

## 熱硬化性 石炭酸 樹脂의 炭化 條件

金 鎮 一\* · 鄭 雨 昌\* · 金 啓 用\*

### Carbonization of Thermosetting Phenol Resin

by

Kim Jin Il, Chung Woo Chang and Kim Kea Yong

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

#### ABSTRACT

To examine the useability of phenol resin as the raw material of active carbon, phenol resin was carbonized under the appropriate conditions, and specific surface area were measured.

The adsorptivity of the carbonized phenol resin was measured using iodine, permanganate, and methylene blue respectively.

Further specific surface area was measured by gas chromatography.

As a result, it was found that specific surface area of the carbonized phenol resin was a little greater than that of the ordinary active carbon, and the optimum condition of the carbonization of phenol resin were one hour at 1000°C.

#### 序 論

從來의 活性炭製造 原料로는 coconut shell, saw dust, animal bone 等 天然高分子物質<sup>①</sup>을 주로 한 것이 많이 報告되어 있다.

合成高分子을 原料로 해서의 活性炭 製造에 關한 研究는 樋口<sup>②</sup>의 polyvinylidene chloride 等이 있을 뿐 現在까지 그리 많은 報告가 없다.

本研究에서는 比較的 쉽게 얻을 수 있는 合成高分子인 phenol resin을 活性炭의 原料로서의 利用 可能性을 確認하고 또한 炭化 條件을 檢討하였다.

#### 實 驗

##### 試料의 合成

本實驗에서 使用된 phenol resin은 novolack type과 resole type이다.

##### ① Novolack type phenol resin

phenol(一級 Waco chemicals) 94 gr 과 formalin(一級 Waco chemicals) 59 gr 및 觸媒로서 10 %  $H_2SO_4$  1.0 cc를 4口 flask에 加하여 90°C에서 2時間 攪拌하면서 重合後 20 %  $NH_4OH$ 로 中和한 다음 separatory funnel에서 물을 分離하고 115~120°C에서 1時間 加熱 脫水하여 resin 重量의 12%에 해당되는 hexamethylene tetramine을 加하여 加熱硬化 後 50~70 mesh로 粉碎했다.

##### ② Resole type phenol resin

phenol(一級 Waco chemicals) 94 gr 과 formalin(一級 Waco chemicals) 80 gr 및 觸媒로서 10 %  $NaOH$  2.5 cc를 4口 flask에 加하여 95~98°C에서 3時間 攪拌하면서 重合後 dil  $CH_3COOH$ 로 中和하고 140°C에서 加熱 硬化後 50~70 mesh로 粉碎했다.

##### ③ Anhydrous resole type phenol resin

前記 ①와 같이 重合해서 中和시킨 試料을 30 mmHg,

\* 漢陽大學校 工科學大學 化學工學科

70~75°C에서 45시간 減壓脫水한 다음 140°C에서 加熱硬化後 50~70 mesh로 粒碎했다.

### 實驗 裝置

實驗 裝置는 Fig. 1과 같다.

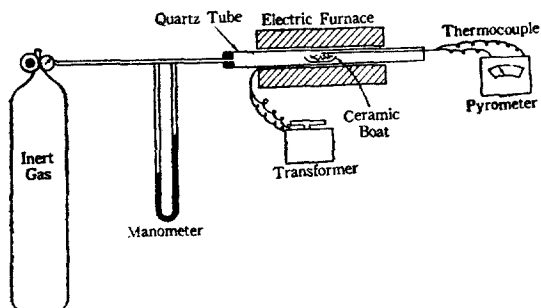


Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

여기에서 石英管은 길이가 600 mm 이고 內徑이 30 mm 인 것을 使用했고 爐는 Hoskin 製 electric furnace 를 使用했다. 溫度는 Pt-Rh thermocouple 을 利用해서 測定했다.

### 實驗 方法

試料 5 gr 을 ceramic boat 에 넣고 石英管의 中心部에 裝入한 다음 furnace 에서 1時間에 炭化溫度인 400~1100°C 까지 上昇시켰다. 또한 inert gas( $N_2$  및  $CO_2$ )의 流速는 3 l/min 로 하였고 inert gas 를 使用치 않을 경우는 石英管 入口를 neoprene rubber 로 막아 密閉했다.

炭化 過程에서 novolack type phenol resin 은 150~200°C에서 再次 溶융되었고 400~500°C 사이에서 多量의 黃褐色 gas 가 發生하였으며 500°C 以上에서는 gas 의 發生이 없었다. 炭化後의 結晶 密度는 原試料의 數倍에 達하였으며 炭化物은 boat 에 密着되어 分離에 곤란하였다.

