

기포탑 반응기를 이용한 석탄 타르 핏치의 중합 반응

최용재 · 이영석[†] · 이보성

충남대학교 화학공학과
(1996년 4월 26일 접수, 1996년 10월 5일 채택)

Polymerization Reaction of Coal Tar Pitch Using a Bubble Column Reactor

Yong Jae Choi, Young Seak Lee[†] and Bo Sung Rhee

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
(Received 26 April 1996; accepted 5 October 1996)

요 약

기포탑 반응기를 사용하여 공기 취입에 의해 범용 탄소섬유 제조용 석탄 타르 핏치의 중합 반응시 반응 특성과 중합 반응 속도를 고찰하였다. 공기 취입에 의한 핏치의 중합 반응에 있어서 기포탑 반응기를 사용함으로써 물질 전달 면적을 증가시키고, 반응상 전체를 보다 균일하게 혼합할 수 있어 반응속도가 크게 증가되었다. 공기 취입법으로 개질한 핏치는 원료 핏치에 비하여 톨루엔 및 퀴놀린 불용 성분의 함량과 C/H 원자비 그리고 연화점이 높아졌다. 실험결과로부터 연속 반응 모델에 의한 속도론적 변수, 즉 온도에 따른 k 값, 활성화 에너지, 빈도인자 등을 구할 수 있었으며 이 변수들은 공기 취입에 의한 석탄 타르 핏치의 반응을 제어할 수 있는 중요한 자료로, 최적 개질 조건을 선정할 수 있었다. 반응 가스 산소는 중합 반응 기구에 있어 촉매적 역할을 수행하여 활성화 에너지를 감소시켰으나, 일부 산소는 하이드록실 그룹, 케톤, 에스테르 등의 치환된 형태로 잔존하였다.

Abstract—Characteristics and rates of polymerization of coal tar pitch(CTP) for general purpose carbon fiber by an air-blowing process in the bubble column reactor were investigated. The bubble column reactor contributed to increasing the polymerization reaction rate of CTP in an air-blowing process. This increase in the polymerization rate is due to the enhanced mass transfer area between molten pitch and reacting gas, and the homogeneous mixing of reactants. Toluene insoluble(TI) and Quinoline insoluble(QI), C/H ratio, and softening point of reforming pitch were increased compared to the case when raw CTP was used. Kinetic parameters, such as k value with temperature, activation energy, and frequency factor could be obtained by the continuous reaction model from the results. The optimum reforming condition from these kinetic parameters could be selected to control the reaction of CTP by the air-blowing process. The activation energy for the polymerization of pitch decreased dramatically because a little bit of oxygen which acted as a catalyst in the reaction was remained in the pitch as a hydroxyl group, ketone, ester and so on.

Key words: Polymerization, Coal Tar Pitch, Air Blowing Process, Bubble Column Reactor

1. 서 론

탄소섬유는 기계적 특성에 따라 고성능 탄소섬유(high performance carbon fiber)와 범용 탄소섬유(general performance carbon fiber)로 구분된다. 고성능 탄소섬유는 비강도가 크고 내열성이 우수하여 우주, 항공기 분야에 주로 사용되면서 수십년 동안 탄소섬유 시장을 선도하여 왔으나, 최근 고성능 탄소섬유의 대량 소비처인 항공, 우주산업 시장이 점차로 축소되면서, 가격상의 이점이 있는 범용 탄소섬유의 개발과 시판에 관심이 모아지고 있다. 범용 탄소섬유는 기계적 강도에 있어서는 고성능 탄소섬유와 비교할 수 없으나 여타의 특성들 즉, 열 안정성, 화학적 안정성, 전기 전도성 등의 특성을 지니기 때문에 단열재, 내식성 가스켓(gasket) 및 구조물의 시멘트 보강재로

서 사용되고 있으며, 석면을 주요 재료로 사용해 온 마찰 재료와 건재 등에서 석면 대체 재료로서 연구, 개발이 적극적으로 추진되고 있다[1].

범용 탄소섬유는 주로 핏치를 원료로 하여 제조하는데, 석탄 타르 핏치는 석유계 핏치에 비해 측쇄(side chain)가 적기 때문에 산화 반응성이 떨어지므로 핏치를 개질할 필요가 있다. 범용 탄소섬유용 전구체 핏치를 제조하는 방법으로는 감압증류법[2], 첨가제를 넣어 핏치의 화학적 구조를 변화시키는 방법[3], 그리고 공기취입법이 있다[4]. 이 중 가장 일반적으로 행하여지고 있는 감압증류법은 감압하에서 저분자량 성분을 제거한 후 열처리를 통하여 잔여분을 고분자화시키는 방법인데 공정이 간단한 장점이 있으나 핏치의 수율이 낮은 단점을 안고 있다. 한편, 핏치를 구성하고 있는 분자 사이에 교차 결

합의 망상 조직을 발전시킴으로서 화학적 구조를 바꾸어 주기 위한 첨가제로는 유황, chloranil, PVC 등이 있는데 Fitzer와 Liu[5]는 등방성 핏치에 황 또는 chloranil을 첨가한 후 열처리하여 방사용 핏치를 제조하였다. 그 결과 개질된 핏치는 연화점이 상승하여 산화성이 향상되었으나 탄화시 황 성분으로 인한 과열과, 유황 가스의 갑작스런 방출로 기인되는 puffing(irreversible volume expansion, 비가역 부피 팽창) 현상으로 겔보기 밀도 및 강도가 저하되었으며 환경오염의 문제가 대두되었다. Mochida 등[6-8]은 등방성 핏치에 PVC를 첨가하여 중합시킨 결과 지방족 사슬이나 나프텐기 등이 도입됨으로서 방사성이 좋아졌고 연화점이 상승하여 안정화 반응이 개선되었다고 보고하였다. 그러나 이와 같은 방법은 첨가제의 양에 따라 개질 핏치의 특성이 급격하게 변화하기 때문에 첨가제의 양을 정확하게 조절하기 어렵고, 안정화하는데 필요한 온도와 시간을 결정하기가 어렵다.

