

첨가제를 이용한 액체연료의 열안정성 향상

박선희 · 김중연 · 전병희 · 한정식* · 정병훈* · 김성현†

Thermal Stability Improvement of Liquid Fuel by Using Some Additives

Sun Hee Park · Joongyeon Kim · Byung-Hee Chun ·
Jeong Sik Han* · Byung Hun Jeong* · Sung Hyun Kim†

ABSTRACT

Thermal stability of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (*exo*-THDCP) were investigated in a batch-type reactor perfectly coated with quartz. The 1 ml liquid product, which was a sufficiently small amount so as not to affect the reaction pressure, was sampled at 90 min intervals during the reaction and determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to measure thermal decomposition products of *exo*-THDCP and specify mechanism for additives (thermal stabilizer). Hydrogen donors (thermal stabilizer) such as 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (THQ), benzyl alcohol (BnOH) increased thermal stability of *exo*-THDCP. These materials donated hydrogen to radical of *exo*-THDCP produced after initiation of *exo*-THDCP to decrease activity of primary products of *exo*-THDCP.

본 연구의 목적은 열안정성을 향상시키는 첨가제 (열안정제)를 이용하여 *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (*exo*-THDCP, C₁₀H₁₆)의 열안정성을 향상시키는 것이다. 실험은 반응 진행 중 미량의 시료 추출이 가능한 회분식 반응기에서 수행되었다. 추출한 시료를 gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)를 이용해 성분 분석하여 첨가제 성능-*exo*-THDCP의 열분해성-을 확인하고, 반응시간에 따른 *exo*-THDCP의 분해생성물의 성분 및 조성 변화를 통해 첨가제의 작용 메커니즘을 규명하였다. 열안정제로써 수소공여체를 사용하여 실험한 결과 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (THQ), benzyl alcohol (BnOH) 등을 첨가하였을 때 *exo*-THDCP의 열안정성이 향상되었다. 이러한 수소공여체 물질들은 개시반응이 진행된 *exo*-THDCP 라디칼에 수소원자 (hydrogen radical)를 제공함으로 라디칼의 반응성을 완화시켜 1차 생성물의 활성을 감소시켜어 2차생성물질인 C₁₁이상 생성물의 발생을 감소시키는 것으로 밝혀졌다.

Key Words: Liquid Fuel(액체연료), Thermal Stability(열안정도), Thermal Stabilizer (열안정제)

고려대학교 화공생명공학과

* 국방과학연구소

연락저자, E-mail: kimsh@korea.ac.kr

1. 서 론

항공기 및 비행체의 속도가 초음속으로 증가

함에 따라, 공력가열과 비행체 내부에서의 온도 증가가 문제로 대두되고 있다. 이러한 열적부하는 연소기, 노즐, 연료탱크 등에 집중되어 연료 분해에 의한 침적물 발생으로 연료의 흐름에 영향을 끼쳐 시스템제어에 영향을 주며 연료공급 시스템 오작동까지 일으키는 심각한 문제를 야기할 수 있다[1].

온도제어를 위해 단일재를 사용하는 방법이 있으나 많은 열적부하를 해결하기에는 부족하며 추진기관의 무게를 증가시키는 단점이 있다. 따라서 최근엔 연료를 냉각제로 활용하는 방법이 효과적인 대책으로 연구되고 있다[2].

연료를 냉각제로 이용하려면 연료가 고온에서도 화학적으로 안정해야 하므로 연료의 열안정성을 확인하고 분해메커니즘을 파악하는 연구가 선행되어야 하고 규명된 메커니즘을 바탕으로 연료의 열 향상시킬 수 있는 열안정제(첨가제)를 개발하는 것이 절실하다[3].

따라서 본 연구의 목적은 비행체의 연료로 사용되는 *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (이하 *exo*-THDCP로 표기)의 열안정성 분석 및 열안정제를 이용하여 *exo*-THDCP의 열안정성을 향상시키는 것이다.

2. 실험

exo-THDCP의 열안정성 측정실험은 회분식반응기를 사용하여 수행되었다. 가용압력 200 bar의 스테인리스 스틸 316 재질의 반응기 (160 ml)를 사용하였고 반응기 재질에 의한 영향을 배제하기 위해 반응기 내부에 석영 재질의 플라스크를 장착한 뒤 *exo*-THDCP 100 ml를 주입하였다. 열안정제로 사용된 물질들은 순도 99% 이상의 시약을 TCI Korea에서 구입하여 사용하였으며 각 물질에 대한 정보는 Table 1.에 나타내었다.

