

## 활성탄의 표면처리에 의한 천연가스 흡장

윤석민\*, 김주완\*\*, 임지선\*\*, 김신동\*, 홍지숙\*\*\*, 서정권\*\*\*, 이영석\*<sup>†</sup>

\*충남대학교 정밀응용화학학과, \*\*충남대학교 나노기술학과, \*\*\*한국화학연구원

## Natural Gas Sorption Using Activated-Carbon with Surface Treatment

Seok-Min Yun\*, Ju-Wan Kim\*\*, Ji-Sun Im\*\*, Shin-Dong Kim\*, Ji Sook Hong\*\*\*,  
Jeong Kwon Suh\*\*\*, Young-Seak Lee\*<sup>†</sup>

\*Department of Fine Chem. & Chemistry, Chungnam National University,  
220, Gung-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*\*Department of Nanotechnology, Chungnam National University,

\*\*\*Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107,  
Jang-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-600, Korea

### ABSTRACT

In this study, activated carbon(ACs) have been modified by nitric acid and heat-treatment. The surface and structure properties of ACs were determined by BET surface area, FT-IR pH and acid/base value. The changes in pore structure and surface properties of these modified ACs were correlated with natural gas adsorption which measured by volumetric apparatus at 0°C and 25°C. The pore textural properties of activated carbon was also characterized by nitrogen adsorption at 77 K. Specific surface area and micropore volume of them were calculated by Langmuir equation and Horvath-Kawazoe method, and chemical properties of surface were measured by FT-IR and titration of acid and base solutions. Pore texture of activated carbons after treatments were not significantly changed. Total acidity increased and basicity of samples decreased. however the basicity increased with heat treatment. The methane adsorption of ACs become different depending on the acid/base value of samples.

**KEY WORDS** : activated carbon(활성탄), surface treatment(표면처리), acidity(산도), basicity(염기도), methane sorption(메탄흡장)

### 1. 서 론

천연가스를 수송 연료로 사용 시 가솔린에 비하여 자동차의 배기가스를 줄이고, 연료비를 절감할 수 있어 경제적, 환경적 측면에서 효율적이다<sup>1-3)</sup>.

그러나 상온에서 낮은 에너지 밀도(가솔린의 약 0.1%)를 갖기 때문에 주행거리의 제한이 있는데, 이를 극복할 수 있는 한 가지 방안은 연료 탱크에 충분한 양의 천연가스를 저장하는 것이다<sup>4)</sup>. 그러나, 천연가스의 주성분인 메탄의 낮은 임계온도(191 K)로 인하여 상온에서는 압력을 높이는 것만으로는 액화가 어려워 극저온까지 냉각해야 하는 어려움

<sup>†</sup> Corresponding author : bjgim@dankook.ac.kr

이 있다. 또한 연료 탱크 또한 저온을 유지하여야 하므로 제작에 어려움이 있고, 연료 보급 장치가 따로 필요하여 사용에 어려움이 따른다. 때문에 CNG로 알려진 압축 천연가스가 액화 천연가스(LNG)에 비하여 널리 이용되고 있다<sup>4)</sup>. 그러나 이 방법 또한 고압을 견뎌야 하는 실린더가 필요하다는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 흡착 천연가스(ANG)가 주목 받고 있다.

흡착 천연가스는 저장 탱크 안에 천연 가스를 흡착할 수 있는 흡착제를 넣어 이에 천연 가스를 흡착시켜 저장하는 방법으로 CNG에 비하여 상대적으로 낮은 압력에서 이용이 가능하다. 따라서 ANG연구의 주된 방향은 기존 흡착제의 성능 향상 및 새로운 흡착제의 개발에 있다. 이미 연구된 ANG 흡착제의 조건으로는 다음과 같다<sup>4,5)</sup>. (1)많은 흡착 용량, (2)빠른 흡·탈착 속도, (3)상온에서 최대의 전달능력을 갖는 0.8 nm정도의 기공 크기를 갖을 것, (4)에너지 밀도와 저장 용량을 높이기 위하여 높은 충전 밀도를 갖을 것, (5)흡·탈착 과정 중에 저장고의 온도 변화를 최소화하기 위한 낮은 흡착열과 높은 열용량, (6)소수성 표면, (7)저렴한 가격.

