

Multiple Reaction Kinetics에 의한 핏치로부터 메조페이즈 형성의 해석

인세진 · 이진기 · 김종필 · 유승곤 · 이보성

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 8월 4일 접수, 1991년 1월 8일 채택)

Analysis of Mesophase Formation from Pitch by Multiple Reaction Kinetics

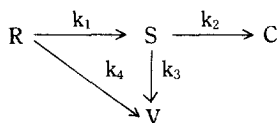
S. J. In, J. K. Lee, J. P. Kim, S. K. Ryu and B. S. Rhee

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
(Received 4 August 1990 ; accepted 8 January 1991)

요 약

두 종류의 석유계 핏치를 410-450°C에서 열처리한 후 핏치의 벤젠가용분(R), 벤젠불용분/퀴놀린가용분(S), 퀴놀린불용분(C) 및 열처리시 저비점 휘발성분(V)의 계외 방출량을 측정하여 메조페이즈 형성에 관한 속도론적 고찰을 행하였다.

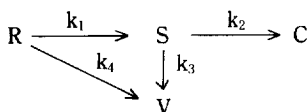
열처리에 의한 메조페이즈의 형성반응은 각 과정의 반응식을 각각 1차로 가정한 다음과 같은 복합반응모델(multiple reaction model)로 해석할 수 있었으며, 각 과정의 활성화 에너지는 납사타르핏치(NTP)가 15-65 kcal/mole, 직류아스팔트(SA)가 29-61 kcal/mole이었다.



활성화 에너지(E)를 고려하여, 방사용 메조페이즈를 제조하기 위해서는 NTP는 E_1 이 E_2 , E_4 보다 작으므로 낮은 온도에서 SA는 E_1 이 E_2 보다 작고 E_4 보다는 크기 때문에 반응초기에는 높은 온도, 후기에는 낮은 온도에서 열처리 하는 것이 적합하다.

Abstract—Kinetic studies on the mesophase formation in the pitch were carried out. Naphtha tar pitch(NTP) and straight asphalt(SA) were heat-treated in the temperature range of 410-450°C. The weight loss(V) of the pitches during the reaction was measured and the heat-treated pitches were also fractionated into benzene solubles(R), benzene insolubles/quinoline solubles(S) and quinoline insolubles(C).

The kinetics of the mesophase formation can be analysed by the following multiple reaction model in which the rate equation of each step is assumed to be first order:



The activation energies(E) of each step for NTP and SA were 15-65 and 29-61 kcal/mole, respectively. The kinetic studies indicate that the following heat treatment conditions would be appropriate for preparing a spinnable mesophase :

- NTP : a lower temperature since $E_1 < E_2$ & E_4
- SA : a higher temperature at an early stage and a lower temperature at a later stage since $E_4 < E_1 < E_2$

1. 서 론

핏치류의 초기탄화(350-500°C)는 연화용융상을 거쳐 저비점 성분은 휘발되고 일부는 열분해되어 계외로 방출되면서 잔류하는 성분은 방향족화, 중축합 고분자화되는 액상탄화반응으로 이 과정에서 액상과 고상의 중간성질을 갖는 광학적 이방성인 메조페이즈(mesophase)가 생성된다[1].

메조페이즈는 다환방향족 고분자로 구성되어 있으며, 흑연화성이 뛰어나고, 탄성, 전기적, 열적 성질이 우수하므로 부가가치가 높은 인조탄소재료인 고탄성, 고강도 탄소섬유, 흑연전극용 침상코크스(needle coke) 및 고품질 바인더핏치(binder pitch) 등 여러 분야에 이용되고 있다[2]. 이와 같은 인조탄소재료의 물성은 초기탄화시 생성된 메조페이즈의 화학구조 및 배향성에 의해 크게 좌우되기 때문에 메조페이즈 형성에 큰 영향을 미치는 열처리조건을 확립하기 위한 속도론적 연구가 요구되고 있다. 메조페이즈의 형성속도에 대한 속도론적 연구는, 대부분 열처리 온도와 시간에 따른 불용성분의 변화를 측정하여, 많은 연구자들에 의해 발표되었다.

Lewis와 Singer[3]는 acenaphthylene 핏치를 열처리할 때 처리조건에 따른 피리딘불용분(PI)의 함량 변화를 고찰한 결과, 메조페이즈 형성을 위한 활성화 에너지는 44 kcal/mole이고, 반응차수는 1차임을 밝혔다. Honda 등[4]은 열처리조건에 따른 콜타르핏치의 퀴놀린불용분(QI)를 측정하여 속도론적 고찰을 행한 결과 활성화 에너지는 39 kcal/mole이고, 반응차수는 1차라고 하였다. 또한, Eser 등[5]은 석유계 감압증류잔사(vacuum distillation residue)와 Ashland 240을 열처리하여 생성되는 PI를 측정하여 활성화 에너지(감압증류잔사 : 46 kcal/mole, Ashland 240 : 40 kcal/mole)를 구하였고, 이들의 반응차수는 역시 1차라고 보고하였다. 그러나 이상의 연구에서는 최종생성물의 PI, QI 변화만을

