

헥산 가용성분을 제거한 석탄 타르 핏치로부터 메조페이스 핏치의 형성

유승곤 · 인세진 · 김제영* · 이보성

충남대학교 화학공학과

*산업과학기술연구소

(1989년 6월 1일 접수, 1989년 8월 7일 채택)

Mesophase Pitch from Hexane-insoluble Coal Tar Pitch

Seung-Kon Ryu, Se-Jin In, Je-Young Kim*, and Bo-Sung Rhee

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Daejeon 302-764, Korea

*Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-360 Korea

(Received 1 June 1989; accepted 7 August 1989)

요 약

석탄 타르 핏치에서 헥산 가용성분을 제거한 후 410-450°C에서 열처리하면서 생성시킨 메조페이스 핏치의 광학적 이방성과 용해도를 조사하였다. 메조페이스의 생성은 같은 온도에서는 헥산 가용성분을 포함한 시료보다 느렸으나 생성된 메조페이스는 합체가 잘 되어 450°C에서 7시간 처리한 경우는 C/H 물비가 2.33이었고, 배향성이 있는 bulk 메조페이스가 되었다. 한편 열처리시간이 증가하여 bulk 메조페이스가 되어도 벤젠 불용성분/피리딘 가용성분과 피리딘 불용성분/퀴놀린 가용성분의 합한 양은 크게 변화되지 않고 퀴놀린 불용성분은 주로 벤젠 가용성분이 탈수소축합하여 생성되었다.

Abstract—Hexane-insoluble coal tar pitch was converted into mesophase pitch by heat treatment in the range of 410-450°C, and its optical anisotropy and solubility were investigated to see the formation of mesophase. The C/H ratio was about 2.33 and the optical texture was classified as a mixture of small domain(SD) and flow(F) when the pitch was heat treated at 450°C, 7 hrs.

Quinoline insolubles of mesophase pitch was mainly from benzene solubles, and the sum of benzene insolubles/pyridine solubles and pyridine insolubles/quinoline solubles was maintained almost constant during the heat treatment of the pitch.

1. 서 론

석탄 혹은 석유계 핏치를 분자량이 일정한 범위에 들도록 전처리한 후 질소분위기에서 서서히 가열하면 약 400°C 전후에서부터 광학적으로 이방성인 액정이 생성되며 액정들은 점차로 성장하고 서로 합체하여 탄소질 메조페이스를 형성한다[1]. 이 메조페이스 핏치를 탄소

섬유를 생산하기 위한 precursor라 하는 데 먼저 핏치 섬유로 용융방사했을 때 이방성이 섬유 축방향으로 잘 배향되어야 한다.

본 연구실에서는 지난 몇 년 동안 방사성이 좋은 precursor를 얻기 위하여 일련의 실험을 계속하여 왔으며, 몇 편의 연구 결과를 발표[2-4]하여 왔으나 아직도 연구해야 할 부분이 많다.

이 연구도 역시 궁극적으로는 핏치로부터 고탄성 탄소섬유 생산을 위한 메조페이스 핏치 precursor를 얻기 위하여 수행되었으며, 연구 내용으로는 제철화학의 부산물인 석탄 타르 핏치를 전보[3, 4]와는 다르게 전처리한 후 열처리의 온도와 시간을 변화시키는 동안 형성된 메조페이스의 광학적 형태변화와 성분변화를 조사하고자 한 것이다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 석탄 타르 핏치는 제철화학에서 공급된 것으로 매우 복잡한 성분들로 이루어져 있다. 그 중 메조페이스 형성에 방해가 되는 약 5.6%의 퀴놀린 불용성분(Q.I)을 먼저 Anti-solvent 법[4]으로 제거하고 있어서 hexan 가용성분을 제거한 것을 실험재료로 하였으므로 Q.I만 제거하였거나[3], 석탄 타르를 감압증류하여 만든 핏치를 원료[4]로 하였던 이전의 재료와는 다르다. Table 1에 원료 핏치와 전처리한 핏치의 원소분석 및 공업분석 값들을 정리하였다.

원소분석은 원소분석기(Leco, model 600)를, 공업분석은 공업분석기(Leco, model 490)를 사용하였으며, 방향족화도(fa)는 FT-IR(Bruker model IFS 45)을 사용했다.

