

## 초임계 톨루엔을 이용한 핏치의 분획시 퀴놀린 첨가제의 영향

김철중 · 유승곤 · 이보성<sup>†</sup> · 황종식<sup>\*</sup>

충남대학교 화학공학과

<sup>\*</sup>한화에너지 기술연구소

(1994년 10월 18일 접수, 1995년 3월 28일 채택)

## Effect of Quinoline Entrainer in Fractionation of Pitch with Supercritical Toluene

Cheol-Joong Kim, Seung-Kon Ryu, Bo-Sung Rhee<sup>†</sup> and Jong-Sic Hwang<sup>\*</sup>

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

<sup>\*</sup>R & D Center, Hanwha Energy Co., Ltd., P.O. Box 25, Incheon 404-210, Korea

(Received 18 October 1994; accepted 28 March 1995)

### 요 약

초임계 톨루엔을 이용한 핏치의 분획시 공용매인 퀴놀린의 첨가량, 온도, 압력이 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 퀴놀린의 첨가량은 0, 3, 7, 10%로 변화시켰고, 온도는 325, 345, 365°C로 하였으며, 압력은 27, 47, 67.2 bar로 정하였다. 공용매인 퀴놀린의 첨가는 용해도 증가와 추출 성분의 선택성 변화를 가져왔고, 추출 잔여 핏치를 유동성이 큰 메조페이스로 전환하는데 효과적이었다. 이는 고성능 핏치계 탄소섬유용 전구체 핏치로 사용될 것으로 기대된다.

**Abstract**—Effects of quinoline entrainer content, extraction temperature and pressure in fractionation of pitch with supercritical toluene is investigated. Quinoline contents 0, 3, 7, 10%, temperatures 325, 345, 365°C and pressures 27, 47, 67.2 bar were selected as experimental conditions. The addition of quinoline made the solubility of pitch increase and made changes on extraction selectivity. Furthermore, it was effective on the formation of fusible mesophase pitch. So, it is anticipated that the mesophase pitch could be used as the precursor for the formation of a high-performance pitch-based carbon fiber.

### 1. 서 론

석유 및 석탄의 처리 중에 생겨나는 중질유, 타르, 핏치 등은 적당한 열처리 단계를 거쳐 부가가치가 높은 광학적 이방성 물질인 메조페이스 핏치로 전환될 수 있다[1, 2].

메조페이스 핏치는 그 주된 용도가 고성능 탄소섬유의 제조에 있는 만큼 섬유로의 용융방사가 가능해야 한다. 방사 조건을 만족시키기 위해 메조페이스 핏치는

i) 가능한 낮은 연화점을 가져야 하고, ii) 방사온도 부근에서 증기압이 낮아야 하며, iii) 온도에 대한 점도 변화가 심하지 않아야 하며, iv) 적절한 연신점도를 가져야 하며, v) 메조페이스의 함량이 높아야 하는 등의 조건을 가져야 한다. 그러나 이러한 조건들을 모두 만족시키는 핏치의 구성 성분을 찾는 것은 상기 조건들이 서로 상충하고 있기 때문에 매우 어려우며, 다만 이들 조건을 어느정도씩 만족시키는 적절한 범위를 찾아야 한다.

**Table 1. Properties of precursor pitch**

Solubility(wt%)	
Hexane insoluble	61.30
Toluene insoluble	27.00
Quinoline insoluble	0.56
C/H atomic ratio	1.81
Softening point(°C)	121.8
Mesophase content(vol%)	0

본 연구진은 초임계 유체 추출 기술을 사용하여 등방성 핏치로부터 메조페이스를 제조하기 위한 기초 실험결과를 보고한 바 있다[3,4]. 상기의 연구 결과 초임계 유체 추출 기술은 메조페이스 핏치 제조를 위한 단위 공정으로서 용매추출 공정을 대신할 수 있는 유용한 기술인 것으로 판단되었다. 그러나 핏치의 구성 성분을 넓은 범위에서 조절하기 위해서는 보다 다양한 실험 조건의 선택이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 초임계 톨루엔을 이용하여 이전의 연구[3,4]보다 다양한 온도 및 압력 조건에서 추출 실험을 행하였고, 퀴놀린을 공용매로 첨가하여 추출량 및 추출 잔여 핏치의 성분 구성에 미치는 영향을 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

