

## 납사분해공정 잔사유로부터 등방성/이방성 핏치의 제조

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

한화에너지(주) 연구소

\*명지대학교 화학공학과

\*\*충남대학교 화학공학과

(1995년 2월 7일 접수, 1995년 5월 18일 채택)

## Preparation of Anisotropic/Isotropic Pitches from NCC-PFO

Jong-Sic Hwang<sup>†</sup>, Cheong-Hee Lee, Kyu-Ho Cho, Myung-Soo Kim\*,  
Chul-Joong Kim\*\*, Seung-Kon Ryu\*\* and Bo-Sung Rhee\*\*

R&D Center, Hanwha Energy Co., Ltd., P.O. Box 25, Incheon 404-210, Korea

\*Dept. of Chemical Eng., Myongji University, Seoul 120-728, Korea

\*\*Dept. of Chemical Eng., Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

(Received 2 February 1995; accepted 18 May 1995)

### 요 약

납사분해공정(NCC) 잔사유인 PFO 내에 잔존하는 경질의 휘발성유분을 제거하기 위하여 일차로 질소 분위기, 300°C에서 2시간 동안 열처리 과정을 수행하였다. 원료 PFO로부터 경질유분이 제거된 비휘발성의 전구체 핏치를 350°C에서 450°C의 온도 범위에서 3시간 동안 500 cc/min의 질소 분위기로 2차 열처리 과정을 거쳐 건류하였다. 370°C의 건류 온도에서 연화점 255°C, 톨루엔 불용분 28 wt%의 방사 가능한 등방성 핏치를 얻었으며 이를 모세관 형태의 0.5 mm 방사 구멍을 통해 방사한후 산화 및 탄화과정을 거쳐 25 µm 굵기의 등방성 탄소 섬유를 얻을 수 있었다. 390°C에서 건류된 핏치로부터 메조페이즈 형태의 소구체가 관찰되기 시작하였으며 430°C와 450°C에서 건류된 이방성 핏치로부터는 비교적 잘 발달된 흐름 섬유상 구조의 메조페이즈가 전체적으로 관찰되었다.

**Abstract**—PFO(pyrolyzed fuel oil), which is the bottom oil from a NCC(naphtha cracking center), was initially heat-treated at 300°C for 2 hr under N<sub>2</sub> blowing to remove the volatile matters from the original constituents of the feedstock. The nonvolatile precursor-pitch derived from the PFO raw material was thermally pyrolyzed in the temperature ranges from 350°C to 450°C for 3 hr during the second thermal stage under 500 cc/min N<sub>2</sub> blowing. Spinnable isotropic pitch with the softening point of 255°C and the toluene insolubles of 28 wt% was obtained at 370°C, and then was successfully spun through a 0.5 mm capillary sized-spinneret. After spinning, an isotropic carbon fiber of 25 µm diameter was obtained via oxidation and carbonization procedures. Mesophase spherules began to be observed from the second-stage product pitch pyrolyzed at 410°C, and bulk mesophase with a flow texture was observed at 430°C and 450°C.

### 1. 서 론

탄소재료는 탄소의 함량이 95%이상인 것으로 탄소가

가지는 다양한 성질을 응용한 여러 가지 용도의 소재가 개발 생산되고 있다. 탄소재료의 원료로는 모든 탄소 화합물이 원칙적으로는 가능하나 보통 최종 제품의 요구

물성과 제조비용에 따라 적당한 원료(feedstock)가 선택된다. 이 중 석유계 촉매 및 열분해 공정 잔사유나 석탄계 콜타르는 비교적 저가이면서도 탄화수율이 높아 탄소재료의 대상원료로서 많은 이들의 관심을 끌어들였으며 이들로부터 생산될 수 있는 탄소재료의 종류로는 바인더용 핏치, 탄소섬유 및 활성 탄소섬유, 코크(coke) 그리고 카본 블랙 등 매우 다양하다[1, 2]. 특히, 석유계 대상원료중 FCC(fluidized catalytic cracker) DO(decant oil)나 PFO(pyrolyzed fuel oil)는 방향족화도가 높고 황과 불용분의 함량이 적어 고강도 탄소섬유나 needle coke와 같은 고부가 탄소재료에 적합한 원료로 주목받고 있다[3-5]. 현재까지 PFO를 원료로 하여 탄소섬유용 핏치를 제조하는 공정의 경우 상용화된 예가 공식적으로 알려져 있지는 않으나 실험실적 규모에서는 광학적으로 이방성인 핏치를 제조하거나 40-100%의 메조페이즈 함량을 지닌 고성능 탄소섬유를 제조하는 방법들이 소개되어 왔다[6-8]. PFO와 같은 중질시료로부터 이방성 핏치를 제조하는 방법으로는 경질유분이 제거된 전구체 핏치로부터 400°C 근처에서 14시간 이상의 장시간 열처리하는 경우와 벤젠이나 톨루엔과 같은 용매를 사용하여 적절한 범위로 분획한후 열처리하는 혼합 과정으로 크게 구별되어 왔는데 여러 가지 용도의 탄소 소재의 개발 노력에 힘입어 촉매 탄화 반응이나 감압 열처리 과정 등 다양한 방법들이 잇달아 시도되고 있다[9, 10].