이런 조건들을 만족시키는 흡착제로는 제올라이트와 활성탄을 들 수 있다<sup>4,5)</sup>. 그 중 제올라이트는 활성탄에 비하여 상대적으로 높은 충전 밀도를 갖고 있지만 친수성의 표면을 갖고 있으며 시간이 지남에 따라서 수분의 선택적 흡착으로 인하여 메탄의 흡착량이 감소하는 단점이 있다. 이에 비하여 활성탄은 높은 ANG 에너지 밀도를 나타내며 높은 흡착용량을 갖는 흡착제로 알려져 있다<sup>4,5)</sup>.

활성탄(activated carbon, AC)은 다양한 원료 물질들의 활성화에 의해 제조되는 다공성 탄소로 거대 세공 및 분자 크기의 미세 세공까지 다양한 세공을 가지고 있다. 또한 내부 비표면적이 크고, 미세공이 잘 발달되어 있어 기체의 흡착에 유리하다<sup>6)</sup>. 활성탄 표면의 관능기는 표면개질을 통하여 변화시킬 수 있는데, 여러 표면개질 방법 중에서 화학적 표면처리가 가장 일반적이고 손쉬운 방법으로 알려져 있다. 화학적 표면 처리는 주로 산성

관능기의 도입을 위하여 이용되고 있으며 산성을 띄는 시약으로 처리하는 것이 가장 일반적이다<sup>7,8)</sup>. 반대로 열처리와 같은 간단한 조작을 통하여 활성화 과정 중 도입된 산소 관능기의 제거 또한 가능하다<sup>9)</sup>. 본 연구에서는 활성탄의 표면 특성과 천연가스의 주성분인 메탄의 흡착과의 관계를 규명하기 위하여 화학적 처리와 열처리를 통하여 활성탄의 표면을 개질하고 이에 따른 메탄의 흡착량 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 재료 및 표면처리

본 연구에서는 (주)유림탄소에서 구입한 야자각 입상활성탄(60×100 mesh)을 사용하였다. 먼저 야자각 입상 활성탄을 증류수에서 수 회 세척한 후 110°C oven에서 24시간 건조하였고, 이 활성탄을 AC-R라 하였다. 화학적 처리를 위하여 1M HNO<sub>3</sub> 용액을 제조하여 활성탄 1 g 당 HNO<sub>3</sub> 용액 10 mL의 비율로 1시간과 4시간 동안 100°C에서 처리하고, 미 반응된 질산 용액의 제거를 위하여 증류수로 수 회 세척 후 110°C에서 24시간 동안 건조하였다. 활성탄의 열처리는 관상로(tube furnace)에서 실시하였으며 Ar 가스 분위기에서 10°C/min으로 승온하여 1000°C에서 3시간 동안 유지하였다. 화학적 처리된 시료는 AC-A1과 AC-A4, 열처리된 시료를 AC-H로 각각 명명하였다.

### 2.2. 표면 특성 분석

활성탄의 표면 특성을 분석하기 위하여 FT-IR, pH 측정, 표면 산도 및 염기도 측정을 실시하였다. pH 측정은 ASTM D3838에 준하여 증류수 20 ml에 0.5 g의 시료를 넣고 24시간 동안 교반 후 상등액을 취하여 나일론계로 실린지 필터(0.45 μm)로 여과한 후 측정하였다. 또한, 활성탄 표면에 형성되어 있는 극성관능기를 측정하기 위하여 표면 산도 및 염기도를 Boehm 법으로 측정하였다<sup>10)</sup>. 즉, NaOH 0.1 N용액 100 ml에 1 g의 시료를 취하여