2-2. 실험장치 및 방법

열처리 반응장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 즉, 약 240 ml(직경 45 mm, 높이 150 mm) 부피의 스테인레스 스틸(STS 316)반응기를 전기 코일로 가열할 수 있도록 제작하고, 승온 및 가열속도는 PID 온도조절기(Eurotherm recorder and controller, type 211, MK2)를 사용하였으며, 반응기 내의 온도를 균일하게 유지하기 위하여 열선과 반응기 사이에 25 mm 두께의 황동 불럭을 설치하였다. 또한 내용물을 교반하기 위하여 반응기 바닥으로부터 10 mm 높이에 교반기(30 mm 길이, 10 mm 높이)를 설치하였으며, 질소를 공급

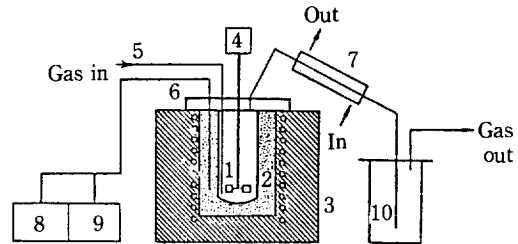


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-----------------------------|------------------|
| 1. Reactor | 2. Copper block |
| 3. Furnace | 4. Motor |
| 5. N ₂ gas inlet | 6. Thermocouple |
| 7. Condenser | 8. Recorder |
| 9. PID controller | 10. Oil receiver |

하기 위하여 직경 3 mm 스테인레스 스틸관을 바닥까지 삽입하였다.

질소는 예열되어 주입되며, 열처리 중에 발생되는 가스는 계외로 방출시키거나 응축기를 부착하였다.

실험방법은 전처리된 핏치 분말 60g을 반응기에 넣고, 10°C/min의 승온속도로 가열하여서 분말이 녹으면 교반기를 200 rpm으로 가동하고 예열된 질소를 0.5 l/min으로 공급한다. 그리고 일정한 온도에 도달하면 그때부터 열처리시간 및 다른 변수들의 변화에 대한 메조페이스 형성을 수행한다. 반응이 끝나면 자연 냉각시키는 데, 질소를 예열하지 않고 공급함으로써 390°C 까지 냉각되는 데는 4-5분이면 충분하며, 390°C 이하에서는 액정이 생성되지 않으므로 메조페이스의 함량에는 변화가 없다.

적절한 온도에서 교반과 질소공급을 멈추고 상온까지 냉각하면 생성물은 굳어진다. 생성물의 일부는 원소분석 및 공업분석에 쓰고, 일부는 에폭시수지에 embedding 하고 연마한 후 카메라가 부착된 편광현미경(Leitz Co. Orthoplux)으로 액정의 크기와 합체 및 배향상태를 관찰하고 촬영한다. 광학적 이방성 조직이나 메조페이스의 형태 등에 대한 분류는 Mochida의 방법[5]에 따랐으며, 메조페이스의 함량은 Image 분

Table 1. Characteristics of raw and hexane-insoluble coal tar pitch

	Elemental analysis (%)					Proximate analysis (%)			Q.I(%)	fa ^{c)}
	C	H	N	S	O	VM ^{a)}	F.C ^{b)}	Ash		
Raw pitch	89.72	3.89	1.30	0.39	4.7	53.74	46.24	0.02	5.6	0.91
HI pitch	90.3	4.78	1.32	0.3	3.3	48.80	51.20	—	—	0.92

^{a)}Volatile Matter, ^{b)}Fixed Carbon, ^{c)}fa: aromaticity

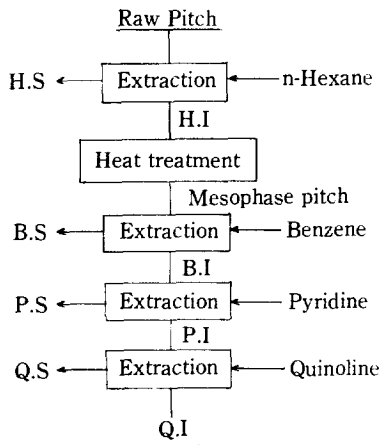


Fig. 2. Solvent extraction of mesophase pitch.