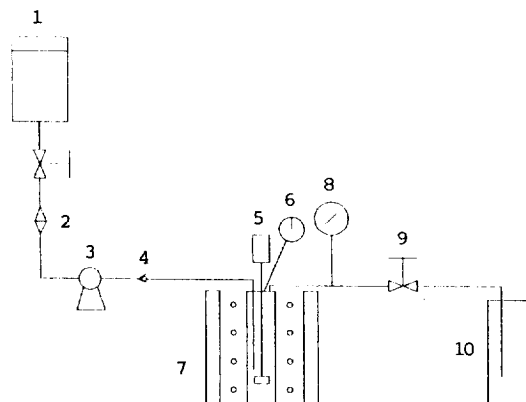
본 실험에서는 이전의 연구[3]에 사용하였던 것과 동일한 핏치를 사용하였다. Table 1에는 본 실험재료의 몇가지 물성치를 나타내었다.

추출 용매로 사용된 톨루엔( $T_c=320.6^\circ\text{C}$ ,  $P_c=41.1$  bar)은 공업용이고, 공용매로 사용된 퀴놀린( $T_c=509^\circ\text{C}$ )은 시약급이며 두가지 모두 더 이상의 처리없이 그대로 사용하였다.

### 2-2. 장치 및 방법

실험에 사용된 반유통형 초임계 유체 추출 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

용매의 이송과 압축을 위해 고압 정량펌프(LDC/Milton Roy metering pump)를 사용하였고, 압력은 Heise Bourdon 튜브 게이지를 부착하여 측정하였다. 추출기(300 ml)에는 교반기를 부착하여 빠른 상평형과 조성의 균일성을 이루도록 하였다. 추출기의 내부 온도와 외부 가열기의 온도를 PID형 자동온도 조절기(eurotherm)를 이용하여 조절하였다. 추출기를 거친 유체는 미량조정 밸브(Autoclave Engineers model 60VRMM 4882-GY)를 통과하여 상압상태로 팽창되어 회수되었으며, 추출

**Fig. 1. Simplified schematic diagram of the experimental apparatus.**

- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 1. Solvent reservoir  | 6. Temperature monitor |
| 2. In-line filter     | 7. Heater              |
| 3. Pump               | 8. Pressure gauge      |
| 4. Check valve        | 9. Micrometering valve |
| 5. Magnedrive stirrer | 10. Trap               |

기의 압력은 미리 정한 값에 도달하면 미량조정밸브의 개폐정도를 조정함으로써 일정하게 유지하였다.

실험을 위해 분쇄된 핏치를 정확히 칭량하여 추출기에 넣은후 장치를 조립한 다음 약 50 ml의 용매를 펌핑한다.  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 미리 정한 온도까지 가열하는 동안 정한 압력 이하의 범위에서 수시로 용매를 펌핑하였다. 정한 온도 도달 후에도 내부 온도의 균일성이 확보되도록 약간의 시간을 두었으며, 또한 가열시간이 미치는 영향을 배제하기 위해 매 실험마다 가열을 시작한 이후 2시간이 되면 펌프를 작동시켜 압력을 정한 값에 맞추었다. 용매의 펌핑속도는 약 500 ml/hr (STP)로 일정하게 하였다. 추출 시간은 일정한 압력 도달 후 이를 유지키 위해 밸브를 열기 시작한 시점부터 측정하였다. 평형에 도달하면 추출기의 내부 온도는  $\pm 2^\circ\text{C}$  범위에서, 압력은  $\pm 3$  bar의 범위에서 조절되었다. 일정한 시간 동안 추출을 행한 후 추출물을 증류하여 용매를 일부 회수한 후  $120\text{--}150^\circ\text{C}$ 의 건조기에서 상압 후 감압의 조건으로 건조하였다. 추출량은 건조후 추출물의 질량을 칭량하여 초기 추출기에 넣은 핏치와의 차를 계산하여 산정하였다.

