

열분해유/콜타르 혼합비가 피치계 활성탄의 수율 및 물성에 미치는 영향

유태웅*,** · 서상완*,*** · 임지선*,**** · 이수홍* · 송우진**,***,**** · 강석창*,†

*한국화학연구원(KRICT) 수소C1가스연구센터, **충남대학교 고분자공학과,
충남대학교 응용화학공학부, *충남대학교 유기재료공학과, *****과학기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정
(2024년 2월 15일 접수, 2024년 3월 7일 수정, 2024년 3월 7일 채택)

Effect of PFO/Coal-tar Blending Ratio on Yield and Physical Properties of Pitch-based Activated Carbon

Tae Ung Yoo*,**, Sang Wan Seo*,***, Ji Sun Im*,****, Soo Hong Lee*, Woo Jin Song**,***,**** and Seok Chang Kang*,†

*Hydrogen & C1 Gas Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

***Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

****Department of Organic Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

*****Advanced Materials and Chemical Engineering, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Republic of Korea

(Received February 15, 2024; Revised March 7, 2024; Accepted March 7, 2024)

초 록

피치계 활성탄의 수율 향상을 위해 열분해유와 콜타르를 혼합하여 피치를 합성하고, 합성된 피치를 물리적 활성화하여 활성탄을 제조하였다. 피치는 콜타르를 열분해유 대비 0~20%로 달리하여, 380~420 °C에서 3 h 반응하여 합성하였다. 합성된 피치는 80~260 °C 사이의 연화점을 가졌고, 10~40% 범위의 수율을 나타냈다. 모든 합성온도에서 콜타르 혼합비율이 증가할수록 수율이 증가하고, 연화점이 감소함을 확인하였다. 합성된 피치 중 연화점이 230~260 °C 사이의 피치를 선정하여 물성을 고찰하였다. 열분해유만으로 제조된 피치에 비해 콜타르가 함유된 피치가 저비점에서 휘발분이 많고, 잔탄량이 높았다. 이는 콜타르와 열분해유의 조성에 따른 차이로, 방향족 성분이 많은 콜타르와 지방족 성분이 많은 열분해유의 영향임을 확인하였다. 선정된 피치를 관형 반응기에서 950 °C까지 승온하고, 1 h 동안 수증기로 물리적 활성화하였다. 콜타르가 포함된 활성탄이 열분해유만으로 제조된 활성탄에 비해 높은 수율과 미세기공율을 나타냈다. 본 연구에서는 피치 원료 혼합에 의한 활성탄 수율 증가 효과를 확인하고, 콜타르 혼합 비율에 따른 물리적 활성화 특성을 고찰하였다.

Abstract

In order to produce high-yield pitch-based activated carbon, pitch was synthesized by blending pyrolysis fuel oil (PFO) and coal-tar. Pitch was synthesized by varying the amount of coal-tar from 0~20% compared to PFO and reacting at 380~420 °C for 3 h. The synthesized pitch had a softening point between 80 and 260 °C, and yields ranged from 10 to 40%. At all synthesis temperatures, as the coal-tar blending ratio increased, the yield increased and the softening point decreased. After considering the selected pitches (softening points: 230~260 °C), pitches containing coal-tar were more volatile at a low boiling point and had a higher residual carbon content. This is a difference in the composition of coal-tar and PFO, and it was confirmed that coal-tar has a lot of aromatics and PFO has a lot of aliphatics. The selected pitch was heated to 950 °C in a tubular reactor and physically activated with steam for 1 hour. Activated carbon containing coal-tar showed higher yield and microporosity compared to only PFO. In this study, the effect of increasing activated carbon yield by blending pitch raw materials was confirmed, and the physical activation characteristics according to the coal-tar mixing ratio were examined.

Keywords: Pyrolysis fuel oil, Coal-tar, Pitch, Activation yield, Physical activation

† Corresponding Author: Korea Research Institute of Chemical Technology
Hydrogen & C1 Gas Research Center, Daejeon 34114, Republic of Korea
Tel: +82-42-860-7642 e-mail: sckang@kRICT.re.kr

1. 서 론

활성탄은 뛰어난 흡착성으로 수질 정화, 대기 정화, 에너지 생산 및 저장 등에 활용되고 있다. 공업 분야의 발전으로 인해 대기 및 수질 오염과 같은 환경 문제가 증가하면서, 활성탄의 수요 또한 자연스럽게 증가하고 있다. 일반적으로 활성탄은 목재, 야자각, 석탄, 석유 코크스 등 다양한 유기물이 원료로 사용된다[1-4]. 그 중에서도 야자각 기반 활성탄이 활성탄 시장에서 높은 점유율을 나타내고 있는데, 이는 자원의 풍부성과 야자각 기반 활성탄의 우수한 성능 때문이다. 하지만 야자각 기반 활성탄의 원료는 야자나무의 산지인 인도네시아, 말레이시아 등 동남아시아에 집중되어 있으며, 야자나무의 생산은 자연적인 요인들에 영향을 받기 때문에 매년 생산량이 달라진다. 이와 같은 생산량의 변동성과 더불어, 야자각의 수출입에 대한 규제 또한 이어지고 있어 활성탄 원료 수급의 어려움이 증가하고 있다. 따라서 활성탄 원료의 다변화 및 제조 기술 개발을 통해 활성탄 수급 문제 해결방안이 필요하다.

활성탄의 수급 문제를 해결하기 위해서 가장 접근이 용이한 것은 원료를 변화시키는 것이다. 따라서 원료 다변화를 위한 다양한 연구가 진행되었다. 주로 자원순환 및 경제적 측면에서 이점이 있는 폐기물 자원의 활용에 대한 연구가 보고되었다[5]. 활성탄 제조에 이용되는 폐기물 자원은 크게 농업 폐기물과 산업 폐기물로 나누어진다. 먼저 농업 폐기물은 대부분 식물성 원료로서 야자열매의 씨앗, 사탕수수, 왕겨 등과 같이 활성화 시 탄소 함량이 높고, 회분 함량이 낮은 원료들이 주로 사용되었다[6]. 산업 폐기물은 농업 폐기물과 달리 원료의 종류가 더 다양하였는데, De Andreset은 활성탄 원료로 하수 슬러지를 사용하였다. 제조된 활성탄은 179 m²/g의 낮은 비표면적을 가졌지만, 높은 염기성 작용기 함량으로 인해 CO₂ 흡착 성능이 우수하다고 보고되었다[7]. Karimet은 도시 고형폐기물을 활성탄 원료로 사용하였다[8]. 도시 고형폐기물은 거주 지역에서 발생하는 일반쓰레기를 의미한다. 농업 및 산업 폐기물 이외에도 Dassanayakeet 등은 새우 껍질, 커피 찌꺼기, 맥주 폐기물과 같은 음식물 쓰레기를 활용하여 활성탄을 제조하였다[9-11]. 또 다른 활성탄의 원료인 피치는 석유와 석탄의 정제과정에서 발생하는 부산물로 제조된다. Wenming은 피치 기반의 활성탄은 비표면적이 높고, 전기전도성이 우수하다고 보고하였다[12]. 석유화학 및 철강산업이 발달한 지역에서는 열분해유와 콜타르가 다량 발생하여, 이를 원료로 제조된 피치계 활성탄 제조기술 개발에 대한 노력이 이어지고 있다.