가지고 $A \rightarrow B$ 식의 고찰을 하였기 때문에 메조페이즈의 형성시 중간과정에 대한 고찰은 할 수 없다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 원료의 성상이 다른 두 가지 석유계 핏치를 열처리한 후 벤젠과 퀴놀린으로 추출하여 벤젠가용분(BS), 벤젠에는 불용이나 퀴놀린에는 가용인 성분(BI/QS) 및 퀴놀린불용분(QI)으로 분리하고, 열처리시 계외로 방출된 저비점 휘발성분의 양을 열처리 전후의 핏치의 무게변화로부터 측정하여 이들 데이터로부터 메조페이즈 형성에 대한 속도론적 고찰을 행하였다. 핏치는 반응성이 각기 다른 수많은 화합물로 구성되어 있기 때문에 각 성분들의 반응성을 화학적 또는 미시적 관점에서 고찰하는데는 많은 어려움이 있으나 이산과 같이 네 가지 성분으로 분류하여 고찰하면 각 성분을 구성하는 화합물의 화학적 구조와 분자량 분포 등이 전체핏치와 비교하여 보다 균일하고, 반응성도 비슷하기 때문에 좀더 정확한 결과를 얻을 수 있을 것이다.

2. 이 론

2-1. 메조페이즈의 용해도

메조페이즈를 구성하는 성분은, 퀴놀린에 대한 용해성으로부터 고찰되어, 많은 경우 QI와 일치한다고 생각해 왔다[4]. 그러나 Chwastiak과 Lewis[6]에 의해 메조페이즈 일부가 퀴놀린이나 피리딘과 같은 용매에 용해된다고 발표한 이래, 최근에는 편광현미경 관찰에 의한 point count법[7]이나 메조페이즈와 등방성 상간의 밀도차를 이용한 고온원심분리법[8]에 의해 메조페이즈의 함량을 측정하고 있다. 이와 같은 방법에 의한 측정결과, 편광현미경에 의한 방법은 메조페이즈 함량이 15-70% 정도인 핏치에 대해서는 측정오차가 크고, 고온원심분리법은 메조페이즈와 등방성 상이 완전히 분

리되지 않기 때문에 아직까지도 메조페이스 함량을 정확히 측정하는데는 어려움이 있으며, 메조페이스 함량은 QI 함량과 일치하지 않는다고 보고하였다.

메조페이스의 용해도는 원료핏치의 성상, 열처리방법 등에 따른 메조페이스의 구조와 밀접한 관계가 있으며, 이들은 최종탄소제품의 용도에 따라 크게 달라진다.

메조페이스를 이용하는 대표적인 탄소제품은 이방성 탄소섬유 및 침상코크스로 이들 메조페이스는 다음과 같은 성질을 가져야 한다[9]. 탄소섬유 제조를 위한 방사용 메조페이스는 용융방사가 가능해야 하므로 분자군이 규칙적인 배향성과 유동성을 가져야 하며, 용융시, 가격적 상변화가 가능한 액정상태이어야 한다. 또한 광학적 이방성이면서 퀴놀린과 같은 용매에 부분적으로 녹아야 한다. 침상코크스 제조용도 분자군이 규칙적인 적층을 형성하고, 광학적 이방성이어야 하며, 실온에서는 퀴놀린과 같은 용매에 불용이지만 탄화시에는 어느 정도 분자운동이 가능한 액정이어야 한다. 따라서 침상코크스 제조용 메조페이스의 경우는 QI 함량과 메조페이스 함량은 일치하나, 탄소섬유 제조를 위한 방사용 메조페이스는 용해 및 용융이 가능해야 하기 때문에 가능한 한 벤젠 정도의 용해력을 가지는 용매에는 불용이나 퀴놀린 정도의 용매에는 가용인 성분이 많을수록 유리하다.

2-2. 메조페이스 형성의 등온반응속도

저비점 성분이 적은 고상의 핏치를 열처리한 후 각 용매에 대한 용해도의 변화 및 저비점 휘발성분의 제외 방출량을 측정하여 다음과 같은 가정하에서 메조페이스 형성의 중간과정을 고려한 (1)식과 같은 반응속도식을 적용하였다. 핏치의 열처리 과정은 대부분의 저비점 휘발성분을 제거시키기 위해 일정온도까지 승온하는 비등온과정과 이어서 일정온도에서 열처리하여 중축합을 유도하는 등온과정으로 나누어지기 때문에 이들 두 개의 과정을 등온과정으로 해석하기 위해서는 승온과정 중에 일어난 각 성분의 농도 변화와 승온시간을 보정해야 한다. 그러나 정확한 보정을 위한 기준을 확실히 정하기 어렵고 본 실험에서는 반응시간 $t=0$ (원하는 열처리 온도에 도달했을 때)에서는 메조페이스가 거의 생성되지 않기 때문에 승온과정은 제외하고 각 처리온도에서 반응시간 $t=0$ 때의 조건을 초기조건으로 하여 등온과정만을 해석하였다.

