

석유계 잔사유로부터 저온 2단 열처리를 이용한 메조페이스 핏치 제조 및 특성

조한주¹ · 정민정¹ · 이형익² · 이영석^{1†}

¹충남대학교 응용화학공학과, ²국방과학연구소

Preparation and Characterization of Mesophase Pitches from Petroleum Residues using Two-step Heat Treatment

HANJOO JO¹, MIN-JUNG JUNG¹, HYUNG-IK LEE², YOUNG-SEAK LEE^{1†}

¹Dept. of Chemical engineering and Applied Chemistry, Chungnam National Univ.,
Gung-dong Yuseong-gu, Daejeon-Si, Chungcheongnam-do, 34134, Korea

²The 4th R&D Institute-4, Agency for Defense Development, Daejeon, 34186, Korea

Abstract >> To prepare mesophase pitches through low energy process, pyrolysis fuel oil with AlCl₃ has been modified using two-step heat treatment which is heat-treated at 330°C for 3~5 h after pre-treatment at 250°C. The result of polarized optical microscope observation, mesophase is not observed in pitches carried out only pre-heat treatment. While mesophase content is significantly increased from 9% to 100% according to increasing secondary heat treatment time from 3 h to 5 h. Synthesizing of the mesophase pitch at low temperature of 330°C is attributed to decrease of viscosity of the pitches carried out first heat treatment with AlCl₃. The result of Fourier-transform infrared spectroscopic analysis, it is expected that aromatization of aliphatic compounds is dominant at early secondary heat treatment, on the other hand, polycondensation reaction becomes dominant as secondary heat treatment time increases. Aromaticity and stacking height of the pitches secondary heat treated for 5 hours are more increased about 25% and 107%, respectively, than that of pitches carried out only first heat treatment.

Key words : Mesophase pitch(메조페이스 핏치), Low energy process(저에너지 공정), Pyrolysis fuel oil(분해 연료유), Two-step heat treatment(2단 열처리), AlCl₃(염화알루미늄)

Nomenclature

f_a : aromaticity
 d_{002} : interlayer spacing (Å)
 L_c : stacking height (Å)

Subscripts

PFO : pyrolysis fuel oil
AlCl₃ : aluminium chloride
HCl : hydrochloric acid
POM : polarized optical microscope
SPA : softening point apparatus
EA : elemental analyzer

[†]Corresponding author : youngslee@cnu.ac.kr

Received : 2016.5.16 in revised form : 2016.8.4 Accepted : 2016.8.30

Copyright © 2016 KHNES

FT-IR : Fourier-transform infrared spectrometer
 HRXRD : high resolution X-ray diffraction

1. 서 론

석탄계 또는 석유계 잔사물질은 액상 탄소화를 거치면 방향족 화합물들이 무작위로 배열된 등방성 핏치 또는 방향성을 가지면서 배열된 메조페이스 핏치가 되는 것으로 알려져 있다^{1,2)}. 이 중 메조페이스 핏치는 등방성 핏치에 비하여 흑연화도가 뛰어나기 때문에 이를 탄화하여 제조한 탄소재료는 우수한 전기 및 열 전도도 그리고 높은 물리적 특성을 갖는다. 따라서 메조페이스 핏치는 고부가가치 탄소재료인 고성능 탄소섬유, 탄소 폼, 탄소/탄소 복합재 등의 형태로 가공되어 항공·우주 분야, 스포츠·레저용품 분야, 건축재 등 다양한 분야에 활용되고 있다¹⁻³⁾.

이러한 메조페이스 핏치는 석탄계 또는 석유계 물질을 원료로 하여 열처리 공정을 거쳐 제조된다^{4,5)}. 일반적으로 메조페이스 핏치 제조에 이용되는 석탄계 물질은 상당부분 다환 방향족 축합구조로 이루어져 있고 비슷한 탄소 함량을 갖는 석유계 물질과 비교 시 상대적으로 높은 분자량을 가져 메조페이스 핏치 합성이 보다 용이하다⁶⁾. 그러나 석탄계 잔사물질은 석유계 물질에 비하여 흑연 구조로의 전이가 어렵고, 퀴놀린 불용성분이 6~9 wt% 정도 존재하여 탄소재료로 제조 시 물리적 특성을 저하시키는 원인이 된다^{7,8)}. 반면 석유계 잔사물질은 석탄계 물질에 비하여 메조페이스 핏치 합성이 훨씬 까다롭지만 비교적 흑연 구조로의 전이가 쉽고 퀴놀린 불용성분의 양이 0~1.5 wt% 정도로 적어 고품질의 메조페이스 핏치를 얻을 수 있다고 알려져 있다^{5,7,9)}. 또한 이 원료가 되는 석유계 잔사유는 원유로부터 고급 휘발유를 생산하고 남은 부산물이므로 석유계 메조페이스 핏치의 제조는 국내 정유회사들로 하여금 석유계 잔사유를 효율적으로 처리할 수 있는 대안이 될 것으

로 기대된다.

한편, 이러한 메조페이스 핏치 제조 공정은 저가의 원료물질로부터 제조됨에도 불구하고 메조페이스의 생성, 성장, 합체 및 벌크화 등의 일련의 공정을 위하여 400~430°C 의 고온에서 7~10 h 정도의 장시간의 열처리가 요구되므로 에너지 절감의 필요성이 대두되고 있다^{4,10)}. 따라서, 촉매를 이용하여 저온 열처리 과정을 단계적(2-stage)으로 진행하여 메조페이스 제조하는 공정에 대한 연구가 필요하다.