### 2-3. 분석

추출 잔여 핏치의 구성 성분 변화는 톨루엔과 퀴놀린에 대한 불용분의 함량을 측정함으로써 결정하였다. 톨루엔 불용분(TI)의 함량은 핏치 1 g을 50 ml의 톨루엔과 혼합한 후  $65^\circ\text{C}$ 에서 1시간 중탕 교반하고 유리 필터

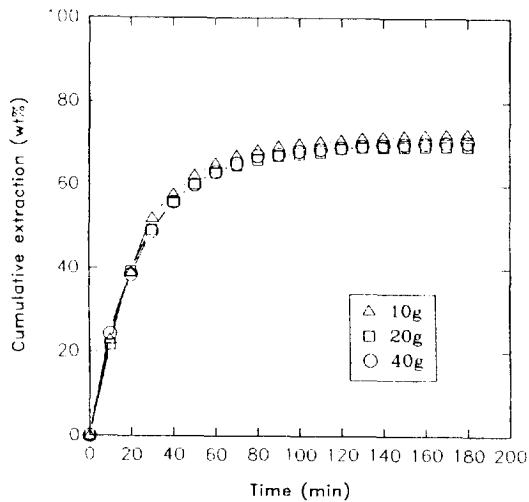


Fig. 2. Cumulative extraction yield with varying time at different sample weight ( $T=345^{\circ}\text{C}$ ,  $P=95.3\text{ bar}$ ).

(glass filter 1G4)로 여과한 다음 진공 건조기에서 건조 후 칭량하여 구하였다. 퀴놀린 불용분(QI)의 함량은 핏치 0.5 g을 25 ml의 퀴놀린과 혼합한 후  $75^{\circ}\text{C}$ 에서 0.5시간 중탕 교반하여 여과(porcelain filtration crucible 2p2)한 다음 건조 후 칭량하여 구하였다.

추출 잔여 핏치의 메조페이즈 관찰을 위해 건조 후 분쇄된 핏치를 용융시킨 다음 그의 일부를 폴리에스테르 수지를 사용하여 embedding하였다. 경화된 시편은 연마기를 사용하여 연마하고, 반사편광현미경(Leitz orthoplux)을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 추출 조건에 따른 추출량의 변화

공정상의 재현성을 보장하기 위해서는 용매와 용질 간의 보다 완전한 혼합이 요구되며, 이러한 면에서 볼 때 본 실험장치의 추출기에 부착된 교반기는 매우 중요한 역할을 수행한다. Fig. 2에는 핏치의 양을 다르게 조절하면서 시간에 따른 누적 추출량을 도시하였다. 핏치의 양이 10, 20, 40 g으로 바뀌어도 추출 시간에 따른 추출량의 변화는 미미하고 추출량이 시간에 따라 완만히 증가하는 경향을 보이는 것으로부터 추출기 내부에서 용매와 용융된 핏치간의 혼합이 매우 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 이후의 모든 데이터는 시료의 양을 10 g으로, 추출 시간을 90 min으로 고정하고 실험한 결과이다.

Table 2에는 공용매로 첨가된 퀴놀린의 농도가 다른 용매 각각에 대해 추출 온도와 압력을 변수로 실험을 행한 후 추출 수율 변화를 나타내었다. 모든 실험조건

Table 2. The weight percent of extracted pitch at different extraction conditions

Quinoline content(wt%)	T( $^{\circ}\text{C}$ )	P(bar)		
		27	47	67.2
0	325	19.67	51.59	64.03
	345	28.02	33.69	56.20
	365	31.49	38.48	47.03
3	325	20.03	59.02	67.50
	345	27.50	39.35	60.53
	365	32.02	41.81	51.03
7	325	20.05	72.18	70.73
	345	28.05	41.39	64.92
	365	31.50	45.27	55.90
10	325	21.71	68.55	73.60
	345	27.60	26.61	68.53
	365	32.26	42.42	59.27

