

## 콜타르로부터 탄소섬유 제조를 위한 프리커서용 석탄계 핏치의 제조

고효준\* · 박창욱\* · 조효행\* · 유미정\*\* · 김명수\*\* · 임연수\*†

\*명지대학교 신소재공학과, \*\*명지대학교 화학공학과

### Preparation of Coal Tar Pitch as Carbon Fibers Precursor from Coal Tar

Hyo Joon Ko\*, Chang Uk Park\*, Hyo Hang Cho\*, Mi Jung Yoo\*\*,  
Myung-Soo Kim\*\* and Yun-Soo Lim\*†

\*Dept. of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin, Gyeonggi-do 449-728, Korea

\*\*Dept. of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, Gyeonggi-do 449-728, Korea

(2013년 4월 12일 접수: 2013년 5월 1일 최종수정: 2013년 5월 2일 채택)

**Abstract** Coal tar is the primary feedstock of premium graphitizable carbon precursor. Coal tars are residues formed as by-products of thermal treatments of coal. Coal tar pitches were prepared through two different heat treatment schedules and their properties were characterized. One was prepared with argon and oxidation treatment with oxygen; the other was prepared with oxygen treatment at low temperature and then argon treatment at high temperature; both used coal tar to prepare coal tar pitches. To modulate the properties, different heat treatment temperatures (300~400°C) were used for the coal tar pitches. The prepared coal tar pitches were investigated to determine several properties, such as softening point, C/H ratio, coke yield, and aromaticity index. The coal tar pitches were subject to considerable changes in chemical composition that arose due to polymerization after heat treatment. Coal tar pitch showed considerable increases in softening point, C/H ratio, coke yields, and aromaticity index compared to those characteristics for coal tar. The contents of gamma resin, which consists of low molecular weight compounds in the pitches and is insoluble in toluene, showed that the degree of polymerization in the pitches was proportional to C/H ratio. Using an oxidizing atmosphere like air to prepare the pitches from coal tar was an effective way to increase the aromaticity index at relatively low temperature.

**Key words** coal tar, coal tar pitch, softening point, C/H ratio, coke yield.

## 1. 서 론

콜타르(coal tar)는 유연탄의 열처리과정에서 만들어지는 부산물로 흑연화질 탄소(graphitizable carbon)로의 전이가 가능한 물질로 여러 가지 다른 분자구조 물질을 함유한 매우 복잡한 물질이다. 콜타르의 흑연화질 탄소로의 전이과정에서 중요한 과정은 콜타르 핏치(coal tar pitch)로의 전이이며, 콜타르 핏치는 탄소섬유, 흑연전극, 탄소/탄소 복합체의 매트릭스재료와 같은 다양한 산업적 응용을 가지고 있는 물질이다.<sup>1)</sup> 지금까지 여러 가지 방

법으로 콜타르로부터 콜타르 핏치로의 제조가 이루어졌는데 그 대표적인 방법으로는 공기에 의한 산화방법(air blowing),<sup>2,4)</sup> 열처리 방법(thermal treatment)<sup>5-6)</sup>과 화학적인 조제의 첨가(chemical additives)와 반응<sup>6)</sup>에 의한 방법으로 구분할 수 있다. 앞의 세가지 방법 중 특히, 공기에 의한 산화방법과 열처리 방법이 많이 연구되었다. 공기에 의한 산화방법은 일반적으로 핏치의 연화점(softening point)을 높이고, 연화점 상승은 공기중의 산소에 의해 콜타르 내부에 존재하는 물질들의 결합에 의해 만들어진 가교반응(cross-linked) 구조에 기인한다.<sup>2,4,7)</sup> 그러나, 공기