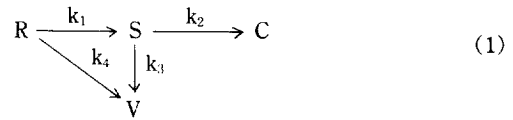
<가 정>

1. 동일한 용매에 의해 분리된 핏치의 각 성분은 같은

물성(bulk property)을 갖는다.

2. 각 과정의 반응차수는 각각 1차이다.

3. 용융핏치는 비압축성 유체이므로 열처리 과정 중의 밀도변화는 무시한다.



(1)식에서 R은 벤젠 가용성분이며, S는 벤젠에는 불용이나 퀴놀린에는 가용인 성분, C는 퀴놀린에 불용인 성분, V는 열처리시 제외로 방출되는 저비점 휘발성분을 의미한다.

(1)식에서 각각의 반응속도식은 (2)-(5)식과 같다.

$$\frac{dC_R}{dt} = -k_{14} C_R \quad (2)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_1 C_R - k_{23} C_S \quad (3)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_S \quad (4)$$

$$\frac{dC_V}{dt} = k_4 C_R + k_3 C_S \quad (5)$$

여기서 $k_{14} = k_1 + k_4$ 이고 $k_{23} = k_2 + k_3$ 를 의미한다.

$t=0$ 에서 $C_R = C_{R0}$, $C_S = S_{00}$, $C_C = C_{C0}$, $C_V = C_{V0}$ 의 초기 조건으로 (2)-(5)식의 연립미분방정식을 풀면 (6)-(9)식과 같은 해를 구할 수 있다.

$$C_R = C_{R0} \exp(-k_{14} t) \quad (6)$$

$$C_S = \frac{k_1 C_{R0}}{k_{23} - k_{14}} \{ \exp(-k_{14} t) - \exp(-k_{23} t) \} + C_{S0} \exp(-k_{23} t) \quad (7)$$

$$C_C = \frac{k_1 k_2 C_{R0}}{k_{14}(k_{14} - k_{23})} \{ \exp(-k_{14} t) - 1 \} + \frac{k_1 k_2 C_{R0}}{k_{23}(k_{23} - k_{14})} \{ \exp(-k_{23} t) - 1 \} - \frac{k_2 C_{S0}}{k_{23}} \{ \exp(-k_{23} t) - 1 \} + C_{C0} \quad (8)$$

$$C_V = \frac{k_4 C_{R0}}{-k_{14}} \{ \exp(-k_{14} t) - 1 \} + \frac{k_1 k_3 C_{R0}}{k_{14}(k_{14} - k_{23})} \{ \exp(-k_{14} t) - 1 \} + \frac{k_1 k_3 C_{R0}}{k_{23}(k_{23} - k_{14})} \{ \exp(-k_{23} t) - 1 \} - \frac{k_3 C_{S0}}{k_{23}} \{ \exp(-k_{23} t) - 1 \} + C_{V0} \quad (9)$$

(6)-(9)식으로부터 각각의 k 값을 계산하기 위하여 C_s , C_c 와 C_v 의 최대값을 이용하였다.

(7)식을 시간 t 에 대하여 미분하고 $dC_s/dt=0$ 을 구하면 (10)식을 얻을 수 있다.

$$t_{Smax} = \frac{1}{k_{23} - k_{14}} \ln \left\{ \frac{k_1 k_{23} C_{R0} - k_{23} C_{S0} (k_{23} - k_{14})}{k_1 k_{14} C_{R0}} \right\} \quad (10)$$

(10)식을 k_1 에 대해 정리하면,

$$k_1 = \frac{k_{23} C_{S0} (k_{14} - k_{23})}{C_{R0} \{k_{14} \exp(k_{23} - k_{14}) t_{Smax} - k_{23}\}} \quad (11)$$

(7)식에 $t=t_{Smax}$ 값을 대입하면,

$$C_{Smax} = \frac{k_1 C_{R0}}{k_{23} - k_{14}} \{ \exp(-k_{14} t_{Smax}) - \exp(-k_{23} t_{Smax}) \} + C_{S0} \exp(-k_{23} t_{Smax}) \quad (12)$$

(12)식을 k_1 에 대해 정리하면,

$$k_1 = \frac{\{C_{Smax} - C_{S0} \exp(-k_{23} t_{Smax})\} (k_{23} - k_{14})}{C_{R0} \{ \exp(-k_{14} t_{Smax}) - \exp(-k_{23} t_{Smax}) \}} \quad (13)$$

(11)식과 (13)식을 같이 놓으면 (14)식을 얻을 수 있다.

$$(k_{14} - k_{23}) \exp(-k_{14} t_{Smax}) + \frac{k_{23} C_{Smax}}{C_{S0}} - \frac{k_{14} C_{Smax}}{C_{S0}} \exp[(k_{23} - k_{14}) t_{Smax}] = 0 \quad (14)$$

C_{Cmax} 를 구하기 위하여 (8)식을 $t=\infty$ 에 대해 정리하면,

$$C_{Cmax} = \frac{k_1 k_2 C_{R0}}{k_{14} k_{23}} + \frac{k_2 C_{S0}}{k_{23}} + C_{C0} \quad (15)$$