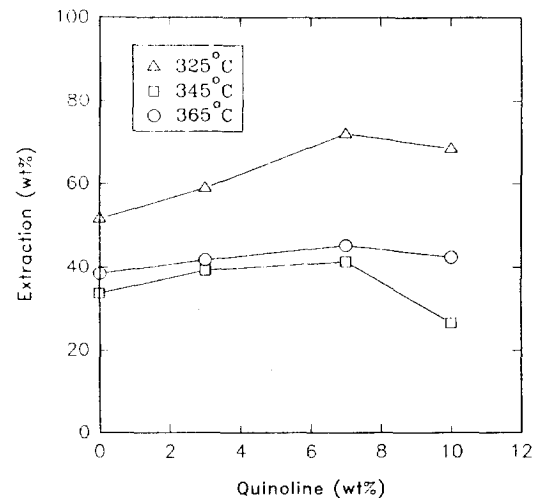


Fig. 3. Effect of quinoline content in extraction yield at different temperatures ( $P=47\text{ bar}$ ).

하에서 추출 압력이 증가함에 따라 용해도가 증가하기 때문에 추출량도 증가하는 경향을 보여준다. 그러나 압력을 고정하였을 때 온도 및 퀴놀린 첨가량에 따른 추출 수율의 변화 경향은 다르게 나타난다. 27 bar인 경우 추출량은 퀴놀린의 첨가와는 무관하게 핏치 증기압에 의해 결정되어 온도가 증가할수록 추출량이 증가하는 경향을 보여준다. 67.2 bar인 경우 온도가 낮을수록 그리고 퀴놀린의 첨가량이 많을수록 추출량도 증가하는 경향을 보여준다. 이는 본 압력조건에서 추출이 용매의 용해도 변화에 의존함을 말해준다.

한편, 압력이 상기 두가지 조건의 사이에 있는 47 bar인 경우 추출량은 핏치의 증기압과 용매의 용해도

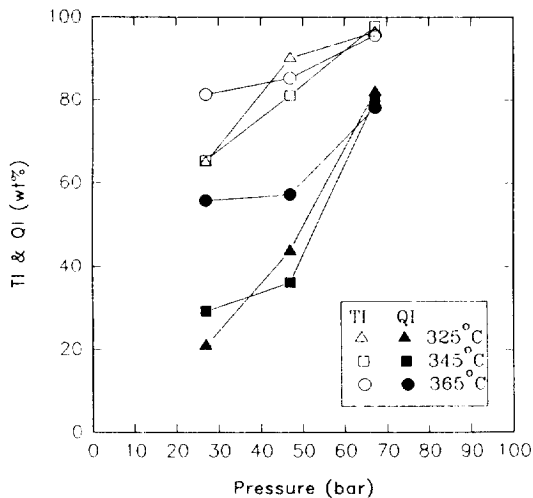


Fig. 4. Toluene and quinoline insolubles of raffinate(0% quinoline entrained).

두가지 모두에 의존하는 복잡한 경향을 보여주어 이를 Fig. 3에 나타내었다. 퀴놀린 첨가량에 관계없이 추출량은 325>365>345°C의 순서로 증가하며, 퀴놀린의 첨가량이 7%인 경우가 온도에 관계없이 추출량이 가장 많았다. 온도에 따른 추출량의 변화는 325°C에서는 용매의 용해도가 매우 커 추출량이 가장 많고, 345 및 365°C에서는 용매의 용해도 차 보다 핏치의 증기압의 차가 커서 365°C에서의 추출량이 오히려 많은 경향을 보여주는 것으로 판단된다. 퀴놀린의 첨가량이 7%까지 증가하는 동안 추출량이 증가하는 것은 용매의 용해도 증가에 기인한 것으로 판단되며, 10% 첨가시 오히려 추출량이 감소하는 것은 추출기 내부의 상거동 변화에 의한 것으로 추정되나 보다 많은 연구가 필요하다.

### 3-2. 추출 잔여 핏치의 구성 성분에 미치는 공용매의 영향

퀴놀린은 톨루엔 보다 핏치류에 대한 용해도가 크기 때문에 퀴놀린이 첨가된 톨루엔을 용매로 사용한 경우 추출 잔여 핏치의 구성 성분에 변화가 있을 것으로 예측된다. Fig. 4와 5에는 퀴놀린 첨가에 의한 추출 잔여 핏치의 구성 성분 변화를 관찰하기 위해 톨루엔 및 퀴놀린 각각에 불용인 성분의 함량을 추출 조건에 따라 도시하였다.