PFO와 같은 중질유분을 개질하여 핏치로 만드는 탄화(carbonization) 과정이란 유분 내에서 열분해 반응이 일어나 가스, 경질유분이 계외로 방출되고 동시에 라디칼 생성으로 활성화된 분자가 환화(cyclization), 방향족화(aromatization), 중축합 고분자화(polycondensation)되어지는 일련의 과정을 의미한다. 여기서 중축합 반응이 진행되면서 생성된 축합 다환 방향족군의 평면분자는 상호 평행하게 적층되어 메조페이즈라 불리는 고체와 액체의 중간성질을 갖는 액정을 형성하게 되는데 이 때 적층되어지는 정도나 배열될 때의 배향성에 따라 광학적으로 등방성이거나 이방성인 핏치로 나누어지게 된다[11, 12].

이방성 탄소섬유의 경우 개질된 핏치의 이방성 조직이 섬유상의 방향으로 배향성을 가지면서 배열될 때 고강도나 고탄성을 얻을 수 있는데 이는 방사과정에서 메조페이즈가 충분한 유동성을 가져야 가능하다. 그러므로 개질 과정에서 충분한 유동성을 가져 메조페이즈 구체가 크게 발달한 coarse isotropic structure나 흐름 구조가 잘 발달된 fibrous structure를 가지는 이방성 핏치가 탄소섬유용으로 적합하다[13]. 또한 섬유용이라면 개질 핏치의 방사성이 매우 중요하게 되며 좋은

방사성을 갖기 위해서는 불용성분의 존재가 최소화되어야 하고 방사온도에서 점도가 적당하고 균일하여야 하는데 이는 적정 분자량과 좁은 분자량분포에 의해 만족된다. 만일 지나치게 저분자량 물질로 구성된 핏치는 방사시 bubble을 많이 발생시켜 실이 쉽게 끊어지게 할 염려가 있고 분자량 분포가 적절히 조절되지 않은 경우 부분적으로 존재하는 큰 분자량의 물질에 의해 방사시 실 굵기의 균일성을 잃게 된다. 이방성 핏치의 경우는 반응이 과도하게 진행되어 고화되는 경우 용융방사가 불가능할 수 있으므로 이방성이 유지되는 범위 내에서 연화점을 낮추고 용해도는 높여야 하는데 일반적으로 취출된 불용분이 40-50%를 넘지 않아야 용융방사가 가능한 것으로 알려져 있다[14, 15].

등방성 핏치에 대한 평가 역시 좋은 물성을 가지는 등방성 탄소섬유의 원료로서의 적합성에 주안점을 두어야 하며 이에선 방사 가능성과 높은 안정화 반응성이 중요하다. 용융방사를 위해서는 용융상태에서의 적정 점도가 매우 중요한데 이방성 핏치와는 달리 등방성 핏치의 경우 이방성이 생기지 않는 범위인 상대적으로 낮은 온도조건에서 반응을 시켜야 하므로 불용불용분이 생길 가능성은 적은 반면 앞서도 지적한 바 있듯이 섬유의 방사나 안정화 과정에 적합하지 않은 지나치게 낮은 분자량 분포를 갖게 되는 경우가 많아 단점으로 지적되기도 한다[16]. 안정화 반응은 섬유를 고온으로 탄화시키기 이전에 탄화시 섬유상을 유지할 수 있도록 섬유 구성분자의 분자량을 높여주기 위한 것으로 보통 산화 분위기, 적정온도에서 가교반응을 시킴으로써 진행된다. 일반적으로 안정화 과정 중 섬유가 연소되는 것을 막기 위하여 오랜 시간 동안 온화한 반응 조건에서 진행시켜야 하는데 이는 제조 공정상의 비용상승을 낳기도 한다. 그러므로 가능한 한 안정화 반응속도를 빠르게 하여 반응시간을 줄이는 것이 필요하며 이를 위해 방사한 섬유의 산소에 대한 반응성을 향상시키는 방법과 섬유가 연소되지 않는 한도 내에서 반응온도를 높이는 방법들이 선택적으로 시도되고 있다[17]. 또한 등방성상에 메조페이즈 구체가 존재하면 이 부분의 점도가 현저히 높아져 방사의 균일성을 깨뜨릴 수 있으므로 이방성상이 생성되지 않게 반응조건을 적절히 조절하여 시료 전체에 등방성이 유지되도록 함과 동시에 좁은 분자량 분포 내에서 연화점을 최대한 높일 수 있는 반응조건을 찾아내는 것이 중요한 요건이기도 하다.

본 연구에서는 비록 넓은 분자량 분포로 인해 탄화 과정이나 섬유화 과정에서 다소의 문제점은 예상되나 높은 방향족화도와 탄화수율 그리고 적은 황 함량 등으로 인해 탄소 재료의 대상 원료로서 충분한 가능성을 보이고 있는 남사 분해 공정 잔사유인 PFO를 선택하여

**Table 1. Analysis of the PFO raw material, the PFO precursor-pitch and A-240 pitch**

Sample	PFO-I <sup>a</sup>	PFO-II <sup>b</sup>	A-240 pitch
Properties			
C/H Ratio	1.02	1.08	1.41
Aromaticity(%)	69.9	72.1	84.6
Sulfur content(wt%)	0.1	0.1	2.4
Molecular weight			
Mn <sup>c</sup>	473	662	133
Mw <sup>d</sup>	1564	1190	311
Dispersity(Mw/Mn)	3.31	1.80	2.33
TGA <sup>e</sup> residual(wt%)			
at 200°C	73.6	92.9	99.6
at 500°C	14.6	28.8	55.2
at 900°C	7.6	5.8	18.6