핏치 개질 반응 중 반응기내에 노즐을 통한 공기 취입은 용융 핏치에 산소를 주입하여 핏치를 개질하는 방법으로 저분자량 성분들은 중합되거나 기체화되어 감소하며, 고분자량 성분들은 작은 분자들의 결합 또는 중합으로 인해 증가함으로써 연화점이 상승되어 보다 높은 온도에서 신속히 안정화 공정을 진행시킬 수 있다. 이 방법은 상기의 방법들 중 가장 최근에 개발된 것으로서 여러 연구자들에 의해 보고되고 있다[4, 9-12]. 그러나, 지금까지 국내·외적으로, 노즐을 통한 국부적인 공기 취입으로 반응의 균일성을 갖지 못하기 때문에 방사성이 떨어지는 단점을 아직 해결하지 못하고 있는 실정이다. 한편, 다공 기체 분산판이 설치된 기포탐 반응기는 노즐을 통한 공기 취입 반응기보다도 더 작은 기포를 동시다발적으로 반응기내에서 생성되기 때문에 접촉 면적을 넓힐 수 있고, 반응 균일성을 가져 올 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 석탄 타르 핏치로부터 범용 탄소섬유를 제조하기 위해 기존의 공기 취입 방법보다 기-액의 접촉 면적을 넓히고 반응의 균일성을 유지하고자 기포탐 반응기를 사용하여 핏치를 개질하고 그 반응 특성을 해석하고자 하였다. 또한, 공기 취입에 의한 중합 반응에 대한 속도론적 고찰을 하였다.

이와 같은 연구는 범용 탄소섬유용 핏치를 제조하는데 있어서 그 반응 특성을 규명함으로써, 고부가의 탄소 재료용 원료를 제조하는데 매우 중요한 정보를 제공할 것으로 사료된다.

2. 석탄 타르 핏치의 중합 반응 속도론

반응 중의 조성 변화에 대한 고찰은 용해도를 측정하는 것이 일반적이다[13-15]. 이와 같은 연구 결과 반응차수는 대부분 1차로 밝혀졌으나, Fukui 등[16]은 저비점 성분이 반응 초기에 급격히 계외로 방출되는 경우에 반응속도가 1차에 부합되지 않는다고 하였다. 공기 취입에 의한 핏치의 중합 과정은 일정 온도까지 불활성 분위기로 승온하는 비등온과정과, 이어서 일정 온도에서 산소와 반응시키는 등온 과정으로 나누어지기 때문에 이들 두 개의 과정을 등온 과정으로 해석하기 위해서는 승온과정 중에 일어나는 각 성분의 농도 변화를 보정해야 한다. 본 실험에서는 온도가 설정치에 도달했을 때를 반응 시간 '0'으로 하여 해석하였다.

본 실험에서는 승온과정 중에 저비점 성분이 계외로 방출되어 반응 중에는 핏치의 중량 감소가 일어나지 않는다고 생각하여 (1)식과 같은 모델을 이용, 석탄 타르 핏치의 중합에 관한 속도론적 고찰을 하였다.



여기서, TS: Toluene Soluble, TI: Toluene Insoluble, QS: Quinoline Soluble, QI: Quinoline Insoluble

다음과 같은 가정 하에서 (1)식과 같은 모델을 적용하였다.

<가정>

(1) 동일한 용매에 의해 분리된 핏치의 각 성분은 같은 물성(bulk property)을 갖는다.

(2) 1차식에 부합되지 않는 저비점 성분은 승온과정 중에 전부 계외로 방출된다.

(3) 용융핏치는 비압축성 유체이므로 열처리 과정 중의 밀도 변화는 무시한다.

상기 모델은 아래와 같이 간단한 모형으로 도식화 할 수 있다.



(2)식에서 A는 톨루엔 가용 성분이며, R은 톨루엔에 불용이나 쿼놀린에는 가용인 성분, S는 쿼놀린에 불용인 성분을 의미한다.

(2) 식에서 각각의 반응속도식은 (3)-(6)식과 같다.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (3)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (4)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \quad (5)$$

t=0(원하는 반응 온도에 도달했을 때를 t=0으로 함)에서 $C_A=C_{A_0}$, $C_R=C_{R_0}$, $C_S=C_{S_0}$ 의 초기 조건으로 (3)-(5)식의 연립 미분방정식을 풀면 (6)-(7)식과 같은 해를 구할 수 있다.

$$C_A = C_{A_0} \exp(-k_1 t) \quad (6)$$

$$C_R = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] + C_{R_0} \exp(-k_2 t) \quad (7)$$

$$C_S = C_{S_0} + \frac{C_{A_0}}{k_1 - k_2} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] - C_{R_0} \exp(-k_2 t) \quad (8)$$

k_2 를 구하기 위하여 C_R 의 최대값일 때의 시간을 구하였다. (7)식을 $dC_R/dt=0$ 하여 구하면

$$t_{R_{max}} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1 k_2 - (k_2^2 - k_1 k_2) C_{R_0}}{k_1^2 C_{A_0}} \quad (9)$$

(9)식을 (7)식에 대입하여 정리하면 (10)식을 얻을 수 있다.

$$C_{R_{max}} = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t_{R_{max}}) - \exp(-k_2 t_{R_{max}})] + C_{R_0} \exp(-k_2 t_{R_{max}}) \quad (10)$$

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

(1) (6)식의 양변에 \ln 를 취한 후 공기 취입한 시간, t 대 C_A 의 관계를 plot하여 이들의 기울기로부터 k_1 값을 구한다.

(2) k_1 값과 실험에서 구한 $t_{R_{max}}$, $C_{R_{max}}$ 를 (10)식에 대입하여 k_2 값을 구한다.

이와 같이 구한 반응속도 상수 k 값은 각 온도에 대해 Arrhenius plot하여 활성화 에너지(E)와 빈도 인자(frequency factor k_0)를 구하였다.

3. 실험 및 분석

3-1. 실험 재료

본 실험에 사용된 원료는 정우석탄화학(주)의 경질 석탄 타르 핏치를 고온 원심분리법에 의해 1차 처리하여 고형 탄소질 불순물을 제거한 것이다. Table 1은 원료 핏치 및 고온 원심분리법에 의해 처리한 후 얻은 핏치의 몇가지 물성치를 나타내었다. 반응 가스는 산소 대 질소비가 부피분율로 혼합된 30:70인 압축 공기를 사용하였다.