순수 톨루엔만을 사용하여 추출을 행한 경우 잔여 핏치의 TI 및 QI 함량은 추출 압력이 상승함에 따라 증가하는 경향을 보이며, 이는 추출량의 증가와 관계한다. 그러나 10%의 퀴놀린이 첨가된 용매를 사용하여 추출한 경우 온도 및 압력 조건에 따라 잔여 핏치의 구성

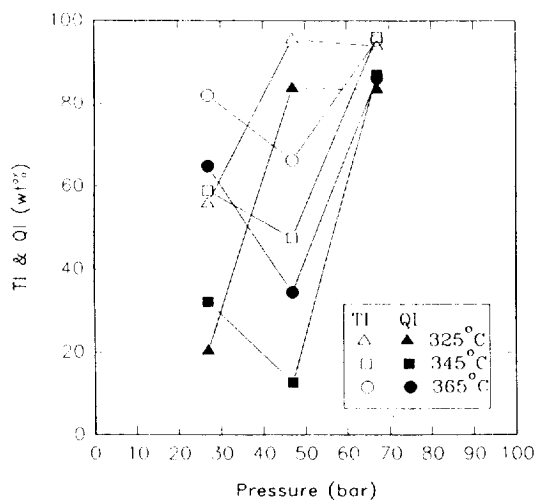


Fig. 5. Toluene and quinoline insolubles of raffinate(10% quinoline entrained).

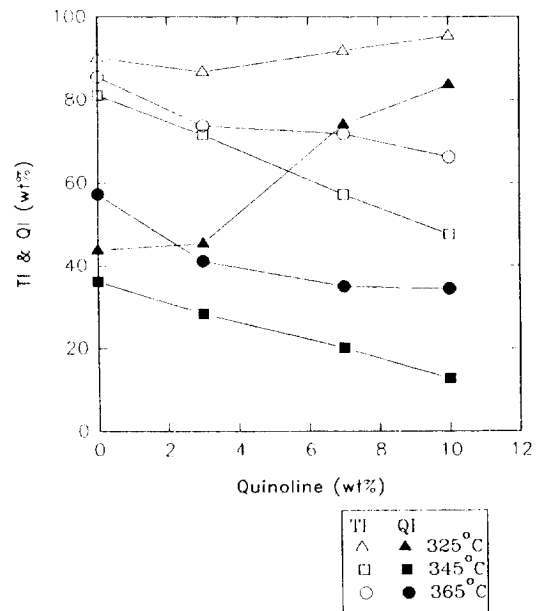


Fig. 6. Toluene and quinoline insolubles of raffinate extracted at different quinoline contents(P=47 bar).

성분이 크게 변한다. 임계점 아래의 조건인 27 bar와 용해도가 충분히 커진 67.2 bar의 조건에서 추출한 경우에는 Fig. 4의 데이터와 그 경향이 유사하나, 임계점 바로 위의 조건인 47 bar에서 추출한 경우에는 이와 매우 상이한 경향을 보여준다. 325°C에서 추출된 잔여 핏치는 TI 및 QI 함량이 크게 증가한 반면 345°C 및 365°C에서

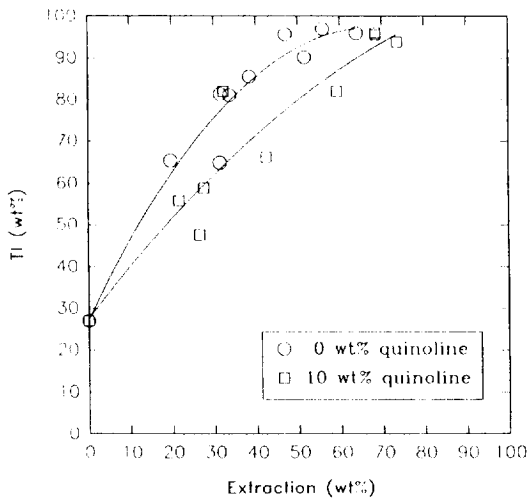


Fig. 7. Comparison of toluene insoluble of raffinate with extraction yield.

