

## 초임계 프로판을 이용한 석유정제 감압잔사유로부터 탄소재료용 전구체 핏치의 분리

황종식<sup>†</sup> · 류호일\* · 박상진\*\*

한화에너지(주) 연구소

\*호남정유(주)

\*\*동국대학교 화학공학과

(1995년 4월 8일 접수, 1995년 8월 21일 채택)

## Separation of Precursor-Pitch for Carbon Applications from Petroleum Vacuum Residuum Using Supercritical Propane( $C_3H_8$ )

Jong-Sic Hwang<sup>†</sup>, Ho-Il Ryu\* and Sang-Jin Park\*\*

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

\*Honam Oil Refinery Co., Ltd., Yoido P.O. Box 525, Seoul 150-605, Korea

\*\*Dept. of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received 8 April 1995; accepted 21 August 1995)

### 요 약

석유정제 감압증류 잔사유로부터 탄소재료용 전구체 핏치를 얻기 위하여 초임계 프로판을 이용하여 연속식 추출실험을 수행한 후 추출조건(압력, 온도) 변화에 따른 추출 연료유의 수율 및 잔류 핏치의 물성을 평가해 보았다. 탈아스팔텐 상태의 추출 연료유 수율은 시스템 압력 증가에 따른 초임계 용제의 밀도 증가 영향을 받아 점차로 증가하였다. 그러나 프로판 용제의 임계온도(370 K) 근처 추출조건들에서는 잔류된 핏치의 수율이나 그 물성에 있어 별 다른 차이를 관찰할 수 없었다. 한편 프로판 용제의 임계온도 영역 및 10.3 MPa 이상의 초임계 조건에서는 asphaltene(pentane 불용분) 함량은 높은 반면 toluene 불용분은 거의 없을 뿐만 아니라 401-424 K 정도의 연화점을 지닌 탄소섬유용 전구체 핏치로 만족할 만한 물성의 잔류 핏치를 얻을 수 있었다.

**Abstract**—The continuous supercritical propane( $C_3H_8$ ) separations of residual precursor-pitches for carbon applications from a petroleum vacuum-distillation residuum were performed under different conditions to ascertain the effects of system pressure and temperature on the yields of extracted oil and the properties of residual pitches. Deasphalted oil-extraction yields were increased as the system pressure was increased corresponding to the increased density of supercritical propane used as a solvent. The non-discriminatory yields and properties of residual precursor-pitches were observed at the extractions performed in the vicinity of the critical temperature(370 K) of propane. The residual pitches obtained near the critical temperature of propane and over 10.3 MPa showed appropriate qualities, representing high asphaltene content, free toluene insolubles and the softening point of 401-424 K, for the precursor-pitch of carbon fibers.

**Key words:** Deasphalted Oil, Precursor-pitch, Supercritical Propane Extraction

### 1. 서 론

원유로부터 가솔린, 납사, 제트유, 등유, 경유와 같은 부가치 제품을 생산하는 공정의 대부분을 증류(distillation) 방법에 의존하고 있는 정유 산업의 현실은 이로부터 발생하는 막대한 양의 저급 연료유인 잔사유분 처리에 고심하지 않을 수 없다. 특히 이러한 잔사유분은 다량의 환경오염 물질(황, 잔류탄소 및 중금속성분)을 포함하고 있어 중질유 탈황이나 분해시설과 같은 고도화된 정제 과정을 거치지 않고서는 날로 심각해지고 있는 환경 문제와 더불어 연료유로서의 직접적인 사용은 매우 어려운 실정이다[1]. 따라서 이러한 잔사유분의 처리 및 고부가화를 위하여 그 동안 다양한

방법의 공정들이 개발, 상용화되어 왔으며 그 대표적인 예로는 감압증류, 추출, 탄소화, 열분해, 촉매 분해, 촉매 수소 열분해 및 가스화 공정 등이 알려져 있다[2,3]. 그러나 이러한 방법들을 통해 잔사유분을 처리함에 있어 대부분의 공정들이 673 K 내외의 극심한 조건에서 운전되어짐으로써 연료, 전기, 스팀 및 냉각수와 같은 막대한 양의 에너지원이 필요하게 되고 결국 이러한 에너지원의 과다한 소비는 저급유의 고부가화를 꾀하는 많은 경우에 있어서 정제 유류제품의 상품 경쟁력을 약화시키는 결과를 낳아 왔다.