<sup>a</sup>PFO raw material

<sup>b</sup>PFO precursor-pitch prepared by the first-stage thermal process

<sup>c</sup>Number average mol. wt. as determined by GPC

<sup>d</sup>Weight average mol. wt. as determined by GPC

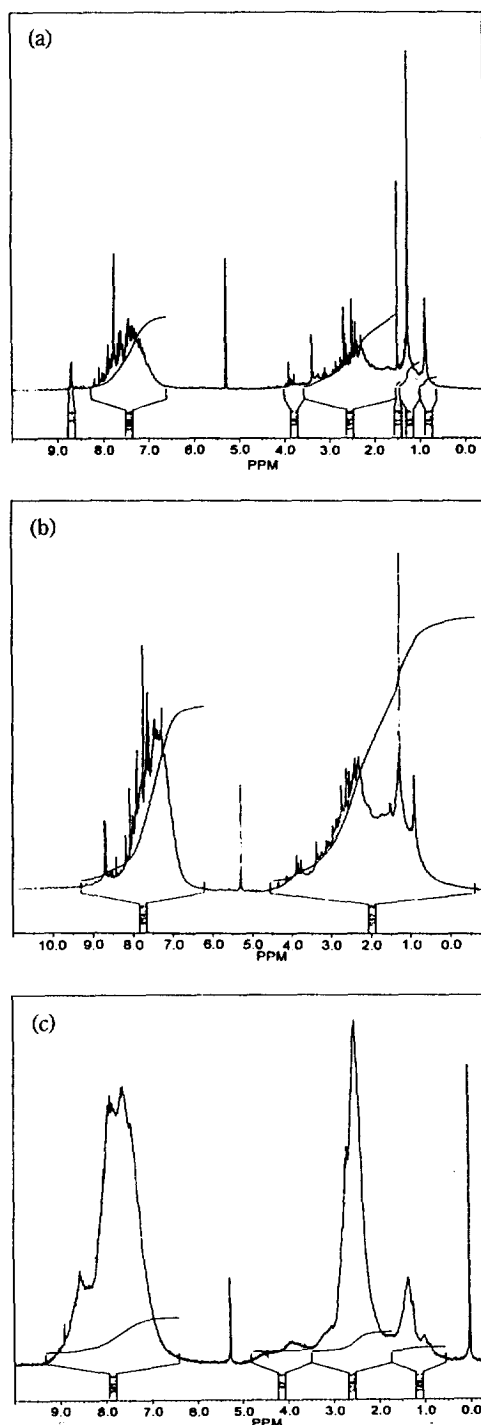
<sup>e</sup>Thermal gravimetric analysis

대표적인 탄소 재료용 핏치 제품인 A-240과 비교하여 그 물성을 분석하였으며 아울러 이로부터 핏치 및 탄소 섬유를 얻고자 하였다. 이를 위하여 원료 PFO로부터 우선 경질한 휘발성분을 제거하고 여기서 얻어진 잔기체 핏치를 그동안 알려져 온 개질 온도보다 좀더 넓은 범위(350-450°C)에서 열 건류해 보았다. 생성된 핏치의 등방성 및 이방성 정도를 평가하였으며 이 중 방사 가능한 핏치를 선별하여 방사, 산화, 안정화 및 탄소화 과정을 연속적으로 수행하여 탄소 섬유를 제조해 봄으로써 향후 계속될 다양한 저급 중질원료로부터의 고부가 탄소 제품화 연구에 있어 중요한 기준 자료로 삼고자 하였다.

## 2. 분석 및 실험

### 2-1. 시료 분석

PFO와 같은 중질유분은 수많은 종류의 고비점 탄화 수소 화합물이므로 이들의 정확한 조성을 알아내는 것은 거의 불가능한 일이다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 방법의 화학 분석 및 물성 분석들을 적절히 활용하여 PFO 원료와 이로부터 경질유분을 제거하고난 잔기체 핏치의 방향족화 정도, 분자량 분포, 탄화(C/H) 정도, 황분 함량 및 열 안정성 등을 평가함으로써 해당 중질 시료의 조성을 간접적으로 파악하고자 하였다. 아울러 그 결과를 탄소제품의 원료 핏치로 현재 폭 넓게 사용되고 있는 미국 Ashland사의 A-240 핏치제품을 자체 분석한 결과와 비교하여 Table 1에 함께 나타내었다.



**Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR spectra of the PFO raw material, the PFO precursor-pitch and A-240 pitch.**

(a) PFO raw material, (b) PFO precursor-pitch, (c) A-240 pitch

중질유분 내에 방향족 화합물이 어느 정도 존재하는가, 다시 말해 중질 시료의 방향족화 정도를 나타내는 지표로는  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum으로부터 직접 integration 하는 방법과  $^1\text{H}$ -NMR spectrum과 C/H 비로부터 간접적으로 추론하는 방법[18]들이 주로 사용된다. 다소 부정확하기는 하지만 IR-spectrum과 C/H 비로부터 구하는 방법[19]도 알려져 있으며 이는 특히 개질된 후의 핏치가 매우 고형화되어 있어 분석 용매에 거의 녹지 않을 경우 효과적으로 사용될 수 있다. 본 실험에서는 Bruker사의 300 MHz형 NMR로부터  $^1\text{H}$ -NMR spectrum을 구하여 원소 분석 결과로부터 얻어진 시료의 C/H 비로부터 간접적으로 방향족화도를 구하였으며 이때의 분석 시료는 Methylene Chloride( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 용매에 4-6 wt% 정도 녹여 사용하였다. PFO와 여기서 얻어진 전구체 핏치 그리고 A-240 각각의 시료로부터 얻어진  $^1\text{H}$ -NMR spectrum은 Fig. 1과 같다. 이들 시료의 spectrum 모두 7-8 ppm 부근에서 방향족 수소 peak가 강하게 나타나고 있으며 특히 A-240의 방향족 peak가 8 ppm쪽으로 좀더 downfield된 것으로 보아 A-240이 PFO에 비해 중축합 방향족화도(degree of poly-aromatic condensation)가 다소 높은 것으로 평가되었다.