†Corresponding author

E-Mail : yslim@mju.ac.kr (Y. S. Lim, Myongji Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 산화에 의해 형성된 물질들의 일부는 불안정하여 열처리 동안에 분해되는 특징도 가지고 있다.<sup>4)</sup> 한편, 공기와의 반응온도가 높거나, 시간이 길어지면 핏치의 연화점 및 탄소수율(coke yield)이 매우 높아지는 경향을 보인다.<sup>4)</sup> 열처리 방법에 의한 핏치의 제조 역시 콜타르에 포함된 저분자량의 물질들이 중축합(polymerization)반응을 수반하며, 이들 중축합된 물질의 분자량 증가로 인하여 연화점과 탄소수율이 높아진다.<sup>4)</sup> 또한 상대적으로 높은 온도에서 장시간 열처리 시 이방성의 메조페이즈 핏치(mesophase pitch)로의 전이도 일어나게 된다.<sup>4,5)</sup> 또한, 저온에서의 공기침가 후 열처리 방법<sup>4)</sup>은 제조된 핏치의 점도를 높이는 메조페이즈의 형성을 억제할 수 있고 높은 탄소수율을 가지게 할 수 있다.<sup>8)</sup>

본 연구에서는 퀴놀린(quinolone, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)에 완전히 용해되는 성분으로 구성된 콜타르를 사용하여 콜타르 핏치를 제조하고 그 특성을 평가하였다. 콜타르 핏치를 제조하기 위하여 아르곤(Ar) 또는 공기 분위기(air blowing) 하에서 열처리온도를 250~400 °C에서 변화시켰으며, 제조된 콜타르 핏치들의 특성(연화점, C/H비율, 용해도, 탄소수율)을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 콜타르로부터 콜타르 핏치의 제조

Fig. 1에 콜타르를 열처리하여 콜타르 핏치를 제조하는 반응로와 Table 1에 제조조건을 나타내었다. 제조방법은 알루미늄 도가니에 20 g의 콜타르를 담은 후 전기로의 가운데에 넣고 공기 또는 아르곤을 500 cc/min으로 석영관 내부에 흘려주었고, 전기로의 가열속도는 10 °C/min으로 조절하였다. Table 1에 나타낸 것과 같이 온도와 가스 유량을 조절하여 다양한 종류의 콜타르 핏치를 제조하였다. CTP-A와 B는 산화성 가스인 공기 분위지에서, CTP-C와 D는 불활성 가스인 아르곤을, CTP-E, F,

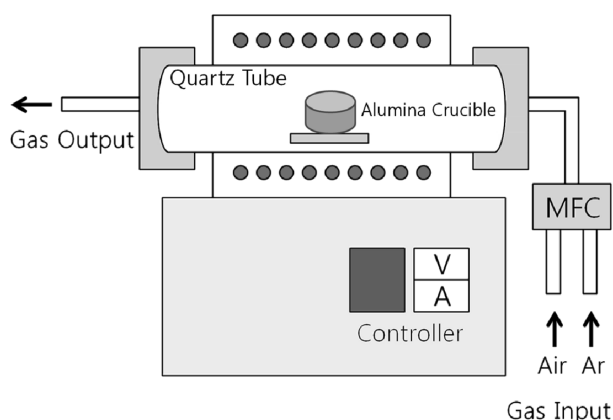


Fig. 1. Schematic diagram of furnace for heat-treatment of coal tar.

Table 1. List of Samples.

Sample	Heat treatment conditions
Raw Coal Tar	None
CTP-A	Air, 500 cc/min, 350 °C/2h
CTP-B	Air, 500 cc/min, 400 °C/2h
CTP-C	Ar, 500 cc/min, 350 °C/2h
CTP-D	Ar, 500 cc/min, 400 °C/2h
CTP-E	Air, 500 cc/min 250 °C/2h and then Ar, 500 cc/min 350 °C/2h
CTP-F	Air, 500 cc/min 300 °C/2h and then Ar, 500 cc/min 300 °C/2h
CTP-G	Air, 500 cc/min 300 °C/2h and then Ar, 500 cc/min 350 °C/2h
CTP-H	Air, 500 cc/min 300 °C/2h and then Ar, 500 cc/min 400 °C/2h

G 및 H는 저온(250~300 °C)에서는 공기를 고온(300~400 °C)에서는 아르곤 가스를 사용하여 콜타르 핏치를 제조하였다.