반면에 이러한 기존의 에너지 과소비형 공정들 대신 초임계 용제를 이용하여 석유 잔사유를 분리정제한다면 종래의 방법들에 비해 월등히 낮은 온도(423 K내외)에서도 80 wt% 이상의 높은 수율의

고급 정제 연료유를 얻게 되고 나머지 유분 역시 개질 방법이나 반응정도에 따라 탄소 함유량 등방성 및 메조페이즈(이방성) 핏치, 탄소 전극이나 고열량 연료용도의 코크 등을 제조할 수 있는 전구체 핏치(precursor-pitch)나 혹은 시멘트, 철근 재료의 보강재나 탄소-탄소 복합재료의 접착제인 바인더 핏치(binder pitch) 및 도로포장용 아스팔트 등으로 활용될 수 있다[4-8]. 뿐만 아니라 초임계 분리의 경우 추출 혼합물로부터 용매와 추출물을 다시 분리 농축하여야 하는 별도의 에너지 소요 분리 공정이 없이도 간단한 압력 강하 조작만으로 초임계 용제가 혼합물로부터 쉽게 자동 분리되어 집으로써 상당한 에너지 절약 효과가 기대되고 회수된 용제의 재사용을 통한 운전 비용 절감 역시 초임계 공정이 갖는 커다란 매력 중의 하나가 아닐 수 없다[9-11]. 따라서 본 연구에서는 저부가의 석유정제 잔사유분을 초임계 프로판을 사용하여 분리 정제하여 고품질의 연료유와 다양한 탄소소재 용도의 전구체 핏치를 제조함으로써 저급 연료유의 고급화를 통한 환경오염 문제의 해결은 물론 고부가의 탄소재료용 원료 핏치를 얻고자 하였다.

초임계 용제를 이용하여 상업적 규모로 중질시료 혹은 핏치류의 분획(fractionation)을 시도한 예가 그 동안 여럿 있어 왔으며 그 중 초임계 프로판을 이용하여 중질 윤활기유로부터 탈아스팔텐 성분과 파라핀 왁스(wax)를 제거하는 공정이 석유정제분야에서 대표적으로 응용된 예로 널리 알려져 있다[11, 12]. 최근 들어 미국 Kerr-McGee사의 ROSE(residuum oil supercritical extraction)공정이 이 분야에서 두각을 나타냄으로써 미국이나 일부 유럽지역에 걸쳐 20여개의 공장이 현재 가동 중이며 이들은 주로 초임계 부탄, 펜탄 혹은 C<sub>7</sub>까지의 석유혼합가스를 용제로 사용하여 석유정제 상압/감압증류 잔사유나 coal liquids 등과 같은 중질유분으로부터 탄소재료용 핏치의 전구체로 그 활용이 가능한 asphaltene이나 resin을 순차적으로 분리하고 다시 최종적으로 얻어진 경질의 탈아스팔텐오일(deasphalted oil)은 휘발유나 경유 생산용의 열분해 공정의 원료(feedstock)로 사용되고 있음이 그 특징이다[4-9]. 이상과 같은 상업적 규모의 활용 외에도 석유계[13, 14] 혹은 석탄계 핏치 원료[15-17]로부터 초임계 톨루엔이나 공용매인 퀴놀린 등을 혼합 사용하여 탄소섬유나 고분자 복합재료용 메조페이즈 전구체 핏치를 제조하고자 하는 실험실적 수준의 노력이 최근 들어 여러 연구자들에 의해 활발히 진행되어 왔다. 그 중에서도 충분한 유동성을 띠며 흐름상 광학조직을 지닌 이방성의 메조페이즈 핏치의 경우 섬유 방사시 단위 결정들이 섬유 축방향으로 일정한 배향성을 나타내 보임으로써 고성능 고부가의 탄소섬유를 손쉽게 제조할 수 있다는 장점으로부터 다단계 열처리(623-773 K)나 용매 추출법을 통해 등방성 형태의 원료 핏치로부터 고부가의 메조페이즈 핏치로의 전환을 모색하는 연구가 특히 두드러졌다. 그러나 많은 연구결과들이 실험상의 재현성이나 이로부터 제조된 탄소섬유의 경우 제품물성이 일정 한계 이상을 만족시키기 어려운 점 등 실제로 이를 상용화하는데 있어 적지 않은 문제점을 나타내고 있다. 따라서 본 연구진은 기존의 상용화된 DSD(deep-solvent deasphalting) 공정[11, 12]이나 ROSE 공정[4-12]에서 탄소재료용도로의 그 활용 가능성이 충분히 기대되고 있는 석유정제 중질시료인 감압증류 잔사유로부터 만족할 만한 수준의 분자량 분포나 연화점 및 탄화수율을 갖는 탄소재료용 전구체 핏치를 얻기 위하여 기존의 열처리나 용매 추출법 대신 초임계 용제(프로판)를 이용하여 시스템 온도 및 압력조건을 바꾸어 가며 연속식 분획 실험을 수행하여 그 가능성을 평가해 보고자 하였다.