그러나 resole type phenol resin 은 不溶不融의 bakelite C 狀態임으로 gas 의 發生은 novolack type phenol resin 의 炭化 때와 같은 溫度範圍에서 發生하지만 炭化物의 密度 變化 또는 boat 에의 密着 등은 없었다. 上記 炭化 過程에서 發生하는 gas 는 大部分 phenol 이었으며 水分과  $CO_2$  도 發生하였다. 收率은 炭화된 試料를 Soxhlet extractor 에서 ether 溶媒로 1時間 加熱 還流한 後 乾燥하고 다시 round bottomed flask 에 condenser 를 부착하고 증류수로 加熱 還流한 다음 oven 에서  $105 \pm 2^\circ C$  로 3時間 乾燥시킨 後 精秤해서 算出했다.

### 吸着能 및 比表面積 測定

#### ① 液相 吸着에 依한 吸着能 測定

炭화된 試料 0.2 gr 에 iodine 溶液(溶液 1 l 에 2.7 gr

iodine 및 4.1 gr KI 含有) 50 ml 를 넣고 shaker 로 10 分 間 진탕한 다음 定量濾紙 No 5 B(東洋 濾紙)로 濾過해서 50 ml 의 蒸溜수로 洗滌 後 0.01N  $Na_2S_2O_3$  로 適定하여 iodine 吸着能<sup>②</sup>을 炭化試料 1 gr 當 吸着된 mg 數로 算出하였다.

$KMnO_4$  吸着能<sup>③</sup>은 炭化試料 0.2 g 및 0.25N  $KMnO_4$  13 ml 를 三角 flask 에 넣고 30 分 間 shaker 로 진탕시킨 다음 glass filter 1G-3 로 濾過하고 蒸溜水 100 ml 를 25 ml 씩 4 回로 나누어 洗滌한 다음  $H_2SO_4$  및 KI 를 加하여 유리된 iodine 을 0.1N  $Na_2S_2O_3$  로 適定하여 吸着能을 炭化試料 1 gr 當 吸着된  $KMnO_4$  의 mg 數로 算出하였다.

methylene blue 吸着能<sup>④</sup>은 炭化試料 0.2 gr 및 0.01 % methylene blue 溶液 100 ml 를 200 ml round bottomed flask 에 넣고 condenser 를 부착 後 30 分 間 加熱한 다음 glass filter 1G-5 로 濾過하고 100 ml 蒸溜水로 洗滌한 다음 一定量의 試料를 colorimeter(Bausch & Lomb)로 測定하여 炭化試料 1 gr 當 吸着된 methylene blue 吸着量을 mg 數로 算出하였다.

#### ⑤ 氣相 吸着에 依한 比表面積 測定

Muffle furnace 에서 350°C 로 2時間 脫水乾燥한 試料 0.5 gr 을 Gas Chromatograph(Shimadzu GC-2B)의 吸着管에서 acetone 을 吸着시키고 helium 으로 脫着後 recorder 에 나타난 曲線으로부터 面積을 計算하여 B. E. T. 式으로 比表面積을 算出하는 Gas Chromatograph 法<sup>⑤</sup>으로 測定했다.

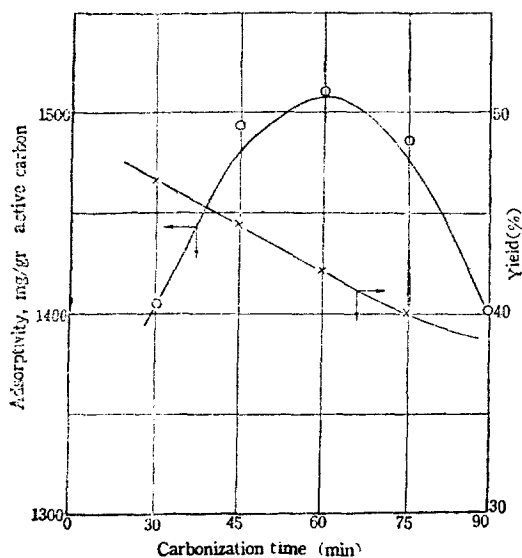
## 實驗 結果 및 考察

우선 豫備 實驗의 結果를 Fig. 2 에 圖示했다. Fig. 2 에 依하면 收率은 炭化 時間에 따라 減少하여 iodine 의 吸着量은 炭化 時間이 60 分인 때가 第一 큰 値를 나타냈다.

