle Coke (Part I): The Effects of Aromatic Index (fa) in Refined Coal Pitch, *Energy Fuels*, **33**, 3456-3464 (2019).
- Y. Zhu, C. Hu, Y. Xu, C. Zhao, X. Tin, and X. Zhao, Preparation and Characterization of Coal Pitch-Based Needle Coke (Part II):

- The Effects of  $\beta$  Resin in Refined Coal Pitch, *Energy Fuels*, **34**, 2126-2134 (2020).
18. Y. Zhu, H. Liu, Y. Xu, C. Hu, C. Zhao, J. Cheng, X. Chen, and X. Zhao, Preparation and Characterization of Coal Pitch-Based Needle Coke (Part III): The Effects of Quinoline Insoluble in Coal Tar Pitch, *Energy Fuels*, **34**, 8676-8684 (2020).
  19. L. Li, X. Lin, Y. Zhang, J. Dai, D. Xu, and Y. Wang, Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and biomass tar pitch, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **150**, 104889 (2020).
  20. I. F. E. Alexander, *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley & Sons, Inc., (1969).
  21. D. S. Knight, and W. B. White, Characterization of diamond films by Raman spectroscopy, *J. Mater. Res.*, **4**, 385-393 (1989).
  22. 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).
  23. I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, Y. Sakai, S. Fujiyama, H. Toshima, and T. Hono, Mesophase pitch catalytically prepared from anthracene with HF/BF<sub>3</sub>, *Carbon*, **30**, 55-61 (1992).
  24. J. M. Smith, H. C. Van Ness, and M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill Education, (2004).

#### Authors

- Jong Hoon Cho; M.Sc. Researcher Student, C1 Gas & carbon Convergent Research, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Republic of Korea; chojh63@kRICT.re.kr
- Ji Hong Kim; M.Sc. Researcher Student, C1 Gas & carbon Convergent Research, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Republic of Korea; pic10@kRICT.re.kr
- Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of applied chemical engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; youngslee@cnu.ac.kr
- Ji Sun Im; Ph.D., Senior Researcher, Advanced Materials and Chemical Engineering, University of Science and Technology (UST), Daejeon 34113, Republic of Korea; jsim@kRICT.re.kr
- Seok Chang Kang; Ph.D., Senior Researcher, C1 Gas & carbon Convergent Research, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Republic of Korea; sckang@kRICT.re.kr