Mochida 등은 나프탈렌으로부터 염화알루미늄을 촉매로 이용하여 높은 퀴놀린 가용분을 갖는 메조페이스 핏치를 제조하였으며, 불화수소/삼불화붕소를 촉매로 하여 300°C의 저온에서 이방성 100%의 메조페이스 핏치를 합성하였다. 이는 염화알루미늄 및 불화수소/삼불화붕소가 방향족 단량체 화합물의 축합을 가속시켜 고분자화를 빠르게 진행시킴과 동시에 탈수소화반응은 소량 일어나도록 조절하여 방향족 화합물 내 나프테닉기를 도입시키기 때문이다. 이에 따라 분자량이 증가하여도 액상이 유지되므로 저온에서 화합물의 적층, 배열 및 메조페이스 형성이 유리해지게 된다^{11,12)}.

이와 같이 촉매를 첨가하여 단량체로부터 저온에서 메조페이스를 제조하는 연구가 일찍이 보고되고 있지만 공업적으로 활용 가능한 석유계 잔사유로부터 메조페이스 핏치 제조 및 이에 대한 물리, 화학적 특성을 평가하는 연구는 아직까지 미흡한 실정이다. 또한, 최근 국내 석유 생산량 증가와 함께 막대한 양의 석유계 잔사유가 발생함으로 인해 이들을 처리할 방법의 개발이 필요한 시점에서 석유계 잔사유를 이용한 메조페이스 핏치 제조 및 특성 평가에 대한 연구 필요성은 더욱 절실하다.

이에 본 연구에서는 나프타 분해 공정에서 부산물로 발생하는 석유계 잔사유인 분해연료유(pyrolysis fuel oil, PFO)로부터 염화 알루미늄(aluminium chloride, AlCl₃) 첨가 및 저온 2단 열처리 방법의 저에너지 소

모형 공정을 이용하여 메조페이스 핏치를 제조하고자 한다. 또한, 이렇게 2차 열처리 시간에 따라 제조된 메조페이스 핏치의 물리적 특성 및 화학적 구조의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시약

본 실험에서 핏치 전구체로서 사용된 PFO는 점도가 높은 암갈색의 액체 혼합물로 국내 정유회사인 GS Caltex로부터 공급받았다. 1차 열처리 시 PFO 구성 화합물의 고분자화 및 나프테닉기 도입을 위한 촉매로서 AlCl₃ (99%, Aldrich, USA)를 사용하였다. 촉매 첨가 및 1차 열처리로 제조된 핏치로부터 AlCl₃ 제거를 위하여 염산(hydrochloric acid, HCl, 35.0~37.0%, Samchun, Korea)을 사용하였다.

2.2 메조페이스 핏치의 제조

메조페이스 핏치의 제조는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 촉매 첨가, 1차 열처리(전처리), 건조 그리고 2차 열처리의 순서로 수행되었다. 먼저 1.2 L 부피의

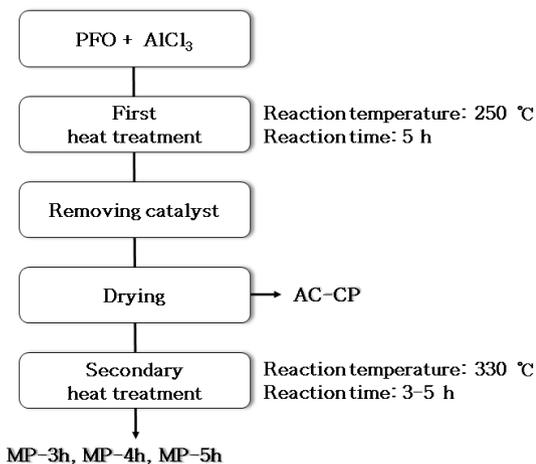


Fig. 1 The manufacturing process of the samples

1차 열처리 반응기에 PFO와 10 wt%의 AlCl₃를 넣고 혼합한 후 250°C까지 가열하고 5 h 동안 유지하였다. 전체 공정에서 비활성 분위기를 유지시키기 위하여 반응기 내에 1.5 vvm의 속도로 질소를 공급하였으며 점도가 높은 핏치를 균일하게 가열하기 위하여 200 rpm으로 교반하였다. 반응이 끝난 후 반응기를 상온까지 자연 냉각시켰다. 그 후 1 M HCl 수용액 및 증류수로 1차 열처리된 핏치를 반복 세척하여 촉매를 제거하고 상온에서 건조시켰다.

일반적으로 석유계 잔사유로부터 핏치를 제조하기 위해서는 300°C 이상의 온도에서 수 시간 이상의 열처리가 요구된다^{13,14}. 그러나 본 연구에서는 250°C의 저온에서 핏치가 제조되었는데 이는 열처리 시 PFO와 AlCl₃ 사이의 반응에 의한 것으로 여겨진다. Cheng 등은 메조카본마이크로 비드 제조 연구에서 AlCl₃와 방향족 탄화수소와의 반응 메커니즘을 설명하였는데 이를 Fig. 2에 나타내었다¹⁵. 즉, AlCl₃와 물이 반응하여 형성된 H⁺AlCl₃(OH)⁻의 H⁺와 AlCl₃(OH)⁻ 이온은 각각 방향족 화합물과 반응한다. 이에 따라 방향족 화합물의 축중합 반응이 촉진되어 고분자화가 빠르게 일어남과 동시에 나프테닉기가 도입된다. PFO의 분석결과 약 23 ppm 정도의 수분 함량을 가지고 있으므로 Fig. 2의 메커니즘에 의하여 반응이 일어날 것으로 생각된다.