열분해 측정 반응실험은 N₂를 사용하여 45 bar로 가압한 상태에서 단계적으로 온도를 증가시키어 반응을 진행하였으며 반응 진행 중 1 ml의 연료를 추출하여 성분을 분석하였다. 반응물과 생성물의 성분 및 조성은 GC-MS(Agilent

Table 1 Thermal stabilizer

Compound	Abbreviation	Molecular Formular
Butylated hydroxyanisole	BHA	C ₁₁ H ₁₆ O ₂
4-hydroxybenzyl alcohol	HbOH	C ₇ H ₈ O ₂
Tetralin	THN	C ₁₀ H ₁₂
1,2-benzene-dimethanol	BnDM	C ₈ H ₁₀ O ₂
Butylated hydroxytoluene	BHT	C ₁₅ H ₂₄ O
benzyl alcohol	BnOH	C ₇ H ₈ O
1,2,3,4-Tetrahydroquinoline	THQ	C ₉ H ₁₁ N

5975C, column: HP-5ms)를 이용하여 분석하였다. 성분분석시 질량검출기(Mass Detector)에 나타난 해당성분의 스펙트럼 피크가 질량검출기 라이브러리의 주 피크와 두 개 이상 상응하지 않는 것은 성분 규명이 불분명하므로 잔여성분으로 간주하였다.

3. 결과 및 고찰

exo-THDCP는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 370 °C에서 분해가 시작되어 380 °C에는 10%, 390 °C에는 20%, 400 °C에는 38%가 분해되었고 각 온도에서 연료의 분해에 따른 색깔 변화는 Fig. 2에 나타내었다.

380 °C와 390 °C에서는 반응 10 h 후 연료의 색깔은 노랗게 변하였지만 투명함을 유지하였으나 400 °C에는 반응 8 h 이후부터 불투명한 검붉은 색으로 색깔이 변화되는 것을 확인할 수가 있다. Table 2에 나타난 바와 같이, *exo*-THDCP는 개시반응 후 다양한 반응에 의해 4-Methyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-indene, Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-5-methylene-, 1-Cyclopentylcyclopentene 등의 물질로 분해되

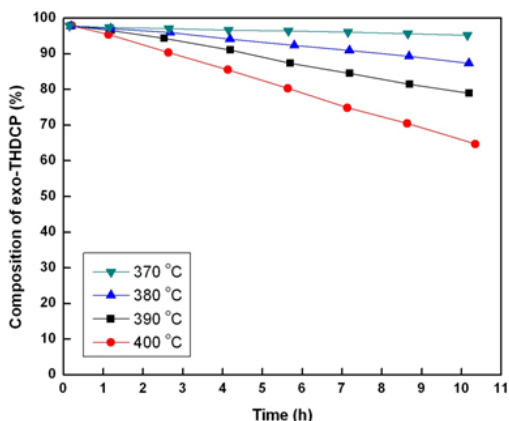


Fig. 1 Thermal decomposition rate of exo-THDCP from 370 °C to 400 °C at 45 bar

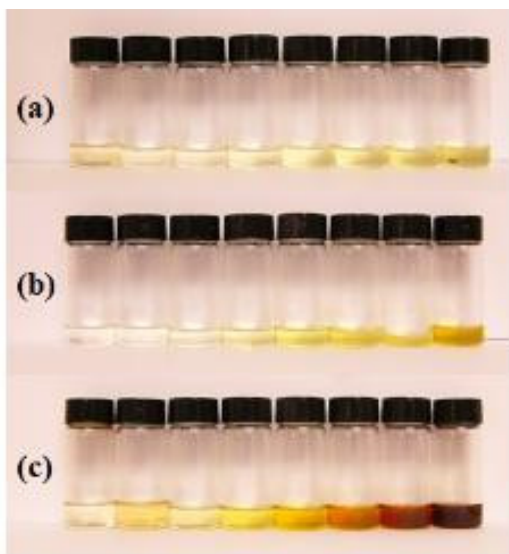


Fig. 2 Changes of exo-THDCP along reaction time with sampling interval 1.5 h at (a) 380 °C, (b) 390 °C, (c) 400 °C

는데 이때의 분해 개시반응 메커니즘은 본 연구팀에 의해 제안된 바 있다 [4].