## 2. 분석 및 실험

Table 1. Feedstock characterization

	Vacuum residuum	Maltenes <sup>a)</sup>	Asphaltenes <sup>b)</sup>
Properties			
Specific gravity(288/288K)	1.0146		
Gravity, °API	7.96		
C.C.R. <sup>c)</sup> wt%	18.1		
Viscosity, cSt	2214 @ 373K		
Maltenes <sup>a)</sup> , wt%	80.4		
Asphaltenes <sup>b)</sup> , wt%	19.6		
Molecular weight <sup>d)</sup>	1903	1490	3668
Aromaticity <sup>e)</sup>	32.24	22.37	44.75
Elemental analysis <sup>f)</sup>			
C, wt%	84.29	85.12	83.37
H, wt%	10.21	11.10	8.36
N, wt%	0.67	0.51	1.32
S, wt%	4.83	3.22	6.45
C/H atomic ratio	0.69	0.64	0.83
TGA <sup>g)</sup> residual, wt%			
at 473K	100.0	96.3	100.0
at 773K	20.7	16.7	52.1
at 1173K	14.8	7.3	26.7

<sup>a)</sup>n-pentane solubles of petroleum vacuum residuum feedstock

<sup>b)</sup>n-pentane insolubles of petroleum vacuum residuum feedstock

<sup>c)</sup>Conradson carbon number

<sup>d)</sup>As analyzed by GPC(Gel Permeation Chromatograph)

<sup>e)</sup>As analyzed by <sup>1</sup>H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance)

<sup>f)</sup>C, H, N, S analysis normalized to 100%

<sup>g)</sup>Thermal gravimetric analysis

### 2-1. 시료 분석

석유정제 감압잔사유와 같은 중질유분은 수많은 종류의 고비점 탄화수소 화합물들이 복잡하게 분포되어 있는 혼합물이므로 이들의 정확한 조성을 알아내는 것은 매우 어려운 일이다. 따라서 본 연구에서는 다양한 방법의 시료 분석을 수행하여 감압잔사유의 방향족화 정도, 분자량 분포, 탄화(C/H) 정도, 황분 함량 및 열 안정성 등을 평가함으로써 해당 중질시료의 조성을 간접적으로 파악하고자 하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

중질유분내에 방향족 화합물이 어느 정도 존재하는가, 다시 말해 중질 시료의 방향족화 정도를 알아보기 위하여 Bruker사의 300 MHz형 NMR로부터 <sup>1</sup>H-NMR spectrum을 구하여 원소 분석 결과로부터 얻어진 시료의 C/H 비로부터 간접적으로 방향족화도를 구하였으며[18, 19] 이 때 분석 시료는 methylene chloride(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 용매에 4-6 wt% 정도 녹여서 사용하였다. 중질유분의 분자량 분포 측정을 위하여 Waters사의 상온 GPC(gel permeation chromatograph)를 사용하였고 용매로는 THF(tetrahydrofuran)를 사용하였으며 시료의 농도는 0.2 wt% 정도, 용매의 유량은 2 ml/min로 하여 상온에서 RI detector로 검출하였다. 표준물질은 polystyrene을 사용하였으며 한 시료를 검출하는데 약 40분 정도의 시간이 소요되었다. ASTM D1160 방법[20]에 따라 고비점 감압증류 실험장치를 이용하여 중질유분의 비점(boiling point) 분포를 알아보았으며 이로부터 각 시료별 증류 성상을 파악할 수 있었다.

중질유분의 탄화 정도(수율)를 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 mg정도의 시료로 3회 측정하여 평균값을 취하였다. 연소로, 산화로, 환원로의 온도는 각각 1223 K, 1123 K, 823 K로

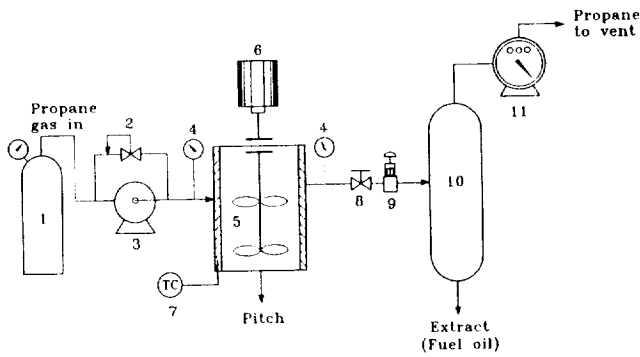


Fig. 1. Schematic of the supercritical propane( $C_3H_8$ ) extraction system.

- |                              |                                       |
|------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Propane gas cylinder      | 8. On-off valve                       |
| 2. Back-pressure regulator   | 9. Micro-metering valve               |
| 3. Milton-Roy liquid pump    | 10. 500cc pressure-vessel separator   |
| 4. Pressure gauges           | 11. Volumetric flow-meter & totalizer |
| 5. 300cc autoclave extractor |                                       |
| 6. Magne drive stirrer       |                                       |
| 7. Temperature controller    |                                       |

고정하였고, 표준물질로는 acetanilide, p-nitroaniline, antipyrone 등을 사용하였다. 아울러 heteroatoms(S, O, N) 성분들을 측정하기 위하여 Carlo Erba 1108 모델의 원소분석 기기를 사용하였으며 2-4 mg 정도의 시료로 3회 측정하여 평균값을 구하였다. 연소로, 산화로, 환원로의 온도 및 표준물질은 C/H 비를 측정할 때의 조건과 동일하게 하였다. 중질유분의 열 안정성 조사를 위하여 질소 분위기 하에서 TGA(thermal gravimetric analysis)를 수행하였다. 열 안정성은 개질 후의 찌꺼기 수율과 밀접한 연관을 지니고 있으며 측정기기로는 T.A. instrument사의 TG 2950 모델을 사용하였다. 상온에서부터 1273 K까지 1분에 20 K의 속도로 일정하게 온도를 상승시키면서 초기에 10 mg 정량한 시료의 무게변화를 관찰하여 시료의 열적 안정성을 평가하였다.