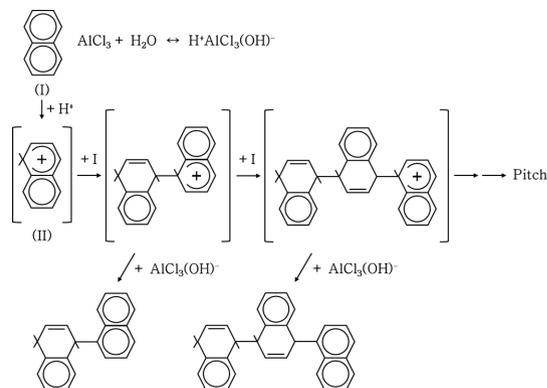


Fig. 2 Polymerization mechanism of aromatic compounds with AlCl₃

1차 열처리된 핏치를 다양한 시간 동안 2차 열처리하여 메조페이스 핏치로 합성하였다. 2차 열처리 온도는 다양한 온도에서의 사전 실험을 통해 최적 조건인 330°C로 고정하였으며, 0.6 L 부피의 2차 열처리 반응기에 1차 열처리된 핏치를 넣고 가열한 후 각각 3, 4 그리고 5 h 동안 유지하였다. 전체 공정에서 반응기 내에 0.5 vvm의 속도로 질소를 공급하여 비활성 분위기를 유지시켰으며 50 rpm으로 교반하였다. 반응이 끝난 후에는 상온까지 자연 냉각하였다. 제조된 핏치는 그 처리 조건에 따라 촉매 첨가 및 1차 열처리만으로 제조된 핏치는 AC-CP로, 이후 3, 4 및 5h 동안 2차 열처리가 수행된 핏치는 MP-3h, MP-4h 및 MP-5h로 명명하였다.

2.3 메조페이스 핏치의 특성 평가

제조된 핏치의 메조페이스 형성을 확인하기 위하여 ASTM D 4616을 기준으로 편광현미경(polarized optical microscope, POM, BX43, Olympus)을 이용하여 관찰하였다. 제조된 핏치의 메조페이스 함량은 ASTM E 562를 참고하여 정량적으로 평가하였다. 또한 제조된 핏치의 연화점은 연화점 측정기기(softening point apparatus, SPA, FP90, Mettler Toledo international Inc.)를 이용하여 ASTM D 3104를 기준으로 측정하였다. PFO 및 제조된 핏치를 구성하는 원소 조성을 확인하기 위하여 원소분석기(elemental analyzer, EA, 1112series, Thermo Electron S.P.A.)를 이용하였다. 제조된 핏치에 존재하는 화학적 결합 구조를 조사하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광 분석(Fourier-transform infrared spectrometer, FT-IR, Nicolet 6700, Thermo Electron Company)를 이용하였다. 또한 그 결과와 원소 조성 분석 결과를 조합하여 방향족화도(aromaticity, f_a)를 계산하였다. 핏치의 결정자 크기(stack height, L_c) 및 층간 간격(interlayer spacing, d_{002})은 고분해능 X-선 회절 분석기(high resolution X-ray diffraction, HRXRD, D8 DISCOVER, Bruker AXS)를 이용하여 측정된 값

으로부터 계산되었다.

3. 결 과

3.1 제조된 핏치의 원소 조성 및 분자구조

PFO 및 제조된 핏치의 구성 원소 함량을 원소 분석을 통하여 정량하여 Table 1에 나타내었다. 제조된 모든 핏치는 대부분 탄소와 수소로 이루어져 있으며 촉매 첨가 및 저온 2단 열처리를 수행함에 따라 탄소 함량은 증가하고 수소 함량은 감소하였다. 이는 열처리 온도 및 시간의 증가에 따른 구성 화합물의 탈수소화에 의한 것으로 여겨진다¹⁶⁾. PFO에 존재하는 질소 및 황은 1차 열처리로 제조된 AC-CP에서 대부분 제거된 것으로 보여진다. 또한, 제조된 모든 시료는 PFO 보다 산소 함량이 아주 소량 증가하였는데, 이는 완벽하게 제거되지 못한 채 시료에 잔존하는 $AlCl_3$ 가 강한 흡습성으로 시료 채취 및 분석 과정에서 공기 중의 수분을 흡수하여 시료의 산소 함량을 증가시킨 것으로 여겨진다.

시료에 존재하는 관능기 확인을 위한 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 각 스펙트럼들이 거의 흡사한 영역에서 흡수 피크를 나타내는 것으로 보아 제조된 시료들은 서로 비슷한 화학적 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 방향족 C-H 결합 신축진동, 지방족 C-H 결합 신축진동, 방향족 C=C 결합 신축진동, 지방족 CH_2 결합 굽힘진동 그리고 방향족 H-C-C 결합 굽힘진동에 의한 흡수 피크가 각각 3030, 2920, 1600,

Table 1 Elemental composition of the samples

Samples	Elemental analysis (wt%)				
	C	H	O	N	S
PFO	90.59	6.18	0.94	2.19	0.1
AC-CP	90.66	5.94	3.37	0.02	-
MP-3h	92.69	5.35	1.82	0.14	-
MP-4h	91.1	4.97	3.67	0.26	-
MP-5h	92.8	4.95	1.98	0.27	-