열에 의한 exo-THDCP 분해를 감소시킬 목적으로 사용된 열안정제의 성능을 파악하기 위해, 390 °C에서 열안정제를 0.5 wt%를 첨가하여 실험을 수행하여 반응시간에 따른 exo-THDCP의 분해율을 Fig. 3에 나타내었다.

Table 2 Thermal decomposition products of exo-THDCP after 11.2 h at 370 °C, 45 bar.

Name	Molecular Formula	Comp.
Cyclopentene	C ₅ H ₈	0.07
Residue1	-	0.05
Tricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-3-ene	C ₁₀ H ₁₄	0.09
Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈	0.67
Exo-THDCP	C ₁₀ H ₁₆	95.24
4-Methyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-indene	C ₁₀ H ₁₆	0.27
Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-5-methylene-	C ₁₀ H ₁₆	0.06
Adamantane	C ₁₀ H ₁₆	0.91
Endo-THDCP	C ₁₀ H ₁₆	2.06
1-Cyclopentylcyclopentene	C ₁₀ H ₁₆	0.32
Residue2	-	0.09
Residue3	-	0.05
Residue4	-	0.08

실험결과 열안정제 무첨가시 exo-THDCP는 반응 11.2 h 후 19.5% 분해되는 반면 THQ 첨가시 10%, BnOH 첨가시 13%만 분해되는 개선 효과가 나타났다.

성능이 가장 좋게 나타난 THQ의 첨가량에 따른 열안정성 효과는 Fig. 4에 보이는 바와 같이 첨가량이 0.5wt%였을 때 연료의 분해율이 10%였던 것에 반해 0.1wt% 첨가시에는 연료 분해율이 16.5%, 0.05 wt% 첨가시에는 17.6%로 열안정 효과가 감소한다. 반면에 첨가량을 1.0 wt%로 증가시켜도 연료의 분해도는 7.4%까지 밖에 감소하지 않는 것으로 나타났다. THQ첨가량에 따른 연료의 색깔 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 첨가량이 0.5 wt%이상인 경우 연료가 노란색으로 변색되는 것이 방지되는 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과로부터 연료에 첨가되는 첨가제량은 0.5 wt%정도가 첨가량 대비 성능 효율이 가장 높은 것을 알 수 있다.

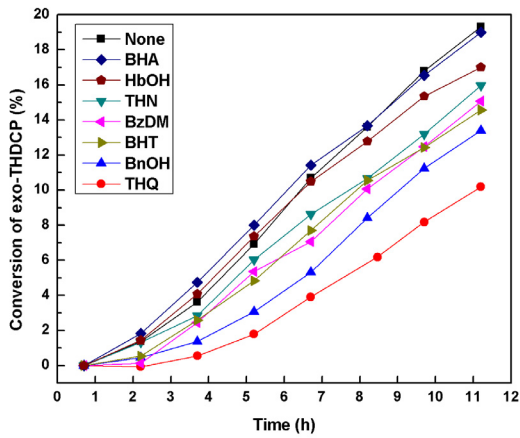


Fig. 3 Changes of conversion of exo-THDCP along reaction time with additives at 390 °C, 45 bar

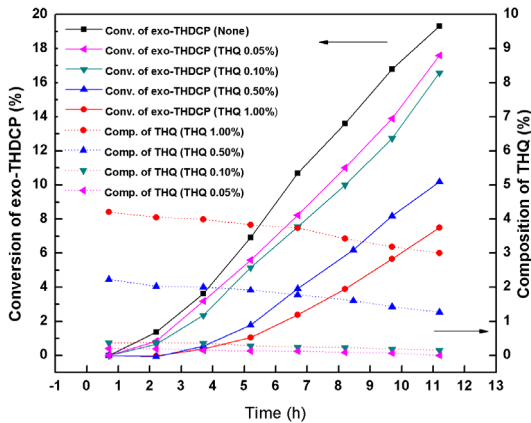


Fig. 4 Changes of conversion of exo-THDCP and composition of THQ along reaction time with varied composition of THQ at 390 °C, 45 bar

이렇게 연료의 열안정성을 향상시키는 THQ의 작용 메커니즘은 다음과 같다. 탄화수소연료가 열에 의해 분해할 때 생성되는 라디칼 (radical) 에 THQ는 수소원자를 제공하여 라디칼을 안정시켜 생성된 라디칼의 2차 분해 및 재결합 반응을 저지하고 THQ 자체는 수소원자가 빠진 Quinoline으로 안정화된다. (Fig. 6.) [5].