추출된 잔여 핏치는 이들의 함량이 크게 감소하였다. 이러한 상이점은 퀴놀린이 초임계 상태의 톨루엔에 용해할 수 없는 보다 큰 분자에 대한 용매 역할을 수행함에 기인한 것으로 판단되며, 이는 공용매의 첨가에 따라 추출의 선택성이 달라짐을 의미하고 있다.

퀴놀린의 첨가가 추출 잔여 핏치의 구성 성분에 미치는 영향은 Fig. 6으로부터 보다 잘 관찰할 수 있다. 325°C에서의 추출 잔여 핏치는 TI 및 QI 함량이 퀴놀린의 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 보이는 반면 345°C 및 365°C에서의 추출 잔여 핏치는 이의 함량이 퀴놀린의 첨가량이 증가함에 따라 지속적으로 감소하고 있다. 325°C에서 추출한 경우 용매의 용해도가 퀴놀린의 첨가에 의해 증대되어 시료 중의 가용성분 대부분이 추출되어 버렸기 때문에 위와 같은 결과가 발생한다. 그러나 345°C 및 365°C인 경우에 있어서는 퀴놀린의 첨가에 의한 용매의 용해도 증가가 있기는 하지만 그 용해도 범위에서는 추출 능력이 제한적이고, 따라서 용매가 저분자량 성분에서부터 고분자량 성분까지 어느 범위를 가지고 용해시키는 결과를 가져오는 것으로 판단된다.

같은 추출량일지라도 퀴놀린의 첨가 여부에 따라 추출 잔여 핏치 내의 TI 및 QI 함량이 다르게 나타남을 Fig. 7로부터 알 수 있다. 톨루엔만을 사용한 경우에 비해 퀴놀린을 첨가한 경우 같은 추출량 일지라도 추출 잔여 핏치의 TI 함량은 약 20%정도 낮게 나타나며, 이로부터 톨루엔만을 사용한 경우 주로 저분자량 성분을 추출하지만 퀴놀린을 첨가한 경우에는 저분자량 성분의 추출량이 일부 감소하고 대신 고분자량 성분이 추출되는

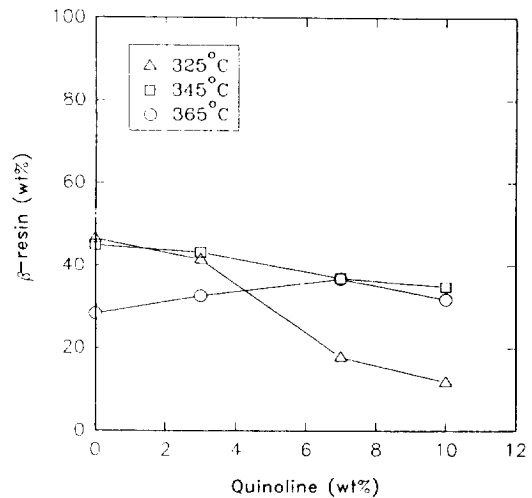


Fig. 8.  $\beta$ -Resin of raffinate extracted at different quinoline content(P=47 bar).

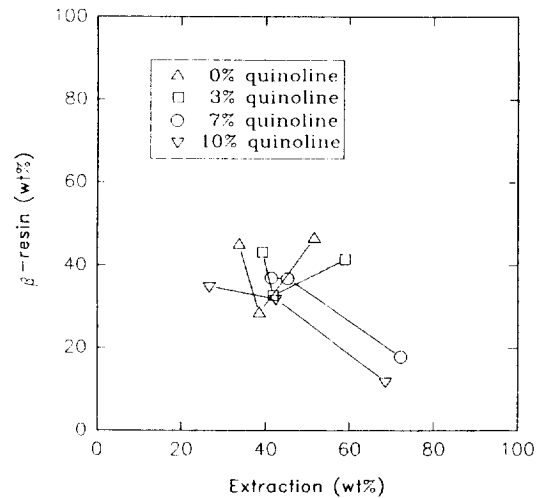


Fig. 9.  $\beta$ -Resin of raffinate with extraction yield(P=47 bar).

