

초임계 유체 추출에 의한 메조페이스 피치의 제조 — 초임계 톨루엔에 불용인 석탄 타르 피치의 특성 —

김철중 · 유승곤 · 이보성

충남대학교 화학공학과
(1993년 3월 2일 접수, 1993년 6월 12일 채택)

Preparation of Mesophase Pitch by Supercritical Fluid Extraction — Properties of Insoluble Coal Tar Pitch in Supercritical Toluene —

Cheol-Joong Kim, Seung-Kon Ryu and Bo-Sung Rhee

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
(Received 2 March 1993; accepted 12 June 1993)

요 약

온도 330°C, 압력 50 bar, 70 bar, 90 bar의 조건에서 등방성 석탄 타르 피치로부터 초임계 톨루엔 가용분을 추출하였다. 초임계 톨루엔 가용분의 제거로 잔여 피치의 벤젠 및 퀴놀린 불용분의 함량, C/H 원자비, 연화점이 증가되었다. 잔여 피치의 β -resin 함량은 가용분의 추출량이 증가함에 따라 비례하여 증가하였고, 본 실험조건 하에서는 최대 약 10 wt% 증가하였다. 잔여 피치를 열처리 하는 동안 메조페이스의 형성을 관찰한 결과 추출량이 많은 잔여 피치일수록 열처리시 신속하게 100 vol% 메조페이스로 전환됨으로써 초임계 톨루엔 가용분의 제거로 등방성 피치의 탄화 특성이 개선되었음을 보여주었다.

Abstract—Supercritical toluene solubles in isotropic coal tar pitch is extracted at conditions of 330°C, and 50 bar, 70 bar, and 90 bar, respectively. Benzene and quinoline insoluble contents, C/H atomic ratio, and softening point of extraction residues were increased by the extraction of supercritical toluene solubles. β -resin content in extraction residues increased as extraction and the maximum value is reached at about 10 wt% in the experiment conditions. Mesophase formation rate in thermal treatment of extraction residues is in parallel with extraction amount, and it shows the modification of carbonization properties of isotropic coal tar pitch by extraction of solubles with supercritical toluene.

1. 서 론

피치계 탄소섬유 제조용 전구체(precursor)로 등방성 피치와 메조페이스 피치(mesophase pitch)가 사용되고 있다. 등방성 피치의 분자들은 방사시 섬유 축방향으로의 배향을 가지지 못하여 제조된 섬유의 기계적 물성이 낮게 나타나기 때문에 범용 탄소섬유 제조용 전구체로

사용된다. 이와는 달리 메조페이스 피치는 섬유상으로 성형시 단위결정들이 축방향으로 일방향 배향을 가지기 때문에 제조된 섬유의 물성이 우수하게 나타나 고성능 탄소섬유 제조용 전구체로 사용된다[1, 2].

등방성 피치는 적당한 열처리(350-500°C)에 의해 메조페이스 피치로 전환될 수 있다. 메조페이스 피치를 제조하기에 적당한 등방성 피치는 열처리시 빠르게 메

Table 1. Properties of precursor pitch

Pitch	Properties	Solubility(wt%)			C/H atomic ratio	S.P. (°C)	Mesophase content(vol%)
		HI	BI	QI			
Centrifuged		61.30	31.12	0.56	1.81	121.8	—

HI: n-Hexane Insoluble, QI: Quinoline Insoluble, BI: Benzene Insoluble, S.P.: Softening Point

조페이스를 형성할 수 있어야 하며, 충분한 유동성을 지니 메조페이스가 흐름상(flow domain)의 광학조직(optical microtexture)을 가지도록 하여야 한다. 이를 위해 등방성 핏치의 전처리 공정으로 용매 추출법이 제안되었으나[3], 아직도 공정상의 재현성이나 이를 이용하여 탄소섬유 제조시 물성치가 어느 한계 이상으로 증가되지 못하는 등의 많은 문제점을 가지고 있다.