### 2.2 제조된 콜타르 핏치의 분석

2.2.1 제조된 핏치의 수율, 연화점 측정 및 원소분석 및 용매불용분 측정

제조된 콜타르 핏치의 수율은 화학천칭을 사용하여 10<sup>-3</sup> g까지 5회 측정하여 평균값을 사용하였고, 연화점은 제일과학의 녹는점 측정기(melting point apparatus)를 사용하여 3회 측정하여 평균온도를 사용하였다.

제조된 콜타르 핏치의 원소(C, H, N 및 S)는 Thermo Fisher Scientific사의 EA1112를 사용하여 분석하였다. 이때 전기로의 온도는 900 °C, 오븐의 온도는 65 °C, 사용 가스는 헬륨 140 ml/min와 산소 250 ml/min를 Column은 PQS(PTFE; 2M, 6\*5 mm)를 검출기(detector)로는TCD를 사용하였다. 또한 제조된 콜타르 핏치에 포함된 산소의 양은 CE사의 EA1110을 사용하여 전기로의 온도는 1040 °C, 오븐의 온도는 65 °C, 사용가스는 헬륨 120 ml/min였다. Column은 molecular sieve 5A(SS; 1M, 6\*5 mm)를 검출기로는TCD를 사용하였다.

제조된 콜타르 핏치를 100 메쉬 이하의 크기로 분쇄한 다음 1g을 달아 놓고, 수분을 완전히 제거한 후 추출용 셀룰로오즈 텀블필터(직경 28 mm, 높이 100 mm)에 넣고, 콘덴서, 싹슬렛 추출관 및 플라스크 및 가열기로 구성된 soxhlet 추출장치에서 2 시간 추출하였다. 추출이 끝나면 용매가 완전히 식은 다음 추출장치를 분해하고 텀블필터를 꺼내어 오븐에 넣은 후 가열하여 24시간 이상을 유지하여 용매를 완전히 제거하였다. 이를 다시 데시케이터 안에서 24 시간 이상 건조시키고 무게를 달아 불용분의 수율을 측정하였다.

### 2.2.2 제조된 콜타르 핏치의 TGA 및 FTIR 분석

제조된 콜타르 핏치의 열간중량변화는 Mettler Tledo사의 시차열중량분석기(SDT 851)를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 질소를 100 ml/min 흐르게 하면서 승온속도를 10 °C/min으로 하여 1000 °C까지 가열하면서 측정하였다. 또한 콜타르 핏치의 화학분석은 Shimadzu사의 FT-IR(IR Prestige-21)을 사용하여 분석하였다. DRS-8000 액세서리를 이용하여 apodization function은 Triangle, resolution은 4 cm<sup>-1</sup>의 조건으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 제조된 콜타르 핏치의 수율, 연화점 및 원소분석

연화점이 28 °C이고 C/H비율이 1.5인 콜타르를 사용하여 Table 1의 조건으로 열처리한 결과로 제조된 콜타르 핏치의 제조시 수율과 연화점 및 C/H 비율을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. 제조된 콜타르 핏치의 반응수율은 제조 조건에 따라 큰 차이를 나타냈다. 그러나 연화점의 경우 실험조건의 차이에도 불구하고 크게 세가지 정도로 나눌 수 있었다. 연화점이 300 °C 이상인 CTP-B와 H, 연화점이 185 ± 5 °C 부근인 CTP-A, D 및 G, 연화점이 130 ± 5 °C인 CTP-C, E 및 F로 나눌 수 있다.