중질유분의 분자량 분포 측정을 위하여 Waters사의 상온 GPC(Gel Permeation Chromatograph)를 사용하였다. 용매로는 THF(Tetrahydrofuran)를 사용하였으며 시료의 농도는 0.2 wt% 정도, 용매의 유량은 2 ml/min로 하여 상온에서 RI detector로 검출하였다. 표준 물질은 polystyrene을 사용하였으며 한 시료를 검출하는데 약 40분 정도의 시간이 소요되었다. 비교 대상 시료로 사용된 탄소섬유용 핏치 제품인 A-240의 경우 THF에 완전히 녹지 않았을 가능성도 있는데 이러한 경우 고온 GPC를 사용한다면 보다 정확한 분자량 분포를 측정할 수 있을 것이다. PFO와 A-240 각각의 수평균(Mn) 및 중량 평균(Mw) 분자량과 이들로부터 구한 분자량 분포를 Table 1에 함께 나타내었다.

중질유분의 탄화 정도를 알아보기 위하여 탄소 함량과 수소 함량의 원자비를 구한 것이 C/H 비이며 이는 원소분석기를 이용하여 구할 수 있었다. 사용된 원소분석기는 Heraeus CHN-S 모델이며 2-4 mg 정도의 시료로 3회 측정하여 평균값을 구하였다. 연소로, 산화로, 환원로의 온도는 각각 950°C, 850°C, 550°C로 고정하였고, 표준물질로는 acetanilide, p-nitroaniline, antipyrine 등을 사용하였다. 아울러 heteroatoms(S, O, N) 성분들을 측정하기 위하여 Carlo Elba 1108 모델의 원소분석기를 사용하였으며 2-4 mg 정도의 시료로 3회 측정하여 평균값을 구하였다. 연소로, 산화로, 환원로의 온도 및 표준물질은 C/H 비를 측정할 때의 조건과 동일하였다.

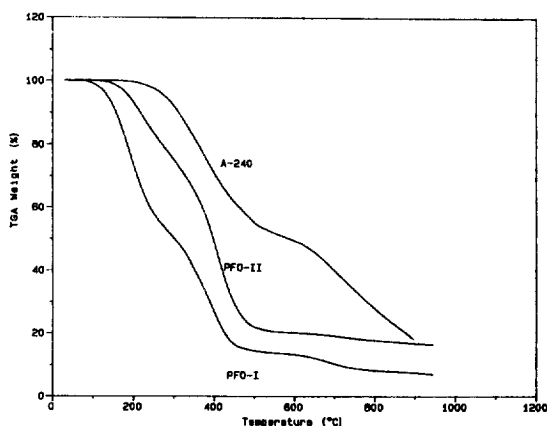


Fig. 2. Thermal gravimetric analysis(TGA) of the PFO raw material(PFO-I), the PFO precursor-pitch (PFO-II) and A-240 pitch.

중질유분의 열 안정성 조사를 위하여 TGA(Thermal Gravimetric Analysis)를 수행하였다. 열 안정성은 메조페이즈 생성과는 직접적인 연관성은 없지만 개질 후의 핏치 수율과 밀접한 연관을 지니고 있다. 측정기기로는 T. A. instrument사의 TG 2950 모델을 사용하였으며 시료는 약 10 mg 정도를 사용하였다. 상온에서부터 1000°C까지 1분에 20°C의 속도로 일정하게 온도를 상승시키면서 시료의 무게변화를 관찰하였으며 PFO와 A-240 각각의 시료로부터 얻어진 TGA 잔류 시료의 무게 변화를 Fig. 2에 함께 나타내었다.

## 2-2. 핏치 개질 및 섬유화

납사 분해 공정 잔사유인 PFO 시료 내에 상당량(30-40 wt% 정도) 함유되어 있는 경질유분을 미리 제거하기 위해 300°C에서 2시간 동안 증류하여 전구체(precursor) 핏치를 제조하였다. 경질유분을 사전에 제거하는 목적은 좁은 분자량범위를 갖는 핏치를 개질반응의 원료핏치로 사용하고자 함이며 더불어 반응에 참여하기 어려운 성분을 미리 제거하여 반응기의 선택이나 작동에 여유를 주고자 하는 이유도 있다. 반응기로는 4 liter 용량의 batch type 반응기를 사용하였고 본 반응기의 장치 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 열처리 과정 중 예상되는 점성이 높은 중질 시료의 국부적 과열을 방지하기 위하여 stainless steel로 만든 교반기를 100 rpm으로 회전시켜 최대한의 교반 효과를 주었고 반응기 밀바닥 부근으로 질소를 9 l/min의 속도로 흘려주었다. 방출되는 경질유분은 응축기로 회수하였고 승온속도는 5°C/min 정도로 조절했다. 반응종료후 자연 냉각시키다가 200°C가 되었을 때 교반을 중지하였다. 시료의 양은 해당

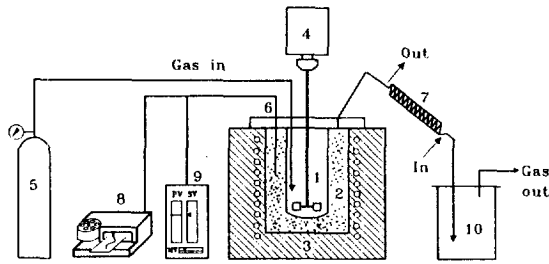


Fig. 3. Schematic diagram of the batch type reactor used for preparation of a precursor-pitch.