초임계 용매는 온도와 압력 조건을 변화시킴에 따라 용해력이 달라지므로 용매를 바꾸지 않고도 핏치로부터 추출되는 양을 조절할 수 있다. 초임계 용매에 추출되는 핏치의 양은 용매의 용해력과 용질인 핏치의 증기압에 의존하는 바 추출량을 증가시키기 위해서는 임계온도가 높고 용해력이 큰 용매를 선택해야 한다[4]. 방향족 용매는 핏치에 대한 용해력이 클 뿐만 아니라 임계 온도가 높아 이와 같은 점을 만족한다. Hutchenson 등[4]은 석유계 등방성 핏치와 톨루엔 혼합물의 고압 상평형에 관하여 연구한 바 있으며, Shishido 등[5]은 석탄 타르 핏치중의 1차 휘발된 불용분을 제거하기 위해 초임계 톨루엔을 이용하여 추출을 행하였다.

본 연구는, 초임계 유체 추출에 의한 메조페이스 핏치의 제조를 위하여 수행되어진 기초 연구이며, 등방성 석탄 타르 핏치의 탄화 특성을 개선하기 위해 초임계 톨루엔의 조건을 변화시켜 등방성 석탄 타르 핏치로부터 가용분을 추출하였다. 용해도, C/H 원자비, 연화점을 측정하고 열중량 분석을 행함으로써 추출 잔여 핏치의 특성을 조사하였으며, 추출 잔여 핏치를 열처리 하여 생성된 메조페이스를 관찰함으로써, 초임계 톨루엔 가용분의 제거로 등방성 석탄 타르 핏치의 탄화 특성이 개선되었는지 알아보았다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에 사용된 핏치는 1차 휘발된 불용분이 제거된 등방성 석탄 타르 핏치이다. 이전의 연구[6]에서는 1차 휘발된 불용분의 제거를 위해 tetrahydrofuran을 이용한 용매 추출법을 사용하였으나, 본 연구에서는 고온 원심 분리법[7]을 사용하였다. 원심분리는 200°C, 450 g($g = 9.8 \text{ m/sec}^2$)의 조건에서 2시간 행하였다. Table 1에는 본 실험재료의 몇 가지 물성치를 나타내었다. 추출 용

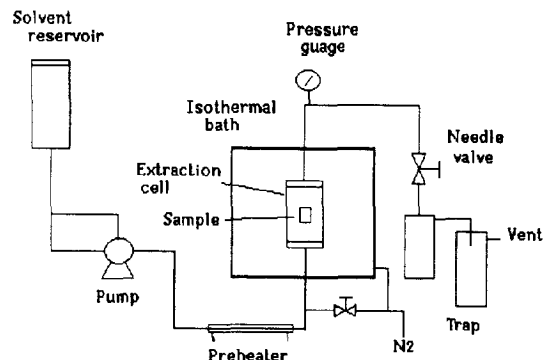


Fig. 1. Schematic diagram of supercritical solvent extraction apparatus.

매로 사용된 톨루엔(임계 온도=320.6°C, 임계 압력=41.1 bar)은 공업용으로 더 이상의 처리없이 그대로 사용하였다.

2-2. 장치 및 방법

추출 실험에 사용된 반회분식 초임계 용매 추출 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 톨루엔의 이송 및 압축을 위해 피스톤 형의 고압 펌프(Hankuk Diesel Kiki, KP-VE4/8F 2125L NP335)를 용도에 맞게 변형하여 사용하였고, 압력은 200 bar까지 측정 가능한 게이지(Span instrument)를 부착하여 측정하였다. 추출기(내경 5 cm, 외경 7 cm, 부피 400 ml)는 팬이 부착된 철제 캐비닛(cabinet) 내부에 장착하였고, 캐비닛 내부의 온도는 6개의 파이프 히터(총 3 kw)를 사용하여 가열하였으며, 실험중 질소 분위기(2 l/min)를 유지하였다. 온도의 정확한 조절을 위해 PID 자동온도 조절기(EUROTHERM, TYPE 211, MK2)를 사용하였으며, 추출기 내부의 온도를 지시할 수 있도록 또 하나의 열전대(CA type)와 온도 지시계(LINE SEIKI Thermometer TC-1100)를 부착하였다. 톨루엔은 1/4인치 스테인레스 스틸(sus 316) 튜브를 통하여 이송되었고, 펌프에서 추출기로 이송되는 동안 가열 테이프에 의해 예열되었다. 추출기를 거친 초임계 톨루엔은 미세 조정밸브(Autoclave Engineers model 60VRMM 4882-GY)를 통과하여 응축기와 열음 향온조가 장착된 상압 상태의 용매 회수부에 분별되어 회수되었다.