3-2. 실험장치

핏치를 개질하기 위한 기포탑 반응기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 기포탑은 직경 34 mm, 높이 170 mm이고 두께 2 mm의 유리로 제작하였으며, 기포탑의 하단에 다공질 유리판(세공 크기=10-15 μ m, 두께=4 mm, duran glass filter #4)를 설치하여 기체 분산판으로 사용하였다. 기포탑 반응기를 가열하기 위한 원통형 전기로는 직경이 70 mm, 높이 140 mm인 수직형으로 재질은 스테인레스 스틸(SUS 316)로 제작하였으며, 발열체의 용량은 2kw이다. 반응기 온도를 균일하게 유지하기 위해서 열선과 반응기 사이에 10 mm 두께의 스테인레스 스틸(SUS 316) 불력층을 설치하고 불력 밀면에는 기포탑 반응기를 지지할 수 있도록 설계하였다. PID 온도 조절기를 이용하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 범위내에서 내부 온도를 제어하였고 제외로 방출되는 가스와 경질 유분은 반응관에 트랩을 연결하여 포집하였다.

3-3. 실험방법

핏치 약 36 g을 반응관에 넣은 후 일정 온도에서 일정시간 반응시켰다. 반응 온도는 290 $^\circ\text{C}$, 310 $^\circ\text{C}$, 330 $^\circ\text{C}$ 를 선택하였고, 열처리 시간을 10-120분으로 하여 핏치를 반응시켰다. 반응 조작의 순서는 불활성 분위기로 반응 온도까지 가열하고 반응 온도에 도달되면 반응 가스를 주입하여 일정시간 동안 반응시킨 다음 다시 질소를 주입하

면서 자연 냉각시켰다. 반응 가스는 봄베로부터 압력 조절기와 유량계를 거쳐 기포탑 하부의 다공 분산판을 통하여 용융핏치 속으로 통과시켰다. 승온속도는 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였고 등은 과정에서 일어나는 반응만을 관찰하기 위해 원하는 반응 온도까지 가열할 때 질소 가스를 사용하였으며, 반응이 완료되면 불활성 분위기 하에서 실온까지 냉각 후 반응관내의 시료를 채취하였다.

3-4. 분석

3-4-1. 연화점 측정

연화점이 250 $^\circ\text{C}$ 미만인 핏치는 Mettler FP-800을 이용하여 측정하였다. 1회 측정에 사용된 시료의 양의 약 1-2 g이며, 승온속도는 분당 2 $^\circ\text{C}$ 로 하였으며, 예상되는 연화점의 약 20 $^\circ\text{C}$ 아래의 온도에서부터 승온시켰다. 연화점이 250 $^\circ\text{C}$ 이상인 핏치는 Hot-stage법[17]에 의해 측정하였다.

3-4-2. 용해도 측정

핏치의 용해도 관찰은 톨루엔과 퀴놀린을 이용하여 불용분의 함량을 측정하므로써 행하였다. 분쇄된 핏치 일정량(톨루엔 불용분(TI)의 측정시 약 1 g, 퀴놀린 불용분(QI)의 측정시 약 0.5 g)과 해당 용매 일정량(TI의 측정시 약 50 ml, QI측정시 약 25 ml)을 응축기가 부착된 100 ml 둥근 플라스크에 넣고 가열식 자석 교반기를 이용하여 비점 이하에서 일정 시간(TI의 경우 1 hr, QI의 경우 0.5 hr) 추출한 후 감압여과, 가압여과, 건조, 칭량한 다음 잔류물의 질량 백분율을 구하여 불용분의 함량 변화를 관찰하였다. 측정의 기준은 JIS K 2425(TI), ASTM D 2318(QI)에 따른 것이다. 일반적으로 QI는 여과 시간이 너무 길기 때문에(QI 함량에 따라 1-10일 정도 소요) ASTM 법에 의해 추출한 후 가압하여 여과 시간을 2시간 이내로 단축하였다. 이 방법과 ASTM D 2318에 의해 측정된 QI값은 1wt% 이하의 오차내에서 잘 일치하였다.

3-4-3. 원소 분석

원소 분석은 개질한 등방성 핏치들의 화학적 조성 변화를 관찰하기 위하여 원소분석기(YANCO CHN CODER MT-3)를 사용하여 C, H, N, O의 정량적인 함량을 결정하기 위해 행하였다. 이때 산소 원자에 대하여는 전체에서 탄소, 수소, 그리고 질소 원소들의 중량비를 뺀 나머지 값으로 하였다. 1회 분석에 사용된 시료의 양은 2-2.5 mg이었으며, 3회 측정하여 평균값을 취하였다. 연소로의 온도는 950-1000 $^\circ\text{C}$, 산화로의 온도는 850 $^\circ\text{C}$, 환원로의 온도는 550 $^\circ\text{C}$ 였다. 표준 물질은 acetanilide, p-nitroaniline, antipyrine 등을 사용하였다.

3-4-4. FT-IR Spectroscopy

개질된 핏치내의 화학적 구조 변화를 관찰하기 위해 FT-IR(PERKIN ELMER MODEK 1750) 분석을 행하였으며, 시료는 KBr pellet법에 의해 제조하였다. Table 2에는 핏치의 IR 분석시 나타나는 관능기들의 특성 피크를 나타내었다.

Table 2. Functional groups of FT-IR spectrum

Wave number(cm^{-1})	Functional group
3450	hydrogen bonded OH, phenolic OH
3030-3050	aromatic CH stretch
2920	aliphatic CH stretch
1700	>C=O carbonyl group
1600	aromatic C=C
1450	CH ₂ , CH ₃ group, aromatic C=C bonds
1375-1380	CH ₃ groups
1260	C=O stretch
870-872	CH bending(out of plane) of aromatic and condensed aromatic ring
800-805	
750-758	

Table 1. Characteristics of precursor pitch

Solubility(wt)		Elemental analysis(wt%)					C/H ratio	S.P.($^\circ\text{C}$)
TI	QI	C	H	N	O			
27.3	0.3	92.82	4.54	1.20	1.09		1.7034	119

TI: Toluene Insoluble, QI: Quinoline Insoluble, S.P: Softening Point.