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

시료의 핏치수율을 경험적으로 미리 예측하여 결정하였는데 본 실험에서는 3 킬로 그램을 사용하였다. 일반적으로 반응온도와 시간은 증류후 핏치의 연화점이 80-120℃ 정도가 되도록 조건을 조절하는데 본 실험에서는 90℃의 연화점을 목표로 하였다. 질소 유속이나 교반속도도 증류후 핏치의 물성에 큰 영향을 줄 수 있으나 본 실험에서는 이를 고정하였으며 증류후 전구체 핏치의 수율은 63 wt%, 연화점은 88.1℃였고 톨루엔 불용성분은 검출되지 않았다.

상기 과정에서 얻어진 전구체 핏치로부터 원하는 물성의 개질 핏치를 얻기 위하여 기포탑 반응기를 사용하여 2차 전류 실험을 수행하였으며 본 반응기의 장치 개략도를 Fig. 4에 나타내었다. 기포탑은 직경이 34 mm, 높이가 170 mm인 유리관(유리두께: 2 mm)을 사용하였고 그 하단에 다공질 유리판(세공크기: 10-15  $\mu$ m, 두께: 4 mm, duran glass filter #4 사용)을 설치하여 기체 분산판으로 사용하였다. 40 그램의 시료를 원료로 사용하였고 350-450℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 실험하는 동안 반응기의 하단으로부터 500 cc/min의 속도를 유지하며 질소를 흘려주었다. 승온속도는 5℃/min으로 하였고 3시간 반응시킨 후에 자연냉각시켰다. 기포탑 반응기는 질소 bubble을 발생시켜 기-액 접촉면적을 넓히고 반응의 균일성을 유지하기 위한 것으로 기존의 batch type 반응기와 비교할 때 동일한 질소 유속에서 더 큰 반응속도를 갖는 장점을 지니고 있다.

상기 개질 실험과정을 통해 PFO 중질시료를 열처리한후 생성된 핏치의 탄화 정도를 간접 평가하기 위하여 용해도 측정을 실시하였다. 분쇄된 핏치 1 그램과 톨루엔 50 ml를 용축기가 부착된 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고 hot plate stirrer를 이용하여 70℃에서 1

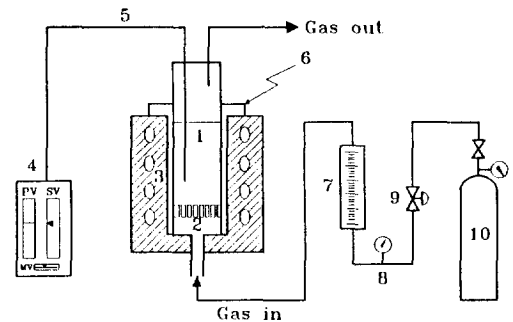


Fig. 4. Schematic diagram of the bubble type reactor used for preparation of an isotropic/anisotropic pitch.

- |                   |                                 |
|-------------------|---------------------------------|
| 1. Bubble reactor | 6. SUS block                    |
| 2. Distributor    | 7. Flow meter                   |
| 3. Furnace        | 8. Pressure gauge               |
| 4. PID controller | 9. Control valve                |
| 5. Thermocouple   | 10. N <sub>2</sub> gas cylinder |

시간 동안 추출한 후 감압 여과하였다. 시편을 70℃에서 2시간 이상 진공 건조하였고 desicator에서 1시간 정도 식힌 후 정량하여 불용분의 함량을 구했다. 원칙적으로는 용매의 끓는 점보다 5-10℃ 정도 낮은 온도(톨루엔은 100℃ 정도)에서 추출하여야 하는데 이 경우 oil bath를 사용하여야 하는 번거로움이 있고 70℃에서 추출하여도 큰 영향이 없이 재현성이 나타나므로 70℃에서 추출을 수행하였다. 추출물의 효과적인 여과를 위하여서는 pore size가 10-16  $\mu$ m인 filter가 적당한데 본 실험에서는 duran glass filter #4를 사용하였다. 사용한 filter는 황산과 질산을 3:1로 섞은 용액에 넣고 끓여 주면서 세척한 후 진공 건조하여 재사용하였다. 생성된 핏치의 굳기(연화) 정도를 파악하기 위하여 Mettler사의 FP 83 모델을 사용하여 연화점을 측정하였다. 이 모델은 상온에서 300℃까지 측정이 가능하나 실제로 200℃ 이상에서는 재현성이 있더라도 그 값이 실제 값과의 오차가 심해 의미있는 값으로 간주하기가 어려워 200℃ 이상에서는 반응기의 온도를 낮추면서 시료가 적정 정도를 갖는 점을 찾아 이를 연화점으로 채택하였다. 시편은 분말상태로 만든 후 병 모양의 시료 관에 눌러서 넣는 방식과 녹여서 붓는 방식이 있는데 본 실험에서는 전자의 방식을 사용하였다. 예상되는 연화점보다 30℃ 낮은 온도에서부터 승온 속도를 2℃/min으로 하여 측정하였으며 실험은 2회 반복하여 재현성을 확인하고 이의 평균을 취하였다. 열처리 과정을 통하여 생성된 메조케이스 구체의 유무를 확인하기 위하여 생성된 핏치 시료의 일부를 폴리에스터 수지에 mounting한 후 200 mesh, 800 mesh, 1500 mesh의 sand paper, 0.05  $\mu$ m의