Table. 1 에 本實驗의 綜合的인 結果를 表示하였다. Fig. 3 은 novolack type phenol resin 의 경우 inert gas ( $N_2$  및  $CO_2$ )系와 密閉系 때의 收率을 圖示했다. Fig. 3 을 보면 inert gas 系 때가 密閉系 때보다는 좋은 收率을 나타냈지만 큰 差異를 볼 수 없었다. Fig. 4, 5, 6 은 anhydrous resole type resin 을 使用하여 inert gas 系 및 密閉系에서의 炭化 溫度와 吸着能의 關係를 圖示했다. 即 inert gas 系 및 密閉系에 關係 없이 methylene blue, permanganate 및 iodine 의 순서로 分子의 크기가 적어짐에 따라 吸着量이 커짐을 알 수 있다. 또한 活性炭 製造時의 炭化 溫度는 saw dust 가 原料일 때는 700°C<sup>⑥</sup>, 石炭의 경우는 800°C<sup>⑦</sup> 附近인데 比해 phenol resin 은 1000°C 부근인 때가 吸着能이 제일 크고 1100°C 에서는 若干 감소하는데 이는 sinter-

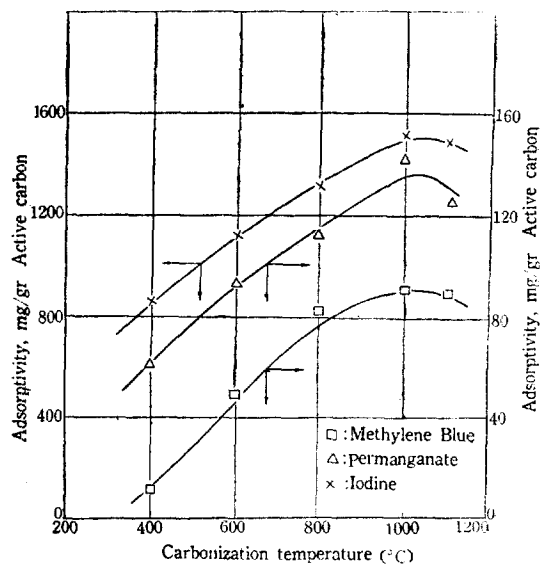
Table. 1 Experimental Data

Sample number	Activation temperature (°C)	Blowing gas	Yield (%)	Iodine, mg/gr active carbon	Permanganate mg/gr active carbon	Methylene blue mg/gr active carbon	Specific surface area mg/gr	Remark
1	400	~	46.3	940	20.6	7.4	420	Novolack type
2	600	~	40.6	1,038	28.7	18.1	457	"
3	800	~	37.2	1,168	44.0	29.4	827	"
4	1,000	~	30.4	1,415	135.6	80.1	1,455	"
5	1,100	~	24.6	1,335	138.0	98.8	1,430	"
6	400	N <sub>2</sub>	48.8	965	15.8	7.3	362	"
7	600	"	43.6	1,064	22.0	19.4	560	"
8	800	"	38.5	1,321	54.8	31.0	840	"
9	1,000	"	34.8	1,451	102.0	99.1	1,490	"
10	1,100	"	26.8	1,420	118.0	112.5	1,480	"
11	400	CO <sub>2</sub>	51.9	960	17.5	5.0	357	"
12	600	"	45.3	1,280	34.4	16.1	359	"
13	800	"	41.8	1,395	67.2	25.1	820	"
14	1,000	"	32.6	1,505	107.1	84.0	1,530	"
15	1,100	"	29.1	1,477	145.0	97.5	1,510	"
16	400	~	68.9	1,080	7.9	2.0	320	Resole type
17	600	~	49.6	1,280	18.6	15.0	437	"
18	800	~	45.7	1,500	47.9	39.1	625	"
19	1,000	~	30.3	1,542	79.0	87.1	1,458	"
20	1,100	~	29.7	1,510	115.0	86.0	1,440	"
21	400	N <sub>2</sub>	72.5	724	6.3	9.0	345	"
22	600	"	53.2	1,165	14.0	13.0	535	"
23	800	"	48.3	1,300	45.8	37.4	790	"
24	1,000	"	36.2	1,365	129.0	85.0	1,497	"
25	1,100	"	33.3	1,490	118.0	86.4	1,477	"
26	400	CO <sub>2</sub>	80.9	650	20.0	20.0	397	"
27	600	"	69.1	1,032	38.1	38.0	560	"
28	800	"	61.9	1,321	57.3	42.0	710	"
29	1,000	"	50.3	1,505	97.4	93.4	1,520	"
30	1,100	"	43.9	1,485	99.8	90.8	1,530	"
31	400	~	94.9	865	60.5	12.8	420	Anhydrous re-
32	600	~	74.5	1,160	95.0	48.1	457	sole type
33	800	~	60.4	1,343	112.0	84.2	827	"
34	1,000	~	38.0	1,535	130	93.4	1,457	"
35	1,100	~	37.6	1,505	123	91.5	1,430	"
36	400	N <sub>2</sub>	95.7	825	20.5	14.0	360	"
37	600	"	78.2	1,127	36.2	40.0	560	"
38	800	"	49.7	1,320	50.1	69.0	860	"
39	1,000	"	46.5	1,480	85.0	98.5	1,490	"
40	1,100	"	43.7	1,459	81.4	95.9	1,480	"
41	400	CO <sub>2</sub>	95.8	676	18.0	7.4	357	"
42	600	"	80.2	902	34.5	21.0	590	"
43	800	"	62.0	1,128	61.1	51.0	820	"
44	1,000	"	48.1	1,458	104.0	98.0	1,530	"
45	1,100	"	45.8	1,487	98.8	92.0	1,515	"