Table 2. The amount of extracted pitch and solubilities of residual pitches at different extraction conditions(T=330°C)

Pressure (bar)	Time (hr)	Extraction yield (wt%)	BI in residual pitch (wt%)	QI in residual pitch (wt%)	β -resin in residual pitch (wt%)
50	0.0	0.00	37.36	1.57	35.79
	0.5	3.70	39.50	2.00	37.50
	1.0	8.26	41.06	2.60	38.46
	1.5	8.30	41.00	2.60	38.40
	2.0	8.30	41.00	2.60	38.40
70	0.0	0.00	37.36	1.57	35.79
	0.5	6.90	40.50	2.70	37.80
	1.0	13.72	43.70	3.40	40.30
	1.5	13.70	44.00	3.40	40.60
	2.0	13.70	44.00	3.40	40.60
90	0.0	0.00	37.36	1.57	35.79
	0.5	10.70	45.00	4.00	41.00
	1.0	21.75	52.47	6.31	46.16
	1.5	22.20	52.50	6.50	46.00
	2.0	22.20	52.50	6.50	46.00

실험을 위해 분쇄된 등방성 핏치 약 5 g을 정확히 평량하여 원통형의 세라믹 용기(Berlin crucible, 내경 2 cm, 높이 2 cm)에 넣은 후 추출기 내부에 장착한다. 330°C 까지 가열되는 동안 시료가 산화되어 물성이 변하는 것을 방지하기 위해 추출기의 내부는 질소 분위기를 유지하였으며, 온도가 상승된 후에는 질소의 공급을 중단하고 600 ml/hr(STP)의 유속으로 톨루엔을 펌핑하여 미리 정한 압력까지 상승시킨다. 추출 압력은 50 bar, 70 bar, 90 bar의 세 가지로 정하였으며, 압력 평형은 미세 조정밸브의 개폐 정도를 조절함으로써 ± 3 bar 범위에서 이루어진다. 압력이 미리 정한 값까지 상승하면 이 때를 추출시간 0으로 정하였다. 일정 시간 동안 추출을 행한 후 상온까지 냉각시킨 다음 세라믹 용기에 남은 핏치의 질량을 평량하여 실험전 시료 질량과의 차이를 계산함으로써 추출된 핏치의 양을 산정하였다. 분석 및 열처리에 사용된 핏치는 추출후 용기에 남은 잔여물이다.

2-3. 분석

핏치의 용해도는 벤젠과 퀴놀린에 대한 불용분의 함량을 측정함으로써 결정하였다. 벤젠 불용분의 함량은 핏치 1 g을 50 ml의 벤젠과 혼합한 후 60°C 에서 1시간 중탕 교반하고 유리 필터(Glass filter 1G4)로 여과한 다음 진공 오븐에서 건조후 평량하여 구하였다. 퀴놀린 불용분의 함량은 핏치 0.5 g을 25 ml의 퀴놀린과 혼합한 후 75°C 에서 0.5시간 중탕 교반하고 여과(porcelain filtration crucible 2p2)한 다음 건조후 평량하여 구하였다. 핏치의 연화점은 Mettler FP 83을 이용하여 측정하였다. 측정시 승온 속도는 2°C/min으로 하였으며, 1회 측정에 사용된 핏치의 양은 약 2g이었다. 핏치의 C/H 원자비를 구하기 위해 원소분석(YANACO CHN Corder MT-3)