피치는 석탄 및 석유의 정제과정에서 발생하는 부산물인 열분해유와 콜타르를 원료로 제조된다. 피치는 원료 및 반응조건에 따라서 수율 및 물성이 크게 달라진다. 대표적인 물성인 연화점은 피치가 연화되는 온도를 의미한다. 연화점에 차이에 따라 같은 온도에서 탄소소재를 제조하여도 다른 탄화 구조를 가지며, 이에 따라 전기화학적 거동 또한 달라진다. 따라서 피치계 탄소소재를 제조 시, 조건에 맞는 피치를 선택해야한다. 피치의 원료인 열분해유는 비점이 낮은 물질이 많아서 피치 합성 시 수율이 낮지만, 많은 관능기를 가지고 있어 중합도가 높다[13]. 반면에 콜타르는 상대적으로 비점이 높은 물질이 많아서 피치 합성 시 수율이 높지만, 열분해유에 비해 중합도가 낮다[14]. 한편, 최근 10년간 전 세계적으로 전기차 시장의 확대에 따른 전도성 탄소소재의 수요가 증가하고 있으며, 이에 우수한 전기적 특성을 나타내는 피치계 활성탄이 주목받고 있다. 피치는 고분자 유기화합물의 혼합물로, 주로 탄화수소로 이루어진다[15]. 피치는 야자각이나 목재와 같은 식물계 원료에 비해서 회분함량이 낮고, 황과 질소와 같은 불

순물이 적다[16]. 이처럼 피치는 높은 탄소의 원소비와 방향족 함량으로 인해 고밀도 탄소소재를 제조할 수 있다는 장점이 있다[17]. 피치에 포함된 방향족 화합물은 피치 분자 내에서 고리 형태로 배열되는 특징이 있다[18]. 이렇게 형성된 고리 구조는 전자의 전도경로를 형성하여 전기 전도성 향상에 영향을 미치며, 높은 탄소 원소비와 함께 피치가 우수한 전기전도도를 나타내는 이유이다. 하지만 피치는 고온에서 중합되어 에너지를 많이 소모하며, 생산 공정의 복잡성과 설비 투자 비용이 높다. 또한, 경제성 확보를 위하여 물리적 활성화 공정 적용 시 수율이 매우 낮다는 문제점이 있다. 이러한 이유로 피치계 활성탄은 대량 생산 및 산업적인 적용에 어려움이 있어왔다. 이에 대한 해결 방안으로는 생산 공정의 효율성 확보, 에너지 소모 감소, 재료 및 공정의 혁신, 원료 가격 등을 고려한 비용 최적화가 있으나, 현재까지는 다른 종류의 피치를 혼합하여 제조한 활성탄에 대한 연구만이 보고된 바 있으며, 원료 기반의 수율 향상을 위한 연구는 미비하다[19].

본 연구에서는 피치계 활성탄의 수율 향상을 위해 열분해유와 콜타르를 혼합하여 피치를 합성하고, 합성된 피치를 물리적 활성화하여 활성탄을 제조하였다. 피치는 원료를 물리적 혼합 후 열처리를 통해 제조되었으며, 열분해유와 콜타르 혼합비율에 따른 물리적 활성화 특성을 분석하기 위해 연화점이 유사한 합성 피치를 선정하여 활성탄을 제조하고, 피치의 물성이 활성탄의 기공특성 및 수율에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험 원료 및 방법

피치는 열분해유(LG Chem, Republic of Korea)와 콜타르(POSCO FUTURE M, Republic of Korea)를 원료로 하여 제조하였다. 피치 합성을 위해 사용한 반응기는 이전 연구와 동일 반응기를 사용하였다[14]. 열분해유와 콜타르는 전체 대비 콜타르의 비율을 0~20%로 혼합하였다. 혼합비율은 합성된 피치의 연화점이 크게 증가하는 지점을 기준으로 설정하였으며, 콜타르의 비율이 20% 이상일 때에는 큰 변화가 관찰되지 않았다(Table 1). 피치는 1 L 반응기로 380~420 °C에서 3 h 유지하여 제조하였다. 합성조건에 따른 피치의 물리적 특성은 Table 2에 나타냈다. 합성된 피치 중 연화점이 비슷한 254 °C, 241 °C, 239 °C인 피치를 선정하여 각각 P254, P241, P239으로 명명하였다. 활성탄은 선정된 피치를 950 °C에서 1 h 동안 수증기 기반의 물리적 활성화를 통하여 제조되었다. 활성화 공정 시, 불활성 분위기를 위해서 아르곤 가스를 50 cc/min으로 흘려주었으며, 승온 속도는 5 °C/min으로 하였다. 활성화제로 활용된 수증기는 250 °C로 가열된 전기히터에 물을 1 mL/min으로 통과시켜 반응기 내부로 유입되었다.