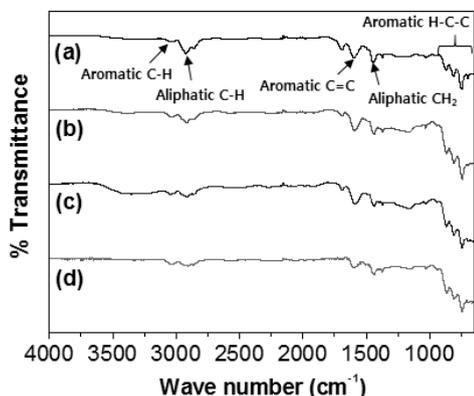


Fig. 3 The FT-IR spectra of (a) AC-CP, (b) MP-3h, (c) MP-4h and (d) MP-5h

1450 그리고 700~900 cm⁻¹에서 나타나고 있다¹⁷⁻¹⁹⁾. 따라서 본 실험에서 제조된 시료들은 상당량의 방향족 화합물을 함유하고 있는 것으로 여겨진다.

그러나 흡수 피크의 강도에 있어서는 반응 조건에 따라 미미하게 서로 다른 양상을 나타내고 있다. 2차 열처리로 제조된 시료들은 모두 AC-CP보다 높은 방향족 C-H 결합 신축진동 및 낮은 지방족 C-H 결합 신축진동에 의한 흡수피크를 나타낸다. 또한 MP-4h 및 MP-5h의 경우 AC-CP보다 낮은 지방족 CH₂ 굽힘 진동에 의한 흡수피크를 나타낸다. 이는 2차 열처리 시 지방족 화합물의 축중합 반응이 활발히 일어나 방향족 화합물의 양이 증가하기 때문으로 여겨진다.

Fig. 4에 제조된 핏치의 C/H 몰 비와 방향족화도 (aromaticity, *f_a*)를 나타내었다. 방향족화도는 C/H몰

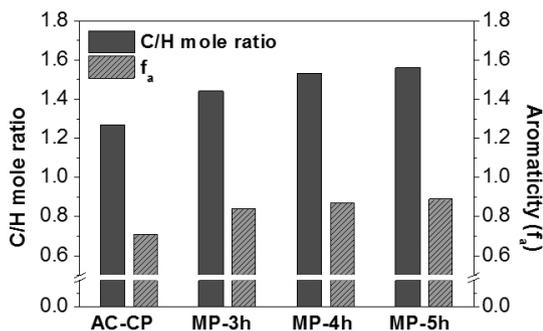


Fig. 4 C/H mole ratio and aromaticity of the samples

비 및 적외선 스펙트럼의 흡광계수비를 이용하여 아래 식 (1)과 (2)로부터 구하였다^{20,21)}.

$$f_a = 1 - \frac{H/C}{X' (1 + (H_a/H_s))} \quad (1)$$

$$H_a/H_s = \frac{D_{3030}}{D_{2920}} \times \frac{1}{\epsilon_A/\epsilon_S} \quad (2)$$

위 식 (1)에서 X'은 방향족 탄소 이외의 탄소와 결합하는 수소의 평균 개수로서 일반적으로 2로 가정하고, H/C는 원소 분석 값을 나타낸다. H_a/H_s는 방향족과 지방족이 결합하는 수소의 비로 식 (2)에서 구할 수 있다. ε_A/ε_S는 3030 cm⁻¹(방향족 C-H 신축진동)과 2920 cm⁻¹(지방족 C-H 신축진동)의 흡광계수비 0.5이고, D₃₀₃₀/D₂₉₂₀는 방향족 성분의 대표적인 피크와 지방족 성분의 대표적인 피크의 흡수비를 나타낸 것이다.

AC-CP의 C/H 몰 비 및 방향족화도는 각각 1.27 및 0.71로 비교적 낮은 값을 나타내었다. 그러나 2차 열처리를 수행한 핏치의 경우 2차 열처리 시간이 증가함에 따라 C/H 몰 비와 방향족화도가 모두 증가하여 각각 1.44~1.56 및 0.84~0.89의 값을 나타내었다. 특히 AC-CP와 비교하여 MP-3h의 C/H 몰 비 및 방향족화도는 상당히 증가하였다. 이를 Fig. 2와 연관지어 보면, 이러한 방향족화도 상승의 주요한 원인이 지방족 화합물의 축중합을 통한 방향족 화합물 형성에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 2차 열처리 시간의 증가에 따른 방향족화도의 증가로부터 방향족 화합물의 탈수소화 및 축중합 반응이 다환 방향족 화합물 형성의 주된 요인임을 알 수 있다.

3.2 제조된 핏치의 연화점

제조된 핏치의 연화점을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. AC-CP의 연화점은 90°C로 낮았으나 2차 열

