

열분해 중질 잔사유로부터 메조페이스 피치 및 탄소 섬유 제조

황종식, 이청희, 조규호, 김명수*, 김철중**, 유승곤**, 이보성**
한화에너지(주) 연구소, 명지대학교 화학공학과*, 충남대학교 화학공학과**

Preparation of Mesophase Pitch and Carbon Fiber from Pyrolyzed Fuel Oil

Jong-Sic Hwang, Cheong-Hee Lee, Kyu-Ho Cho, Myung-Soo Kim*,
Chul-Joong Kim**, Seung-Kon Ryu** and Bo-Sung Rhee**
Hanwha Energy Co. R&D, Chem. Eng. Dept. Myongji University*,
Chem. Eng. Dept. Choongnam National University**

서론

탄소재료는 탄소의 함량이 95%이상인 것으로 탄소가 가지는 다양한 성질을 응용한 여러 가지 용도의 소재가 개발 생산되고 있다. 탄소재료의 원료로는 모든 탄소화합물이 원칙적으로는 가능하나 보통 최종 제품의 요구 물성과 제조비용에 따라 적당한 원료가 선택된다. 이 중 석유계 촉매 및 열분해 공정 잔사유나 석탄계 콜타르는 비교적 저가이면서도 탄화수율이 높아 탄소재료의 대상원료로서 많은 이들의 관심을 끌어왔으며 이들로부터 생산될 수 있는 탄소재료의 종류로는 바인더용 피치, 탄소섬유 및 활성 탄소섬유, 코크(coke) 그리고 카본 블랙 등 매우 다양하다[1,2]. 특히, 석유계 대상원료중 FCC-DO나 NCB는 방향족화도가 높고 황과 불용분의 함량이 적어 고강도 탄소섬유나 needle coke와 같은 고부가 탄소재료에 적합한 원료로 그동안 주목받아 왔다[3-5].

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 납사분해 공정 잔사유인 PFO를 선택하여 대표적인 탄소 재료용 피치 제품인 A-240과 비교하여 그 물성을 분석하였으며 아울러 이로부터 개질피치 및 고부가의 탄소섬유를 얻고자 하였다. 이를 위하여 원료 PFO로부터 우선 경질한 휘발성분을 제거하고 여기서 얻어진 전구체 피치를 그 동안 알려져 온 개질 온도보다 좀더 넓은 범위(350°C-450°C)에서 열 건류 해 보았다. 생성된 피치의 등방성 및 이방성 정도를 평가하였으며 이 중 방사 가능한 피치를 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.

분석 및 실험

PFO와 같은 중질유분은 수많은 종류의 고비점 탄화수소 화합물이므로 이들의 정확한 조성을 알아내는 것은 거의 불가능한 일이다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 방법(¹H-NMR, FT-IR, GPC, TGA, EA, etc.)의 화학 분석 및 물성 분석들을 적절히 활용하여 PFO 원료와 이로부터 경질유분을 제거하고난 전구체 피치의 방향족화 정도, 분자량 분포, 탄화(C/H) 정도, 황분 함량 및 열 안정성 등을 평가함으로써 해당 중질시료의 조성을 간접적으로 파악하고자 하였다. 아울러 그 결과를 탄소제품의 원료 피치로 현재 폭 넓게 사용되고 있는 미국 Ashland사의 A-240 피치제품을 자체 분석한 결과와 비교하여 Table 1에 함께 나타내었다.

원료시료인 열분해 중질 잔사유(PFO)내에 상당량(30-40 wt% 정도) 함유 되어

있는 경질유분을 미리 제거하기 위해 1차 열처리하여 전구체(precursor) 핏치를 제조하였으며 이로부터 원하는 물성의 개질 핏치를 얻기 위하여 기포탑 반응기를 사용하여 2차 건류 실험을 수행하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 370°C의 개질 조건에서 반응하여 얻은 등방성 핏치의 경우 용융 방사후 산화, 탄소화 과정을 거쳐 범용의 등방성 탄소섬유를 얻을수 있었다.

결과 및 토론

중질유의 열처리 개질 후 핏치수율이 높으며 가공성이 좋은 이방성의 메조페이스상을 갖기 위해서는 원료핏치의 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 모든면에서 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. 특이할만한 점은 메조페이스 핏치를 잘 형성하는 것으로 알려져 있는 A-240 시료 내에도 2 wt% 이상의 황성분이 함유되어 있다는 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.

원료시료 PFO내에 존재하는 다량의 경질 휘발성유분을 제거하기 위하여 일차로 질소 분위기, 300°C에서 2시간 동안 열처리 과정을 수행하였으며 얻어진 전구체 핏치의 수율은 63 wt%, 연화점은 88.1°C 였고 톨루엔 불용성분은 검출되지 않았다. 여기서 얻어진 전구체 핏치를 350°C에서 450°C의 온도 범위에서 3시간 동안 500cc/min의 질소 분위기로 2차 열처리 과정을 거쳐 건류하였으며 그 결과를 Table 2에 요약하여 나타내었다. 370°C의 건류 온도에서 연화점 255°C, 톨루엔 불용분 28wt%의 방사 가능한 등방성 핏치를 얻을수 있었으며 이를 모세관 형태의 0.5mm 방사 구멍을 통해 방사한후 산화 및 탄화과정을 거쳐 25 μ m 굵기의 등방성 탄소 섬유로 제조하여 이를 SEM을 통해 관찰(Fig.1)하였다. 390°C에서 건류된 핏치로부터 메조페이스 형태의 소구체가 관찰되기 시작하였으며 430°C(Fig.2)와 450°C(Fig.3)에서 건류된 이방성 핏치로부터는 비교적 잘 발달된 흐름 섬유상 구조의 메조페이스가 전체적으로 관찰되었다.

참고 문헌

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).

Table 1. Analysis of the raw material(PFO-I), the precursor-pitch(PFO-II) and A-240 pitch

	PFO-I	PFO-II	A-240 pitch
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	473	662	133
Mw	1564	1190	311
TGA 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

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 N₂ blowing

	PFO-II	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 (%)	-	0	0	<1	10	100	100
Pitch structure type	-	←— Isotropic —→			←— Anisotropic —→		

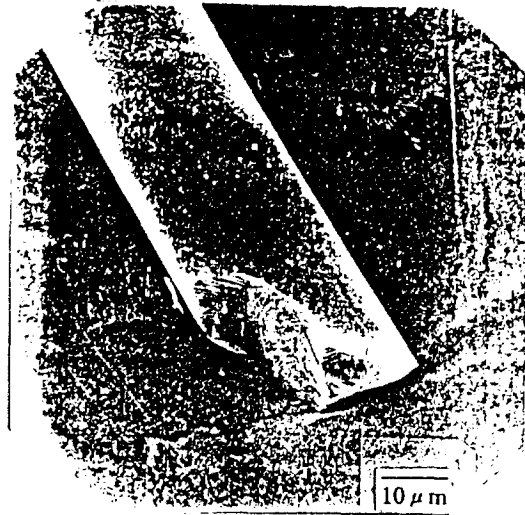


Figure 1. SEM micrograph(magnification: x1000) of the isotropic carbon fiber prepared from the PFO-precursor pitch



(a) at 430°C



(b) at 450°C

Figure 2. Polarization microphotograph(magnification: x500) of PFO isotropic pitches prepared at different temperatures for 3 hr under 500cc/min N₂ blowing