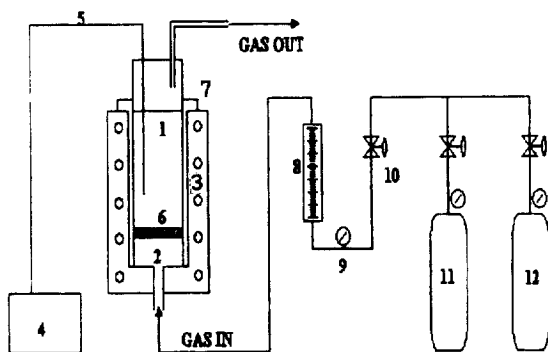


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-------------------|---------------------------------|
| 1. Bubble reactor | 7. SUS block |
| 2. Distributor | 8. Flow meter |
| 3. Furnace | 9. Pressure gauge |
| 4. PID controller | 10. Control valve |
| 5. Thermocouple | 11. N ₂ gas cylinder |
| 6. Sample port | 12. Reaction gas cylinder |

4. 결과 및 고찰

4-1. 반응 기체의 유속 결정

기포탑에서 기체 체류량은 기체의 유효계면적과 체류 시간을 결정지어 주는 중요한 인자이다[18-19]. 기포탑의 유효계면적은 기체와 액체 사이의 실제 접촉 면적을 나타내는 것으로 기체의 유속에 따라 공기를 취입하는 동안 용융 핏치와 반응 기체 사이의 물질 전달 면적을 증가시키기 위해 기포탑에 송입되는 기체의 유속을 결정해야 한다. 액주의 높이가 높을수록 액체에 의한 압력이 커지고, 또 기체의 합체 현상이 일어나기 쉽기 때문에 기체의 유효계면적이 감소한다. 따라서, 액주 높이와 탑 직경의 비(L/D)를 1로 고정하고, 핏치와 반응 가스의 접촉 면적을 최대로 하기 위한 기체의 유속을 결정하였다. Fig. 2에는 기체의 유속에 따른 TI와 핏치 수율과의 관계를 나타내었다. 반응 기체의 유속이 커질수록 핏치의 수율은 점차적으로 감소하다가 일정하게 유지되는 점을 선택하였고, 또한 유효계면적이 크면 TI가 증가하게 되므로 실험결과로부터 반응 기체의 유속을 0.55 cm/sec로 하여 실험을 행하였다.

4-2. 개질 핏치의 특성

Table 3에는 다공 기체 분산판을 통한 공기취입으로 개질된 핏치의 몇 가지 물성치를 나타내었다. 원료 핏치에 비하여 개질한 핏치에는 톨루엔 및 퀴놀린에 불용인 성분의 함량과 C/H원자비 그리고

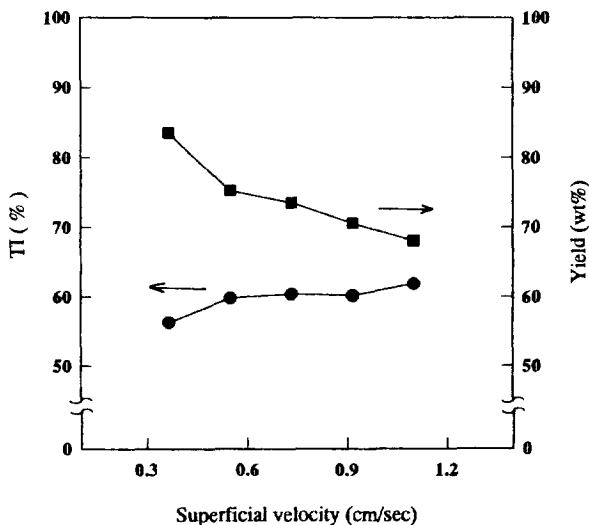


Fig. 2. Relationship between toluene insoluble and yield with superficial velocity at 330 °C.

Table 3. Air blowing conditions and properties of the air-blown pitch

	Reaction temp.(°C)	Reaction time(min)	S.P (°C)	Yield (wt%)	Solubility		C/H ratio	O ₂ content
					TI	QI		
CTP1	290	30	213	82.37	54.5	15.6	1.812	0.704
CTP2	↑	60	248	81.64	60.2	24.4	1.852	1.765
CTP3	↑	120	255	80.34	62.3	28.7	1.875	1.924
CTP4	310	30	230	79.85	58.2	20.3	1.882	1.671
CTP5	↑	60	278	78.66	65.8	32.2	1.933	2.016
CTP6	↑	120	300	77.00	69.8	38.5	1.953	2.202
CTP7	330	30	270	75.32	64.8	32.8	1.924	1.607
CTP8	↑	60	325	74.77	71.3	41.6	1.965	2.105
CTP9	↑	120	335	74.45	75.6	50.2	1.985	1.594

연화점이 높아짐을 나타내었다. 이로부터 석탄 타르 핏치는 산소와 반응함에 따라 고분자량 성분으로 전환됨을 알 수 있다. 특히, 이 결과는 330-380 °C의 온도 범위에서 35-265분 동안의 공기취입으로 연화점 166-312 °C, 수율 59-75 %의 실험결과를 얻은 Maeda[9] 등의 결과보다 낮은 온도, 단시간에 훨씬 좋은 수율과 연화점 상승을 가져왔고, Zeng[10] 등의 결과보다 우수함을 알 수 있다.

핏치는 여러 가지 화합물의 혼합체로서 탄화수소 및 그의 유도체로 구성되어 있기 때문에 공기 취입함에 따라 핏치내에서 일어나는 변화를 정량적으로 관찰하기 위하여 용해도 인자[solubility parameter (δ)]가 서로 다른 몇 개의 용매를 이용하여 핏치를 구성하는 성분을 분리하는 방법이 주로 많이 이용된다[20-22]. 일반적으로 핏치는 공기취입법에 의해 TS성분들이 TI-QS(β -resin)과 QI 성분이 생성된다[23]. 따라서 본 실험에서도 개질한 핏치의 특성 변화를 관찰하기 위하여 등방성 핏치를 구성하는 성분을 크게 TS, TI 및 QI의 함량으로 나누었으며, 290-330 °C의 온도 범위에서 공기 취입한 핏치의 시간에 따른 TI와 QI 함량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 일정 온도에서 반응시간이 길어질수록 핏치가 고분자화 되므로 TI와 QI함량이 점차적으로 증가하며, 반응 온도가 증가할수록 이들의 증가폭은 크게 나타났다. Fig. 4에는 각 온도에서 TI의 생성 속도가 QI생성 속도보다 적은 것으로 관찰되었다. 따라서 Fig. 5에는 QI의 함량이 증가할수록 β -resin이 점차적으로 감소함을 보인다. 이것은 TS성분들이 β -resin성분으로 바뀌는 속도보다 β -resin성분이 QI성분으로 전환되는 속도가 크기 때문으로 사료된다. 공기를 취입함에 따라 핏치가 용매에 불용인 성분이 증가하기 때문에 핏치의 연화점이 증가하므로 Fig. 6은 TI 함량에 따른 연화점을 나타내었다. 온도에 관계없이 TI가 증가하면 연화점이 상승하며 50 %와 80 % 사이에서 연화점이 급격하게 상승함을 관찰할 수 있다. 따라서, 개질한 핏치의 TI함량을 알면 연화점을 알 수 있다.