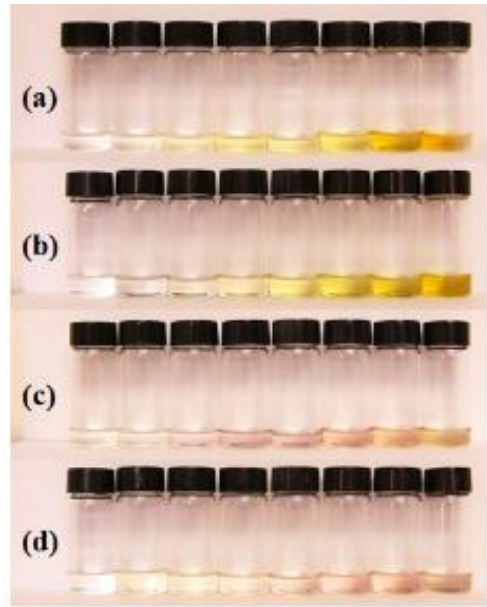


Fig. 5 Changes of exo-THDCP along reaction time with sampling interval along reaction time with varied composition of THQ (a) 0.05 wt%, (b) 0.10 wt%, (c) 0.50 wt%, (d) 1.00 wt% at 390 °C, 45 bar

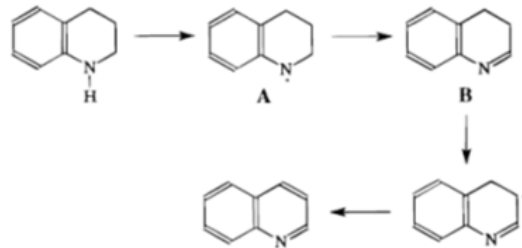


Fig. 6 Mechanism for hydrogen donation from THQ

반응 11.2 h 후 탄소수를 기준으로 분류한 생성물의 분포는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 exo-THDCP와 탄소수가 같은 C₁₀생성물들이 THQ의 첨가 유무와 무관하게 가장 많이 생성되었다. exo-THDCP의 열분해 온도인 370 °C 보다 20 °C 밖에 높지 않은 390 °C에서 실험을 수행하였기 때문에 탄소간 결합의 해리반응 보다는 탄소와 수소간 결합의 해리와 분자구조의 재배열에 의한 이성질화 개시반응이 지배적이기 때문이라고 볼 수 있다.

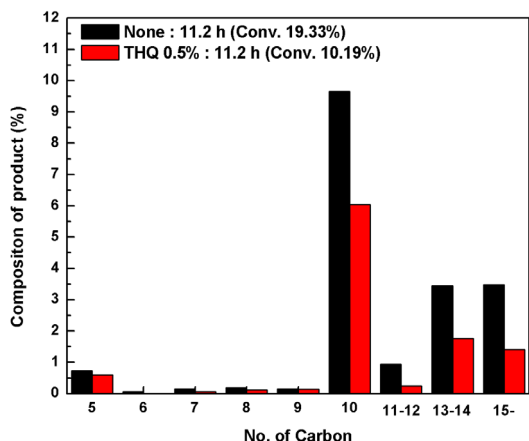


Fig. 7 Products Distribution of exo-THDCP with and without THQ after 11.2 h at 390 °C, 45 bar

THQ의 첨가 시 특히 C₁₁이상 생성물들의 발생량이 현저히 줄어든 것에 비해 C₁₀이하의 생성물들의 발생량은 상대적으로 감소폭이 작다. 이는 열에 의해 발생된 exo-THDCP의 1차생성물은 C₁₀생성물 및 라디칼들이 THQ에서 제공되는 수소원자에 의해 안정화되어 재결합반응을 일으키지 못해 2차 생성물인 C₁₁이상의 물질들의 발생량이 감소한 반면, 탄소간 결합의 해리에 의해 발생하는 C₉이하의 생성물은 수소공여체에 의해 영향을 받지 않아 발생량의 감소폭이 매우 작은 것으로 보인다.

가장 높은 열안정성 효과를 보인 THQ 다음으로 효과가 좋게 나왔던 BnOH의 경우 벤젠고리에 붙어있는 메틸기로부터 수소원자를 제공하여 exo-THDCP 라디칼을 안정화시키고 benzaldehyde (BAD)로 안정화된다.