(15)식을 k_2 에 대해 정리하면 (16)식을 얻을 수 있다.

$$k_2 = \frac{(C_{Cmax} - C_{C0}) k_{14} k_{23}}{k_1 C_{R0} + k_{14} C_{S0}} \quad (16)$$

또한, C_{Vmax} 는 (9)식을 $t=\infty$ 에 대해 정리하여 구할 수 있다.

$$C_{Vmax} = \frac{k_4 C_{R0}}{k_{14}} - \frac{k_1 k_3 C_{R0}}{k_{14} (k_{14} - k_{23})} + \frac{k_1 k_3 C_{R0}}{k_{23} (k_{14} - k_{23})} + \frac{k_3 C_{S0}}{k_{23}} + C_{V0} \quad (17)$$

(17)식을 k_3 에 대해 정리하면 (18)식을 얻을 수 있다.

$$k_3 = \frac{k_{23}}{k_1 C_{R0} + k_{14} C_{S0}} \{ (C_{Vmax} - C_{V0} - C_{R0}) k_{14} + k_1 C_{R0} \} \quad (18)$$

이상의 식을 이용하여 다음 순서에 의해 각각의 k 값을 구할 수 있다.

1. (6)식의 양변에 \ln 을 취한 후 열처리 시간, t 대 $\ln(C_R/C_{R0})$ 의 관계를 plot하여 이들의 기울기로부터 k_{14} 값을 구한다.

2. k_{14} 값과 실험에서 구한 t_{Smax} , C_{Smax} 와 C_{S0} 를 (14)식에 넣고 시행 오차법(trial and error method)에 의해 k_{23} 값을 구한다.

3. 1과 2에서 구한 k_{14} , k_{23} 값을 (11) 또는 (13)식에 대입하여 k_1 값을 구하고,

4. 이상에서 구한 k_{14} , k_{23} 와 k_1 값을 (16) 및 (18)식에 대입하여 k_2 , k_3 값을 각각 구한다.

그러나 SA의 경우는 $t=0$ 에서의 초기조건이 $C_{S0} = C_{C0} = C_{V0} = 0$ 이므로 이를 이용하여 (2)-(5)식의 해를 구하고, 앞과 동일한 방법으로 전개하면 (19)-(26)과 같은 식을 얻을 수 있으며, 이로부터 각각의 k 값을 구할 수 있다.

$$C_R = C_{R0} \exp(-k_{14} t) \quad (19)$$

$$C_S = \frac{k_1 C_{R0}}{k_{23} - k_{14}} \{ \exp(-k_{14} t) - \exp(-k_{23} t) \} \quad (20)$$

$$C_C = \frac{k_1 k_2 C_{R0}}{k_{14} - k_{23}} \left\{ \frac{\exp(-k_{14} t) - 1}{k_{14}} - \frac{\exp(-k_{23} t) - 1}{k_{23}} \right\} \quad (21)$$

$$C_V = \frac{k_4 C_{R0}}{k_{14}} \{ 1 - \exp(-k_{14} t) \} + \frac{k_1 k_3 C_{R0}}{k_{14} - k_{23}} \left\{ \frac{\exp(-k_{14} t) - 1}{k_{14}} - \frac{\exp(-k_{23} t) - 1}{k_{23}} \right\} \quad (22)$$

$$t_{Smax} = \frac{\ln k_{23} - \ln k_{14}}{k_{23} - k_{14}} \quad (23)$$

$$k_1 = \frac{C_{Smax} (k_{23} - k_{14})}{C_{R0} \{ \exp(-k_{14} t_{Smax}) - \exp(-k_{23} t_{Smax}) \}} \quad (24)$$

$$k_2 = \frac{C_{Cmax} k_{14} k_{23}}{k_1 C_{R0}} \quad (25)$$

$$k_3 = \frac{k_{23} (C_{Vmax} k_{14} - C_{R0} k_4)}{k_1 C_{R0}} \quad (26)$$

이와 같이 하여 구한 k 값은 각 온도에 대해 Arrhenius plot, $[k = k_0 \exp(-E/RT)]$, 하여 활성화 에너지(E)와 frequency factor(k_0)를 구하였다.

Table 1. Properties of precursor pitches

Pitch	Solubility(wt %)			C/H	$f_a^{d)}$	SP($^{\circ}$ C) ^{e)}
	BS ^{a)}	BI/QS ^{b)}	QI ^{c)}			
NTP	87.2	12.8	0	1.26	0.81	90
SA	100	0	0	0.67	0.36	41

^{a)} Benzene Soluble, ^{b)} Benzene Insoluble/Quinoline Soluble, ^{c)} Quinoline Insoluble, ^{d)} Aromaticity by ¹H-NMR, ^{e)} Softening Point

3. 실험

3-1. 시료

원료핏치는 국내 (주)유공에서 부산물로 생산되는 납사분해잔사유를 300 $^{\circ}$ C에서 감압증류하여 경질유분을 제거시킨 납사타르핏치(Naphtha Tar Pitch, NTP)와 직류아스팔트(Straight Asphalt, SA)로 이들의 개략적인 물성은 Table 1과 같다. 이 중 방향족화도(f_a)는 ¹H-NMR과 원소분석을 행하여 변형된 Brown-Ladner법 [10]에 의해 구하였다.