4-3. 원소 분석 및 FT-IR 분석

원료 핏치를 원소 분석한 결과를 보면, 탄소, 수소, 질소, 산소의 함량이 각각 93.8 %, 4.54 %, 1.203 %, 1.088 %로 나타났으며 공기를 취입한 핏치의 산소 함량 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. Fig. 7은 반응 온도와 시간에 따른 C/H 원자비를 도식하였으며, Fig. 8에

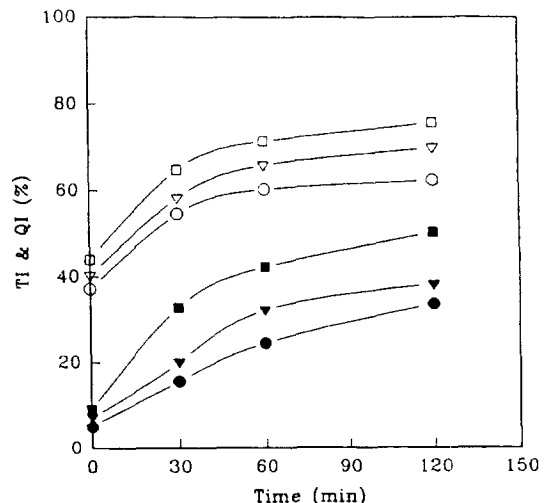


Fig. 3. Changes of toluene and quinoline insoluble contents at different temperatures.

330 °C 310 °C 290 °C
 TI: □ △ ○
 QI: ■ ▲ ●

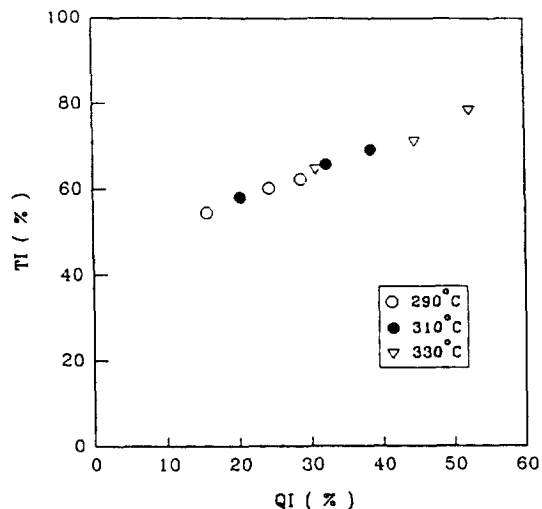


Fig. 4. Relationship between toluene and quinoline insoluble contents at different temperature.

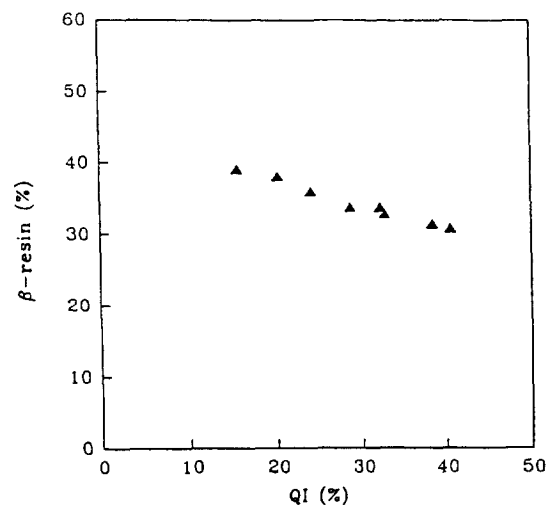


Fig. 5. Relationship between β-resin and quinoline insoluble contents with reaction time.

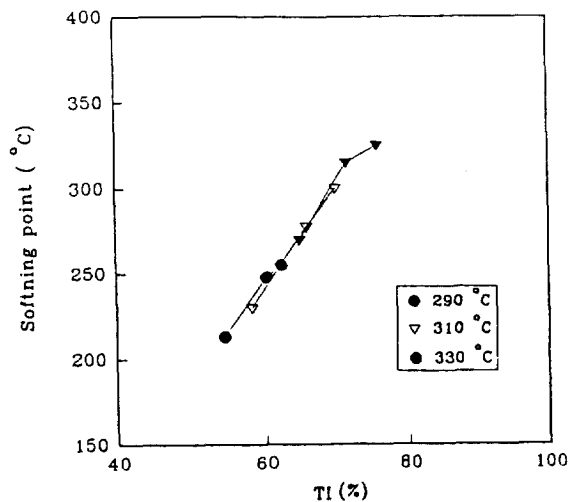


Fig. 6. Steep increase of softening point of air-blown pitch with toluene insoluble content.

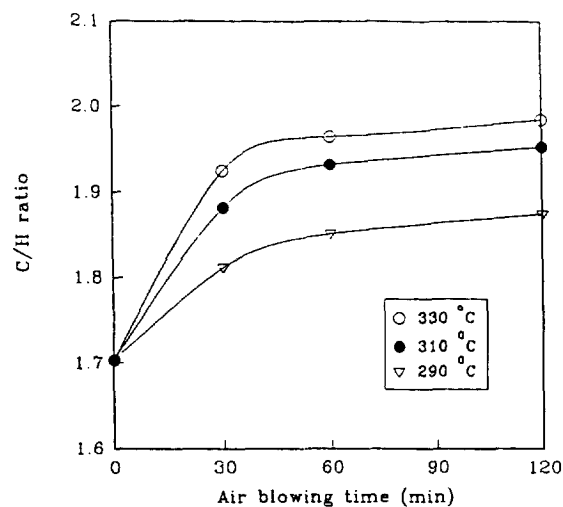


Fig. 7. Changes in C/H ratio during air-blowing at different temperatures.