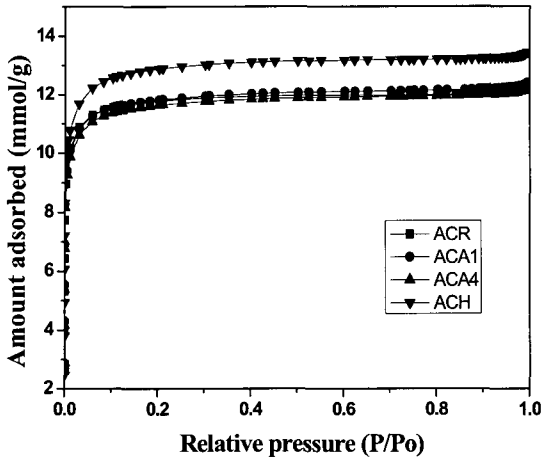


Fig. 1 Nitrogen adsorption isotherms of activated carbons used in this study

48시간 동안 교반 후 나일론계 실린지 필터로 여과한 후 자동적정장치(AT-510)을 이용하여 0.1 N HCl용액을 이용하여 측정하였다. 총 염기도는 산도 측정과 같은 방법을 사용하되 HCl용액을 이용하여 교반 후, 그 상등액을 취하여 NaOH용액으로 적정하여 결정하였다. 또한 FT-IR 분광기(IRP restige, Shimadzu)를 사용하여 주사범위 400~4000cm<sup>-1</sup>에서 표면관능기를 측정하였다.

### 2.3. 활성탄의 기공구조

활성탄 시료에 흡착된 수분의 제거를 위하여 각 시료들을 423 K에서 잔류 압력을 1×10<sup>-3</sup> torr 이하로 유지한 상태로 6 h 동안 탈기시킨 후 ASAP 2020(Micromeritics, USA)을 이용하여 77 K에서 상대압력(P/Po)에 따른 N<sub>2</sub> 기체의 흡착량을 측정하였다. 비표면적은 Langmuir식을 이용하여 흡착 등온선으로부터 계산하였다. 미세기공의 부피 및 기공 크기는 H-K법으로 계산하였다.

### 2.4. 메탄 흡착

활성탄에 대한 메탄 흡착량은 상온에서 각 시료들을 573 K에서 잔류 압력을 10<sup>-3</sup> torr 이하로 유지한 상태로 6 h 동안 탈기시킨 후 자동흡착장치

Table 1 Pore Textural parameters of activated carbons used in this study

Samples	<sup>a</sup> S (m <sup>2</sup> /g)	<sup>b</sup> V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	<sup>c</sup> V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	W <sub>a</sub> (nm)
AC-R	1170	0.42	0.41	0.72
AC-A1	1176	0.43	0.41	0.72
AC-A4	1159	0.42	0.40	0.73
AC-H	1286	0.46	0.44	0.72

- a: Langmuir specific surface area
- b: Total pore volume at P/Po=0.98
- c: Micropore volume by H-K method
- d: Average pore width=2 V<sub>s</sub>/S

(Autosorb-1, Quantachrome)를 이용하여 273 K와 298 K에서 상대압력(P/Po)에 따른 메탄가스의 흡착량을 부피법으로 측정하였다. 측정에 사용된 메탄 가스는 순도 99.999% 이상의 고순도 가스를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 활성탄의 기공 특성

Fig. 1은 실험에 사용된 각 시료들의 77 K에서 측정된 질소 흡착 등온선을 나타낸 것이다. 모든 시료의 흡착등온선은 Type I의 형태를 나타내었으며 이는 각 시료들이 미세기공이 발달되어 있음을 의미한다<sup>11)</sup>. 흡착 등온선으로부터 구한 기공 구조는 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이, 각각의 표면 처리가 활성탄 자체가 가지고 있는 기공 구조를 크게 파괴하지 않았다. 흡착 등온선의 형태가 Type I 형태를 나타내고 있으므로 비표면적의 계산은 Langmuir 식으로 실시하였다. AC-R과 AC-A1, AC-A4의 비표면적은 각각 1170 m<sup>2</sup>/g, 1176 m<sup>2</sup>/g, 1159 m<sup>2</sup>/g 으로 큰 차이를 보이지 않았으나 열처리한 시료는 1286 m<sup>2</sup>/g로 다소 증가한 것을 알 수 있었다. 기공 부피 또한 AC-H에서 가장 큰 증가를 보였고 기공 크기는 큰 변화가 없는 것을 확인하였다. 이를 통하여 표면 처리에 따른 활성탄의 구조적 변화는 크지 않음을