## 2-2. 실험장치 및 방법

추출조에 연속적으로 공급되어지는 초임계 상태의 프로판을 이용하여 석유정제 감압잔사유로부터 경질 연료유와 탄소제품 전구체 찌꺼기를 분리하고자 고안 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 본 장치는 크게 용매 공급부, 추출부 및 분리부로 구별할 수 있으며 추출 용제로 사용된 프로판은 760 KPa 포화 증기압의 압축성 가스(거의 액체) 상태로 deep-tube형 실린더에 보관되어 있는 순도 94 vol%의 공업용 가스로 최대 460 cc/min 용량의 Milton-Roy사 액체 펌프에 의해 추출조로 연속적으로 공급된다. 추출 대상시료인 감압잔사유가 일정량(80-100 g) 들어있는 추출조는 300 cc 용량의 Autoclave Engineers사 고압용 압력용기(autoclave)로 감압잔사유와 같은 고비점 중질 연료유와 추출 용제와의 혼합 효과를 최대한 높이기 위하여 내부에 임펠라가 달린 magne drive형 교반기(stirrer)를 장착하였다. 추출조내의 추출압력은 공급되어진 용매의 양과 추출 온도에 의해 조절되어지며 어느 정도의 시간이 경과하여 계 전체가 평형상태에 이르렀다고 판단되었을 때 용매 공급 펌프와 연결되어 있는 back pressure regulator를 사용하여 원하는 추출압력을 유지한 채 일정시간 동안 연속 추출을 수행하였다. 한편 추출조내의 충분한 교반 효과 및 효과적인 상분리 현상을 유도하기 위하여 실험적으로 추출조가 원하는 추출조건(온도, 압력)에 이른 후에도 분리조(separa-

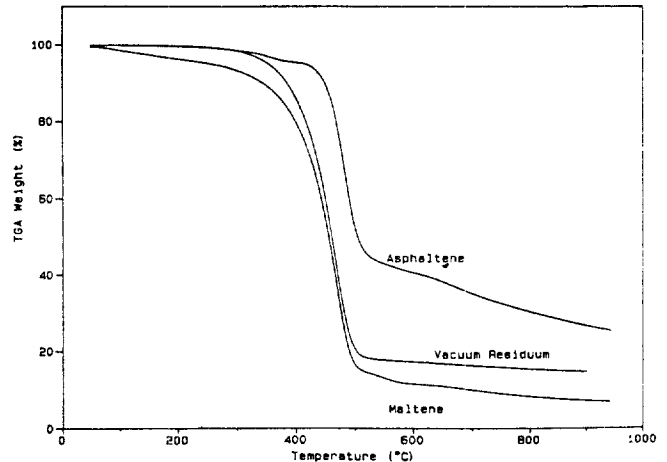


Fig. 2. Thermal gravimetric analysis(TGA) of the vacuum residuum, the pentane-solubles(maltene) and the pentane-insolubles(asphaltene).

tor)쪽에서의 추출상의 이동을 차단한 채 장치내에 구성되어 있는 back pressure regulator를 통해 원하는 추출압력 및 온도 조건이 추출조내에서 일정시간 계속 유지되도록 실험하였다. 본 장치를 사용하여 동일한 조건의 실험을 여러 번 반복하여 실험해 봄으로써 얻어진 경험적 시간인 1시간 정도를 경과한 후 분리조쪽으로의 차단 장치를 open하여 연속 추출 실험을 수행함으로써 비교적 만족할 만한 추출 결과를 얻을 수 있었으며 이로부터 본 추출조의 교반 장치가 대상 시료인 석유정제 감압잔사유와 초임계 용제와의 혼합에 있어서 상당히 효과적이었음을 간접적으로 판단할 수 있었다.

추출조로부터 초임계 상태로 이동되어진 추출상은 급격한 유속 변화로 인한 급냉현상을 방지하기 위하여 열선(heating tape)을 감아 둔 micro-metering 밸브를 통하여 유속이 미세하게 조절되어지면서 500 cc 용량의 분리조에서 압력 강화를 통해 프로판 기체와 용출 연료유로 자동 분리되어진 후 포집된다. 20여분을 기준하여 25 l(STP 기준) 정도의 프로판 용제를 사용하여 연속 추출을 수행한 단위 추출 window 동안 축적되어 일괄 포집된 연료유(추출물)는 정량한 후 분석하였으며 동일한 추출조건을 유지한 채 수행된 1회의 연속 실험은 보통 7-8개의 단위 추출 windows로 구성되어졌다. 이때 제외로 방출되어지는 프로판 가스는 부피 환산형 flow meter와 totalizer를 통해 그 양을 측정한 후 장치 운전상의 안전성을 고려하여 재순환시키지 않고 연소하여 처리하였다. 본 실험을 통해 얻어진 모든 결과는 2-3회의 반복 실험을 거쳐 2 wt% 내외의 data 재현성을 나타내었으며 시료 무게 대비 연료유와 잔류 찌꺼기 합계의 회수율은 95 wt%를 상회하여 본 연구의 목적상 실험 장치의 구성이나 운전면에서 상당한 신뢰를 확인할 수 있었다.