을 행하였다. 열중량 분석(TGA V5. 1A Dupont 2100)은 질소 분위기(N_2 flow rate=30 cc/min)하에서 20°C 에서 900°C 까지 20°C/min의 속도로 승온하면서 행하였다. 추출 잔여 핏치의 메조페이스 형성 거동을 관찰하기 위하여 500°C 에서 2시간 질소 분위기하에서 탄화한 후 폴리에스터 수지를 사용하여 embedding한 후 연마하고, 반사편광현미경(Leitz orthoplux)을 이용하여 관찰하였다. 관찰로를 사용하여 탄화하였고, 이 때 승온속도를 10°C/min으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2에는 압력과 추출 시간을 변수로 하여 추출하였을 때 얻어진 초임계 톨루엔 가용분의 수율 및 잔여 핏치의 용해도 변화를 나타내었다. 세 가지 압력조건 하에서 모두 1시간 이내에 추출이 대부분 완료된 것을 알 수 있으며, 1시간 추출시 50 bar에서는 8.26 wt%, 70 bar에서는 13.72 wt%, 그리고 90 bar에서는 21.75 wt%의 가용분이 추출되어, 본 실험조건하에서는 압력을 높임에 따라 추출량이 선형적으로 증가하고 있다. 이것은 물론 압력을 증가시키에 따라 초임계 톨루엔의 용해력이 증가하였기 때문이다.

추출 잔여 핏치의 벤젠 및 퀴놀린 불용분의 함량과 β -resin의 함량은 모두 추출 핏치의 양이 증가함에 따라 비례하여 증가하는 경향을 보여준다. 본 실험조건하에서는 벤젠 불용분의 경우 최대 약 15 wt%, 퀴놀린 불용분의 경우 최대 약 5 wt% 그리고 β -resin의 경우 최대 약 10 wt%의 함량 증가가 관찰되었다. Mochida 등[8]은 핏치가 방향족 용매에 용해되는 정도는 핏치중의 알킬 그룹(주로 $-CH_3$, $-CH_2$, $-CH_2CH_3$)이 많을수록 크게 나타난다고 하였다. 따라서 추출된 성분들을 증기압이 큰

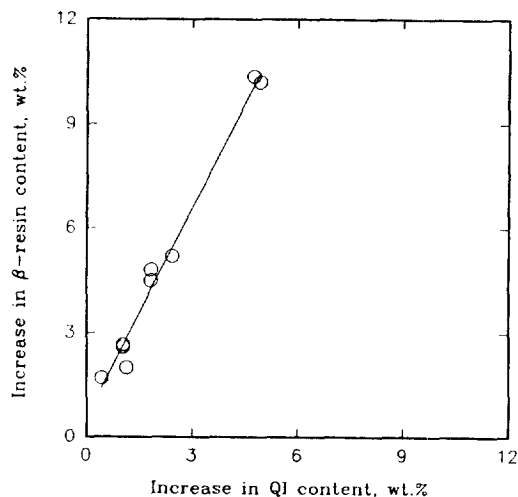


Fig. 2. Relationship between β -resin and quinoline insolubles of residual pitches.

저비점 성분, 알킬 그룹이 존재하여 용해도가 큰 성분 등으로 생각할 수 있다.

Fig. 2에는 추출에 의한 잔여 피치의 퀴놀린 불용분의 증가량과 β -resin의 증가량과의 관계를 나타내었다. 등방성 피치의 탄화시 메조페이스의 형성 속도와 유동 특성은 퀴놀린 불용분 및 β -resin의 함량과 밀접한 관계를 가지고 있다[9]. 퀴놀린 불용분의 함량이 많을수록 피치의 유동성은 떨어지고 생성된 메조페이스는 모자이크상의 광학 조직을 가지게 되며 또한 불용불용의 성질을 나타내게 된다. β -Resin은 메조페이스의 발생과 성장에 관여하며, 함량이 많을수록 흐름상의 광학 조직을 가지고 가용가용의 성질을 나타내는 메조페이스를 형성하게 된다. 따라서 방사성이 좋은 메조페이스를 제조하기 위해서는 우선적으로 등방성 피치가 퀴놀린 불용분 함량에 비해 β -resin의 함량을 훨씬 많이 가지도록 하여야 한다. 위의 그림으로부터 본 실험조건하에서는 추출 피치의 양이 증가함에 따른 추출 잔여 피치의 β -resin 함량 증가 속도가 퀴놀린 불용분의 함량 증가 속도보다 두 배 정도 빠름을 관찰할 수 있다. 비록 벤젠에 가용인 성분들이 추출에 의해 제거됨에 따라 퀴놀린 불용분의 함량이 증가하기는 하지만, β -resin의 함량 증가 속도가 위의 그림에서 처럼 퀴놀린 불용분의 함량 증가 속도보다 두 배 정도 크게 나타난다면, 이는 바로 초임계 톨루엔 가용분의 제거에 의해 등방성 피치가 메조페이스 형성에 보다 유리한 방향으로 전환될 수 있음을 의미하게 된다.