석기(Luzex model 500)를 사용하여 먼적 백분율로 나타내었다. 반응물과 생성물의 성분변화를 알아보기 위하여는 Fig. 2에 나타난 계통도와 같이 핵산 가용성분을 제거하고 메조페이스 핏치를 형성시킨 후에 Weinberg 등[6]이 제시한 순서에 따라 벤젠, 피리딘, 퀴놀린의 용해도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열처리에 의한 Q.I 및 메조페이스의 생성

일정한 온도에서 열처리시간 변화에 대한 Q.I 및 메조페이스 함량을 Fig. 3에 도시하였다. 그림으로부터 각 처리온도에 도달하였을 때 광학적 이방성을 나타내는 메조페이스는 거의 탐지되지 않으나, Q.I는 약 2-10 wt%이었고, 열처리시간이 증가함에 따라 초기에는 Q.I 생성량이 메조페이스 함량보다 많지만 나중에는 메조페이스 함량이 Q.I량보다 더 많아짐을 알 수 있다. 온도가 410°C일 때는 메조페이스는 한시간 반이 지나야 생성되기 시작하여 그 후 시간이 지나도 Q.I 함량이 더 많았으나 430°C 이상이 되면 온도가 높을수록 메조페이스로의 전환속도가 빠름을 알 수 있다.

그러나 430°C의 경우 핵산 가용분을 제거하지 않았던 이전의 결과[3]보다는 오히려 메조페이스로의 전환속도가 느렸다. 이것은 핵산 불용분이 고점 탄소분이 많고 방향족화도가 크며 열에 안정하기 때문으로 믿어진다.

한편, 석탄 타르를 감압 증류하여 얻은 재료를 사용하였던 실험결과[4]와는 실험장치와 반응기의 용량 등이 다소 변했음에도 불구하고 거의 유사하였다. 따라서

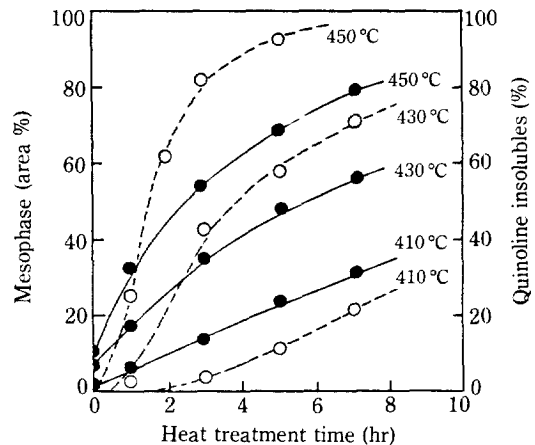


Fig. 3. The effect of heat treatment time on formation of quinoline insolubles and mesophase. —○— Mesophase, —●— Quinoline insolubles.

석탄 타르를 감압 증류할 때는 핵산 가용성분이 대부분 제외로 방출되었거나 핵산 불용성분으로 변화되었음을 알 수 있다.

3-2. 열처리에 의한 휘발성분과 메조페이스 핏치의 C/H 몰비

핏치와 같이 복잡한 조성을 가진 혼합물은 화학적 변화를 추정하기가 매우 어려우므로 일반적으로 휘발성 함량과 C/H 몰비의 변화를 조사하여 중·축합도를 비교하고 있다[7].

Fig. 4에 열처리시간에 대한 휘발성분량을 도시하였다. 그림으로부터 각 처리온도에 도달하였을 때의 휘발성분은 약 46-50%인 데 이때는 Fig. 3으로부터 메조페이스가 전혀 발달하지 않았음을 알 수 있다. 그러나 열처리를 시작하여 휘발성분이 약 40% 정도되면 메조페이스가 생기기 시작함을 알 수 있다. 즉 410°C인 경우는 1시간 30분 내지 2시간 사이부터, 430°C인 경우는 약 30분부터, 450°C인 경우는 10분 이전부터 메조페이스가 생성됨을 알 수 있다.

한편, 메조페이스 핏치 내의 메조페이스가 아닌 부분과 휘발성분과는 특별한 관계가 있는 것 같지는 않다. 450°C에서 5시간 처리한 경우는 메조페이스가 아닌 부분과 휘발성분이 모두 약 10%이지만, 3시간 처리한 경우 메조페이스가 아닌 부분은 약 20%인 데 비하여 휘발성분은 10%를 겨우 넘고 있다. 또한 430°C에서는 더욱 큰 편차를 보이고 있다. 따라서 열처리시간이 약 3시간을 넘어서면 휘발성분은 비교적 열에 안정하여 큰