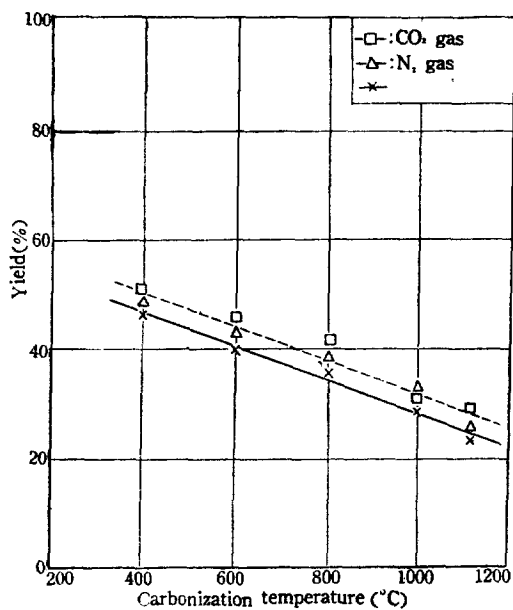
Carbonization Temperature: 1000°C  
Raw Material: Anhydrous resole type phenol resin 50~70 mesh

Fig. 2 Relation between Carbonization Time, Adsorptivity and Yield.



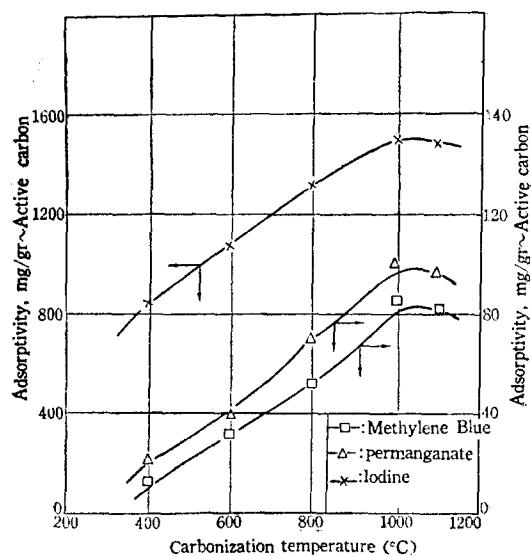
Carbonization Time: 1 hr  
Raw Material: Resole type phenol resin 50~70 mesh

Fig. 4 Relation between Carbonization Temperature and Adsorptivity on closed system.



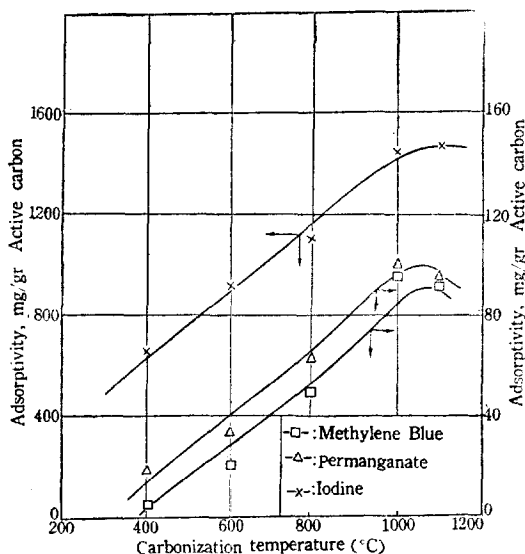
Carbonization Time: 1 hr  
Raw Material: Novolack type phenol resin 50~70 mesh

Fig. 3 Relation between Activation Temperature and Yield.