BnOH의 메틸기의 탄소원자는 sp³ 오비탈 구조에서 수소원자 이탈 후에는 sp² 오비탈 구조를 형성함으로써 π 결합을 형성하여 안정화되고 benzaldehyde 생성 이후에는 반응이 진행되지 않는 것으로 제안할 수 있다 (Fig 8., 9.) [5].

반면 BnOH과 같이 수산화기 (hydroxyl group)가 있는 알콜류를 연료 첨가제로 넣은 경우 연료의 비극성으로 인해 수산화기로부터 수소이온 이탈 등이 발생되지 않으므로 반응시간

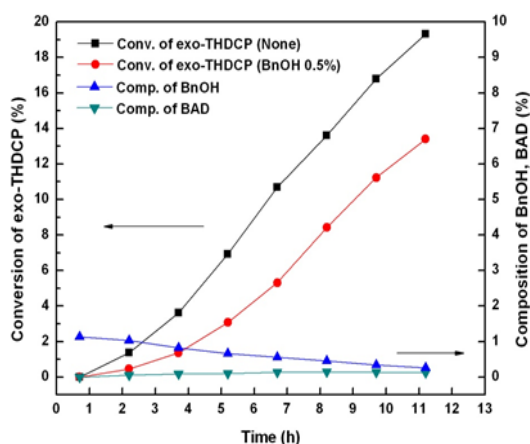


Fig. 8 Changes of conversion of exo-THDCP and composition of BnOH and BAD along reaction time at 390 °C, 45 bar

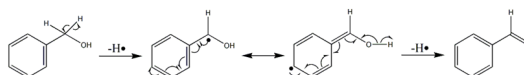


Fig. 9 Mechanism for hydrogen donation of BnOH to BAD

이 지나도 함유량이 변하지 않는다. 실제로 GC-MS 크로마토그램 결과를 보면 반응시간이 지남에 따라 페놀의 양이 반응시간에 무관하게 조성이 일정하다 (Fig. 10.). 즉 수산화기에서 수소이온이 제공되는 산화방지제와 달리 열안정제는 수소이온이 아닌 수소원자 혹은 수소라디칼 형태로 제공되어야 함을 뒷받침해준다.

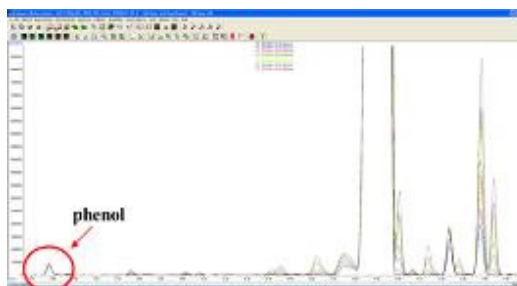


Fig. 10 GC-MS chromatogram at 390 °C, 45 bar

4. 결 론

exo-THDCP의 열분해 실험 및 열안정제를 이용한 열안정성 향상 실험을 수행하였다. 실험은 반응 진행 중 미량의 시료 추출이 가능한 회분식 반응기에서 수행되었다. 실험결과 THQ, BnOH를 첨가하였을 때 exo-THDCP의 열안정성이 향상되었다. THQ와 BnOH는 수소원자를 제공하여 열에 의해 생성된 exo-THDCP와 1차 생성물들의 라디칼을 안정화하여 열분해를 완화시키는 것을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 국방과학연구소, (주)현대로템과의 지원을 받은 연구결과 중의 일부입니다.

참 고 문 헌

1. D. Petley, "Thermal Management for a Mach 5 Cruise Aircraft Using Endothermic Fuel", AIAA 90-3284, 1990.
2. H. Huang, et al., "Endothermic heat-sink of hydrocarbon fuels for scramjet cooling" , AIAA 2002-3871, 2002,
3. B. Stiegemeier, et al., "A thermal stability and heat transfer investigation of five hydrocarbon fuels", AIAA 2002-3873, 2002.
4. S. H. Park et al., "Thermal Stability and Isomerization Mechanism of exo-Tetrahydrodicyclopentadiene: Experimental Study and Molecular Modeling", Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 8319 - 8324.
5. Emily M. Yoon et al, "High-Temperature Stabilizers for Jet Fuels and Similar Hydrocarbon Mixtures. 1. Comparative Studies of Hydrogen Donors", Energy & Fuels 1996, 10, 806-811.