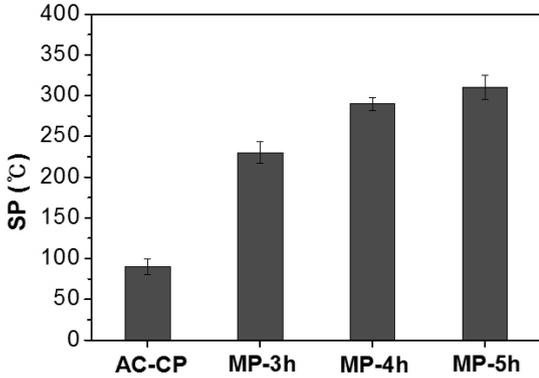


Fig. 5 Softening points of the samples

처리를 수행한 핏치의 경우 크게 증가하여 MP-3h, MP-4h 및 MP-5h의 연화점은 각각 230, 290 및 310°C로 측정되었다. 일반적으로 등방성 핏치의 연화점은 50~200°C 정도로 낮으며 메조페이스 핏치는 200~400°C 정도로 높은 연화점을 갖는다^{4,22,23}. 또한 등방성 상 내 메조페이스의 크기가 증가할수록 메조페이스 핏치의 연화점이 증가하며 벌크 메조페이스 핏치는 가장 높은 연화점을 갖는다²⁴. 따라서 본 실험에서 제조된 핏치들 중 AC-CP는 등방성 핏치로 여겨지며 MP-3h, MP-4h 및 MP-5h는 높은 연화점을 가진 순서대로 크기가 큰 메조페이스를 갖는 핏치로 여겨진다.

연화점은 일반적으로 평균 분자량이 클수록 증가하는 경향이 있다²⁵. 따라서 MP-3h가 AC-CP보다 훨씬 높은 분자량을 갖는 것으로 사료된다. 이는 2차 열처리 시 핏치 내 저분자량 화합물이 빠르게 제거되고 축중합 반응이 활발히 일어나 평균 분자량을 증가시켰기 때문으로 여겨진다. 2차 열처리를 거친 시료들의 연화점은 저온 열처리 반응시간이 증가할수록 높은 값을 나타낸다. 이는 2차 열처리 시간의 증가에 따른 시료 내 화합물들의 지속적인 축중합 및 저분자량의 제거에 의한 것으로 여겨진다.

3.3 제조된 핏치의 적층 구조

제조된 시료의 분자적 규칙성을 파악하기 위하여

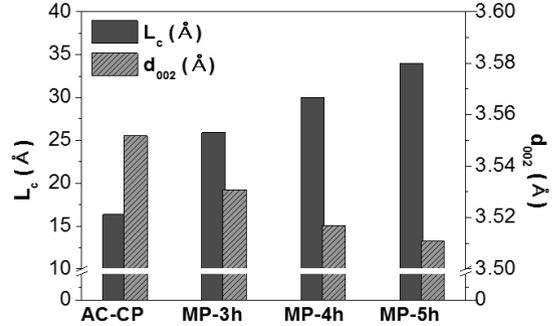


Fig. 6 Stacking height (L_c) and interlayer spacing (d_{002}) of the samples

XRD 분석을 실시한 후 그 결과로부터 층간 간격 및 결정자 크기를 계산하였다. 분석에 사용된 광원은 Cu K α 선이고 광원의 파장은 1.54 Å이다. 이들의 층간 간격과 결정자 크기는 각각 Bragg 식 (3)과 Scherrer-Warren 식 (4)를 이용하여 계산하였다^{26,27}.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

$$L_c = K\lambda / (\beta\cos\theta) \quad (4)$$

여기서 θ 와 λ 는 각각 입사각과 사용된 X-선의 파장을 의미하며, β 는 반수치폭(half-maximum line width)으로 단위는 라디안을 사용한다. 또한 K는 형상인자로서 결정자 크기의 경우 0.9이다²⁸. 위 식으로부터 계산된 시료의 결정자 크기 및 층간 간격을 Fig. 6에 나타내었다.

1차 열처리까지만 수행된 AC-CP의 층간 간격 및 결정자 크기는 각각 3.552 Å 및 16.4 Å로 계산되었다. 2차 열처리를 수행한 핏치의 경우 2차 열처리 시간이 증가함에 따라 층간 간격이 감소하고 결정자 크기는 증가하여 각각 3.511~3.531 Å 및 25.9~33.9 Å로 계산되었다. 방향족 화합물들의 분자량 증가에 의한 반데르발스 힘의 증가는 그들을 서로 배열 및 적층시킨다²⁹. 본 실험에서 제조된 핏치는 3.1 및 3.2 절의 결과로부터 2차 열처리 시간이 증가함에 따라

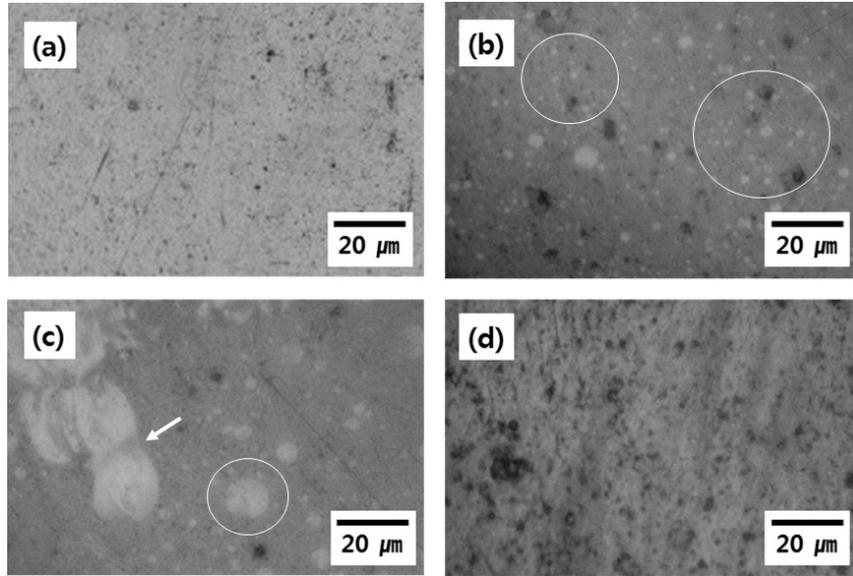


Fig. 7 The polarized micrographs of (a) AC-CP, (b) MP-3h, (c) MP-4h and (d) MP-5h

핏치를 구성하는 방향족 화합물의 분자량이 증가함을 확인하였으며, 이러한 분자량 증가에 의해 층간 간격이 감소하고 결정자 크기는 증가하게 되는 것으로 여겨진다.