Fig. 3은 잔여 피치의 C/H 원자비와 추출량과의 상관 관계를 나타내고 있다. 추출량이 0 wt%일 때에는 C/H

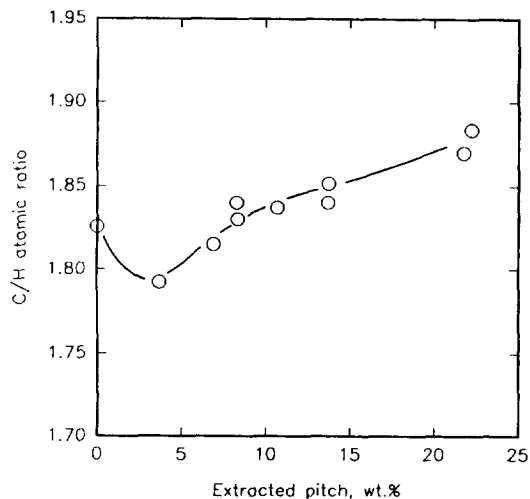


Fig. 3. C/H atomic ratio of residual pitches with respect to the amount of supercritical toluene extraction.

원자비가 1.825이었으나, 추출량이 약 3.5 wt%로 증가한 경우에는 1.793으로 감소하였으며, 추출량이 3.5 wt% 이상으로 증가함에 따라 약 1.882 정도로 증가하고 있다. 추출량이 적을 때 C/H 원자비가 감소하는 것은 추출 용매인 톨루엔이 추출 잔여 피치중에 소량으로 잔류하였기 때문으로 보인다. 이론적으로 계산하였을 때 피치의 C/H 원자비를 1.825로 가정하고 약 1 wt%의 톨루엔(C/H 원자비=0.875)이 추출 잔여 피치에 잔류하였다고 가정하면, 이들 혼합물의 C/H 원자비는 1.806으로 감소하게 된다. 톨루엔의 잔류는 Fig. 5의 열중량 분석 결과에서도 확인할 수 있으며(약 1 wt%), 실험중 20 torr의 진공하에서의 건조로도 잔류 톨루엔을 제거하기가 용이치 않았다. 추출 잔여 피치의 C/H 원자비가 추출량이 3.5 wt% 이상이 되었을 때 다시 증가하는 것은, 추출량이 증가함으로써 C/H 원자비가 작은 용매 가용분이 제거되고, 이에 따라 잔여 피치의 C/H 원자비가 증가하여 잔류 톨루엔에 의한 감소 효과를 상쇄시켰기 때문으로 보인다. 추출량이 증가함에 따라 잔여 피치의 C/H 원자비가 비교적 선형적으로 증가하는 것은 피치 중의 알킬 그룹이 풍부한 성분 혹은 수소가 상대적으로 많이 존재하는 성분(C/H 원자비가 작은 성분)들이 추출에 의해 선택적으로 제거되었기 때문으로 보이며, 이들이 방향족 용매에 잘 용해된다는 것은 이미 알려진 사실이다[8].

Fig. 4는 잔여 피치의 연화점을 측정한 결과이다. 피치의 연화점은 평균 분자량에 따라 상승하는 것으로 알려져 있기 때문에 평균 분자량의 상대 비교에 유용한 자료가 될 수 있으며[10], 또한 최소 점도값을 나타내는

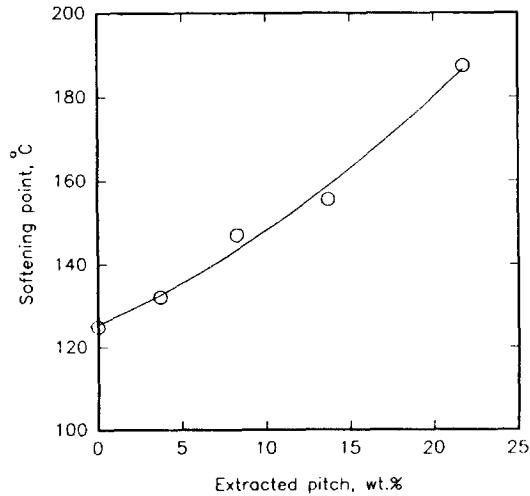


Fig. 4. Increase in softening point of residual pitches with respect to the amount of supercritical toluene extraction.