것으로 판단할 수 있다.

퀴놀린의 첨가에 따라, 그리고 추출 온도에 따라 추출 잔여 핏치의  $\beta$ -resin(톨루엔에는 불용이나 퀴놀린에는 가용인 성분) 함량도 매우 상이하게 나타난다. Fig. 8에서 325°C인 경우 퀴놀린의 첨가에 따라 추출 잔여 핏치의  $\beta$ -resin 함량은 약 50%에서 10%까지 크게 감소하나, 345°C의 경우에는 그 감소 기울기가 조금 완만하게 나타나며, 365°C의 경우에는  $\beta$ -resin 함량이 7%의 퀴놀린을 첨가한 용매를 사용한 경우에 최대치를 나타낸다. 이러한 경향을 나타내는 이유는 본 실험조

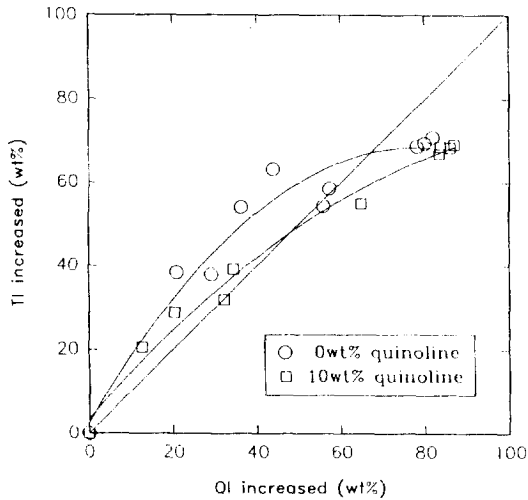


Fig. 10. Relationship between toluene insoluble increase and quinoline insoluble increase of raffinate extracted at different quinoline content.

건에서 퀴놀린의 첨가에 따라 온도가 높을수록 저분자량 성분에 대한 고분자량 성분의 추출 비율이 높아짐을 의미한다.

추출량에 따른 잔여 핏치의  $\beta$ -resin 함량은 Fig. 9에 보인 것과 같이 퀴놀린의 첨가량에 따라 다르게 나타난다. 퀴놀린을 첨가하지 않거나 3% 첨가한 용매를 사용한 경우 추출량에 따른 잔여 핏치의  $\beta$ -resin 함량은 일정 경향을 찾기가 어려운 반면, 7% 및 10% 첨가한 경우  $\beta$ -resin 함량이 일정 수준을 유지하다 감소하는 경향을 보여준다. 퀴놀린의 첨가량이 증대됨에 따라 같은 추출량일지라도 잔여 핏치의  $\beta$ -resin 함량이 대체적으로 작게 나타나는 것은 앞서 기술했듯이 저분자량 성분을 적게 추출하고 그대신 고분자량 성분을 추출하기 때문이다.

추출 잔여 핏치의 QI 증가량에 따른 TI 증가량은 Fig. 10에 보였듯이 퀴놀린의 첨가 여부에 따라 상이하게 나타난다. 퀴놀린을 10% 첨가한 경우 잔여 핏치의 QI 함량 증가와 이에 대응한 TI 증가가 대각선에 근접하여 직접적으로 대응됨을 알 수 있으며, 퀴놀린을 첨가하지 않은 용매를 사용한 경우 QI 증가에 대응한 TI 증가 속도가 크게 나타난다. 이 그림으로부터 추출량을 고려치 않고 잔여 핏치의 구성 성분만을 비교한다면 퀴놀린을 첨가하지 않은 용매를 사용하는 것이  $\beta$ -resin의 함량 증가에 유리하다고 판단할 수 있다.