## 3. 결과 및 고찰

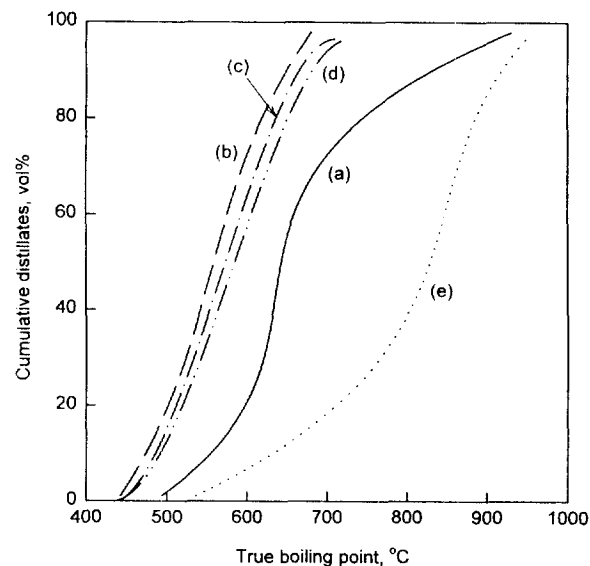
석유정제 중질유분의 탄소재료용 원료로서의 개질 가능성을 살펴보기 위하여 감압 증류 잔사유(vacuum distillation residuum)와 이를 상온 상압하의 pentane 용매로 용제 분획하여 얻은 maltene과 asphaltene 유분에 대하여 실시한 물성분석 결과를 Table 1에 함께 나타내었다. 일반적으로 범용 탄소재료 용도의 원료 찌꺼기로 폭 넓게 사용되고 있는 미국 Ashland사의 A-240 찌꺼기제품을 본 연구진이 분석해 본 결과 85% 내외의 높은 방향족화도와 1.4 정도의 C/H

**Table 2. Residual precursor-pitch yields and properties at 380 K for different pressures**

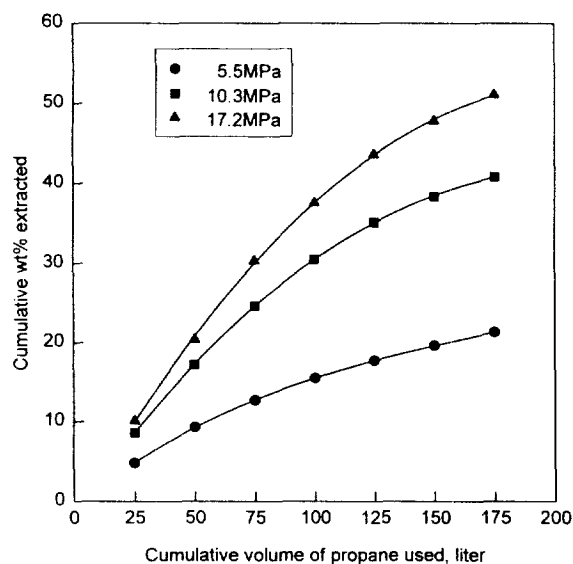
	5.5 MPa	10.3 MPa	17.2 MPa
$C_3H_8$ density, g/cm <sup>3</sup>	0.2585	0.3825	0.4416
Cumulative yields, wt%			
Extracted oil	20.3	40.8	51.1
Residual pitch	79.7	59.2	48.9
Residual pitch properties			
Pentane insolubles, wt%	45	53	68
Toluene insolubles, wt%	1	3	4
Softening point, K	378	403	424

**Table 3. Residual precursor-pitch yields and properties at 10.3 MPa for different temperatures**

	339 K	380 K	422 K
$C_3H_8$ density, g/cm <sup>3</sup>	0.4728	0.3825	0.2672
Cumulative yields, wt%			
Extracted oil	40.4	40.8	24.8
Residual pitch	59.6	59.2	75.2
Residual pitch properties			
Pentane insolubles, wt%	52	53	31
Toluene insolubles, wt%	2	3	0
Softening point, K	401	403	366

**Fig. 3. True boiling point distributions of the vacuum residuum feedstock, the extracts and the residual pitch obtained from the extraction process conducted at 10.3 MPa and 380 K.**

(a) petroleum vacuum residuum, (b) extracted oil during first extraction window (initial 20 min), (c) extracted oil during middle extraction window (60-80 min), (d) extracted oil during last extraction window (120-140 min), (e) residual pitch after the last extraction window.