3-2. 실험방법

핏치의 열처리는 스테인레스강으로 제작된 용량 240 ml의 반응기(Φ 45 mm \times H 150 mm)에서 행하였다 [11]. 분쇄한 원료핏치 60 gr을 반응기에 넣고 질소분위기 하에서 5 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 410-450 $^{\circ}$ C까지 승온한 후 각 열처리 온도에 이르면(이 때를 반응시간 $t=0$ 으로 함) 그 온도에서 처리시간을 달리하여 열처리한 후 2 $^{\circ}$ C/min로 냉각시켰다. 반응기 내의 온도는 PID 온도조절기로 제어하였으며, 각 열처리 온도에서 온도편차는

$\pm 1^{\circ}$ C 이내이었다. 질소는 반응기 내의 산소를 제거하면서 동시에 교반효과를 얻기 위하여 가열하기 30분 전부터 0.3 l/min의 유속으로 반응기 바닥으로부터 주입하여 반응이 끝날 때까지 연속적으로 주입하였다. 열처리된 핏치는 용매에 대한 용해도 변화를 알아보기 위하여 BI(JIS K 2425), QI(ASTM D 2318-81)를 측정하였으며, 이들로부터 열처리조건에 따른 BS, BI/QS, QI의 변화를 계산하였다. 열처리시 계외로 방출된 저비점 휘발성분은 열처리 전후의 핏치의 무게변화로 부터 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 열처리에 의한 용매불용분의 생성

Fig. 1과 2는 NTP와 SA를 410, 430, 450 $^{\circ}$ C에서 열처리할 때 처리시간에 따른 각 성분의 농도변화를 나타낸 것이다. 원료핏치에 따라 각 성분의 증감폭은 다소 다르나 전체적으로 반응이 진행됨에 따라 BS는 계속 감소하고 BI/QS는 반응초기에 증가하여 최대치에 도달하였다가 그 이후에는 감소하였다. BI/QS의 최대값은 처리온도에 무관하게 NTP는 0.35 전후, SA는 0.13 전후의 값을 나타내었다. 한편 저비점 휘발성분과 QI는 점진적으로 증가하다 반응시간이 길어짐에 따라 일정한 값에 도달하는 경향을 나타내었다. 반응초기에는 BS가 급격히 감소하고, BI/QS가 증가하는 것으로 보아 BS의 일부가 열분해되어 생성된 가스 및 경질유분이 계외로 방출되면서 동시에 중축합이 일어나 BI/QS가 생성되고, 이어서 분자량이 더욱 증가하여 QI로 전환됨을 알 수

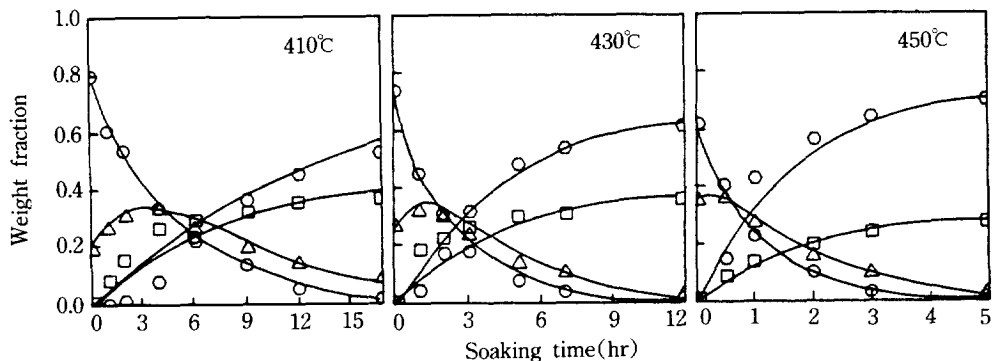


Fig. 1. Changes in experimental and calculated weight fractions with soaking time at various temperatures for NTP.

○ BS, △ BI/QS, □ QI, □ Volatile, — Calculated values

C_{B_0} = 0.80(410 $^{\circ}$ C), 0.73(430 $^{\circ}$ C), 0.62(450 $^{\circ}$ C)

C_{S_0} = 0.19(410 $^{\circ}$ C), 0.26(430 $^{\circ}$ C), 0.35(450 $^{\circ}$ C)

C_{C_0} = 0.01(410 $^{\circ}$ C), 0.01(430 $^{\circ}$ C), 0.03(450 $^{\circ}$ C)