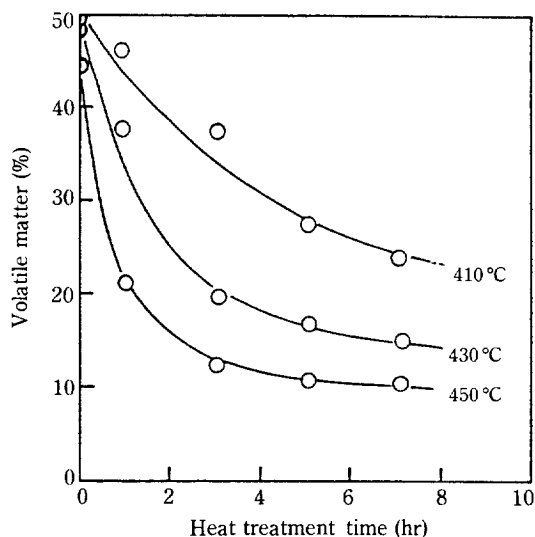


Fig. 4. The effect of heat treatment time on volatile matter.

차이가 없는 데 메조페이스가 많이 생성되고 있음은 비 휘발성분들이 활발하게 중·축합을 이루며 합체하고 있음을 시사한다.

Sanada 등[8]은 석유 핏치로부터 메조페이스 핏치를 형성함에 있어 반응이 완료되어도 약 20%의 휘발분을 함량한다고 보고하였으나, 본 실험에서는 약 10-15%를 보이고 있는 데 이것은 원료 자체가 석탄 핏치로 다를 뿐만 아니라 휘발성이 강한 oil 성분을 헥산으로 미리 제거했기 때문으로 생각된다.

핏치는 열처리하여 메조페이스 핏치가 형성되는 동안 탈수소화 반응이 진행되고 이에 따른 중·축합 반응이 이루어지므로 생성물은 반응물보다 상대적으로 탄소의 함량이 많아진다. 따라서 많은 연구자들은 이들의 C/H 물비를 측정하고 중·축합도 또는 다환 방향족 화합물의 생성도를 예측하고 있다.

Fig. 5는 각 온도에서 열처리시간 변화에 대한 C/H 물비를 도시한 것으로 열처리시간이 증가함에 따라 C/H 물비가 증가하고 같은 열처리시간에서는 열처리온도가 높을수록 C/H 물비 값이 크며 450°C에서 7시간 처리한 경우 최대 약 2.33을 보였다. 이 결과는 헥산 가용분을 제거하지 않은채 열처리하였던 이전의 결과[3]인 1.48-2.2보다 큰 값이며, Rhee와 Ryu[9]가 보고한 바 있는 석유 핏치를 400°C까지 처리했을 때의 1.32-1.53보다는 훨씬 큰 값으로, 여기에서 생성된 메조페이스 핏치는 다른 재료로부터 생성된 것보다 탈수소 축합 반응이 더 잘 진행되었음을 알 수 있고, 다환

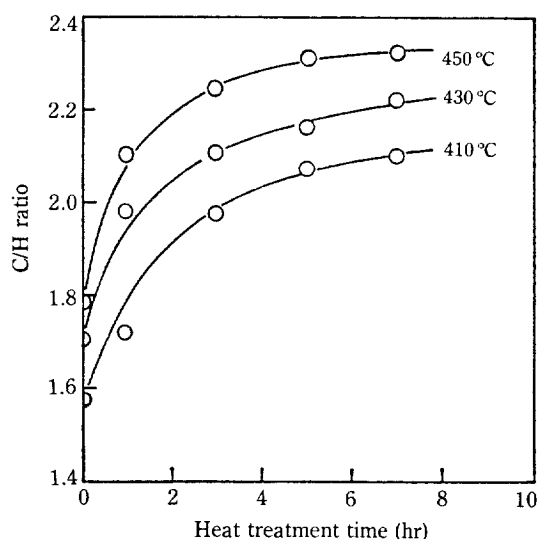


Fig. 5. The effect of heat treatment time on C/H ratio.

방향족 고리구조로 이루어졌다는 보고[7]를 뒷받침하였다.