3.4 제조된 핏치의 광학적 특성

제조된 핏치로부터 메조페이스의 합성 및 성장을 확인하기 위하여 편광현미경으로 시료의 광학적 특성을 관찰하고 이를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에 나타낸 AC-CP의 편광현미경 사진에서는 메조페이스가 전혀 생성되지 않았다. 1차 열처리 시, PFO 구성 화합물은 축중합하고 일부 저분자량 화합물은 제거되어 평균분자량이 증가한다. 그러나 1차 열처리 만으로는 충분한 결정자의 성장 및 배열을 갖추기에 온도 및 시간이 부족하여 광학적 이방성이 관찰되지 않는 등방성 핏치가 제조된다. 반면 Fig. 7(b)에 나타낸 MP-3에서는 작은 크기의 메조페이스 소구체들이 등방성 상 내 모자이크 형태로 합성된 것을 확인하였다. 또한 2차 열처리 시간이 증가함에 따라 Fig.

7(c)에 나타낸 MP-4h에서는 이러한 소구체들이 자체 성장을 통하여 10 μm 정도의 크기까지 성장하고, 15 μm 이상의 소구체들은 서로 합체하여 도메인 크기의 메조페이스로 확장되는 것을 확인하였다. 최종적으로 Fig. 7(d)에 나타낸 MP-5h에서는 메조페이스가 등방성 상 내에서 계속적으로 합성됨으로써 상 전체가 메조페이스로 전환되어 벌크 메조페이스 핏치가 합성됨을 확인하였다.

이렇게 제조된 시료의 메조페이스 함량을 Table 2에 정리하였다. AC-CP는 등방성 핏치로 메조페이스를 전혀 함유하지 않았고 MP-3h는 9%의 메조페이스를 함유하였다. 또한 2차 열처리 시간이 증가함에 따라 메조페이스 함량이 현저히 증가하여 MP-4h 및 MP-5h는 메조페이스 함량이 각각 35% 및 100%인 것으로 나타났다. 한편 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 2

Table 2 Mesophase contents of the samples

Samples	AC-CP	MP-3h	MP-4h	MP-5h
Contents of mesophase (vol%)	0	9	35	100

차 열처리 시간의 증가에 따른 메조페이스 함량의 현저한 증가에도 불구하고 결정자 크기(L_c)는 그다지 변화가 없었다. 이로부터 2차 열처리 시간은 결정자의 성장 보다는 결정자의 배열에 영향을 주며 제조된 핏치 내 메조페이스 함량 증가는 배열된 결정자의 양이 증가하여 나타나는 것으로 여겨진다.

일반적으로 알려진 것처럼, 등방성 핏치로부터 벌크 메조페이스 핏치를 제조하기 위해서는 400~450°C 정도의 고온에서 7~10 h 동안 장시간 열처리하여야 한다^{4,10}. 그러나 본 연구에서는 $AlCl_3$ 를 첨가한 PFO의 1차 열처리 후 330°C에서 5 h의 2단 열처리를 통하여 저온 및 단시간에 벌크 메조페이스 핏치 제조하였다. 이는 $AlCl_3$ 를 이용한 열처리로부터 방향족 화합물의 축중합이 촉진됨과 동시에 나프테닉기가 도입된다. 이러한 나프테닉기가 도입된 방향족 화합물은 비슷한 분자량을 가진 방향족 화합물과 비교하여 더 낮은 녹는점을 지니므로 더 낮은 온도에서 메조페이스가 합성된다¹². 이와 마찬가지로 $AlCl_3$ 가 첨가된 PFO의 1차 열처리 시 $AlCl_3$ 가 PFO를 구성하는

방향족 화합물을 축중합 시키면서 나프테닉기를 도입시켜 330°C의 낮은 2차 열처리 온도에서도 메조페이스가 합성된 것으로 여겨진다. 이로부터 저가의 PFO로부터 저에너지 공정을 통한 벌크 메조페이스 핏치의 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

3.5 메조페이스 핏치의 합성 메커니즘

본 연구에서 다양한 방법으로 제조된 시료를 분석한 결과, PFO로부터 촉매 첨가 및 저온 2단 열처리를 통한 벌크 메조페이스 핏치의 합성은 아래 Fig. 8과 같은 메커니즘에 따라 이루어지는 것으로 여겨진다. 먼저 $AlCl_3$ 가 첨가된 PFO의 1차 열처리를 통하여 나프테닉기를 포함하는 방향족 화합물의 생성 및 분자량 증가로 등방성 핏치가 합성된다. 그 후 2차 열처리의 수행에 따라 등방성 상 내 다환 방향족 화합물들이 형성 및 적층되고 결정자가 배열하여 메조페이스 소구체가 형성된다. 2차 열처리 시간이 증가하면 결정자 크기 및 배열된 결정자의 양이 증가한