### 3-3. 추출 잔여 핏치의 광학조직

Fig. 11에는 압력을 47 bar, 온도를 345°C로 일정하게

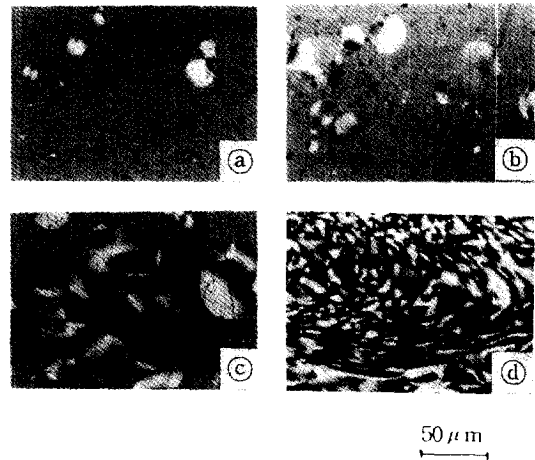


Fig. 11. Polarized micrographs of raffinate extracted at different quinoline contents ( $T=345^{\circ}\text{C}$ ,  $P=47$  bar); (a) 10%, (b) 7%, (c) 3% and (d) 0%.

하고 퀴놀린 첨가량을 다르게 하여 추출된 잔여 핏치의 편광현미경 사진을 나타내었다. 퀴놀린을 첨가하지 않고 톨루엔만을 사용한 경우(d) 잔여 핏치는 100% 메조페이스를 보여주지만 저분자량 성분이 적기 때문에 유동성이 저하되어 조직 전개가 잘 이루어 지지 못한 모습을 보여준다. 이러한 메조페이스 핏치는 열가소성을 잃어버려 섬유로의 성형이 불가능하게 된다. 그림 (a), (b), (c)는 용매 중의 퀴놀린 첨가량이 감소함에 따라 나타낸 것으로 메조페이스 함량이 증가하고 구체의 크기가 증가하는 경향을 보여준다. 이들 핏치의 용해도 그림으로부터 알 수 있듯이 (d)로 갈수록 톨루엔 및 퀴놀린에 불용인 고분자량 성분이 많고  $\beta$ -resin 성분의 함량도 많게 나타난다. 즉 퀴놀린 첨가량이 많은 용매를 사용한 경우 고분자량 성분을 많이 추출하고 따라서, 메조페이스 발달에 충분한 만큼의 고분자량 성분이 존재치 않아 메조페이스 함량이 적고 구체의 크기가 작게 나타난다. 그러나 추출 조작후 더 이상의 열처리 없이 회수된 추출 잔여 핏치 내에 이와 같이 다량의 메조페이스가 존재하는 것은 초임계 추출 조작 단독이나 혹은 후처리 공정으로 짧은 시간 열처리를 진행함으로써 100% 메조페이스 함량을 가지는 핏치를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 결 론

초임계 톨루엔을 이용한 핏치의 분획시 퀴놀린을 공용매로 첨가하여 용해도 및 선택성에 있어서 변화를 가져올 수 있었다.

퀴놀린 첨가시 용해도의 증가 효과는 압력이 높은 경우 현저하였으며, 압력이 낮은 경우 영향을 미치지 못하였다. 본 실험조건 하에서 27 bar인 경우 핏치의 증기압이 추출량을 결정하였으며, 67.2 bar인 경우에는 용매의 용해도가 추출량을 결정하였다. 그리고 압력이 이들의 사이에 있는 47 bar인 경우 핏치의 증기압 및 용매의 용해도가 함께 추출량의 변화에 관여하였다.

공용매로써의 퀴놀린의 첨가는 톨루엔만을 사용한 경우에 비해 고분자량 성분에 대한 용해도 증가를 가져와 추출량이 증가하여도 추출 잔여 핏치는 톨루엔 및 퀴놀린에 대한 용해도가 크게 나타났다. 추출 잔여 핏치의  $\beta$ -resin 함량 증가는 퀴놀린의 첨가가 없는 경우에 유리하였으나, 유동성의 현저한 감소로 인하여 모자이크상의 조직을 나타내었으며, 퀴놀린을 첨가하여  $\beta$ -resin 함량 증가 속도를 조절하는 것이 유동성이 큰 메조페이즈의 조직 전개에 유리하였다.

## 감 사

이 논문은 1993년도 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. Kim, C. J., Ryu, S. K. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 577(1993).
4. 김철중, 유승곤, 이보성: 한국화학공학회 추계 학술발표회 논문초록집, 309(1992).