2.2. 합성조건에 따른 피치의 물성 분석

제조된 피치의 연화점은 연화점 분석기(D70, Mettler Toledo)를 50 °C로 예열 후 3 °C/min으로 가열해 측정하였으며, 시험 방법은 ASTM의 D2139 및 D3104-14a에 따라 진행하였다. 제조된 피치의 원소 조성을 확인하기 위해서 원소 분석기(elemental analysis (EA), Thermo Scientific FLASH EA-2000)를 이용하여 원소분석을 측정하였으며, 수소와 탄소함량을 비교한 후 H/C ratio를 계산하였다. 피치 표면의 관능기 측정을 위해 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, Bruker ALPHA-T infrared spectral analyzer)를 이용하여, 주사범위 4,000~500 cm⁻¹에서 표면 관능기를 측정하였다. FT-IR 분석결과의 지방족 피크를 나타내는 2,990~2,800 cm⁻¹와 방향족 피크를 나타내는 3,100~2,990 cm⁻¹ 범

Table 1. Pitch Synthesis Yield and Softening Point of the Prepared Pitches (Coal-tar Ratio: 0~50%)

PFO / Coal-tar	Synthesis temperature (°C)			
	380		420	
	Yield (%)	S.P ¹ (°C)	Yield (%)	S.P (°C)
50:50	48.88	69.8	39.92	119.7
60:40	44.33	74.8	36.67	127.3
70:30	40.24	82.0	32.67	138.9
80:20	36.20	89.6	28.74	154.2
90:10	25.55	168.9	22.91	N.D. ²
100:0	21.60	201.3	12.95	N.D.

¹ Softening Point, ² Not Detected

Table 2. Pitch Synthesis Yield and Softening Point of the Prepared Pitches (Coal-tar Ratio: 0~20%)

PFO / Coal-tar	Synthesis temperature (°C)					
	380		400		420	
	Yield (%)	S.P (°C)	Yield (%)	S.P (°C)	Yield (%)	S.P (°C)
80:20	38.49	82.4	30.95	115.2	28.92	166.0
85:15	35.19	92.3	30.14	125.9	25.20	239.0
90:10	33.20	93.8	28.74	129.5	23.75	241.4
95:05	31.62	100.1	26.44	143.4	23.61	N.D.
100:0	21.60	201.3	19.80	254.3	12.95	N.D.

위의 면적 비율(방향족 면적/지방족 면적)을 계산하여 방향족화도를 계산하였다[20].

피치의 열적 특성 분석을 위해서 열 중량 분석기(thermo gravimetric analysis (TGA), TA Instrument TGA Q500)로 질소 분위기에서 5 °C/min의 속도로 900 °C까지 승온하여 측정하였다. TGA 분석 결과를 미분하여 계산한 derivative thermo gravimetry (DTG)값도 함께 도시하였다. 제조된 피치의 분자량 분포를 질량분석기(matrix assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF), Bruker Daltonics Autoflex mass spectrometer)를 이용해 분석을 실시하였다. 실험방법은 mark method을 이용하였으며, 이온화를 위한 matrix로는 7,7,8,8-tetra-cyanoquinodimethane (TCNQ)를 사용하였으며 시료와 matrix를 1:20의 비율로 섞어 MALDI-TOF plate에 water spotting method로 코팅하였다. Plate 위의 코팅액을 상온에서 충분히 건조한 후 분석하였다. 분자량 분포는 100~2000 m/z의 분자량 영역을 조사하였다.

2.3. 제조된 활성탄의 기공 구조 분석

비표면적 측정장치(BET, Micromeritics 3Flex)를 이용하여 질소 흡·탈착 등온선을 구하였고, 이를 통해 활성탄의 비표면적과 총 기공 부피를 계산하였다. 시료의 전처리 조건은 진공 분위기에서 200 °C, 8 h으로 하였고, 그 후 77.3 K에서 N₂를 흡·탈착하여 비표면적을 측정하였다. 비표면적은 다중점 BET 법으로 측정하였으며, 미세기공의 표면적은 t-plot 방법으로 계산되었다. t-plot 방법은 Harkins-Jura식을 사용하여 주어진 범위에서의 기울기부터 중·거대 기공을 포함하는 외부 비표면적을 구한 후, BET 비표면적과 외부 비표면적의 차이로

미세기공의 표면적을 구하는 방법이다. 미세기공의 부피는 t-plot 직선의 절편 값을 통해 계산하였다. 제조한 활성탄의 기공특성을 상세히 알아보기 위하여 밀도범함수 이론 density functional theory (DFT)으로 공극 분포도를 계산하여 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성조건에 따른 피치 특성

활성탄의 물성 및 수율은 제조 공정의 영향도 크게 받지만 원료의 특성이 가장 큰 영향을 미친다. 같은 반응 조건에서도 사용하는 원료에 따라서 제조된 활성탄의 물성이 크게 달라진다. 따라서 적절한 활성화 과정과 원료를 선택하여 용도에 맞는 활성탄을 제조하는 것이 중요하다. 피치계 활성탄의 원료인 열분해유와 콜타르는 높은 탄화수소 함량으로 인해 높은 탄소의 원소비를 보인다는 공통점이 있지만 구성 성분에 따른 차이점이 있다[14,15]. 열분해유는 정제 공정에 따라 약 10~30%의 지방족을 포함한다. 열분해유를 기반으로 피치를 합성하면 휘발분이 많아 수율이 낮지만, 중합에 용이한 탄화수소가 풍부하여 합성 시에 중합도가 높다[13]. 반면에 콜타르는 휘발분이 적어 수율이 높지만, 합성 시에 중합도가 낮다는 특징이 있다[21]. 따라서 열분해유와 콜타르를 적절히 혼합하여 피치를 제조하면 피치 생산 공정의 수율을 개선할 수 있을 것으로 예상된다.

제조된 피치의 합성조건과 연화점을 Table 2에 나타냈다. 콜타르 혼합 비율이 높아질수록 피치 수율이 증가하고 연화점은 감소하였다. 합성 온도가 높아져도 동일한 경향을 보이며 420 °C에서 혼합 비율 95:5와 100:0 (열분해유:콜타르)으로 합성한 피치는 연화점이 측정되지 않았다. 일반적으로 피치 합성 시 반응 온도와 시간이 늘어날수록 중합 반응이 촉진되어 피치의 연화점은 증가하고, 휘발분도 증가하여 수율은 낮아진다[22]. Table 2의 결과도 일반적인 결과와 상응하였지만, 같은 반응 조건에서 콜타르의 혼합 비율에 따른 피치 특성이 달라졌다. 각 조건에서 콜타르 혼합 비율의 증가에 따라 수율이 증가하고, 연화점은 낮아졌다. 콜타르는 열분해유에 비해 피치 합성 시 휘발분이 적고, 중합도가 낮다. 원료 혼합에 따른 피치 수율 증가와 연화점 감소는 콜타르에 의한 효과로 보인다.