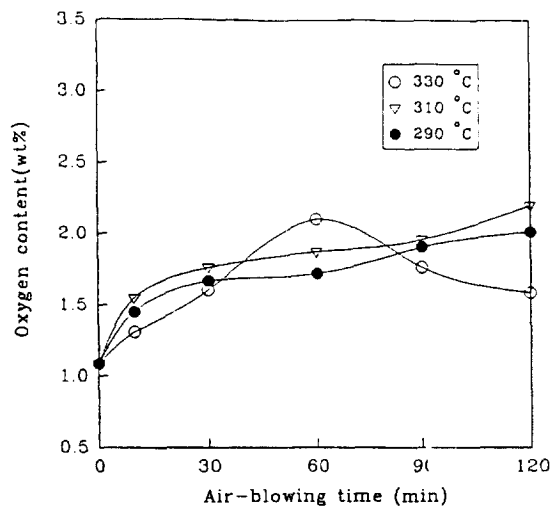


Fig. 8. Changes in oxygen content during air-blowing at different temperatures.

는 개질한 피치내에 존재하는 산소의 함량 변화를 나타내었다. 원료 피치의 C/H 원자비는 1.7034이나 공기를 취입함에 따라 C/H는 증가하였으며 그 증가 정도는 같은 조건의 Maeda 등[9]의 결과보다 우수하다. 또한 C/H는 Fig. 7에 나타난 것처럼 열처리 온도의 증가에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타내었는데, 본 실험보다 훨씬 높은 온도에서 실험된 Maeda 등[9]의 결과에서 더욱 확실하게 알 수 있다. 원소 분석 결과, 공기 취입 전·후의 탄소 함량은 크게 변하지 않았으나 수소의 함량은 반응 온도와 시간이 증가함에 따라 급격히 감소한 것으로 보아 탈수소반응이 일어났음을 알 수 있다. Mochida[24] 등에 의하면 나프탈렌, 수소화한 석탄 타르 피치에 공기를 취입하면 탈수소화가 일어나고 방향족 성분은 거대 분자로 성장하여 다환방향족 화합물로 전환된다고 하였다. 따라서, 피치는 탈수소 중축합반응이 일어나 C/H비가 증가하여 지방족 성분은 환화되고, 또한 방향족성분은 거대분자로 성장하여 다환방향족 화합물로 전환됨을 알 수 있다. 이와 같은 탈수소화 반응은 피치의 화학적 구조 변화와 관계가 있기 때문에 FT-IR을 측정하여 이들의 변화를 알아보았다.

원료 피치에는 방향족 고리 화합물(1600 cm^{-1} ; aromatic C=C stretch-

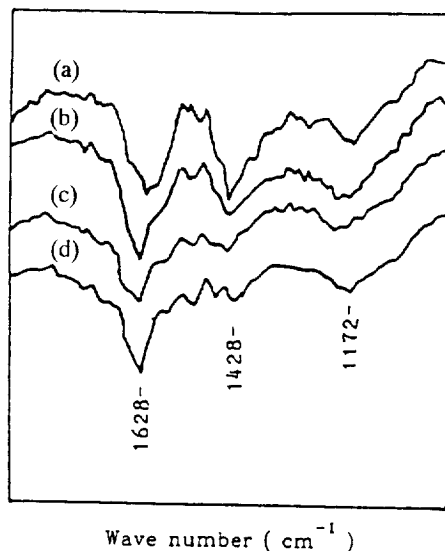


Fig. 9. FT-IR spectrum of modified pitches at 330 °C.
(a) 0 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min.

ing, 750-870 cm^{-1} ; =C-H aromatic oop bending)과 지방족 사슬(1450 cm^{-1} ; -CH₂, -CH₃, 2920 cm^{-1} ; aliphatic CH stretching)의 특성피크가 존재함을 알 수 있다. 공기취입법으로 330 °C로 개질한 핏치의 시간에 따른 피크의 변화를 FT-IR분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이들 그래프로부터, 정량적으로 얼마만큼이나 변화가 생겼는지는 알 수 없으나 상대적인 비교는 할 수 있다. 원료 핏치(a)의 경우 방향족 고리의 탄소-탄소 이중결합(1600 cm^{-1})의 피크에 대한 지방족 사슬(1450 cm^{-1}) 피크의 크기가 비슷한 것으로 보아 원료 핏치에는 저분자량 성분의 지방족 사슬이 많이 포함되어 있음을 알 수 있다. 공기취입하는 시간이 길어짐에 따라 지방족 사슬(1450 cm^{-1})을 나타내는 흡수 피크의 크기가 점점 감소하여 2시간 반응한 핏치에는 지방족 사슬(1450 cm^{-1}) 피크가 사라지고 방향족고리의 탄소-탄소 이중결합(1600 cm^{-1})의 흡수 피크가 뚜렷하게 나타나는 것으로 보아 반응이 진행됨에 따라 지방족 사슬이 제거되고 탈알킬화에 의한 환화와 중축합반응이 일어나 핏치가 중축합되어 고분자화되어 가는 것을 알 수 있다. 방향족 및 지방족에 결합된 수소의 특성 피크들인 3030과 2920 cm^{-1} 피크들, 그리고 알킬사슬의 특징적인 피크인 1450과 1375 cm^{-1} 에서 나타난 피크들을 비교해 볼 때 원료 핏치보다 공기 취입한 핏치들의 피크 강도가 감소하였다. 이러한 결과는 종전에 발표된 보고들과 잘 일치하였다[10-11]. 공기취입법으로 개질한 핏치에 관한 원소분석 및 FT-IR 분석 결과를 이론적 고찰에서 예측한 반응 메커니즘과 연결시켜 볼 때 탈알킬화를 통하여 지방족 사슬이 제거되고 탈수소 고분자화 및 중축합반응이 진행되면서 열경화성 핏치로 전환됨을 알 수 있다. 따라서 공기 취입에 의해 핏치는 첫째로 저분자 물질과 방향족환의 축쇄들이 분리, 방출됨으로 인한 휘발분의 감소, 둘째로 탈수소화, 산화 및 방향족 성분의 다환방향족 화합물로의 전환과 같은 화학적 구조의 변화, 셋째로 저비점 성분의 중합 반응으로 인한 고분자량 성분의 증가와 같은 메커니즘을 통하여 연화점이 높아지는 것으로 판단된다.