**Fig. 4. Effect of pressure on the supercritical propane ( $C_3H_8$ ) extraction of petroleum vacuum residuum at 380 K.**

wt% 정도로 매우 감소된 maltene 함량을 보임으로써 분자량 분포조절을 위한 초임계 프로판의 용제 분획 효과를 간접 확인할 수 있었다. 더구나 이러한 분획 효과는 10.3 MPa, 380 K 조건의 연속 추출 실험으로부터 시간이 경과함에 따라 얻은 추출유분들(b-d)과 최종 잔류 피치(e)의 비점 분포를 구하여 이를 함께 비교한 Fig. 3의 결과로부터 더욱 쉽게 확인할 수 있었다.

일반적으로 초임계 영역에서의 추출 수율을 결정하는 물리적 특성으로는 밀도, 점도 그리고 확산계수 등을 들 수 있으며[10, 11]

비로부터 예견되는 높은 탄화 수율(TGA residual; 55 wt% @ 773 K, 19 wt% @ 1173 K)을 직접 확인할 수 있었다. 이에 비해 석유정제 감압잔사유의 경우 상대적으로 매우 낮은 방향족화도(32%)와 C/H비(0.7)로부터 본 중질시료의 탄소재료용 개질 피치의 직접적인 사용은 매우 어려운 것으로 판단되었다. 더구나 Fig. 2의 TGA 결과로부터 473 K와 1173 K 사이에서 발생한 측정 시료의 질량 감소를 비교해 보면 상온 상압하의 pentane 용매에 녹은 maltene 유분이 상대적 불용성인 asphaltene 유분에 비해 월등한 질량 감소를 보임으로써 수지(resin)와 오일이 혼합된 조성의 maltene 유분에 저분자량의 알킬 그룹이 다량 함유되어 있음이 확인되었다. 따라서 감압잔사유의 경우 축합 다환구조의 방향족 화합물이 적층되어 있는 고분자량의 asphaltene 유분이 20 wt% 정도 존재하는 것에 비해 상대적으로 저분자량의 maltene 유분이 그 나머지를 차지함으로써 본 시료를 이용하여 탄소재료용 개질 피치를 직접 얻기 위하여 열처리를 통한 방향족 화합물의 중축합 반응을 유도하는 탄소화 과정을 수행할 경우 반응 속도 조절이나 요구 물성의 제품을 얻는데 있어 상당한 어려움이 따를 것으로 판단되었다. 그러나 pentane을 사용하여 상온 상압하에서 용제 분획하여 얻은 asphaltene 유분의 경우 낮은 분리수율(20 wt%)에 문제가 있기는 하나 방향족화도(45%)나 C/H비(0.8) 및 열 안정성(TGA) 결과에서 원료 중질시료인 감압잔사유에 비해 상당히 개선된 물성을 보이고 있음이 Table 1에서 확인됨으로써 본 연구에서는 기존의 pentane 용제를 대신하여 보다 효과적인 분리 용제인 초임계 상태의 프로판을 사용하여 온도, 압력 조건을 바꾸어 가며 연속 추출 실험을 수행하여 피치 분리 수율과 asphaltene 함량(pentane insolubles) 및 연화점 등에서 만족할 만한 결과를 보이고 있는 탄소재료용 전구체 피치(Table 2, 3)를 얻을 수 있었다. 아울러 석유정제 감압잔사유인 본 시료에는 저분자량 범위의 maltene 유분이 80 wt% 정도 함유되어 비해 초임계 프로판 용제로 분리하여 얻은 전구체 피치의 경우 Table 2와 3에서 보여 주듯이 추출조건에 따라 다소의 차이는 있으나 31-68

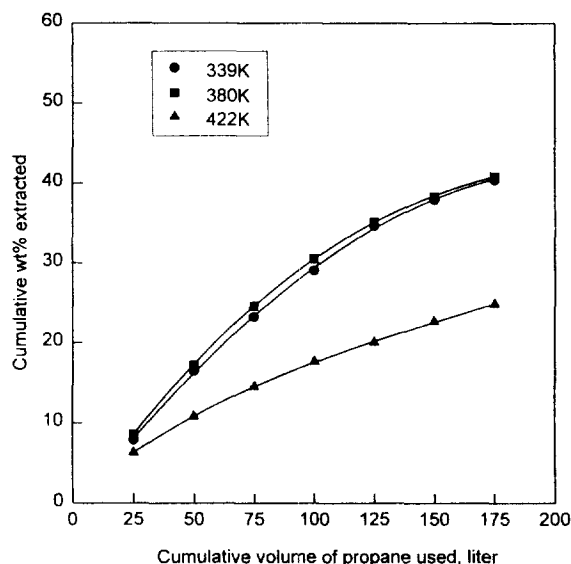


Fig. 5. Effect of temperature on the supercritical propane( $C_3H_8$ ) extraction of petroleum vacuum residuum at 10.3 MPa.