Table 3는 제조된 피치의 원소분석 결과 및 수소함량과 탄소함량을 통해 H/C ratio를 계산하여 도시한 것이다. 피치의 합성 온도와 콜타르 혼합 비율이 증가할수록 H/C ratio가 감소한다. 합성 온도에 따라서 H/C ratio가 감소하는 것은 피치 합성이 흡열반응인 탈수소화 반응을 동반하기 때문이다. 일반적으로 콜타르는 높은 방향족 함량으로 H/C ratio가 낮다. 열분해유는 콜타르에 비해 지방족을 많이 포함하여 H/C ratio가 높다. 따라서 콜타르 혼합 비율 감소에 따른 H/C ratio의 증가는 콜타르의 방향족 함량이 높은 영향으로 판단된다. 그러나 열분해유만으로 제조된 피치의 경우 H/C ratio가 감소하지 않고 증가하는 결과를 보였으며, 이는 Figure 2에서 면밀히 고찰하였다.

Figure 1에 합성된 피치의 합성온도에 따른 FT-IR 분석결과를 도시하였다. 모든 온도에서 콜타르 함량이 증가함에 따라서 방향족 C-H 피크(3100~3000 cm⁻¹, 900~675 cm⁻¹)와 방향족 고리의 진동을 의미하는 C-C 피크(1600~1585 cm⁻¹, 1500~1400 cm⁻¹)가 강해졌다. 이는 콜타르가 방향족 성분의 함량이 높기 때문이다. 합성온도가 증가함에 따라 방향족 C-H 피크(3050 cm⁻¹)가 증가하고, 지방족 C-H 피크(2920 cm⁻¹)는 감소하였다. 이는 알킬기의 분해 및 고분자화가 일어난 영향으로 판단된다. 이를 명확하게 확인하기 위해 지방족 및 방향족 피크의 면적 비율에 따른 방향족화도를 계산하였다.

Table 3. Elemental Analysis of the Prepared Pitches

Temperature (°C)	PFO : Coal-tar	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	H/C ratio
380	80:20	92.3	5.7	0.6	0.2	0.74
	85:15	92.1	5.7	0.5	0.1	0.74
	90:10	92.9	5.8	0.4	0.1	0.76
	95:5	92.5	5.9	0.2	N.D ¹	0.77
	100:0	94.4	5.1	N.D	N.D	0.65
400	80:20	92.6	5.1	0.6	0.1	0.66
	85:15	92.9	5.3	0.5	0.1	0.68
	90:10	93.0	5.4	0.4	0.1	0.69
	95:5	93.5	5.4	0.2	N.D	0.69
	100:0	94.4	4.8	0.1	N.D	0.61
420	80:20	94.0	4.7	0.6	0.1	0.60
	85:15	93.6	4.4	0.5	0.1	0.57
	90:10	94.1	4.5	0.4	0.1	0.58
	95:5	94.2	5.0	0.2	0.1	0.64
	100:0	94.6	4.5	N.D	N.D	0.57
440	80:20	93.8	3.9	0.5	0.1	0.50
	85:15	92.3	3.9	0.4	0.1	0.51
	90:10	94.6	4.1	0.3	0.1	0.52
	95:5	94.4	4.3	0.2	N.D	0.55
	100:0	94.1	4.0	N.D	N.D	0.51

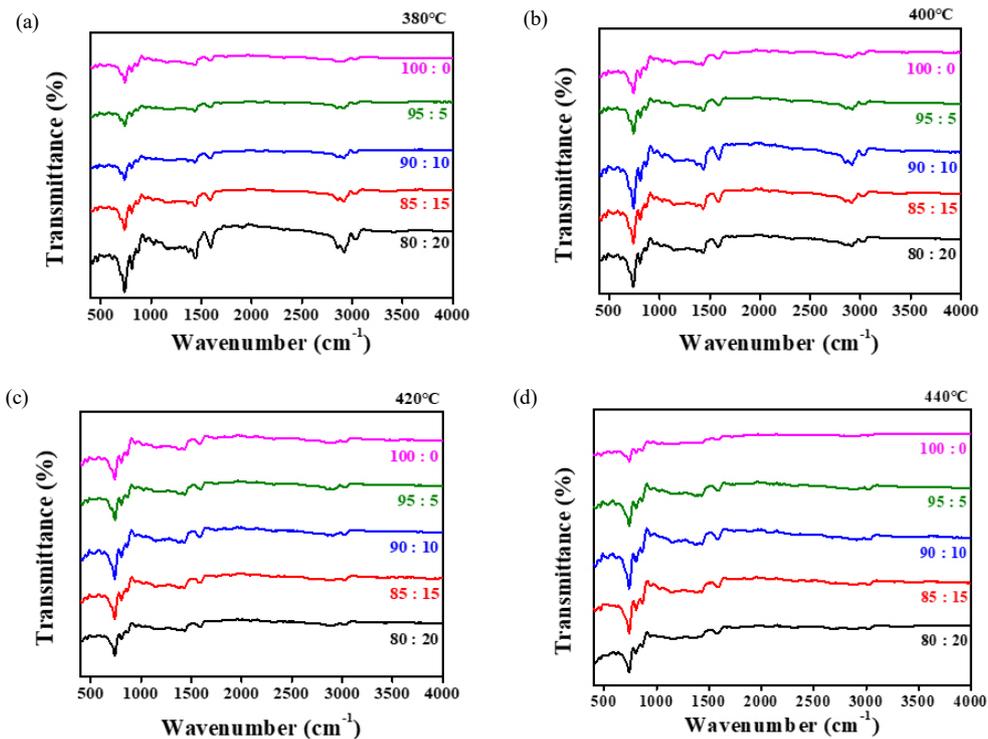
¹ Not detected

Figure 1. FT-IR analysis of the prepared pitches: (a) 380 °C; (b) 400 °C; (c) 420 °C; (d) 440 °C.

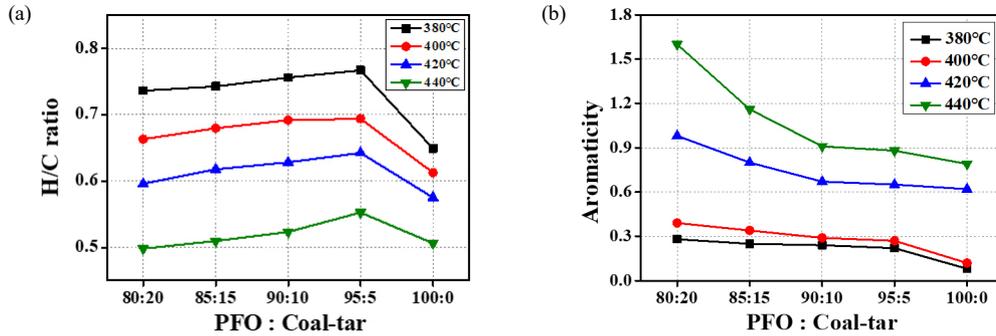


Figure 2. (a) H/C ratio of pitch samples; (b) Aromaticity of pitch samples.