온도를 예측할 수 있도록 해주기 때문에 탄소/탄소 복합재용 매트릭스 선정 혹은 방사 온도의 선정에 매우 중요하게 사용된다. 그림으로부터 추출량이 0 wt%인 핏치의 연화점은 125°C이며, 추출량이 증가함에 따라 연화점이 선형적으로 증가하고 있다. 추출량이 약 22 wt%인 추출 잔여 핏치의 경우 연화점이 187.4°C로 추출량이 0 wt%인 핏치의 연화점에 비해 약 63°C가 증가하였다. 이러한 연화점의 증가는 추출에 의해 초임계 톨루엔 가용분이 제거됨으로써 평균 분자량이 증가하였기 때문으로 보이며, 저분자량 성분들이 상대적으로 많이 제거되었을 것으로 예측된다. Table 2와 Fig. 4를 비교하였을 때 벤젠 및 퀴놀린 불용분의 함량이 증가함에 따라 연화점이 직선에 가깝게 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 벤젠이나 퀴놀린에 불용인 성분들의 평균 분자량은 모핏치(mother pitch)의 평균 분자량에 비하여 항상 크게 나타나며, 또한 이들 용매에 대한 불용분을 많이 함유한 핏치일수록 평균 분자량이 크다 [11]. 상기의 결과에서 처럼 추출량이 증가함에 따라 연화점이 상승함을 이용하여 탄소/탄소 복합재용 매트릭스를 제조할 수 있을 것으로 판단된다. 이는 핏치의 연화점과 코크스 수율을 증가시키기 위해 열처리(thermal shocking)하는 것에 비하여 초임계 용매 추출하는 것이 보다 짧은 시간내에 연화점을 상승시킬 수 있고, 분자량 분포가 보다 균일하여 코크스 수율을 증가시킬 때도 유리할 것으로 보인다.

Fig. 5에는 추출량이 다른 네 가지 시료의 질소 기류 하에서의 열중량 분석 결과를 나타내었다. 추출량이 0

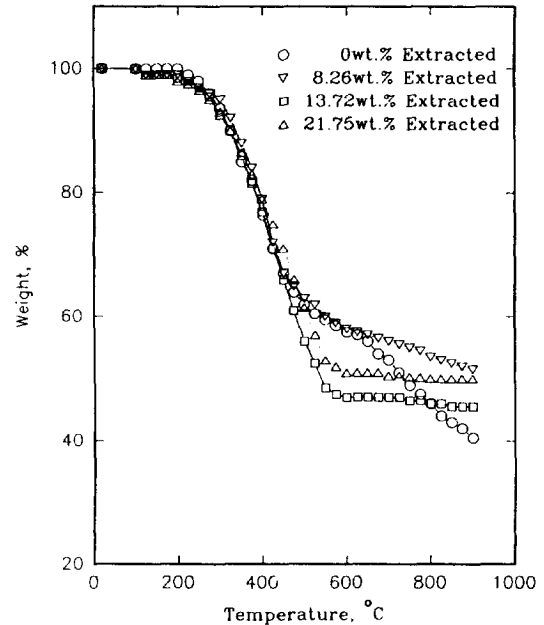


Fig. 5. TGA of residual pitches in nitrogen flow. Extraction conditions; (a) ○: 0 bar, (b) ▽: 50 bar, (c) □: 70 bar, (d) △: 90 bar.