**Table 2. Thermal pyrolysis results of the PFO precursor-pitch for preparation of isotropic/anisotropic pitches at different temperatures for 3 hr with 500 cc/min N<sub>2</sub> blowing**

Properties	PFO-II <sup>a</sup>	350°C	370°C	390°C	410°C	430°C	450°C
Pitch yield(wt%)	63.0	38.9	31.9	27.2	26.4	24.9	25.9
Softening point(°C)	88	215	255	315	355	>430	>450
Toluene insolubles(wt%)	0	4.6	28.4	54.1	84.1	99.9	97.5
Mesophase content(%) <sup>b</sup>	-	0	0	<1	10	100	100
Pitch structure type	-	<----- Isotropic ----->			<----- Anisotropic ----->		

<sup>a</sup>PFO precursor-pitch prepared by the first-stage thermal process at 300°C for 2 hr<sup>b</sup>As determined by polarization microscope

alumina powder 순으로 연마하여 500배로 배율을 고정 한 후 반사 편광현미경(Leitz Orthoplux)으로 관찰하였다.

전구체 핏치로부터 370°C의 개질 조건에서 반응하여 얻은 등방성 핏치의 경우 범용 탄소섬유를 목적으로 용융 방사후 산화, 탄소화 과정을 거쳤으며 그 순서는 다음과 같다. 우선 이러한 등방성 핏치를 실린더에 20 그램 정도 채우고 질소로 불활성 분위기를 유지시킨 상태에서 정해진 방사온도까지 가열하였다. 방사기의 온도는 10°C/min 이하로 조절해 가면서 서서히 증가시켰으며 방사는 연화점보다 50°C 정도 높은 온도인 305°C를 유지하면서 수행하였다. 방사기 내에 충전된 핏치 시료를 2-4 kg/cm<sup>3</sup>의 질소압을 이용하여 spinneret 하부로 방출시켰으며 섬유 형태로 방사되어진 핏치 시료는 권취기를 이용하여 2 m/sec의 속도로 감아서 보관하였다. 사용된 spinneret의 capillary 직경은 0.5 mm였고 capillary의 길이와 직경의 비(L/D)는 2였다. 권취기의 wheel은 직경이 27 cm였고 여기에 이면지를 감고 섬유가 미끄러짐을 방지하기 위해 양면 tape를 붙였다. 권취가 끝난 후 보관되어 있던 섬유를 7-8 cm 정도로 잘라 stainless steel망 위에 얻어 산화로에 넣고 280°C에서 90분 동안 산화(안정화)시켰다. 승온은 1°C/min으로 냉각은 2°C/min으로 하였으며 산화로는 일반 oven을 개조하여 사용하였다. 산화된 섬유를 1000°C에서 20분 동안 질소분위기에서 탄화시켰으며 승온속도와 냉각속도는 각각 10°C/min, 2°C/min로 고정하였다. 반달형 흑연봉 내에 stainless steel mesh를 사용하여 그 위에 섬유를 얹어 탄화로에 넣고 질소를 조금씩 흘려주면서 불활성 분위기를 유지시켰으며 이를 위해 수평관로를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

중질유의 열처리 개질 후 핏치수율이 높으며 가공성이 좋은 이방성의 메조페이스상을 갖기 위해서는 원료

핏치의 물성이 높은 방향족화도와 C/H 비, 수백 정도의 분자량을 갖는 좁은 분자량 분포, 그리고 heteroatoms의 양이 적을수록 유리하다. 등방성 핏치로 개질하는 경우는 목적하는 탄소 제품의 특성상 heteroatoms의 양에는 크게 구애받지 않으나 그 외는 대체로 메조페이스 형태로 개질하는 경우와 비슷한 물성조건을 요구한다. 따라서 Table 1의 분석 결과로부터 원료시료(PFO-I)로부터 경질유분이 제거된 후 얻어진 전구체(precursor) 핏치(PFO-II)의 경우 모든 면에서 원료시료인 PFO-I에 비해 보다 개선된 물성을 나타내며 특히 방향족화도나 황 함량 면에서 비교 대상 시료인 A-240 핏치에 견주어도 만족할 만하거나 오히려 나은 조건을 갖추고 있으므로 분자량 분포나 탄화정도(C/H 비나 TGA 잔류수율과 관련한)만 적절히 조절된다면 다양한 용도의 탄소제품으로서의 개질 가능성이 매우 높을 것으로 판단된다. 그러나 비교 대상인 A-240 핏치시료의 분자량이나 그 분포가 상대적으로 너무 작은 이유에는 A-240 시료가 THF용매에 완전히 녹지 않은 영향도 무시할 수는 없다. 측정대상 시료 모두 산소와 질소의 양은 별로 감지되지 않아 황 함량만을 비교하여 Table 1에 나타내었으며 특이할 만한 점은 메조페이스 핏치를 잘 형성하는 것으로 알려져 있는 A-240 시료 내에도 2 wt% 이상의 황성분이 함유되어 있다는 것이다. 이러한 사실로부터 일정량 이하의 황성분이 포함된 타종류의 중질유분의 경우에도 적절한 처리 방법의 개발 여부에 따라 다양한 용도의 탄소 재료용 메조페이스 핏치로 개질이 가능함을 알 수 있었다.