Figure 2(a)에 Table 3의 EA 결과를 바탕으로 계산된 H/C ratio 결과를 도시하였고, Figure 2(b)에 Figure 1을 기반으로 계산된 방향족화도 결과를 도시하였다. Figure 2(a)에서 H/C ratio는 콜타르 혼합비율 감소에 따라서 증가하다가, 열분해유만으로 합성된 100:0 비율에서 감소한다. 앞선 경향에 따라 H/C ratio가 증가하지 않는 것은, 피치 합성 시 열분해유에 많이 포함된 지방족 성분의 탈수소화 반응에 의한 것으로 보인다. Figure 2(b)에서 콜타르 함량 증가에 따라 방향족화도가 증가한다. 이를 통해 방향족 성분 함량이 높은 콜타르의 증가와 더불어, 앞서 Figure 1에서 언급하였던 알킬기 분해에 따른 지방족 성분의 감소를 보다 명확하게 확인할 수 있다. 피치의 합성 온도가 높아질수록 방향족화도가 증가하는 경향을 보이며, 합성 온도 400 °C와 420 °C 사이에서 방향족화도가 크게 증가하는 것으로 보아 해당 온도 영역에서 지방족 휘발분의 양이 크게 증가함을 알 수 있다. 또한 440 °C와 420 °C의 방향족화도의 차이가 콜타르 비율 감소에 따라 줄어드는 것으로 보아 콜타르가 열분해유보다 해당 온도에서 휘발되는 지방족 성분을 많이 포함하고 있음을 알 수 있다.

방향족화도와 H/C ratio는 방향족 함량에 따라 결정지어진다. 일반적으로 방향족 성분이 증가하면 H/C ratio는 낮아지고, 방향족화도는 증가한다. 하지만 Figure 2(a)의 100:0 혼합비율 피치의 결과는 그렇지 않다. 이는 원료를 단순히 혼합한 것이 아니라 합성 과정을 거쳤기 때문이다. 일반적으로 피치 합성 시 열분해유는 지방족의 열분해 및 중합반응이 일어나 콜타르에 비해 중합도가 높다. 따라서 합성 과정에서 탈수소화가 많이 일어나 반응 후 원료보다 H/C ratio가 크게 감소하는 것으로 보인다. 결과적으로 H/C ratio와 방향족화도의 경향성의 차이가 생긴 이유는 열분해유와 콜타르의 조성에 따른 차이로, 모든 합성 온도 범위에서 방향족 성분은 공명 및 혼성화 반응이 주를 이루는 것에 비해서, 지방족 성분은 분해 반응이 주를 이루기 때문에 이러한 차이가 발생한 것으로 사료된다[13].

3.2. 선정된 피치의 물성 분석

일반적으로 피치를 물리적 활성화하기 위해서는 200 °C 이상의 연화점이 필요하다. 200 °C 미만의 연화점을 갖는 피치는 활성화 과정에서 용화되어 다공성 구조를 형성하는데 어려움이 있다[23]. 따라서 활성화가 가능하고, 연화점이 유사하지만 원료 혼합 비율이 다른 피치 P254, P241, P239를 선정하여 물성을 분석하였다. Figure 3는 선정된 피치의 TGA 결과 및 DTG 결과이다. 일반적으로 분자량이 높은 성분을 가지는 물질이 비활성 분위기에서 열적 안정성이 좋다. 제조된 피치의 잔탄량은 각각 P254는 63.41 wt%, P241는 65.25 wt%, P239는 65.25 wt%로 나타났다. 열분해유만으로 합성된 P254는 지방족

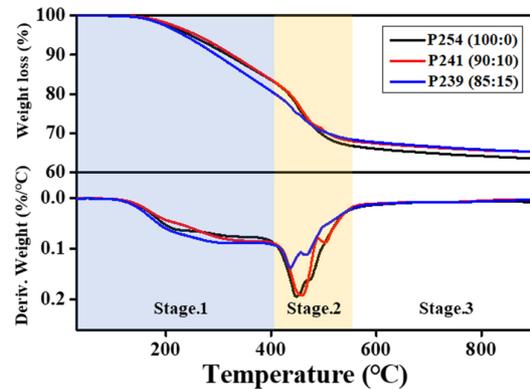


Figure 3. TG/DTG curve of pitch samples.

화합물의 열분해로 인해 상대적으로 가장 잔탄량이 낮았다. 반면에 콜타르가 포함된 P241과 P239는 합성 과정에서 방향족 화합물의 공명 및 혼성화로 인해 P254에 비해 높은 잔탄량을 나타냈다. 피치 합성 조건에 따른 휘발분의 분포를 확인하기 위해서 그래프를 Stage 1, 2, 3으로 나누어 고찰하였다. Stage 1에서는 상대적으로 콜타르가 포함된 피치의 휘발분이 더 많지만, Stage 2에서 그 양상이 역전되어 Stage 3에서는 열분해유만으로 합성된 피치의 휘발분이 가장 많아진다. DTG 그래프에서는 전체적인 휘발분의 분포를 확인할 수 있다. Stage 1, 2에서는 시료에 따른 휘발량의 차이가 보이지만, Stage 3에서는 그 차이가 미미하다. 합성한 피치의 휘발분이 대부분 Stage 1, 2에 집중되어 있음을 알 수 있다. Stage 2에서 휘발량이 급증하는데, 이는 피치 합성을 420~440 °C 범위에서 진행하여 합성온도보다 비점이 높은 분자들의 휘발이 시작되기 때문이다. Stage 3에서는 모든 시료의 휘발량이 유사해지면서, 지방족 화합물의 열분해가 마무리되었음을 알 수 있다.