wt%인 (a)시료의 경우 약 200°C 부근에서부터 질량 감소가 시작되는 것과 비교하였을 때 추출 잔여 핏치인 (b), (c), (d)의 경우 약 100°C 정도에서부터 질량 감소가 발생하였다. (b), (c), (d)시료의 질량 감소 곡선으로부터 100°C와 200°C 사이에서 발생한 질량 감소의 양은 1 wt% 정도로 관찰되며, 이것은 추출 조작시 추출 잔여 핏치에 톨루엔(boiling point=110.8°C)이 잔존하게 되기 때문인 것으로 보인다. 이러한 추측은 상기의 원소분석 결과(Fig. 3)를 해석함에 있어 이미 언급한 바 있다. 약 550°C 이전에 나타나는 질량 감소는 주로 저비점 성분인 타르분의 증발에 의한 것이며, 600°C 이상 (본 실험에서는 900°C까지)의 온도에서 발생하는 질량 감소는 핏치의 열분해에 의해 알킬 그룹, 일산화탄소, 이산화탄소 등이 방출됨으로 인한 것이다.

600°C와 900°C 사이에서 발생한 질량 감소를 비교해 보면 (a)시료는 17 wt%, (b)시료는 6.5 wt%, (c)시료는 1.5 wt%, (d)시료는 1 wt%로 나타나 추출량이 많은 잔여 핏치일수록 이 온도 구간에서의 질량 감소가 적게 나타나고 있다. 특히 추출량이 각각 13.72 wt%, 21.75 wt%인 (c), (d)시료의 경우 이 온도 구간에서의 질량 감소가 매우 미소하다. 이것은 알킬 그룹이 존재하는 분자들이 높은 압력 조건에서 대부분 추출되었기 때문으로 여겨진다. 550°C까지 승온시 질량 감소량을 비교

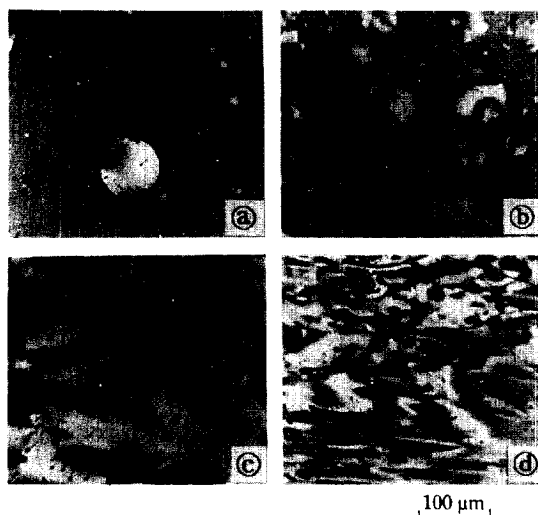


Fig. 6. Polarized micrographs of extraction residues after carbonization up to 500°C for 2 hr; extracted (a) 0 wt%, (b) 8.26 wt%, (c) 13.72 wt%, and (d) 21.75 wt%.

하여 보면 (c) 시료(51.5 wt%)가 가장 많고 이어서 (d) 시료(47 wt%), (a) 시료(40.5 wt%), (b) 시료(40 wt%)의 순서로 나타난다. 이로부터 (b) 시료는 낮은 압력에서의 추출로 저비점 타르분이 주로 제거된 것이고, (c), (d)의 시료들은 추출 압력이 증가하면서 저비점 타르분의 증기압이 감소하여 이들 성분들의 추출이 감소한 것으로 보인다. 그러나 (c)와 (d) 시료를 비교하여 보면 550°C 까지 승온시 (d) 시료에서 더 많은 저비점 타르분이 제거된 것으로 나타나는데, 이것은 타르분중 비점이 상대적으로 높고 용해도가 약간 큰 쪽에 있는 성분들이 많이 추출되었기 때문으로 보인다.