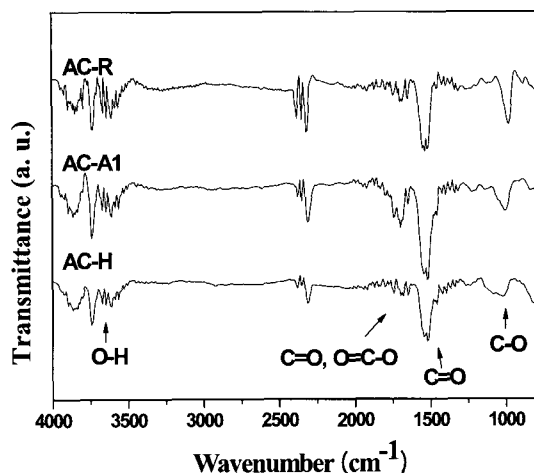


Fig. 2 FT-IR spectra of activated carbons used in this study

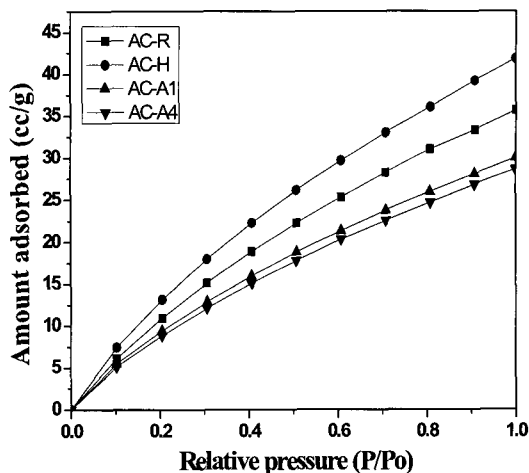


Fig. 3 Methane adsorption isotherms of activated carbons used in this study at 25°C

알 수 있었다.

### 3.2 활성탄의 표면 특성

Fig. 2는 화학적 처리와 열처리 전후의 활성탄의 표면관능기 변화를 나타내는 FT-IR 분석 결과이다. 3500  $\text{cm}^{-1}$  이상에서 나타나는 피크는 활성탄의 표면에 물리흡착된 수분에 의한 것으로 사료된다. 산소관능기는 1500  $\text{cm}^{-1}$ 과 1700  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 관찰되었으며 이들의 형태는 C-O와 C=O를 각각 나타내었다<sup>12)</sup>.

질산 용액으로 처리한 시료의 경우 산소 관능기를 나타내는 피크(peak)들의 크기가 AC-R에 비하여 증가하는 경향을 보였으며 AC-H의 경우에는 감소하였다. 이는 Table 2에 나타낸 총 표면 산도 및 염기도와 pH 결과와 일치한다. pH와 총 표면

Table 2 pH and acid-base values of activated carbons used in this study

Samples	pH	Total acidity (meq/g)	Total basicity (meq/g)
AC-R	7.68	0.56	0.31
AC-A1	4.33	1.80	0.06
AC-A4	4.25	2.26	0.08
AC-H	9.65	0.36	0.48

산도는 활성탄 표면에 존재하는 산소 관능기의 영향을 받는다<sup>13)</sup>. 총 표면 산도는 AC-R에서는 0.56 meq/g을 나타냈으며 AC-A4와 AC-A1이 각각 2.86과 1.80 meq/g로 증가한 반면 AC-H에서는 0.36으로 감소하였다. 이를 통하여 활성탄을 질산으로 처리하면 산소 관능기가 증가하고 열처리를 실시하면 산소 관능기가 감소함을 확인할 수 있었다. 반면 염기도는 AC-R이 0.31을 나타내었고 열처리한 경우에는 0.48로 증가하였고 산처리한 시료는 각각 0.06과 0.08로 감소하였다.