원하는 물성의 탄소섬유를 제조하기에 앞서 중간 원료인 PFO 전구체 핏치로부터 방사 가능한 이방성 및 등방성 핏치를 얻기 위하여 폭 넓은 온도 범위(350-450°C)에 걸쳐 수행한 개질 실험결과들을 그 때의 반응온도별로 Table 2에 간략히 정리하여 나타내었다. PFO 전구체 핏치를 430°C, 450°C에서 반응시켰을 경우 생성된 개질 핏치 내에 비교적 잘 발달된 메조페이스상을 관찰할 수 있었으나 이러한 이방성 핏치들을 극심한

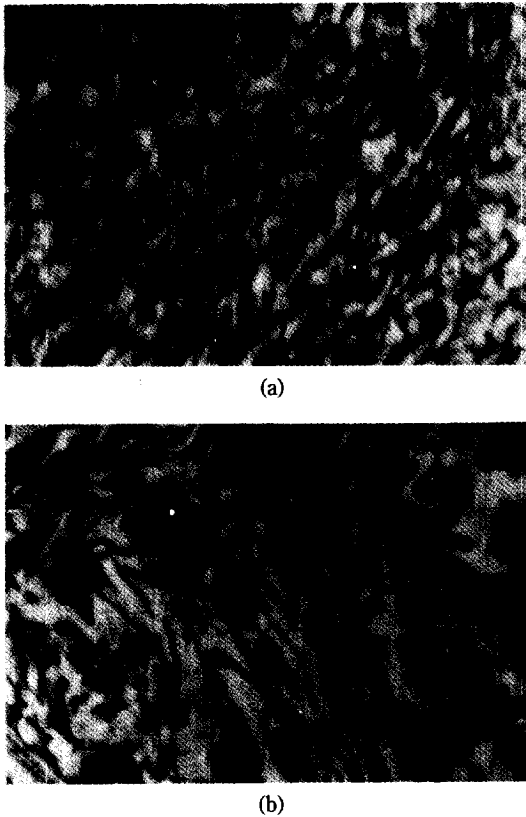


Fig. 5. Polarization microphotographs(magnification:  $\times 500$ ) of PFO mesophase pitches prepared at 430°C and 450°C for 3 hr under 500 cc/min  $N_2$  blowing. (a) at 430°C, (b) at 450°C

반응 조건들에 의해 많은 양이 반응기 벽면에 들러 붙어버렸는데 이는 탄화 반응이 지나치게 진행되어 적절한 연화점의 조절에 실패하였기 때문이었다. 여기서 얻어진 이방성 핏치의 경우 불용불용분이 많고 분자량 분포가 넓거나 지나치게 고화(탄소화)되어 버림으로써 이를 직접 용융하는 방법만으로는 섬유 형태로 방사하기에 불가능하였다. 편광현미경 관찰로부터 메조페이스의 구조가 생성되고 합체되어 가는 과정이 410°C에서 개질된 핏치로부터 관찰되기 시작하였으며 430°C와 450°C에서는 시료 전체에 걸쳐 100% 메조페이스로 전환된 비교적 발달된 흐름 섬유상 구조를 보이고 있음이 Fig. 5의 편광현미경 결과 사진으로부터 확인할 수 있었다. 시료 전체가 메조페이스로 전환된 Fig. 5의 경우 소광선의 폭이 10  $\mu m$  이상이면서 흐름 형태인 coarse fibrous 구조를 보이고 있는데 이로부터 개질 반응이 진행되는 동안에 비록 고온 열처리에 의한 시료의 상당한 탄화과정은

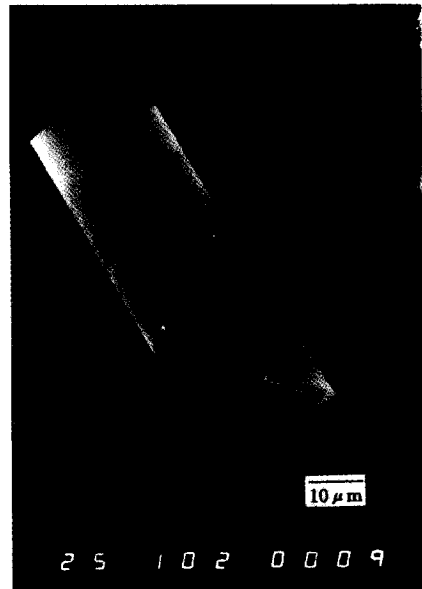


Fig. 6. SEM micrograph(magnification:  $\times 1000$ ) of the isotropic carbon fiber prepared from the PFO-precursor pitch.

진행되었으나 반응 시간 동안 충분한 질소 흐름을 계속 유지함으로써 시료의 국부적 과열로 인한 핏치의 급격한 점도 상승은 없었던 반면 핏치상에 만족할 만한 배향성을 갖게 하는데 영향을 주었음을 간접적으로 판단할 수 있었다. 아울러 생성된 메조페이스 구조상에 비록 다소의 결함이 발견되기도 하지만 개질된 핏치가 어느 정도의 흐름구조를 나타내고 있다는 사실로부터 본 시료의 고성능 탄소섬유 용도나 needle coke 용도로의 제조 가능성을 기대할 수 있었다.