연화점이 높아짐에 따라 C/H 비율도 높아졌다. 동일 온도에서 열처리를 한 경우에는 아르곤보다 공기로 처리한 경우에 수율과 연화점 및 C/H비율이 높아짐도 확인할 수 있었다. 연화점이 300이상인 CTP-B와 H 경우는 C/H비율이 2이상을 나타냈고, 연화점이 180 ± 5 °C인 CTP-A, D 및 G의 경우 C/H비율이 약1.8 정도를 나타냈고, 연화점이 130 ± 5 °C인 CTP-C, E 및 F의 경우 C/H비율이 약1.7 정도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

### 3.2 제조된 콜타르 핏치의 용해도와 방향족 지표

Table 3에는 제조된 콜타르 핏치들을 유기용매를 사용하여 삭스렛 추출(soxhlet extraction)방법을 사용하여 유기용매에 녹지 않는 불용분의 양을 측정된 결과이다. 제조된 콜타르 핏치를 n-헥산(normal-hexane, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), 톨루엔(toluene, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) 및 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, 이하 THF로 표기)에 추출했을 때, n-헥산에 제일 적게 용해되었고, THF에 제일 많이 용해됨을 확인할 수 있었다. 또한 연화점 및 C/H 비율이 높아질수록 각각의 유기용매에 용해되는 콜타르 핏치의 양이 감소함을 확인할 수 있었다. 연화점이 130 ± 5 °C이고 C/H비율이 1.7인 CTP-C, E 및 F의 경우, 일정량의 공기에 의해 열처리가 수행되었던 CTP-E와 F가 아르곤 분위기에서 제

**Table 2.** Yield, Softening Point and Elemental Analysis of Used Coal Tar.

Sample	Yield (%)	Softening Point (°C)	Elemental Analysis (%)					C/H ratio
			C	H	N	S	O	
Raw Coal Tar	-	28	91.93	5.00	1.16	0.39	1.52	1.5
CTP-A	67.23	183	90.62	4.17	1.16	0.23	1.67	1.8
CTP-B	47.32	Above 300	92.57	3.53	1.26	0.08	1.33	2.2
CTP-C	54.31	128	92.19	4.63	1.22	0.21	0.52	1.7
CTP-D	39.04	185	92.93	4.31	1.11	0.08	0.92	1.8
CTP-E	59.43	134	91.05	4.52	1.26	0.29	1.46	1.7
CTP-F	71.11	129	90.46	4.53	1.39	0.27	1.93	1.7
CTP-G	57.72	184	90.69	4.26	1.30	0.27	1.63	1.8
CTP-H	48.76	Above 300	90.68	3.84	1.27	0.22	1.77	2.0

**Table 3.** Amounts of Solvent Insoluble and Calculated Aromaticity Indices ( $I_{ar}$ ) from the FT-IR Spectra of Various Coal Tar Pitches.

Sample	Hexane Insoluble (%)	Toluene Insoluble (%)	THF Insoluble (%)	$\gamma$ -resin (%)	Aromaticity Index ( $I_{ar}$ )
CTP-A	83	44	40	39	0.76
CTP-B	91	75	71	16	0.76
CTP-C	78	14	5	64	0.72
CTP-D	88	55	36	33	0.81
CTP-E	86	26	15	60	0.73
CTP-F	66	22	20	44	0.79
CTP-G	87	45	44	42	0.79
CTP-H	95	60	53	35	0.79