4.4. 공기 취입에 의한 석탄 타르 핏치의 중합 반응속도

본 연구에서는 열처리 조건을 확립하기 위한 등방성 핏치 전구체의 제조에 대한 속도론적 고찰은 열처리 온도와 시간에 따른 불용성분의 변화를 용매 추출법으로 측정하여 행하였다. Eser[14] 등은 석유계 감압증류잔사(vacuum distillation residue)와 Ashland 240을 열

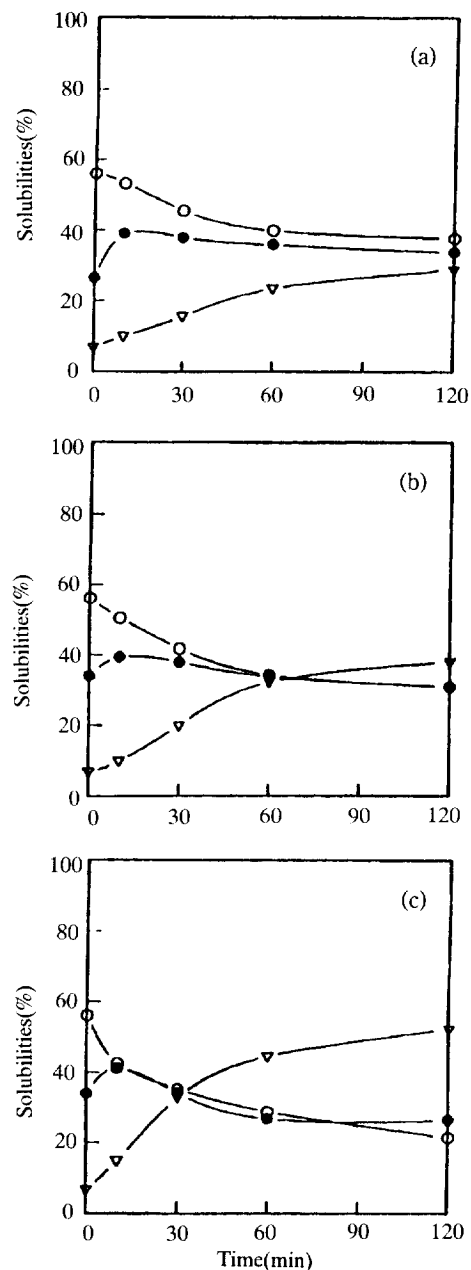


Fig. 10. Constituents diagram of air-blown pitch at different temperatures.

(a) 290 °C, (b) 310 °C, (c) 330 °C, ○: TS, ●: β-resin, ▽: QI

처리하여 생성되는 Pyridine Insoluble(PI)를 측정하여 활성화 에너지(감압증류잔사: 46, Ashland 240: 40 kcal/mol)를 구하였고, 이들의 반응 차수는 1차라고 보고하였다. Sanada[25] 등은 석탄 타르 핏치에 공기를 취입하여 TI, PI의 함량 변화에 대한 속도론적 고찰을 행한 결과 TI생성의 활성화 에너지는 13 kcal/mol였으며, PI생성의 활성화 에너지는 14 kcal/mol이며, 반응이 진행됨에 따라 점도가 높아지기 때문에 점도가 낮을 때와 높을 때의 활성화 에너지가 다르다고 보고하였다. 그러나, 이상의 연구에서는 최종 생성물의 PI, QI 변화만을 가지고 고찰을 하였기 때문에 등방성 핏치의 제조에 대한 중간 과정에 대한 정보를 얻을 수 없다. 따라서, 본 연구에서는 개질한 핏치의 조성 변화를 용해도 인자(solubility parameter)가 각기 다른 용매를 가지고 추출하여 이들 데이터로부터 등방성 핏치의 제조에 대한 속도론적 고찰을 행하였다. 추출에 사용된 용매는 톨루엔과 퀴놀

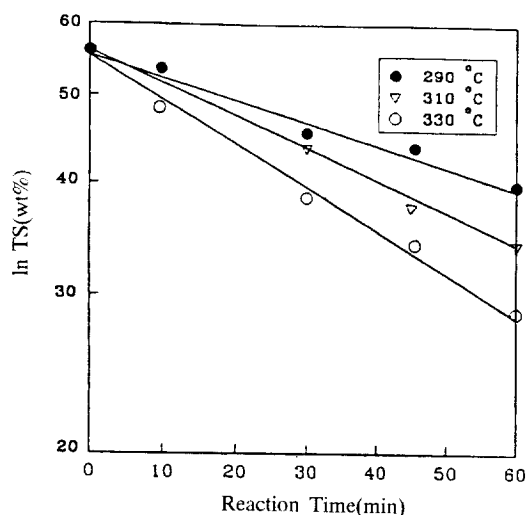


Fig. 11. Change of toluene solubles with reaction time at different temperatures.

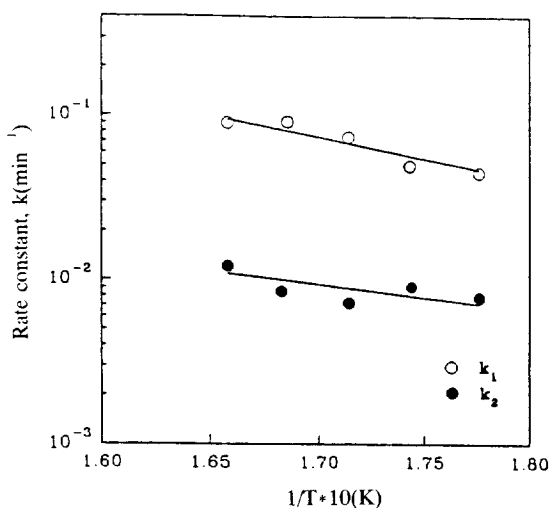


Fig. 12. Plot of Arrhenius from the rate of TI and QI formation for air blowing.

린이며, TS, TI-QS, QI 함량들의 변화만을 가지고 고찰하였다.

Fig. 10은 290, 310, 330 °C에서 공기 취입할 때 반응시간에 따른 성분의 조성 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 반응이 진행됨에 따라 QI는 점진적으로 증가하나, TI-QS는 증가하다 감소하고 TS는 감소하는 경향을 나타내었다. β -resin(TI-QS)의 최대값은 반응 온도에 무관하게 40 % 전후의 값을 나타내었다. Fig. 10으로부터 반응 초기에 TS가 급격히 감소하고, TI-QS가 증가하는 것으로 보아 TS가 탈알킬화하면서 중축합반응, 환화반응 및 다환방향족화가 일어나 TI-QS가 생성되고, 이어서 분자량이 더욱 증가하여 QI로 전환됨을 알 수 있다.