콜타르의 함량이 증가할수록 낮은 온도에서 휘발량이 많아지고, 높은 온도에서 휘발량이 감소하였다. 앞선 내용에서 콜타르 함량이 증가할수록 Stage 2의 휘발량이 감소하고, Stage 1의 휘발량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 콜타르 혼합 비율에 따른 휘발분의 분포 차이는 열분해유에 많이 포함된 알킬기와 같은 지방족 화합물의 열분해 때문이다. 결과적으로 콜타르가 포함된 피치가 열분해유만으로 합성된 피치 보다 휘발량이 넓게 분포함을 알 수 있었다.

MALDI-TOF는 피치와 같은 고분자 집합체 분석에 적합한 것으로 알려져 있다[22]. 선정된 피치 P254, P241, P239의 분자량 분포를 Figure 4(a)에 나타냈다. Figure 3의 DTG 결과와 같이 넓은 분포의 미

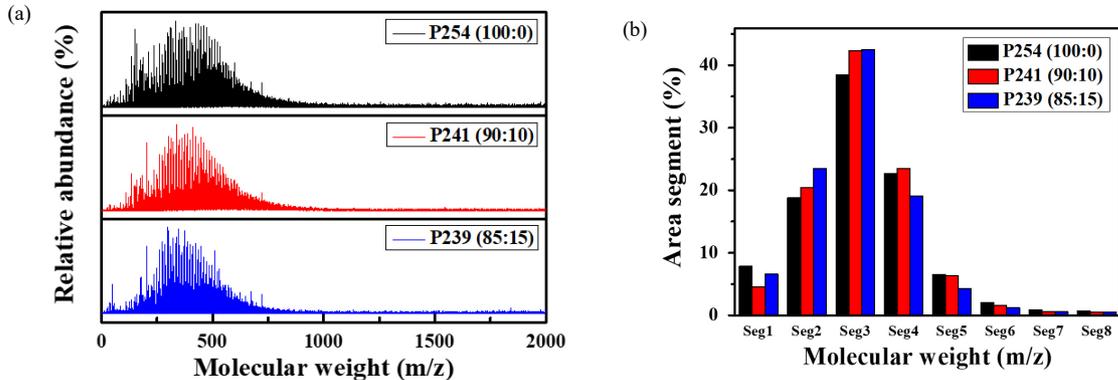


Figure 4. (a) MALDI-TOF spectra of the prepared pitch; (b) Diagram of the molecular weight segment divided by the pseudo-component.

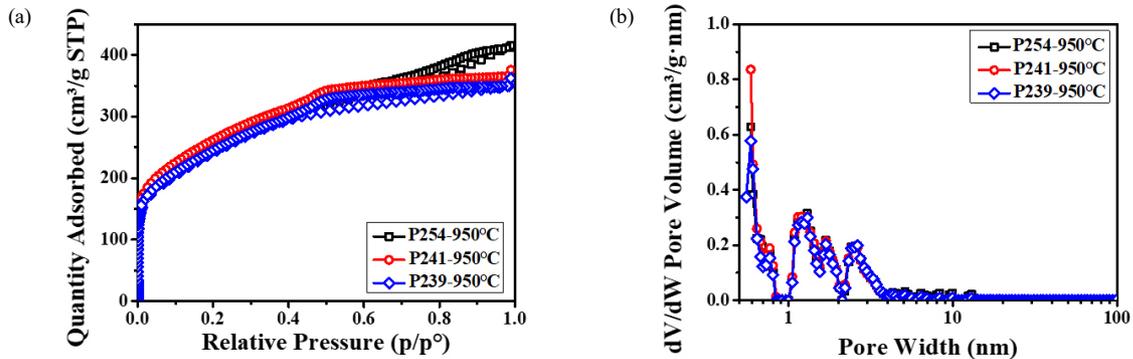


Figure 5. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of activated carbon samples; (b) Pore size distributions derived from mercury intrusion capillary pressure curve and nitrogen adsorption isotherm for activated carbon samples.

분 질량 감소율 및 분자량 분포가 관찰되었다. 분자량 분포의 차이를 명확하게 보기 위해 MALDI-TOF 스펙트럼을 표준화하여 Figure 4(b)에 도시하였다. 이는 열분해유류의 주요 성분의 하나인 안트라센(분자량:178)을 기준으로 하여 100~1424 m/z 사이를 총 8개의 영역(Seg.1~Seg.8)으로 다음과 같이 나눈 것이다(Seg.1: 100~178 m/z, Seg.2: 178~356 m/z, Seg.3: 356~534 m/z, Seg.4: 534~712 m/z, Seg.5: 712~890 m/z, Seg.6: 890~1068 m/z, Seg.7: 1068~1246 m/z, Seg.8: 1246~1424 m/z)[24,25]. Seg.2-3에서는 P254가 상대적으로 분자량이 적지만, Seg.4부터 그 경향이 변화하기 시작하여 Seg.5부터는 P254가 분자량이 가장 많아진다. 이는 콜타르 혼합비율에 따른 변화로, 상대적으로 중합도가 높은 열분해유만으로 합성된 P254가 높은 분자량을 갖는 것으로 사료된다. 앞서 Figure 3에서 고찰한 바와 같이, 콜타르 혼합비율이 증가할수록 비점이 낮아진 것과 일치한다. 앞선 TGA 결과에서는 P254가 가장 잔탄량이 낮은 것을 통해서 P254가 분자량이 높은 성분이 적음을 예상하였다. 반면에 Figure 4(b)의 결과에서는 P254가 상대적으로 높은 분자량의 성분이 많다고 보인다. 이는 MALDI-TOF의 측정 한계의 의한 것으로, 2000 m/z 이상의 범위는 측정할 수 없기 때문이다. 결과적으로 콜타르가 포함된 피치가 상대적으로 분자량이 낮은 성분이 많음을 확인할 수 있었다.

3.3. 활성탄의 기공 특성 분석

활성탄 제조를 위한 방법은 대표적으로 물리적 활성화와 화학적 활성화가 있다. 화학적 활성화는 높은 비표면적의 활성탄을 높은 수율로 제조할 수 있다는 강점이 있지만, 사용되는 활성화제의 비용과 약품 회수를 위한 공정이 필요해 많은 비용이 요구되며, 화학약품 사용

으로 인한 환경 문제가 발생할 수 있다[26]. 이에 비해 물리적 활성화는 화학적 활성화보다 공정이 간단하여 대량화에 용이하고, 사용하는 활성화제를 처리하기 위한 비용이 발생되지 않아 비용 및 환경 면에서 이점이 있다. 하지만 물리적 활성화는 화학적 활성화에 비해서 제조되는 활성탄의 수율 및 비표면적이 낮다는 단점이 있어, 제조 공정의 개선이 요구된다. 본 연구에서는 물리적 활성화의 단점을 피치 원료의 혼합을 통해 개선하고자 한다.