3-3. 메조페이스 핏치의 용해도

Fig. 3에서 이미 알 수 있었던 것처럼 열처리시간 증가에 따라 메조페이스 함량과 Q.I 함량은 증가하고 있으나 그 증가의 양상은 다르다. 이것을 전보[3]에서는 단순히 메조페이스가 Q.I보다 빨리 생긴다 또는 느리게 생긴다라고 설명하였으나, 사실은 원료의 어느 성분이 열처리에 따라 어떻게 변하는지를 알 필요가 있다. 또한, 神谷佳男 등[10]은 열처리된 생성물을 단계적으로 용매 추출하여 중·축합 정도를 판별할 수 있다고 하였으며, Weinberg 등[6]도 Fig. 2의 계통도로 생성물을 용매추출하여 메조페이스 핏치의 용해도를 측정한다 바 있다. 그리하여, 여기서는 Fig. 2의 계통도에 따라 430°C 및 450°C에서 열처리된 메조페이스 핏치의 벤젠, 피리딘, 퀴놀린에 대한 용해도를 측정하여 그 성분이 변하는 과정을 Fig. 6과 7에 도시하였다. 또한 메조페이스의 함량을 광학적 이방성으로 함께 나타내었다.

그림으로부터 열처리시간이 증가해도 B.I/P.S와 P.I/Q.S를 합한 양은 크게 변하지 않으므로 Q.I는 주로 B.S가 탈수소 축합하여 생성되고 있음을 알 수 있다. 이때 열처리 동안 계외로 방출된 휘발성 성분은 계산에 넣지 않았으므로 Fig. 6과 7의 값들은 상대적인 백분율들이다. 따라서 B.S가 모두 그대로 Q.I로 변한 것은 아니다.

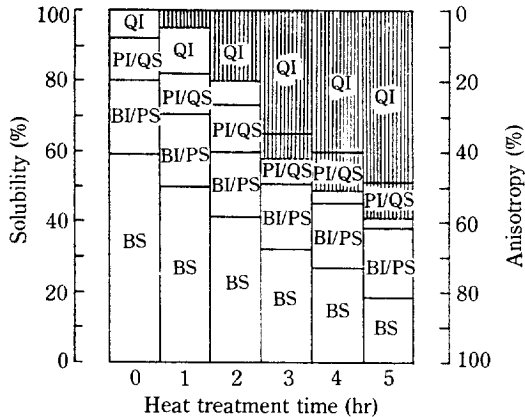


Fig. 6. Solubility and anisotropy of mesophase pitch prepared at 430°C.

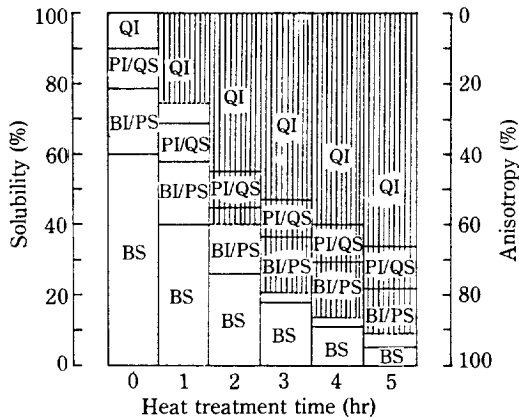


Fig. 7. Solubility and anisotropy of mesophase pitch prepared at 450°C.

그림에서 선을 그어 나타낸 이방성도는 처음 1-2시간의 열처리에서는 Q.I 함량보다 적었으나 처리시간이 증가하면서 Q.I 함량보다 많아지고 450°C의 경우는 2시간의 처리에서부터 Q.I에 P.I/Q.S를 합한 양보다도 많음을 알 수 있다. 그러나 처리온도에 상관없이 P.I/Q.S나 B.I/P.S 양이 크게 변하고 있지 않으므로 이방성을 나타내는 메조페이즈는 어떤 특수한 성분들의 합이라기보다는 전체 등방성 핏치 내에서 액정이 생성하고 성장·합체하는 동안 차지하는 광학적 이방성의 함량으로 간주된다. 시간이 지나면 대부분이 이방성을 나타내게 되지만 Fig. 4에서 설명한 것처럼 휘발성분은 약 10%가 유지되며, 이 휘발성분은 벤젠 가용성분과도 다를 수 있다.