조된 CTP-C가 용매에 의해 용해된 후의 불용성분이 많음을 확인할 수 있었다. 이는 콜타르 핏치 제조공정에서 사용된 공기가 저분자량의 물질들을 중축합하여 일정 분자량 이상의 물질로 전환시켜 사용된 용매에 대한 용해도가 적어졌기 때문에 나타난 것으로 판단된다. 아스팔텐(Asphaltenes)을 나타내는  $\gamma$ -resin(HI-TI)의 양도 연화점과 C/H비율에 많이 의존함을 알 수 있는데, 연화점과 C/H 비율이 낮을수록 높은  $\gamma$ -resin값을 나타내었다. 제조된 CTP-C와 E는 약 60~64% 정도의  $\gamma$ -resin을 가지고 있으며, CTP-F의 경우 44%의 값을 가지고 있다. CTP-F는 CTP-E와 비교 시 공기분위기에서의 열처리 온도가 300 °C로 상대적으로 높았기 때문에 저분자량의 물질이 상대적으로 감소한 것으로 판단되고, CTP-C와 비교시 단순히 비산화성 분위기인 아르곤 분위기에서 열처리 한 것보다 산화성 분위기인 공기의 첨가로 인해 중축합이 많이 일어난 것으로 판단된다. 연화점이 180 ± 5 °C이고 C/H비율이 약 1.8인 CTP-A, D 및 G의 경우에는 최종 열처리 온도에 따라 다른 결과를 가져왔다. 특히 톨루엔 불용성분의 경우 CTP-D의 경우 CTP-A와 G와 달리 높은 불용분을 남기고, THF 불용분은 상대적으로 낮은 값을 나타내 공기의 영향보다는 열처리 온도에 더 영향을 받음을 확인할 수 있었다. 또한 저분자량 물질의 함량을 나타내는  $\gamma$ -resin의 양이 연화점이 130 ± 5 °C의 핏치보다 낮아짐(33~42%)을 확인할 수 있었다. 연화점이 300 °C 이상이고 C/H비율이 2인 CTP-B와 H의 경우, 특히 공기만으로 처리한 CTP-B의 경우 CTP-H와 달리 톨루엔 및 THF 불용성분이 상대적으로 높음을 알 수 있고,  $\gamma$ -resin의 양은 제일 적음을 확인할 수 있었다. 톨루엔 불용성분의 양은 열처리 동안의 핏치 중축합의 정도<sup>4,9)</sup>를 나타내는데 130 ± 5 °C이고 C/H비율이 1.7인 CTP-C, E 및 F의 경우는 14~26%로 매우 낮은 고분자화를 보이고 있고, 연화점이 180 ± 5 °C이고 C/H비율이

약 1.8인 CTP-A, D 및 G의 경우는 44~55%로 높은 정도를 나타냈다. 연화점이 300 °C 이상이고 C/H비율이 2인 CTP-B와 H의 경우는 60~75%의 매우 높은 고분자화를 보이고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 3에 Fig. 2의 FT-IR 스펙트라로부터 계산된 방향족 지표(aromaticity indices)를 나타내었다. 방향족 지표는 M. D. Guillen등에 의해<sup>1,10)</sup> 만들어진 공식(1)에 의해 계산되었다.

$$I_{\text{aromaticity}} = \text{Abs}_{3050} / (\text{Abs}_{3050} + \text{Abs}_{2920}) \quad (1)$$

여기서  $\text{Abs}_{3050}$ 은 3050  $\text{cm}^{-1}$  흡수밴드와  $\text{Abs}_{2920}$ 은 2920  $\text{cm}^{-1}$  흡수밴드이다.

결과를 보면 연화점이 130 ± 5 °C이고 C/H비율이 1.7인 CTP-C, E 및 F의 경우,  $I_{\text{ar}}$ 이 0.72~0.79의 값을 나타냈다. 연화점이 180 ± 5 °C이고 C/H비율이 약 1.8인 CTP-A, D 및 G의 경우는, CTP-A를 제외하면 가장 높은  $I_{\text{ar}}$  값인 0.79~0.81값을 나타내었다. 공기를 취입하면서 처리된 CTP-A의 경우는 이보다 낮은 0.76를 나타냈다. 연화점이 300 °C 이상이고 C/H비율이 2인 CTP-B와 H의 경우,  $I_{\text{ar}}$  값이 매우 높을 것으로 예상되었으나, 낮은 0.76~0.79을 나타내었다. CTP-A와 C를 비교해 보면 같은 온도조건에서 콜타르를 열처리하여 콜타르 핏치를 제조시 공기를 취입하면 방향족 형성에 도움을 준다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 CTP-B와 D를 비교해 보면 높은 온도인 400 °C의 공기분위기에서는 방향족 형성에 도리어 방해가 됨을 확인할 수 있었다. 이를 통해 공기와 같은 산화성 분위기의 사용은 저온에서 사용함이 보다 더 효과적임을 CTP-F와 G를 통해 확인할 수 있었다.