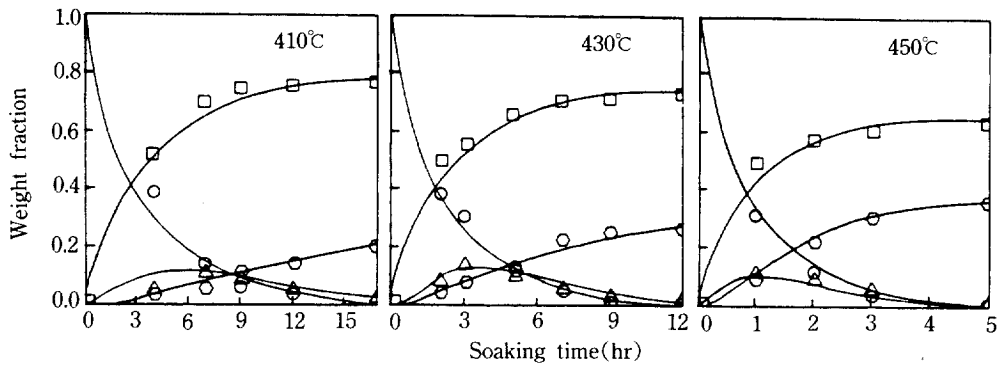


Fig. 2. Changes in experimental and calculated weight fractions with soaking time at various temperatures for SA.

○ BS, △ BI/QS, ◇ QI, □ Volatile, — Calculated values

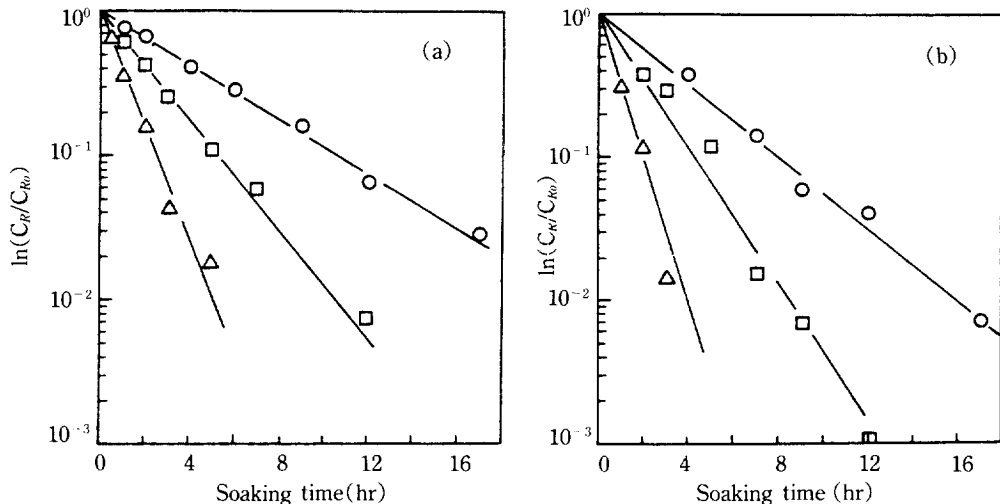


Fig. 3. Changes of $\ln(C_p/C_{bo})$ with soaking time at various temperatures for NTP(a) and SA(b).

○ 410°C, □ 430°C, △ 450°C

있다. 이와 같은 현상은 원료펄치의 반응성에 따라 BI/QS의 최대값이 각기 다르고, BS가 BI/QS로 전환된 후 메조페이스가 생성된다는 Sanada 등[12]의 보문과 일치하고 있다.

4-2. 반응속도상수 및 활성화 에너지

열처리조건에 따른 각 성분의 농도변화 데이터로부터 2-2에서 설명한 방법에 의해 속도론적 변수(kinetic parameters)를 구하였다. Fig. 3은 각 온도에서 열처리시간에 따른 $\ln(C_p/C_{bo})$ 의 관계를 나타낸 것이다. 처리시간에 따라 NTP와 SA의 BS는 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 BS의 반응차수는 1차임을 알 수 있었으며 이들 기울기로부터 k_{14} 를 구하였다. 그

리고 Fig. 1, 2로부터 BI/QS가 최대가 될 때의 반응시간(t_{smax})과 그 때의 농도(C_{smax}), QI와 저비점 휘발성분이 일정해졌을 때의 농도(C_{Cmax} , C_{Vmax})를 구하여 Table 2에 나타내었다. 이들 각 값들을 2-2의 각 식에 대입하여 각 온도에서의 k 값들을 결정하였으며, 활성화 에너지와 빈도인자(frequency factor)를 Fig. 4의 Arrhenius plot로부터 구하였다. 이와 같이 하여 구한 각종 속도론적 변수들은 Table 3에 나타내었다.