Fig. 6에는 추출량이 다른 네 가지 잔여 핏치들을 열처리한 후 형성된 메조페이스를 반사 편광현미경을 이용하여 관찰한 결과를 사진으로 나타내었다. (a)는 추출량이 0 wt%인 잔여 핏치를 열처리한 것으로 최대 약 100 μm의 메조페이스 구조와 다수의 작은 구조들이 나타나고 있다. (b)는 추출량이 약 8.3 wt%인 잔여 핏치의 열처리 결과로 (a) 시료의 열처리 사진보다는 구조의 평균적인 크기가 증가되었으나 수직인 면에 있어서는 별다른 차이를 관찰할 수 없다. (c)와 (d)는 추출량이 각각 13.72 wt%, 21.75 wt%인 잔여 핏치의 열처리 결과를 나타내었는 바, 거의 100 vol% 메조페이스로 전환되었음과 메조페이스의 광학적 조직이 흐름 상임을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 등방성 핏치중의 초임계 톨루엔 가용분을 제거함에 따라 등방성 핏치의 탄화 특성이 개선되었음을 의미하며, 추출된 성분들이

비메조젠 성분(nonmesogen compound)이기 때문으로 판단된다. 일반적으로 등방성 핏치중에서 너무 많은 양의 저비점 성분이 제거되면 핏치의 유동성을 저하시켜 열처리한 후 생성된 메조페이스가 모자이크 조직을 보이게 되는데, 본 실험조건하에서 제조된 핏치를 열처리하였을 때에는 그러한 현상이 관찰되지 않았다. 이것은 아직 추출 잔여 등방성 핏치가 탄화중 메조페이스 구조의 합체를 방해하지 않을 만큼의 충분한 유동성을 지니고 있음을 의미한다.

4. 결 론

초임계 톨루엔의 조건을 변화시켜 등방성 석탄 타르 핏치로부터 가용분을 추출한 후 잔여 핏치의 특성을 조사하기 위해 용해도, C/H 원자비, 연화점을 측정하고 열중량 분석을 행하였으며, 500°C 까지 열처리하여 생성된 메조페이스를 관찰함으로써 초임계 톨루엔에 의한 가용분의 추출로 등방성 석탄 타르 핏치의 탄화 특성이 개선될 수 있는지 알아보았다.

초임계 톨루엔 가용분의 제거로 잔여 핏치의 벤젠 및 퀴놀린 불용분의 함량과 C/H 원자비 그리고 연화점이 증가되었으며, 이것은 주로 저비점 저분자량 성분이 추출되어 잔여 핏치의 평균 분자량이 증가함은 물론 방향족화도가 증가하였기 때문으로 보인다. 잔여 핏치의 β-resin 함량은 모핏치로부터의 초임계 톨루엔 가용분의 제거로 농축되어 추출량이 증가함에 따라 비례하여 증가하였고, 본 실험조건하에서는 최대 약 10 wt% 증가하였다. 추출량이 많은 잔여 핏치일수록 열처리시 신속하게 100 vol% 메조페이스로 전환됨으로써 초임계 톨루엔에 의한 가용분의 추출로 등방성 석탄 타르 핏치의 탄화 특성이 개선되었음을 보여주었으며, 이는 비메조젠 성분의 제거에 의한 것으로 보인다.

감 사

이 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성) 과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Chwastiak, S., Barr, J. B. and Didchenko, R.: *Carbon*, **17**, 49(1979).
2. Singer, L. S.: *Fuel*, **60**, 839(1981).
3. Diefendorf, R. J. and Riggs, D. M.: U. S. Patent 4 208 267(1980).

4. Hutchenson, K. W., Roebers, J. R. and Thies, M. C.: *Journal of Supercritical Fluids*, **3**, 7(1990).
5. Shishido, M., Yamada, S., Arai, K. and Saito, S.: *Fuel*, **69**, 1490(1990).
6. Kim, C. J., In, S. J., Jo, Y. G., Ryu, S. K. and Rhee, B. S.: *TANSO*, **155**, 411(1992).
7. Kim, C. J., In, S. J., Jo, Y. G., Ryu, S. K. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 1(1993).
8. Korai, Y. and Mochida, I.: *Carbon*, **25**, 249(1987).
9. Otani, S. and Sanada, Y. in "Tanso Kakougaku no Kiso" Omu-sya, Tokyo(1980).
10. Azami, K., Kato, O., Takashima, H., Yamamoto, S., Yokono, T. and Sanada, Y.: International Carbon Conference, 19(1988).
11. Bhatia, G., Fitzer, E. and Kompalik, D.: *Carbon*, **24**, 489(1986).