3-4. 메조페이즈의 광학적 구조와 변화

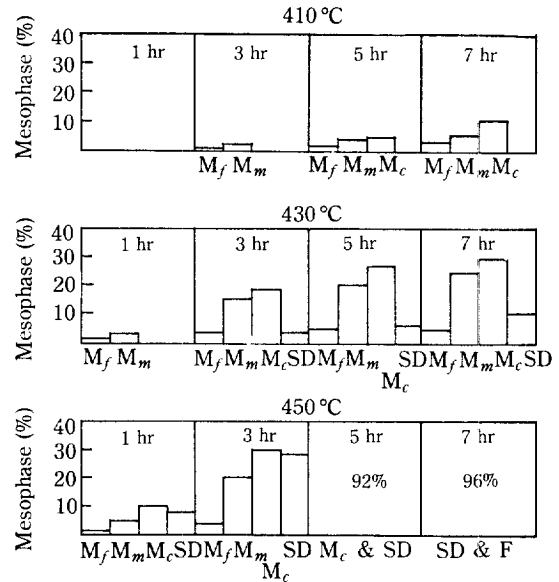


Fig. 8. The effect of heat treatment time on optical texture and mesophase contents.

Table 2. Classification of optical size and texture [5]

Optical texture	Abbreviation	Size (μm)
Isotropic	I	—
Anisotropic	—	—
Fine mosaic	M_f	2.5
Medium mosaic	M_m	2.5-5.0
Coarse mosaic	M_c	5.0-10.0
Small domain	SD	10.0-60.0
Domain	D	60.0
Elongated mosaic	EM	10.0-20.0
Flow	F	20.0-60.0
Flow domain	FD	60.0

각 온도 및 시간별로 열처리된 메조페이즈 핏치의 광학적 구조와 분포를 Image 분석기로 측량하고 Table 2에 제시한 Mochida의 방법[5]대로 분류한 것이 Fig. 8이고, 이들을 편광현미경으로 측정하고 촬영한 것이 Fig. 9이다. 수집장의 사진을 분석한 결과 410°C에서 7시간 처리된 메조페이즈 핏치는 Fine mosaic (M_f)이 약 4-5%, Medium mosaic (M_m)이 약 5-6% Coarse mosaic (M_c)이 약 10-11%로 이루어졌음을 알았고, 처리시간이 증가함에 따라 M_c 메조페이즈가 많아지나 아직 합체가 이루어지지 않고 있다. 그리고 핵산 가용분을 제거하지 않고 사용한 이전의 결과[3]보다 메조페이즈 형성이 늦고 M_c 함량도 적었다.

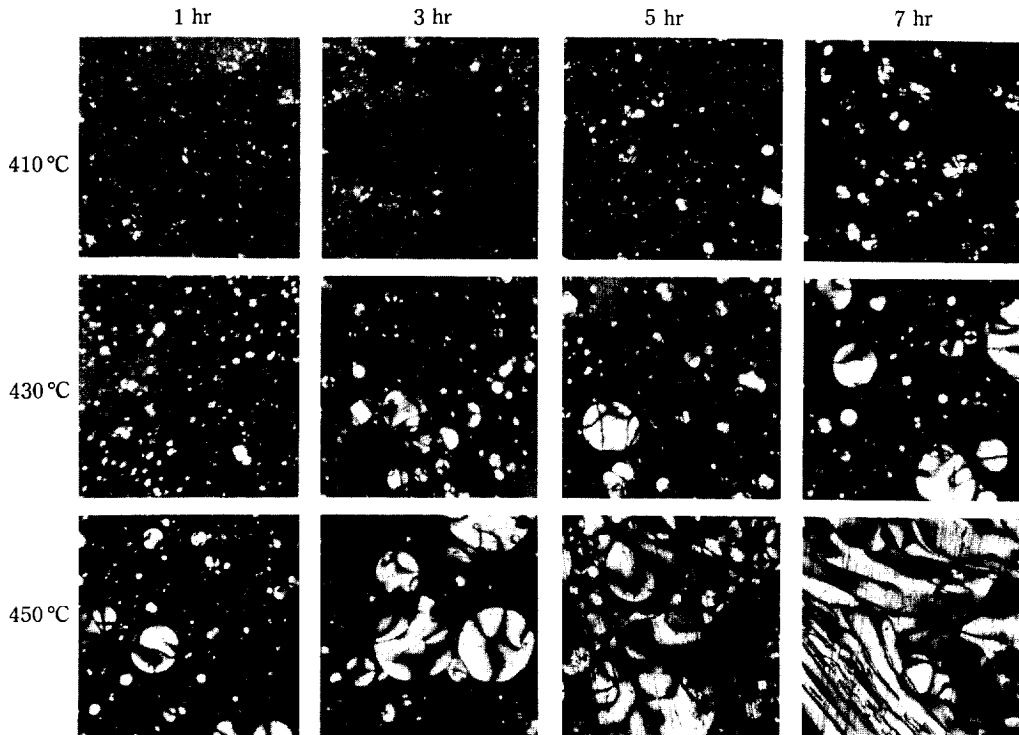


Fig. 9. Polarized-light micrographs of mesophase.