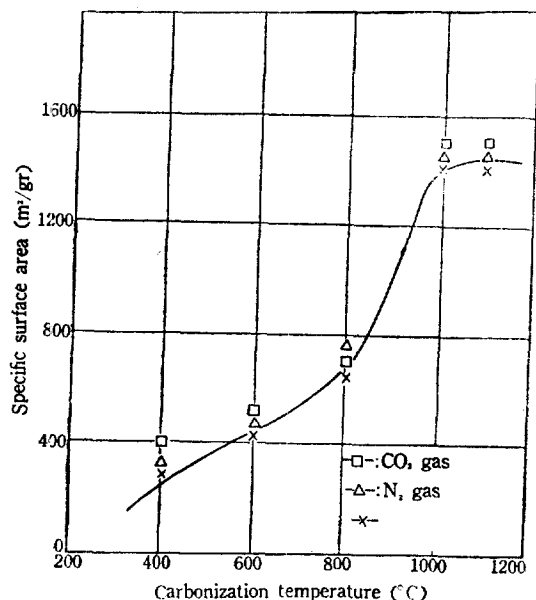
Carbonization Time: 1 hr  
Raw Material: Anhydrous resole type phenol resin 50~70 mesh

Fig. 5 Relation between Carbonization Temperature and Adsorptivity on Nitrogen System.



Carbonization Time: 1 hr  
Raw Material: Anhydrous resole type phenol resin 50~70 mesh.

Fig. 6 Relation between Activation Temperature and Adsorptivity on Carbondioxide System.

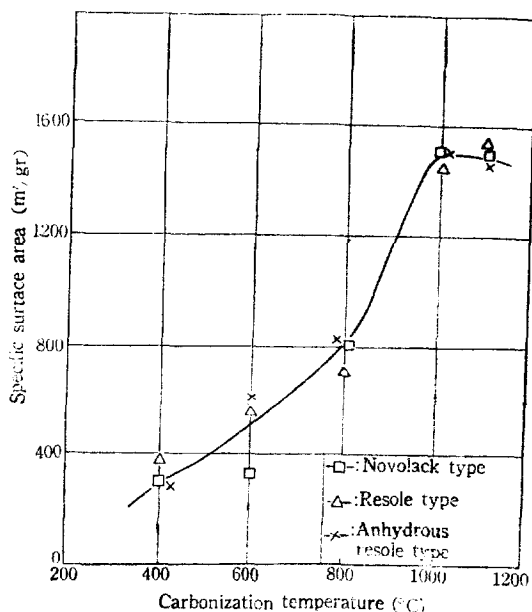


Carbonization Time: 1 hr  
Raw Material: Resole type phenol resin 50~70 mesh

Fig. 7 Relation between Carbonization Temperature and Specific Surface Area.

ing에 의한 構造의 變化에 起因된다고 生覺된다.

Fig 7 에는 resole type phenol resin 을 原料로 한 活性炭의 比表面積과 炭化溫度와의 關係를 圖示했으며 inert gas 系나 密閉系에 關係 없이 別差가 없음을 나타내고 있다. 역시 Fig. 8 에서도 比表面積은 resin 의 type 에 關係 없이 거의 같다.



Carbonization Time: 1 hr  
Raw Material: phenol resin 50~70 mesh

Fig. 8 Relation between Carbonization Temperature and Specific Surface Area on Carbondioxide System.

## 結 論

- 1) 最適 炭化條件은 炭化溫度 1000°C 부근에서 炭化時間 1時間이다.
- 2) 石炭酸 樹脂의 形態에 따라 吸着能 또는 比表面積에는 別다른 현저한 差異가 없다.
- 3) 炭化 操作時 使用된系 inert gas 나 密閉系에 의한 方法은 서로 吸着能 및 收率에 影響을 주지 않는다.

## 引 用 文 獻

- 1) John W. Hassler; Active Carbon, Chemical publishing Co. N. Y. (1953)
- 2) 樋口泉, 宇津木弘; 日化誌, 75, 634 (1954)
- 3) Zankl, V. W.; Z. Zuckerind. Czechoslovakia

- Rep. 59, 289 (1935)
- 4) Fiedner, A. C., Hall. R. E.; Bur. mines Tech. paper, No. 479 (1930)
- 5) 南官寔, 河白顯; 化學工學 3, 211 (1966)
- 6) 金丙郁: 化學工學 2, 77 (1967)
- 7) 金鎮一, 金啓用: 韓國化學工學會 發表(서울 5, 1958)
- 8) A. Boyer, G. Foucault, Compt. Rend, 257, 895 (1953)