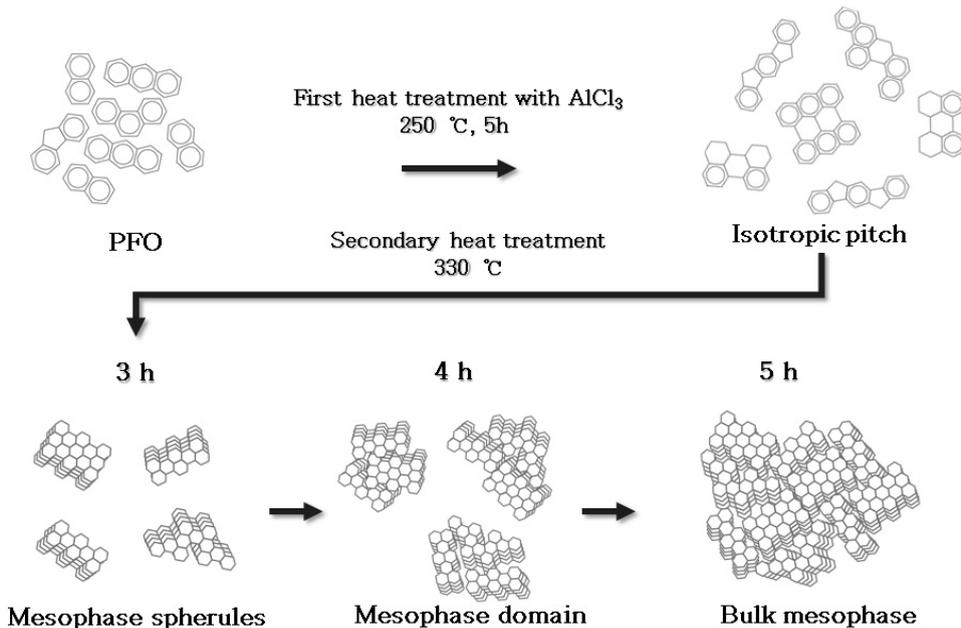


Fig. 8 Mesophase synthesis mechanism by two-step low heat treatment with $AlCl_3$

다. 편광현미경으로 관찰 시 이는 메조페이스 소구체의 자체 성장 및 이웃한 소구체와의 합체로 나타난다. 최종적으로 5 h의 2차 열처리 시 등방성 상이 모두 메조페이스로 전환되어 벌크 메조페이스 핏치가 합성된 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 PFO의 촉매 첨가 및 2단 열처리법을 통해 메조페이스 핏치를 제조하였다. 원소 분석 결과, 열처리 시 PFO의 탄소 함량은 증가하고 수소 함량은 감소하였으며 질소 및 황은 1차 열처리 후 대부분 제거되었다. 2차 열처리 시간이 증가함에 따라 전반적인 FT-IR 흡수 피크가 감소하고 C/H 몰 비 및 방향족화도는 증가하였다. XRD 분석 결과, 2차 열처리된 핏치는 1차 열처리까지만 수행된 핏치보다 결정자 크기가 70% 이상 증가하였으나 2차 열처리 시간 증가에 따른 증가는 미미하였다. 2차 열처리된 핏치는 2차 열처리 시간 증가에 따라 등방성 상 내 메조페이스 영역이 점점 증가함을 확인할 수 있었다. 2차 열처리 온도에서 메조페이스가 합성되는 것은 1차 열처리 시 방향족 화합물에 부여된 나프테닉기에 의한 것으로 여겨진다. 벌크 메조페이스 핏치는 $AlCl_3$ 를 첨가한 PFO를 250°C에서 1차 열처리 후 330°C에서 5 h의 2차 열처리를 통해 합성되었다. 따라서 원료 물질로부터 고온 및 장시간의 열처리를 요하는 기존의 메조페이스 합성 방법과 비교하여 본 실험은 에너지적으로 효율적인 방법이라 여겨진다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 연구비 지원(UD140046GD)에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

References

1. A. A. Ogale, C. Lin, D. P. Anderson, and K. M. Kerns, "Orientation and dimensional changes in mesophase pitch-based carbon fibers", *Carbon*, Vol. 40, No. 8, 2002, p. 1309.
2. L. Zhai, X. Liu, T. Li, Z. Feng, and Z. Fan, "Vacuum and ultrasonic co-assisted electroless copper plating on carbon foams", *Vacuum*, Vol. 114, 2015, p. 21.
3. J. G. Park, N. G. Yun, Y. B. Park, R. Liang, L. Lumata, J. S. Brooks, C. Zhang, and B. Wang, "Single-walled carbon nanotube buckypaper and mesophase pitch carbon/carbon composites", *Carbon*, Vol. 48, No. 15, 2010, p. 4276.
4. M. Wang, C. Y. Wang, T. Q. Li, and Z. J. Hu, "Preparation of mesophase-pitch-based carbon foams at low pressures", *Carbon*, Vol. 46, No. 1, 2008, p. 84.
5. A. Yadav, R. Kumar, G. Bhatia, and G. L. Verma, "Development of mesophase pitch derived high thermal conductivity graphite foam using a template method", *Carbon*, Vol. 49, No. 11, 2011, p. 3622.
6. W. Zhang, J. T. Andersson, and H. J. Rader, K. Mullen, "Molecular characterization of large polycyclic aromatic hydrocarbons in solid petroleum pitch and coal tar pitch by high resolution MALDI ToF MS and insights from ion mobility separation", *Carbon*, Vol. 95, 2015, p. 672.
7. V. G. Rocha, C. Blanco, R. Santamaria, E. I. Diestre, R. Menendez, and M. Granda, "The effect of the substrate on pitch wetting behaviour", *Fuel Process. Technol.*, Vol. 91, No. 11, 2010, p. 1373.
8. Y. Yang, Q. Lin, Y. Huang, and D. Guo, "Efficient preparation of mesocarbon microbeads by pyrolysis of coal-tar pitch in the presence of rosin", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 91, No. 2, 2011, p. 310.
9. M. C. Kim, S. Y. Eom, S. K. Ryu, and D. D. Edie, "Reformation of naphtha cracking bottom oil for the preparation of carbon fiber precursor pitch", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 43, No. 6, 2005, p. 745.
10. M. Wang, C. Wang, M. Chen, Y. Wang, Z. Shi, X.