또한 제조된 콜타르 핏치의 FT-IR스펙트라를 통해 관능기를 관찰하였다. Fig. 2에서 관찰되듯이 제조된 콜타르 핏치의 FT-IR 스펙트라의 정성적인 차이점을 발견하기는 매우 어려웠다. FT-IR 결과를 분석해보면 방향족 구조를 갖는 특성밴드(3050, 1611, 1505, 1052, 872, 811, 750, 438  $\text{cm}^{-1}$ )와 지방족 구조의 특성밴드(2955, 2920, 2855, 1450  $\text{cm}^{-1}$ )들을 가지고 있음을 확인할 수 있다.<sup>11-13)</sup> 특히 3050  $\text{cm}^{-1}$ 에 방향족 C-H의 신축(aromatic C-H stretch)을 나타내는 밴드가 존재했으며, 1611~1470  $\text{cm}^{-1}$ 에 방향족 C=C 그룹의 신축밴드(the stretching of aromatic C=C group)가 있었다. 또한 1300~1000  $\text{cm}^{-1}$  영역에 방향족 C-H 평면내 굽힘밴드(In-plane C-H bending aromatic bands)들이 있다.<sup>12,14)</sup> 900~700  $\text{cm}^{-1}$ 에 방향족 C-H 평면위아래 밴드(C-H group of out-of-plane bending)를 나타내는 밴드들이 존재했고, 또 438  $\text{cm}^{-1}$ 에 지방족의 평면위아래를 나타내는 밴드도 존재했다. 지방족 탄화수소의 굽힘

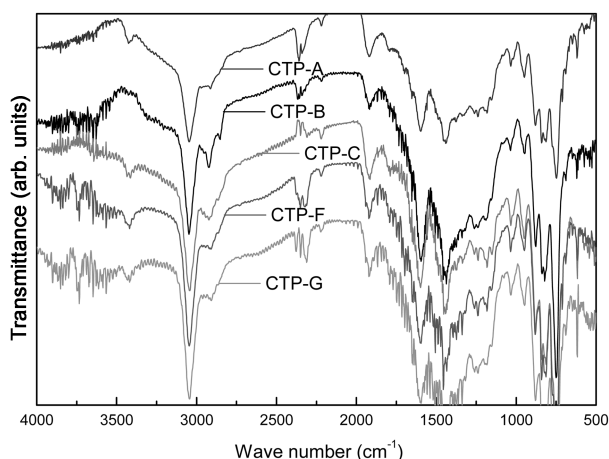


Fig. 2. FT-IR spectra of selected coal tar pitches.

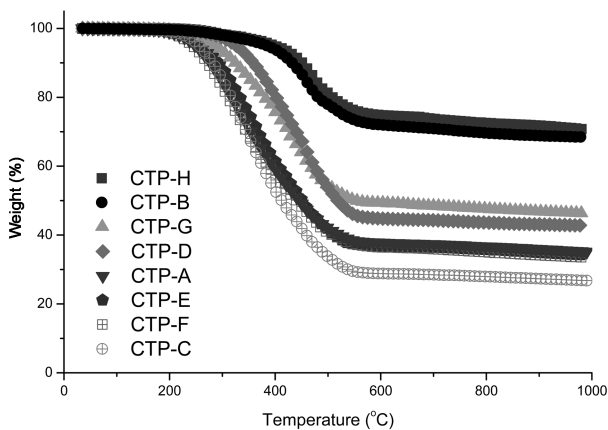


Fig. 3. TGA results of various coal tar pitches.

을 의미하는 밴드들이  $1450\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  에 존재하고 있다. 지방족 탄화수소의 신축을 의미하는 대표적인 세개의 밴드  $2955$ ,  $2920$  and  $2855\text{ cm}^{-1}$  도 존재하였다.<sup>11-12,14)</sup>