### 3.3 메탄 흡착 특성

Fig. 3과 Fig. 4는 사용된 활성탄의 각각 25°C와 0°C에서의 메탄가스 흡착 등온선을 도시한 것으로 Table 3에 흡착등온선으로부터 구한 최대 흡착량을 나타내었다. 각 등온선은 선형을 나타내었으며 산처리한 시료의 경우에는 흡착량의 감소를 가져왔고 열처리한 시료는 흡착량이 증가하였다. 또한 25°C에 비하여 0°C에서의 흡착량이 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 5는 산도와 염기도에 대한 메탄의 흡착량을 나타내는 것으로 산도가 증가할수록 흡착량은 감소하고 염기도가 증가함에 따라 흡착량이 증가함을 확인할 수 있었다. 각각 산도와

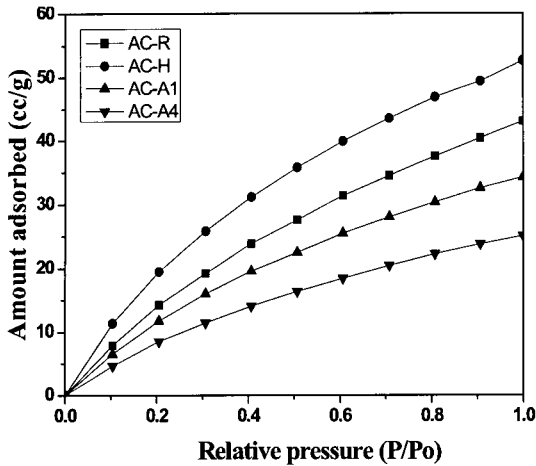


Fig. 4 Methane adsorption isotherms of activated carbons used in this study at 0°C

염기도의 영향을 고찰하기 위하여 선형 도식화하여 결정계수( $R^2$ ) 값을 구하였다.

산도와 흡착량 사이의 결정계수 값은 0.88을 나타낸 반면 염기도와 흡착량 사이의 결정계수 값은 0.99를 나타내었다. 이를 통하여 화학적 처리를 통한 메탄 흡착량의 변화는 산도에 비하여 염기도에 더 큰 영향을 받는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

활성탄의 표면 특성에 따른 메탄 흡착 특성 변화를 조사하기 위하여 야자각 입상 활성탄의 표면을 질산 용액과 열처리를 통하여 개질하였다. 각 활성탄의 기공 구조는 77 K에서 질소 흡착법으로

Table 3 Amount of methane adsorbed on activated carbons at 0°C and 25°C

Samples	Amount of methane adsorbed at 0°C (cc/g)	Amount of methane adsorbed at 25°C (cc/g)
AC-R	43	36
AC-A1	34	30
AC-A4	25	29
AC-H	53	42

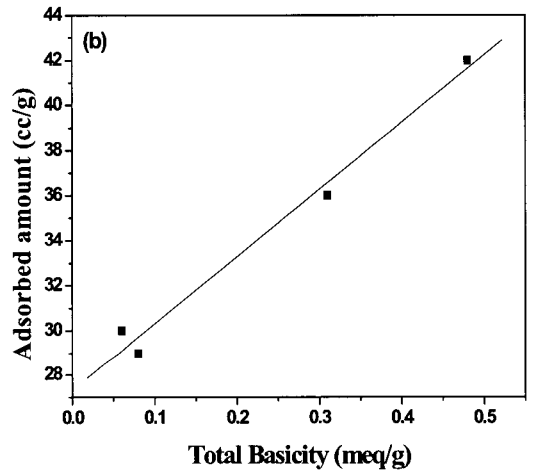
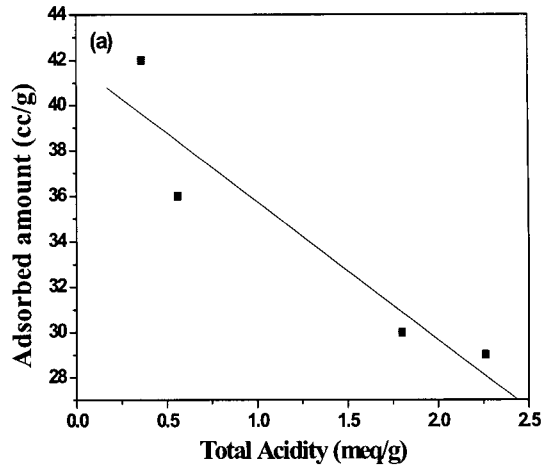