그 외의 반응온도를 특히, 350°C부터 390°C 범위에서는 등방성 개질 핏치를 얻을 수 있었으며 이들은 상대적으로 높은 유동성 및 낮은 연화점을 유지하고 있어 이 중 370°C에서 개질한 등방성 핏치의 경우 범용 탄소섬유를 목적으로 용융 방사하는데 성공할 수 있었다. 390°C에서 개질한 등방성 핏치를 355°C에서 방사해 보았으나 실이 쉽게 끊어져 긴 섬유를 뽑을 수가 없었던 반면 370°C에서 개질한 등방성 핏치는 연화점이 255°C 밖에 되지 않고 뽑은 실의 균일성에 문제가 있기는 하였으나 305°C 정도의 방사온도에서 5-10 m 길이의 탄소섬유를 뽑을 수 있었다. 향후 세부 실험을 통해 적절한 방사조건(온도, 권취속도, 질소압, 노즐의 직경 등)들을 선택한다면 보다 균일하고 가는 굵기의 긴 섬유를 뽑을 수 있을 것으로 판단된다. 방사시켜 얻은 탄소섬유를 산화로에서 안정화시켰으며 일반적으로 경질유분이 너

무 많은 섬유유 경우(예를 들어 350℃에서 개질한 등방성 핏치) 안정화 과정에서 일부가 연소되어 섬유에 pore가 생기기도 하는데 본 섬유 시료에서는 그런 현상이 나타나지는 않았다. 산화 안정화된 섬유를 1000℃에서 탄화시켜 25 μm 직경의 비교적 균일한 굵기의 등방성 탄소 섬유를 얻을 수 있었으며 이러한 결과는 SEM을 이용하여 1000배 크기로 확대 관찰한 사진(Fig. 6)으로부터 확인되었다. 이상의 개질 및 섬유화 과정으로부터 연화점을 좀더 높이는 문제, 분자량 분포를 좀더 좁히는 문제 등을 해결한다면 중질원료인 PFO로부터 방사 가능한 등방성 핏치나 범용의 탄소섬유를 얻는데는 큰 문제가 없을 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

탄소재료용 핏치로의 가공성이 높은 중질유분의 대표적인 물질 조건으로는 높은 방향족화도와 좁은 분자량분포 그리고 충분한 탄화수율 등을 들 수 있으며 납사 분해 공정 잔사유인 중질 연료유(PFO)의 경우 1차 열처리과정을 통해 다량의 경질유분이 제거된 전구체 핏치시료가 이러한 요구 물성에 비교적 적합함이 분석 결과로부터 확인되었다. 불활성 분위기의 건류 개질 실험을 통해 경질 유분이 제거된 PFO 전구체 핏치로부터 흐름구조의 이방성 핏치를 얻을 수는 있었으나 대부분의 경우 불용불용분이 많고 분자량 분포가 넓거나 지나치게 탄소화되어 버림으로써 섬유 형태로 방사하기에 적합치 않은 결과를 나타내었다. 그러나 370℃에서 개질한 등방성 핏치의 경우 만족할 만한 길이나 굵기의 섬유 형태를 얻는데는 다소 어려움이 있었으나 용융방사 후 안정화, 산화 및 탄소화 과정을 거쳐 범용의 등방성 탄소 섬유를 얻는데 성공하였으며 향후 계속된 실험을 통해 적절한 방사조건을 선택한다면 보다 균일하고 가는 굵기의 고부가 탄소섬유를 얻을 수 있을 것으로 평가되었다. 아울러 PFO 전구체 핏치시료의 경우 방향족화도가 높고 황함량도 매우 낮은 편이므로 다양한 방법의 개질 과정을 통해 분자량 분포나 연화점 등이 잘 조절된

용융방사 가능한 메조페이즈 구조의 이방성 핏치를 얻을 수만 있다면 고강도 탄소섬유나 needle coke 등의 고품질 탄소재료로서도 그 활용을 기대해 볼 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

1. Marsh, H.: "Introduction to Carbon Science", Butterworths, London(1989).
2. Zeng, S. M., Maeda, T., Tokumitsu, K., Mondori, J. and Mochida, I.: *Carbon*, **31**, 413(1993).
3. Mochida, I., Oyama, T. and Korai, Y.: *Carbon*, **26**, 49(1988).
4. Oh, S. M., Yoon, S. H., Lee, D. G. and Park, Y. D.: *Carbon*, **29**, 1009(1991).
5. Park, Y. D. and Mochida, I.: *Carbon*, **27**, 925(1989).
6. Lee, B. S.: Korea Patent, 91-3476(1991).
7. White, J. L., Gopalakrishnan, M. K. and Fathollahi, B.: *Carbon*, **32**, 301(1994).
8. Sanada, Y., Furuta, T., Kimura, H. and Honda, H.: *Carbon*, **10**, 644(1972).
9. Yun, S. H.: *Carbon*, **31**, 849(1993).
10. Yanagida, K.: *Carbon*, **31**, 577(1993).
11. In, S. J.: Ph. D. Dissertation, Chungnam National Univ., Taejon, Korea(1978).
12. Speight, J. G.: *Petrol. Chem. U.S.R.R.*, **29**, 253(1989).
13. White, J. L.: *Carbon*, **12**, 321(1974).
14. Hideharu, S.: Korea Patent, 92-3251(1992).
15. Masatoshi, S.: Korea Patent, 93-6813(1993).
16. Maeda, T., Zeng, S. M., Tokumitsu, K., Mondori, J. and Mochida, I.: *Carbon*, **31**, 407(1993).
17. Lee, J. K., In, S. J., Lee, B. S. and Ryu, S. K.: *HWA-HAK KONGHAK*, **29**, 433(1991).
18. Iwata, K.: *Fuel Processing Tech.*, **3**, 25(1980).
19. Kato, T.: *Fuel Society of Japan*, **55**, 12(1976).