본 실험과 같은 프로판-탄화수소 화합물간의 상평형 조건의 경우 추출 수율은 프로판 용제가 다량 응축된 추출상의 밀도에 의해 크게 좌우되며 이러한 현상은 Fig. 4나 Table 2의 결과에서 확인되어진다. 추출 압력이 5.5 MPa에서 17.2 MPa로 증가함에 따라 프로판 용제의 밀도 역시 크게 증가함을 Table 2에서 알 수 있으며 일정시간 동안 연속 추출을 수행한 경우도 마찬가지로 전체 추출 과정이 진행되는 동안의 추출 수율이 초임계 용체인 프로판의 밀도에 의해 크게 영향받고 있음이 Fig. 4에서 잘 나타나고 있다. 그러나 Fig. 5에서 보여 주듯이 프로판의 임계온도(370 K) 근처인 339 K나 380 K에서는 0.4728과 0.3825 g/cm<sup>3</sup>으로 프로판 용제의 밀도 감소가 있음에도 불구하고 추출 수율상의 차이가 없는 사실로부터 임계 영역 부근에서는 용제의 밀도와 같은 물리적 특성 이외에 다성분계 구성분자간의 상호 인력변화에 의한 상부피 전이현상[10, 21-24] 등과 같은 복잡한 과정이 동반 수반됨이 예견되었다. 한편 422 K와 같은 상대적으로 높은 온도영역에서는 본 시료의 중질정도로 보아 시료자체의 휘발성은 기대하기 어려우며 따라서 프로판 용제의 밀도 감소로 인한 추출 수율의 감소로 설명되어진다.

초임계 프로판을 사용하여 추출조건(온도, 압력)을 바꾸어 가며 실험한 결과들(Table 2, 3)로부터 임계온도(370 K) 영역 및 10.3 MPa 이상의 초임계 조건에서는 상온 상압하의 pentane 용제분리에 비해 월등한 핏치수율과 높은 asphaltene(pentane-insolubles) 함량 및 적절한 연화점 범위 등을 지닌 비교적 만족할 만한 수준의 탄

소재료용 전구체 핏치를 얻을 수 있었다. 이를 확인하기 위하여 본 연구의 대표적인 결과인 10.3 MPa, 380 K에서 얻은 전구체 핏치의 물성을 사용 원료나 그 제조 방법에 있어 다소의 차이는 있으나 다양한 목적의 탄소재료용 전구체로서 현재 폭 넓게 이용되고 있는 콜타르나 A-240 핏치류와 함께 비교하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 본 연구를 통해 얻은 pitch I의 경우 원 시료인 감압잔사유(vacuum residuum)와 비교해 볼 때 모든 면에서 전구체 핏치로써 크게 향상된 물성을 보이고 있으며 비교 대상인 콜타르(pitch II)나 A-240(pitch III) 핏치와 견주어서도 다소 낮은 C/H비(탄화수율)만 제외하고는 대체로 만족할 만한 값을 나타내고 있다. 일반적으로 연화점의 증가는 해당 핏치시료의 평균 분자량과 최소 점도값의 증가와 밀접한 관련을 보임으로써 본 연구에서 수행된 초임계 용제 분획 방법을 통해 얻어진 전구체 핏치(pitch I)가 원 시료인 감압잔사유와 비교하여 보다 증가된 연화점을 갖고 있다는 사실은 분획 과정중 상대적으로 저분자량의 maltene 유분이 다량 제거되어 보다 좁은 분자량 분포의 핏치가 잔류되었음을 의미하며 이러한 연화점은 향후 섬유회하는 과정에서 고려되어야 할 적정 방사 온도를 예측할 수 있는 중요한 물성 자료로 활용되어질 수 있을 것이다. 물론 대상 탄소제품의 종류에 따라 요구되는 전구체 핏치의 물성이 비록 상이하기는 하나 일반적으로 석탄계 콜타르나 석유계 핏치로부터 초임계 용제분리하여 얻은 전구체 핏치의 경우 393-423 K 정도의 연화점(softening point)을 보이고 있는 타연구 결과[13-17]나 Table 4의 pitch II, pitch III 값으로 마무리 초임계 프로판을 이용해 얻은 전구체 핏치(pitch I)의 연화점이 403 K 정도를 나타내고 있음은 본 시료를 원료로 하여 향후 탄소섬유 용도의 방사 가능한 핏치로 2차 열처리 개질할 경우 그 활용 가능성이 매우 높을 것임을 알 수 있다. 아울러 이러한 전구체 핏치를 열처리 탄화반응과 같은 별도의 전처리 과정 없이 초임계 용제 분획만을 통해 얻을 수 있음으로써 다량의 알킬그룹이 함유된 저분자량의 maltene 유분은 크게 감소하여 asphaltene(펜텐 불용성분) 함량이 크게 증가한 반면 대부분의 추출조건에서 톨루엔 불용성분이 4 wt% 이내로 매우 적게 함유됨으로써 이 역시 향후 다양한 용도의 탄소재료를 목표로 2차 개질을 할 경우 폭 넓은 온도 범위내에서도 열적으로 매우 안정되고 이로 인해 높은 탄화수율과 충분한 방사성능을 보장받을 수 있는 좋은 조건으로 기대되어진다.