Fig. 11은 각 온도에서 열처리 시간에 따른 TS성분의 변화를 semi-log 그래프에 나타낸 것이다. 반응시간에 따라 TS성분은 직선적으로 감소하는 경향을 보이며, 이는 반응속도가 1차임을 나타낸다. Fig. 11로부터 k_1 을 구하고, 이를 이론적 고찰의 각 식에 대입하여 각 온도에서의 k 값들을 결정하였으며, 활성화 에너지와 빈도 인자(frequency factor)를 Fig. 12의 Arrhenius plot로부터 구하였다. 이와 같이하여 구한 각종 속도론적 변수(kinetic parameter)들은 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Kinetic parameter of isotropic pitch formation

$k(\times 10)^*$	Temperature(°C)			k_0^{**}	E^{***}
	290	310	330		
k_1	0.0451	0.0742	0.0902	3.2328	11.80
k_2	0.0078	0.0060	0.0121	0.6507	9.56
k_1/k_2	5.7950	12.3050	7.4850		

*Rate constant, min^{-1} , **Frequency factor, min^{-1} , ***Activation energy, kcal/mol.

이상의 각종 kinetic parameter들은 공기 취입에 의한 석탄 타르 핏치의 반응을 제어할 수 있는 기초 자료로 이용할 수 있을 것이다. 또한, 등방성 탄소섬유를 제조하기 위해서는 핏치가 완전한 광학적 등방성을 유지하여야 하며 산화시 섬유의 형상을 유지하고 산소와의 반응성을 높이기 위해서는 핏치의 연화점과 TI-QS의 함량이 높아야 한다. 이와 같은 등방성 핏치를 제조하기 위해서는 공기 취입에 의한 석탄 타르 핏치의 중합 과정에 대한 활성화 에너지를 이용하여 개질 조건을 설정할 수 있을 것이다. Table 4의 활성화 에너지로부터, QI의 생성을 적게 하고 TI-QS의 생성을 최대로 하기 위해서는, E_2 가 E_1 보다 작기 때문에 높은 온도에서 짧게 반응시키는 것이 유리할 것이다. 핏치를 개질할 때 각 성분의 반응성을 비교하기 위하여 k 값의 비를 비교하였다. k_1/k_2 값은 모두 1보다 큰 값을 나타내는 것으로 보아 TI-QS가 어느 정도 생성된 후 QI로 전환되었다는 것을 예측할 수 있다.

5. 결 론

공기취입법에 의한 석탄 타르 핏치의 개질시, 기포탑 반응기를 사용하여 반응의 균일성을 증진, 유지하고 또한 반응 메커니즘을 구명하기 위해 연속 반응 모델을 가정하고 속도론적 고찰을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 공기취입법에 의한 핏치의 중합 반응에 있어 기포탑 반응기를 사용함으로써 물질 전달 면적을 증가시키고, 반응상 전체를 보다 균일하게 혼합할 수 있어 반응속도가 크게 증가되었다.
- (2) 공기취입법으로 개질한 핏치는 원료 핏치에 비하여 톨루엔 및 퀴놀린 불용 성분의 함량과 C/H원자비 그리고 연화점이 높아졌다.
- (3) 실험결과로부터 연속 반응 모델에 의한 속도론적 변수, 즉 온도에 따른 k 값, 활성화 에너지, 빈도인자 등을 구할 수 있었으며 이 변수들은 공기 취입에 의한 석탄 타르 핏치의 반응을 제어할 수 있는 중요한 자료로 개질 조건을 선정할 수 있었다.
- (4) 반응 가스 중의 산소는 중합 반응 기구에 있어 촉매적 역할을 수행하여 활성화 에너지를 감소시켰으나, 일부 산소는 하이드록실 그룹, 케톤, 에스테르 등의 치환된 형태로 잔존하였다.

참고문헌

1. Eser, S., Jenkins, R.G. and Derbyshire, F.J.: *Carbon*, **24**, 77 (1986).
2. Park, Y.D.: *J. Mater. Science*, **21**, 424(1986).
3. Mochida, I., Korai, Y., Nakamura, M., Zeng, S.M. and Kameyama, M.: *Carbon*, **27**, 498(1989).
4. Maeda, T., Zeng, S.M., Tokumitsu, K., Mondori, J. and Mochida, I.: *Carbon*, **31**, 407(1993).
5. Fitzer, E. and Liu, G.: 19th Biennial Conf. on Carbon, 254 (1989).

6. Mochida, I., Toshima, H. and Korai, Y.: *J. of Mat. Sci.*, **25**, 76 (1990).
7. Mochida, I., Korai, Y., Nakamura, M., In, S. and Rhee, B.: 19th Biennial Conf. on Carbon, 136(1989).
8. Mochida, I., Toshima, H., Korai, Y. and Matsumoto, T.: *J. of Mat. Sci.*, **23**, 670(1989).
9. Maeda, T., Zeng, S. M., Tokumitsu, K., Mondori, J. and Mochida, I.: *Carbon*, **31**, 407(1993).
10. Zeng, S. M., Maeda, T., Tokumitsu, K., Mondor, J. and Mochida, I.: *Carbon*, **31**, 413(1993).
11. Choi, J. H., Kumagai, H., Chiba, T. and Sanada, Y.: *Carbon*, **33**, 109(1995).
12. Yamaguchi, C., Mondori, J., Matsumoto, A., Honda, H., Kumagai, H. and Sanada, Y.: *Carbon*, **33**, 193(1995).
13. Lewis, I. C. and Singer, L. S.: 12th Biennial Conf. on Carbon, 265(1975).
14. Eser, S. and Jenkins, R. G.: 16th Biennial Conf. on Carbon, 169 (1983).
15. Yamada, Y.: 12th Biennial Conf. on Carbon, 98(1983).
16. Fukui, Y., Hosoi, T., Mukaida, H., Makida, H., Nishimura, J. and Ohta, A.: *J. of Japan Petrol. Inst.*, **22**, 375(1979).
17. ASTM D 2117, 26(1982).
18. Ueyama, K. and Miyauch, T.: *AIChE J.*, **25**, 258(1979).
19. Miyauchi, T. and Shu, C. N.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **35**, 958 (1970).
20. Van Krevelen, D. W.: *Fuel*, **44**, 229(1965).
21. Traxler, R. N. and Schweyer, H. E.: *Oil Gas J.*, **52**, 158(1953).
22. ASTM D 2318, 227(1981).
23. Sanada, Y.: *J. Japan. Petrol. Inst.*, **15**, 182(1972).
24. Mochida, I.: *Carbon*, **13**, 489(1975).
25. Choi, J. H., Kumagai, H., Chiba, T. and Sanada, Y.: 21th Biennial Conf. on Carbon, 286(1993).