또한, 실험에 사용된 반응 model식의 타당성을 검토하기 위하여 Fig. 1, 2에 실험값과 계산값을 함께 나타내었다. SA는 실험값과 계산값이 잘 일치하였으며, NTP는 반응초기에 저비점 휘발성분과 QI가 약간 계산값에서 벗어났으나 전체적으로 앞에서 가정한 model식과 일치

Table 2. Characteristic values determined from experimental data

Pitch	Temp. (°C)	t_{Smax} (hr)	C_{Smax}	C_{Cmax}	C_{Vmax}
NTP	410	3.20	0.34	0.60	0.40
	430	1.25	0.34	0.64	0.36
	450	0.25	0.37	0.73	0.28
SA	410	5.40	0.13	0.22	0.78
	430	3.00	0.15	0.27	0.73
	450	0.80	0.13	0.36	0.64

함을 알 수 있었다. 이상의 각종 속도론적 변수들은 메조페이즈 형성반응을 제어할 수 있는 기초자료로 이용할 수 있을 것이다. 한편, 메조페이즈로부터 고탄성, 고강도 탄소섬유를 제조하기 위해서는 핏치의 광학적 이방성함량이 높아야 하며, 방사시 이들이 섬유축 방향으로 배향되어야 한다[13]. 또한, 메조페이즈는 방사에 알맞는 용점과 낮은 점도를 유지해야 한다. 이와 같은 물성을 갖는 방사용 메조페이즈는 광학적으로 이방성 일지라도 퀴놀린과 같은 용매에 일부가 용해되기 때문에 가용성 메조페이즈(soluble mesophase)라 불리고 있다 [2]. 따라서 이와 같은 가용성 메조페이즈를 제조하기 위해서는 원료핏치마다 구성성분의 반응성이 다르기 때문에 메조페이즈 형성과정의 활성화 에너지를 이용하여 열처리조건을 거시적으로 설정할 수 있을 것이다. 즉, Table 3의 활성화 에너지로부터, QI의 생성을 억제

Table 3. Kinetic parameters of mesophase formation for NTP and SA

Pitch	k ($\times 10^{-1}$) ^{a)}	Temperature(°C)			k_0 ^{b)}	E ^{c)}
		410	430	450		
NTP	k_1	2.03	3.82	7.21	1.78×10^9	31.08
	k_2	1.50	3.29	7.92	1.61×10^{12}	40.76
	k_3	0.88	1.40	1.60	9.33×10^3	15.65
	k_4	0.14	0.56	1.92	5.64×10^{18}	64.39
SA	k_1	0.66	1.41	4.28	2.91×10^{13}	45.86
	k_2	1.10	2.03	13.05	1.86×10^{18}	60.39
	k_3	0.07	0.19	0.71	3.21×10^{15}	55.18
	k_4	2.10	3.35	7.04	5.67×10^8	29.54

^{a)} Rate constant, hr^{-1}

^{b)} Frequency factor, hr^{-1}

^{c)} Activation energy, kcal/mole

하고 BI/QS의 생성을 최대화 하기 위해서는, 핏치류의 초기탄화단계인 350-500°C의 온도범위에서, NTP는 E_1 이 E_2 , E_4 보다 작기 때문에 낮은 온도에서 열처리하는 것이 유리할 것이다. 그러나, SA의 경우는 E_1 이 E_4 보다 크고 E_2 보다 작기 때문에 반응초기에는 높은 온도에서, 후기에는 낮은 온도에서 열처리하는 것이 바람직할 것이다.

Table 4는 NTP와 SA를 열처리할 때 각 성분의 반응성을 비교하기 위하여 Table 3의 k 값들을 비로써 나타낸 것이다. k_1/k_2 값은 NTP의 경우 450°C를 제외하고는 1보다 크나, SA는 전부 1보다 작은 것으로 보아서

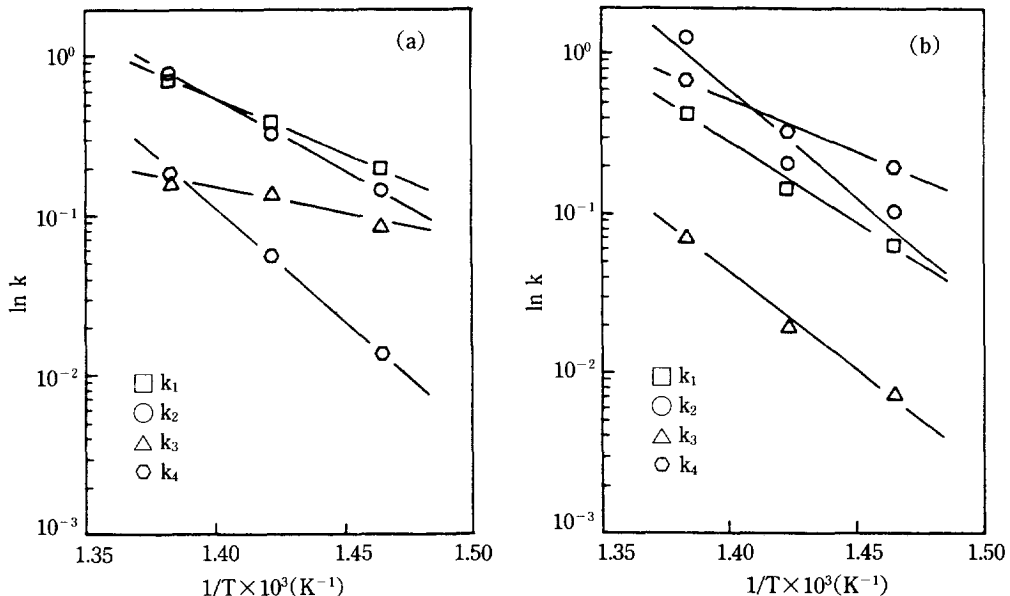
**Fig. 4. Arrhenius plots for NTP(a) and SA(b).**