Fig. 5 Amount of methane adsorbed of activated carbons used in this study as (a)total acidity and (b)total basicity

구하였으며 산처리한 시료는 큰 변화가 없었다. 열처리한 시료의 경우는 비표면적 및 기공 부피가 다소 증가하였다. 중화적 정법으로 구한 총 표면산도는 산처리에 따라 증가하였고 염기도는 감소하였으며, 열처리에 의해서는 총산도는 다소 감소한 반면 염기도는 증가하였다. 또한, 메탄의 흡착량은 총 표면 염기도에 의존함을 알 수 있었다.

#### 후 기

이 논문은 2005년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) Y. Ming, K. O. Terry, Y. Xiao and T. M. Wang, "Compressed natural gas vehicles: Motoring towards a cleaner Beijing", *Applied Energy*, Vol. 56, No. 3, 1997, pp. 395-405.
- 2) J. Wegrzyn and M. Gurevich, "Adsorbent storage of natural gas", *Applied Energy*, Vol. 55, No. 2, 1996, pp. 71-83.
- 3) J. Sun, M. J. Rood, M. Rostam-Abadi and A. A. Lizzio, "Natural gas storage with activated carbon from a bituminous coal", *Gas Sep. Purif.*, Vol. 10, No. 2, 1996, pp. 91-96.
- 4) D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, and D. F. Quinn, "Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size", *Carbon*, Vol. 40, No. 7, 2002, pp. 989-1002.
- 5) D. Lozano-Castelló, J. Alcañiz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, D. Cazorla-Amorós and A. Linares-Solano, "Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials" *Fuel*, Vol. 81, No. 14, 2002, pp. 1777- 1803.
- 6) 김종원, 김영호, 김창수, 김해진, 박주식, 배기광, 백진욱, 송락현, 양현수, 이영석, 정영관, 최익수, 최호상, 한상섭, 황갑진, "수소에너지", 아진출판사, 서울, 2005, pp. 287-297.
- 7) 박수진, 김정순, 신채호, 이재락, "화학적 표면처리가 활성탄소의 표면 및 크롬(IV)의 흡착 속도에 미치는 영향", *J. Applied Ind. Eng. Chem.*, Vol. 11, No. 2, 2000, pp. 190-194.
- 8) 주한신, 이수일, 이영석, 안호근, "활성탄의 산 처리에 의한 표면수식 및 중금속 흡착 특성", *Applied Chem.*, Vol. 4, No. 1, 2000, pp. 173-176.
- 9) R. C. Bansal and M. Goyal, "Activated carbon adsorption", CRC press, USA, 2005, pp.1-60.
- 10) H. P. Boehm, E. Diehl, W. Neck and R. Sappok, "Surface oxide of carbon", *Angew. Chem. Internat. Ed*, Vol. 3, 1964, P. 669
- 11) D. M. Ruthven, "Principles of adsorption and adsorption process" Willey-Interscience, Canada, 1984, pp. 195.
- 12) 박수진, 신준식, J. Kawasaki, "양극산화 표면 처리된 활성탄소의 암모니아 제거", *J. Korea Ind. End. Chem.*, Vol. 14, No. 4, 2003, pp. 418-422.
- 13) W. C. Oh, C. S. Park, J. S. Bae and Y. S. Ko, "Characteristics of surface modified activated carbons prepared by potassium salt sequentially after hydrochloric Acid Treatment", *Carbon Science*, Vol. 7, No. 1, 2006, pp. 34-41.