선정된 피치들로 제조한 활성탄의 BET 분석 결과와 밀도범함수 이론으로 계산한 공극 분포도를 Figure 5에 나타냈다. 흡·탈착등온선에서 볼 수 있듯이, 제조한 시료가 활성화를 통해 기공 구조가 발달했음을 알 수 있다. Figure 5(a)에서 3개의 흡착등온선 모두 0.01 P/P₀ 미만의 범위에서 크게 증가하고, 0.1 P/P₀부터 서서히 증가하는 형태로 나타났다. 이를 통해 시료들이 미세기공 포함하고 있음을 알 수 있다. 이후 상대압력 증가에 따라 서서히 흡착량이 증가하고 흡·탈착등온선 사이에 히스테리시스를 확인하였다. 일반적으로 히스테리시스는 흡착과 응축간의 상호작용으로 발생된다. 이는 미세기공에서는 나타나지 않고 중기공 이상의 기공구조부터 나타난다. 이로부터 P254, P241, P239의 기공구조는 international union of pure and applied chemistry (IUPAC)에서 정의한 형태인 Type I과 IV가 혼합된 형태로, 미세기공과 함께 중기공 또한 발달했음을 알 수가 있다. 상대압력 0.6 P/P₀ 이후에서 P254의 흡착 등온곡선이 상승하는 것으로 P254가 상대적으로 중기공을 더 많이 포함하고 있음을 예상할 수 있다. 기공의 분포를 확인하기 위해서 공극 분포도를 Figure 5(b)에 나타냈다. P241과 P239가 미세기공 범위에서 더 많은 기공분포를, P254는 중기공 이상 크기의 기공이 더 분포되어 있다. 흡·탈착등온선과 함께 각 시료의

Table 4. Summary of Nitrogen Adsorption-Desorption Data for Activated Carbon Samples

	S_{BET}^1 (m^2/g)	V_t^2 (cm^3/g)	V_{mi}^3 (cm^3/g)	M_f^4 (%)	Activation Yield ⁵ (%)
P254	922	0.63	0.40	63.96	9.36
P241	940	0.56	0.45	80.05	13.61
P239	879	0.54	0.43	79.16	13.19

¹ Surface area, ² Total pore volume, ³ Micropore volume,

⁴ Micropore fraction = $V_{mi} / V_t \times 100$, ⁵ Activation yield of prepared pitch

미세기공과 중기공의 발달 정도를 확인할 수 있었다.

Table 4는 Figure 5(a)의 결과를 BET식으로 계산하여 도시한 것이다. 제조된 활성탄은 모두 비슷한 비표면적을 보였다. P254가 0.63 cm^3/g 로 가장 높은 총기공부피를 보였다. 활성탄 간의 미세기공부피는 비슷하였지만, 미세기공비율은 큰 차이가 나타났다. 콜타르가 포함된 피치는 상대적으로 높은 미세기공율을 보였는데, 이는 콜타르 기반의 피치가 낮은 분자량의 성분을 많이 포함하여 미세기공 발달에 영향을 준 것을 사료된다. P254는 낮은 미세기공비율에도 불구하고, 높은 총기공부피가 나타났다. Figure 5에서 P254는 흡·탈착등온선의 히스테리시스 발달과 함께, 상대적으로 공극 분포도에서 중기공이 더 많이 관찰되었다. 이를 통해 다른 시료와 유사한 비표면적 및 미세기공 부피를 갖는 P254의 총기공부피가 높게 나타난 것은, 상대적으로 중기공이 더 발달한 영향임을 확인할 수 있다. 콜타르 합성 비율에 따른 활성화 수율의 차이도 확인할 수 있었다. 잔사유만으로 제조된 피치는 활성화 수율이 9.36%로 다른 피치에 비해 약 4% 정도 낮았다. 이는 TGA 결과의 잔탄량과 유사한 결과를 보였는데, 피치의 열적 안정성이 활성화 수율과 연관 있음을 예상할 수 있다.

피치의 활성화 과정에는 높은 온도의 열처리가 포함된다. 피치의 구성성분, 분자량, 원료가 활성화 과정에 미치는 영향을 다음과 같이 설명할 수 있다. 낮은 분자량의 성분을 많이 함유한 피치는 상대적으로 활성화하기 쉬우며, 활성화 후에 비표면적이 더 크고 미세한 구조를 가질 가능성이 높다[21]. 콜타르가 포함된 피치는 열분해유만으로 합성된 피치에 비해서 비점이 낮은 성분이 많고, 높은 성분은 적었다. 비점이 낮은 분자가 많이 함유된 P241과 P239가 미세기공을 더 많이 형성하고, 고비점의 분자가 많은 P254가 중기공을 많이 형성하였다. 피치 기반의 활성탄 제조 과정에서 피치의 물성이 미치는 영향을 확인하였다. 피치가 낮은 비점의 성분 함량이 높을수록 미세기공 비율이 증가하였으며, 높은 비점의 성분 함량이 높을수록 중기공 비율이 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 열분해유 및 콜타르 기반의 피치로 활성탄을 제조하고, 콜타르 혼합비율에 따른 물리적 활성탄 특성을 고찰하였다. 피치는 원료의 혼합비율 및 합성온도를 달리하여 제조되었으며, 제조된 피치는 콜타르 함량 증가에 따라, 수율이 23~38%까지 증가하였다. 원료의 혼합 비율을 달리하여 제조된 연화점이 유사한 피치는 콜타르의 함량 증가에 따라 분자량 분포 범위가 확대되었다. 연화점이 유사한 피치로부터 제조된 활성탄은 유사한 비표면적을 나타냈지만, 콜타르 혼합 비율 증가에 따라 미세기공의 비율이 증가하는 경향을 보였으며, 이는 저비점 성분의 함량에 기인하는 것으로 판단된다. BET 분석 결