Table 4. Ratios of rate constants at various temperatures for NTP and SA

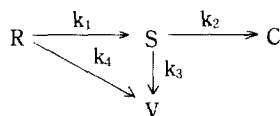
Pitch	Temp. (°C)	Ratio of rate constants			
		k_1/k_2	k_1/k_4	k_2/k_3	k_3/k_4
NTP	410	1.35	14.50	1.70	6.29
	430	1.16	6.82	2.35	2.50
	450	0.91	3.76	4.95	0.83
SA	410	0.60	0.31	15.71	0.03
	430	0.69	0.42	10.68	0.06
	450	0.33	0.61	18.38	0.10

NTP는 BI/QS가 어느 정도 생성된 후 QI로 전환되나, SA는 BI/QS가 생성되면 곧바로 QI로 전환됨을 알 수 있다. 따라서 k_2/k_3 값이 NTP보다 SA가 상당히 크게 나타난 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 Fig. 1, 2에 나타낸 것처럼 열처리 온도에 따라 약간의 차이는 있으나 NTP는 BI/QS 함량이 거의 최대가 되었을 때 QI가 생성되었으나, SA는 BI/QS 함량이 최대가 되기 이전부터 QI가 생성되는 경향과 일치하고 있다. 그러므로 NTP의 BI/QS의 최대값은 0.35 전후로서 SA의 0.13 전후보다 상당히 큰 것도 이와 같은 반응성의 차이에 기인한 것임을 알 수 있다. 또한 k_1/k_4 값으로부터도 이와 같은 현상을 설명할 수 있다. 즉, NTP의 k_1/k_4 값은 1보다 상당히 큰 값으로 BS가 저비점 휘발성분 보다는 BI/QS로 전환되기 쉬우나, SA는 NTP와는 반대의 경향을 나타내고 있다.

5. 결 론

두 종류의 석유계 피치를 열처리하여 처리조건에 따른 네 가지 성분의 함량변화를 측정하여 메조페이스 형성에 관한 속도론적 고찰을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리에 의한 메조페이스의 형성반응은 각 과정의 반응식이 각각 1차인 다음과 같은 multiple reaction model 식으로 나타낼 수 있다.



2. 각 과정의 활성화 에너지는 NTP는 15-65 kcal/mole, SA는 29-61 kcal/mole이다.

3. 방사용 메조페이스를 제조하기 위해서는 NTP는 E_1 이 E_2 , E_4 보다 작으므로 낮은 온도에서, SA는 E_1 이

E_2 보다는 작고 E_4 보다는 크기 때문에 반응초기에는 높은 온도, 후기에는 낮은 온도에서 열처리하는 것이 적합하다.

NOMENCLATURE

- $C_{sub.}$: concentration [mole/l]; C_C , of fraction C; C_R , of fraction R; C_S , of fraction S; C_V , of fraction V
- C : fraction of quinoline insoluble
- C_0 : initial concentration [mole/l]
- C_{max} : maximum concentration [mole/l]
- E : activation energy [kcal/mole]
- k : reaction rate constant [min^{-1}]
- k_0 : frequency factor [min^{-1}]
- R : fraction of benzene soluble
- S : fraction of benzene insoluble/quinoline soluble
- T : reaction temperature [K]
- t : reaction time [hr]
- t_{Smax} : reaction time at C_{Smax} [hr]
- V : fraction of volatile component

REFERENCES

- Brooks, G. D. and Taylor, G. H.: *Carbon*, **3**, 185 (1965).
- Honda, H.: *Carbon*, **26**, 139(1988).
- Lewis, I. C. and Singer, L. S.: 12th Conf. on Carbon, Extended Abstract, 265(1975).
- Honda, H., Kimura, Y., Sugawara, S. and Furuta, T.: *Carbon*, **8**, 181(1970).
- Eser, S., Jenkins, R. G. and Derbyshire, F. J.: *Carbon*, **24**, 77(1986).
- Chwastiak, S. and Lewis, I. C.: *Carbon*, **16**, 156 (1978).
- Chwastiak, S., Lewis, R. T. and Ruggiero, J. D.: *Carbon*, **19**, 357(1981).
- Singer, L. S., Riffle, D. H. and Cherry, A. R.: *Carbon*, **25**, 249(1987).
- Mochida, I. and Korai, Y.: *Tanso*, **116**, 35(1984).
- Iwata, K., Itoh, H. and Ouchi, K.: *Fuel Processing Tech.*, **3**, 25(1980).
- In, S. J., Ryu, S. K. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 291(1989).
- Sanada, Y., Furuta, T., Kumai, J. and Kimura, H.: *Tanso*, **71**, 133(1972).
- McKee, D. W.: "Chemistry and Physics of Carbon", vol. 8, Marcel Dekker Inc., 151(1977).