430°C인 경우도 메조페이스 형성은 핵산 가용성분을 제거하지 않았을 때보다 늦었다. 즉, 핵산 가용성분을 제거하지 않았을 때는 5시간의 열처리에서 약 92%의 M_c 로 이루어져 있었으나 여기에서는 약 25%의 M_m 과 약 10%의 small domain(SD)으로 이루어져 있고, 아직 합체가 진행되고 있는 상태에서 처리시간이 증가함에 따라 SD의 함량이 증가하고 있다.

450°C인 경우는 5시간 처리에서 거의 모두가 M_c 와 SD로 이루어져 있어서 메조페이스의 합체가 잘 이루어지고 있음을 알 수 있으며, 7시간 처리할 경우 배향성을 내포한 flow(F)까지 나타나고 있다.

따라서 핵산 가용성분을 제거한 핏치를 열처리할 때는 메조페이스의 생성이 다소 늦어지지만 처리온도가 높을 경우 생성된 메조페이스의 합체가 잘 진행되어 flow 메조페이스를 얻을 수 있으며, 방사시에는 섬유축 방향으로 배향하여 이방성 핏치 섬유를 얻을 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

4. 결 론

불순물과 핵산 가용성분을 제거한 석탄 타르 핏치를

410-450°C에서 열처리하여 메조페이스를 형성시키면서 광학적 이방성과 용해도를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 같은 온도에서의 메조페이스 생성은 핵산 가용성분을 제거하지 않았을 때보다 느리지만 생성된 메조페이스는 합체가 더 잘 되었다.
2. 450°C에서 7시간 처리된 것은 탈수소 축합 반응이 잘 진행되어 C/H 물비가 2.33이 되었으며, small domain(SD)과 flow(F)가 혼합된 배향성이 있는 bulk 메조페이스를 형성하였다.
3. Q.I은 주로 벤젠 가용성분이 전환되어 생기고, bulk 메조페이스가 되어도 B.I/P.S와 P.I/Q.S의 합한 양은 크게 변하지 않았으며, 휘발성 물질도 약 10%가 잔류했다.

감 사

본 연구는 1988년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

H.S : hexane solubles
 H.I : hexane insolubles
 B.S : benzene solubles
 B.I : benzene insolubles
 P.S : pyridine solubles
 P.I : pyridine insolubles
 Q.S : quinoline solubles
 Q.I : quinoline insolubles

REFERENCES

1. Brooks, J.D. and Taylor, G.H.: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4, p. 243 (P.L. Walker Jr., ed.) Dekker, New York (1968).
2. Rhee, B.S., Ryu, S.K., and Oh, K.H.: "Rheological Characteristics of Mesophase Pitch", *Kor. J. Ch. E.*, **3**(2), 93 (1986).
3. Kim, J.Y., Ryu, S.K., and Rhee, B.S.: "Formation of Carboneous Mesophase from Coal Tar Pitch", *HWAHAK KONGHAK*, **26**(5), 486 (1988).
4. Kim, J.Y., Choi, J.H., Ryu, S.K., and Rhee, B.S.: "Rate of Formation of Carboneous Mesophase by Heat Treatment", *HWAHAK KONGHAK*, **27**(1), 85 (1989).
5. Mochida, I.: *J. Fuel Soc. Japan*, **64**, 796 (1985).
6. Weinberg, V.A., White, J.L., and Yen, T.F.: "Solvent Fractionation of Petroleum Pitch for Mesophase Formation", *Fuel*, **62**, 1503 (1983).
7. Mochida, I., et al.: "Carbonization of Aromatic Hydrocarbons-III", *Carbon*, **13**, 489 (1975).
8. Sanada, Y., et al.: *J. Japan Petrol. Inst.*, **16**, 746 (1973).
9. Rhee, B.S. and Ryu, S.K.: "Rheological Behaviour of Petroleum Pitch during its Transformation to Mesophase", Proceedings (7b-201), World Congress(III) of Chem. Eng., Tokyo (1986. 9).
10. 神谷佳男, 眞田雄三, 富田彰: 石炭と重質油, その化学と應用, 講談社 サイエンティフィック, 東京 (1980).