과, 열분해유 기반의 P254는 활성화 시 미세기공 비율 63.96%, 활성화 수율 9.36%를 보였으며, 콜타르가 포함된 P239, P241은 활성화 시 미세기공 비율 79.16%, 80.05%로 각각 증가하였으며, 활성화 수율 13.19%, 13.61%로 각각 증가하였다. 결과적으로 열분해유/콜타르 혼합비 조절을 통하여 피치의 물성을 조절할 수 있었으며, 피치의 분자량 분포 변화가 활성탄의 기공분포 및 수율에 미치는 효과를 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 탄소산업기반조성사업(산업용 특수 활성탄소소재 부품 자립화 기술 개발: 20016795) 및 소재부품기술개발(전력 핵심소재 자립화 기술 개발 사업: 20012870)의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. K. Januszewicz, P. Kazimierski, M. Klein, D. Kardaś, and J. Łuczak, Activated carbon produced by pyrolysis of waste wood and straw for potential wastewater adsorption, *Materials*, **13**, 2047 (2020).
2. M. Shoaib and H. M. Al-Swaidan, Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation, *Biomass Bioenergy*, **73**, 124-134 (2015).
3. A. Ahmadpour and D. D. Do, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon*, **34**, 471-479 (1996).
4. T. Kawano, M. Kubota, M. S. Onyango, F. Watanabe, and H. Matsuda, Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump, *Appl. Therm. Eng.*, **28**, 865-871 (2008).
5. N. Z. Mohd Azmi, A. Buthiyappan, A. A. Abdul Raman, M. F. Abdul Patah, and S. Sufian, Recent advances in biomass based activated carbon for carbon dioxide capture-A review, *J. Ind. Eng. Chem.*, **116**, 1-20 (2022).
6. T. Tay, S. Ucar, and S. Karagöz, Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 481-485 (2009).
7. J. M. de Andrés, L. Orjales, A. Narros, M. del M. de la Fuente, and M. E. Rodríguez, Carbon dioxide adsorption in chemically activated carbon from sewage sludge, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **63**, 557-564 (2013).
8. M. Karimi, L. F. A. S. Zafaneli, J. P. P. Almeida, G. R. Ströher, A. E. Rodrigues, and J. A. C. Silva, Novel insights into activated carbon derived from municipal solid waste for CO₂ uptake: Synthesis, adsorption isotherms and scale-up, *J. Environ. Chem. Eng.*, **8**, 104069 (2020).
9. F. Yang, J. Wang, L. Liu, P. Zhang, W. Yu, Q. Deng, Z. Zeng, and S. Deng, Synthesis of porous carbons with high N-content from shrimp shells for efficient CO₂-capture and gas separation, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 15550-15559 (2018).
10. M. G. Plaza, A. S. González, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for post-combustion capture applications, *Appl. Energy*, **99**, 272-279 (2012).
11. W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, and N. Hedin, Activated

- carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂, *Appl. Energy*, **112**, 526-532 (2013).
12. W. Qiao, L. Ling, Q. Zha, and L. Liu, Preparation of a pitch-based activated carbon with a high specific surface area, *J. Mater. Sci.*, **32**, 4447-4453 (1997).
 13. J. G. Kim, J. H. Kim, B.-J. Song, C. W. Lee, and J. S. Im, Synthesis and its characterization of pitch from pyrolyzed fuel oil (PFO), *J. Ind. Eng. Chem.*, **36**, 293-297 (2016).
 14. J. H. Kim, J. G. Kim, K. B. Lee, and J. S. Im, Effects of pressure-controlled reaction and blending of PFO and FCC-DO for mesophase pitch, *Carbon Lett.*, **29**, 203-212 (2019).
 15. J. R. Kershaw and K. J. T. Black, Structural characterization of coal-tar and petroleum pitches, *Energy Fuels*, **7**, 420-425 (1993).
 16. J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation, *Fuel*, **80**, 41-48 (2001).
 17. X. Xu, P. Wu, C. Zhou, Q. Dou, and Y. Lv, Modification of coal tar-based porous carbon and analysis of its structure and electrochemical characteristics, *Carbon Lett.*, **34**, 163-175 (2024).
 18. J. Guo, X. Li, H. Xu, H. Zhu, and B. Li, A Westwood, Molecular structure control in mesophase pitch via co-carbonization of coal tar pitch and petroleum pitch for production of carbon fibers with both high mechanical properties and thermal conductivity, *Energy Fuels*, **34**, 6474-6482 (2020).
 19. B. C. Bai, J. G. Kim, J. H. Kim, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im., Blending effect of pyrolyzed fuel oil and coal tar in pitch production for artificial graphite, *Carbon Lett.*, **25**, 78-83 (2018).
 20. W. Geng, T. Nakajima, H. Takanashi, and A. Ohki, Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry, *Fuel*, **88**, 139-144 (2009).
 21. J. H. Kim and H. G. Kim, Characterization of pitch derived from petroleum residue and coal-tar, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **27**, 612-619 (2016).
 22. M. D. Guillén, C. Díaz, and C. G. Blanco, Characterization of coal tar pitches with different softening points by 1H NMR: Role of the different kinds of protons in the thermal process, *Fuel Process. Technol.*, **58**, 1-15 (1998).
 23. E. Daguerre, A. Guillot, and F. Stoeckli, Activated carbons prepared from thermally and chemically treated petroleum and coal tar pitches, *Carbon*, **39**, 1279-1285 (2001).
 24. W. F. Edwards, L. Jin, and M. C. Thies, MALDI-TOF mass spectrometry: Obtaining reliable mass spectra for insoluble carbonaceous pitches, *Carbon*, **41**, 2761-2768 (2003).
 25. J. G. Kim, J. H. Kim, B. J. Song, Y. P. Jeon, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Characterization of pitch derived from pyrolyzed fuel oil using TLC-FID and MALDI-TOF, *Fuel*, **167**, 25-30 (2016).
 26. J. Maciá-Agulló, B. Moore, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, *Carbon*, **42**, 1367-1370 (2004).

Authors

Tae Ung Yoo; B.Sc., Research Student, Hydrogen & C1 Gas Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea; tw5778@kriict.re.kr

Sang Wan Seo; M.Sc., Research Student, Hydrogen & C1 Gas Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea; s920427@kriict.re.kr

Ji Sun Im; Ph.D., Principal Researcher, Hydrogen & C1 Gas Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea; jsim@kriict.re.kr

Soo Hong Lee; Ph.D., Senior Researcher, Hydrogen & C1 Gas Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea; shlee2@kriict.re.kr

Woo Jin Song; Ph.D., Assistant Professor, Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; wjsong@cnu.ac.kr

Seok Chang Kang; Ph.D., Senior Researcher, Hydrogen & C1 Gas Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea; sckang@kriict.re.kr