### 3.2 제조된 콜타르 핏치의 탄소수율

Fig. 3에 탄소수율을 측정하기 위한 TGA 결과를 나타내었다. 연화점이  $130 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 이고 C/H비율이 1.7인 CTP-C, E 및 F의 경우가 무게감소의 출발온도가 가장 낮은 온도에서 출발하였고  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 의 질소분위기에서 잔류탄소의 양도  $26.7\sim 34.2\%$  정도로 상대적으로 제일 낮았다. 연화점이  $180 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 이고 C/H비율이 약 1.8인 CTP-A, D 및 G의 경우는 무게감소의 출발온도 및 TGA에 의한 탄소잔류량이 CTP-C, E 및 F와 CTP-B와 H의 중간값을 나타냈다. 잔류탄소량은  $35.2\sim 56\%$  정도의 중간값을 나타내었다. 연화점이  $300\text{ }^\circ\text{C}$  이상이고 C/H비율이 2인 CTP-B와 H의 경우, 제조된 다른 콜타르 핏치보다 높은 온도에서 무게의 감소가 시작되었고, TGA에 의한 탄소 잔류량도 다른 핏치보다 상대적으로 높았다. 탄소 잔류량이  $68.4\sim 70.6\%$ 의 높은값을 나타내었다. 이를 통해 제조된 콜타르 핏치의 연화점과 C/H비율과 질소분위기하에서 TGA를 통한 탄소 잔류량은 비례함을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

연화점이  $28\text{ }^\circ\text{C}$ 인 콜타르를  $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 불활성분위기와 산화성분위기 및 이를 혼합한 분위기 등 다양한 열처리를 통해 제조한 콜타르 핏치의 경우 제조 조건에 따라 다양한 연화점과 C/H 비율을 나타내었다. 제조된

콜타르 핏치의 연화점과 C/H 비율은 서로 비례함을 확인할 수 있다. 높은 연화점의 콜타르 핏치의 C/H비율도 상대적으로 높은 값을 나타내었다. 또한 제조된 콜타르 핏치의 저분자량 화합물의 함유량을 나타내는 감마레진의 양과 축중합도를 나타내는 톨루엔 불용성분의 양도 연화점과 C/H비율에 비례함을 확인할 수 있었다. 콜타르로부터 핏치의 제조시 공기와 같은 산화성 분위기의 사용은 저온( $250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ )에서 사용함이 제조된 핏치의 방향족 지표를 높이는데 보다 더 효과적이었다. 그러나 아르곤과 같은 불활성 분위기하에서는 높은 온도( $400\text{ }^\circ\text{C}$ )에서 콜타르 핏치의 제조시 방향족 지표를 높일 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 2012년도 광역경제권거점기관지원 사업 중 탄소밸리구축사업의 연구비를 지원을 받아 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

## References

1. B. Yu, C. Wang, M. Chen, J. Zheng and J. Qi, Fuel Process. Technol. **104**, 155 (2012).
2. S. M. Zeng, T. Maeda, K. Tokumitsu, J. Mondori and I. Mochida, Carbon **31**(3), 413 (1993).
3. J. B. Barr and I. C. Lewis, Carbon **16**(6), 439 (1978).
4. C. Blanco, R. Santamaria, J. Bermejo and R. Menendez, Carbon **38**(4), 517 (2000).
5. I. C. Lewis, Carbon **18**(3), 191 (1980).
6. B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, M. F. Yardim, E. Ekinci and M. Razvigorova, Carbon **43**(2), 261 (2005).
7. J. B. Barr and I. C. Lewis, Carbon **16**(6), 439 (1978).
8. T. Maeda, S. Mingzeng, K. Tokumitsu, J. Mondori and I. Mochida, Carbon **31**(3), 407 (1993).
9. J. F. Rey and J. A. Wagner, Carbon **19**(5), 333 (1981).
10. M. D. Guillan, M. J. Lglesias, A. Dominguez and C. G. Blanco, Fuel **74**(11), 1595 (1995).
11. M. Akezuma, K. Okuzuwa, K. Esumi, K. Meguro and H. Honda, Carbon **25**(4)517 (1987).
12. M. Nakamizo and K. Tamai, Carbon **22**(2), 193 (1984).
13. S. Otanai, Carbon **5**(3), 219 (1967).
14. R. M. Silversteine, G. C. Bassler and T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th ed., p. 95, John Wiley & Sons, New York, U. S. A. (1981).