#### 4. 결 론

낮은 방향족화도와 탄화수율 그리고 중축합 반응을 통한 탄소화과정을 어렵게 하는 알킬그룹 화합물이 다량 함유되어 있는 석유정제 감압잔사유의 특성으로부터 본 시료를 이용한 탄소재료용 개질핏치로의 직접적인 사용은 어려운 것으로 판단되었다. 따라서

Table 4. Properties of the precursor-pitches prepared from the different raw materials and methods

	Vacuum residuum	Pitch I (in this study)	Pitch II (from ref.[17])	Pitch III (Ashland-240)
Raw materials	atmospheric residuum	vacuum residuum	coal-tar	cracked residuum
Methods	vacuum distillation	supercritical propane extraction	supercritical toluene extraction	thermal pyrolysis
Softening point, K	318	403	395	399
C/H atomic ratio	0.8	1.2	1.8	1.4
Pentane insol., wt%	20	53	61 <sup>a)</sup>	43 <sup>a)</sup>
Toluene insol., wt%	0	3	31 <sup>b)</sup>	10

<sup>a)</sup>as determined by hexane insolubles

<sup>b)</sup>as determined by benzene insolubles

본 연구에서는 기존의 pentane 용제 대신 초임계 상태의 프로판을 사용하여 연속 추출 실험을 수행한 결과 임계온도(370 K) 영역 및 10.3 MPa 이상의 초임계 조건에서 월등한 찌꺼기수율과 높은 asphaltene 함량 및 적절한 연화점 범위 등을 지닌 만족할 만한 수준의 탄소재료용 전구체 찌꺼기를 얻을 수 있었다. 추출 압력의 증가에 따른 프로판 초임계 용제의 밀도 증가로 인해 추출 수율이 크게 증가함을 관찰할 수 있었으며 프로판의 임계온도(370 K) 근처에서는 프로판 용제의 밀도 변화가 있음에도 불구하고 추출 수율상의 차이가 없는 것으로 보아 임계 영역부근에서는 용해도와 관련하여 밀도이외의 복잡한 요인이 함께 하는 특이한 상거동이 예측되어졌다.

## 참고문헌

1. 백일현 : 석유와 윤활, **11**, 95(1994).
2. Noguchi, T.: "Heavy Oil Processing Handbook", Research Association for Residual Oil Processing(RARAP), Japan(1991).
3. 이득기, 이인철 : 석유와 윤활, **9**, 68(1992).
4. Newcomer, R. M. and Soltau, R. C.: *The Oil and Gas Journal*, **80**, 108(1982).
5. Gearhart, J. A.: *Hydrocarbon Processing*, **55**, 150(1980).
6. Newcomer, R. M.: *Hydrocarbon Processing*, **80**, 189(1982).
7. Gearhart, J. A. and Garwin, L.: *Hydrocarbon Processing*, **55**, 125(1976).
8. Marsh, H.: "Introduction to Carbon Science", Butterworths, London(1989).
9. Gearhart, J. A. and Nelson, S. R.: "ROSE Process Offers Energy Saving for Solvent Extraction", Fifth Annual Industrial Energy, Conservation Technology Conference, 823(1983).
10. Ely, J. F. and Baker, J. K.: "A Review of Supercritical Fluid Extraction", NBS TN-1070, December(1983).
11. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction-Principles and Practice", Butterworth-Heinemann, Boston(1994).
12. Wilson, R. E., Keith, P. C. and Hoylett, R. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1065(1936).
13. Hutchenson, K. W., Roebers, J. R. and Thies, M. C.: *Carbon*, **29**, 215(1991).
14. Hutchenson, K. W., Roebers, J. R. and Thies, M. C.: *The Journal of Supercritical Fluids*, **3**, 4(1990).
15. Shishido, M., Yamada, S., Arai, K. and Saito, S.: *Fuel*, **22**, 1009(1990).
16. Kershaw, J. R. and Smart, P. J.: *Carbon*, **32**, 85(1994).
17. 김철중, 유승곤, 이보성 : *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 577(1993).
18. Iwata, K.: *Fuel Processing Tech.*, **3**, 25(1980).
19. Kato, T.: *Fuel Society of Japan*, **55**, 12(1976).
20. Annual Book of ASTM Standards, **5**, 390(1994).
21. Deo, M. D., Hwang, J. and Hanson, F. V.: *Fuel*, **71**, 1519(1992).
22. Hwang, J., Kim, C. and Lim, G.: *KJChE*, **12**, 2(1995).
23. Park, S. J., Kwak, T. Y. and Mansoori, G. A.: *Int. J. Thermophysics*, **8**, 449(1987).
24. Park, S. J. and Mansoori, G. A.: *Energy Source Journal*, **10**, 117(1988).