- Du, T. Li, and Z. Hu, "Preparation of high-performance activated carbons for electric double layer capacitors by KOH activation of mesophase pitches", *NEW CARBON METER*, Vol. 25, No. 4, 2010, p. 285.
11. I. Mochida, K. Kudo, N. Fukkuda, K. Takeshita, and R. Takahashi, "Carbonization of pitches-IV: Carbonization of polycyclic aromatic hydrocarbons under the presence of aluminum chloride catalyst", *Carbon*, Vol. 13, No. 2, 1975, p. 135.
 12. I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, H. Otsuka, Y. Sakai, and S. Fujiyama, "Preparation of mesophase pitch from aromatic hydrocarbons by the aid of HFBF₃", *Carbon*, Vol. 28, No. 2-3, 1990, p. 311.
 13. J. H. Oh, J. Y. Lee, S. H. Kang, T. H. Rhee, and S. K. Ryu, "Characterization of heat reformed naphtha cracking bottom oil extracts", *Carbon Lett.*, Vol. 9, No. 4, 2008, p. 289.
 14. J. Kim, S. H. Lee, Y. S. Lee, "Preparation of mesophase pitch for melt-electrospinning from naphtha cracking bottom oil", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 24, No. 4, 2013, p. 402.
 15. Y. Cheng, T. Li, X. Hou, D. Jing, Q. Zhuang, and T. Zhao, "Effect of AlCl₃-NaCl content on the formation of mesocarbon microbeads", *Int. J. Chem. React. Eng.*, Vol. 8, 2011, p. 1.
 16. Y. Wang, Y. Korai, I. Mochida, K. Nagayama, H. Hatano, N. Fukuda, "Modification of synthetic mesophase pitch with iron oxide, Fe₂O₃", *Carbon*, Vol. 39, No. 11, 2011, p. 1627.
 17. Y. Yamada, H. Honda, and T. Abe, "Production of binder pitch from petroleum vacuum residue", *J. Jpn. Pet. Inst.*, Vol. 18, No. 9, 1979, p. 758.
 18. A. H. Wazir, and L. Kakakhel, "Preparation and characterization of pitch-based carbon fibers", *NEW CARBON METER*, Vol. 24, No. 1, 2009, p. 8.
 19. Y. Cheng, C. Fang, J. Su, R. Yu, and T. Li, "Carbonization behavior and mesophase conversion kinetics of coal tar pitch using a low temperature molten salt method", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 109, 2014, p. 90.
 20. S. Kumar, and M. Srivastava, "Catalyzing mesophase formation by transition metals", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 112, 2015, p. 192.
 21. Y. Yamada, "Characterization of Heavy Oils and its Application", *J. Jpn. Pet. Inst.*, Vol. 24, No. 1, 1981, p. 74.
 22. H. J. Ko, S. M. Chung, J. H. Han, C. U. Park, M. S. Kim, and Y. S. Lim, "Changes of microstructure and properties of manufactured modified pitches via pressure changes during heat treatments in coal tar pitch", *Kor. J. Mater. Res.*, Vol. 24, No. 6, 2014, p. 293.
 23. F. Watanabe, S. Ishida, Y. Korai, I. Mochida, I. Kato, Y. Sakai, and M. Kamatsu, "Pitch-based carbon fiber of high compressive strength prepared from synthetic isotropic pitch containing mesophase spheres", *Carbon*, Vol. 37, No. 6, 1999, p. 961.
 24. E. Mora, R. Santamaria, C. Blanco, M. Granda, and R. Menendez, "Mesophase development in petroleum and coal-tar pitches and their blends", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 68-69, 2003, p. 409.
 25. M. I. Lomaev, V. S. Skakun, E. A. Sosnin, V. F. Tarasenko, D. V. Shitts, and M. V. Erofeev, "Excilamps: efficient sources of spontaneous UV and VUV radiation", *Phys. Usp.*, Vol. 46, No. 4, 2003, p. 193.
 26. M. Endo, C. Kim, T. Karaki, T. Kasai, M. J. Matthews, S. D. M. Brown, M. S. Dresselhaus, T. Tamaki, and Y. Nishimura, "Structural characterization of milled mesophase pitch-based carbon fibers", *Carbon*, Vol. 36, No. 11, 1998, p. 1633.
 27. M. A. Short, and P. L. Walker, "Measurement of interlayer spacings and crystal sizes in turbostratic carbons", *Carbon*, Vol. 1, 1963, p. 3.
 28. J. W. Jeffery, "Methods in X-ray crystallography", Academic Press, London, 1971.
 29. S. G. Zhao, B. C. Wang, and Q. Sun, "Effect of physical disturbance on the structure of needle coke", *Chin. Phys. B*, Vol. 19, No. 10, 2010, p. 108101.