

Technical Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2014.18.5.095>

## 제올라이트계 촉매의 기공구조 조절을 통한 항공유의 흡열량 향상 연구

현동훈<sup>a</sup> · 김중연<sup>a</sup> · 전병희<sup>a</sup> · 김성현<sup>b,\*</sup> · 정병훈<sup>c</sup> · 한정식<sup>c</sup>

### Improvement of Heat of Reaction of Jet Fuel Using Pore Structure Controlled Zeolite Catalyst

Dong Hun Hyeon<sup>a</sup> · Joongyeon Kim<sup>a</sup> · Byung-Hee Chun<sup>a</sup> · Sung Hyun Kim<sup>b,\*</sup> ·  
Byung-Hun Jeong<sup>c</sup> · Jeong Sik Han<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemical & Biological Engineering, Graduate School, Korea University, Korea

<sup>b</sup>Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Korea

<sup>c</sup>Advanced Propulsion Technology Center, Agency for Defense Development, Korea

\*Corresponding author. E-mail: kimsh@korea.ac.kr

#### ABSTRACT

In hypersonic aircraft, increase of aerodynamic heat and engine heat leads heat loads in airframe. It could lead structural change of aircraft's component and malfunctioning. Endothermic fuels are liquid hydrocarbon fuels which are able to absorb the heat load by undergoing endothermic reactions. In this study, *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene was selected as a model endothermic fuel and experiments on endothermic properties were investigated with pore structure controlled zeolite catalyst using metal deposition. We secured the catalyst that had better endothermic performance than commercial catalyst. The object of this study is inspect catalyst properties which have effect on heat absorption improvement. Synthetic catalyst could be applied to system that use *exo*-THDCP as endothermic fuel instead of other commercial catalyst.

#### 초 록

극초음속 비행체에서는 공기와의 마찰열과 엔진열의 증가로 기체 내부의 열적 부하가 발생한다. 이는 비행체 내부 구조물의 변형을 일으키고 오작동을 발생시킬 수 있다. 흡열연료는 액체 탄화수소 연료로써 흡열반응을 통해 열을 흡수할 수 있는 연료이다. 본 연구에서는 *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene을 모델연료로써 선정하고 제올라이트 촉매의 금속담지를 통하여 흡열특성의 변화를 측정하는 연구를 수행하였다. 이를 통하여 상용촉매보다 우수한 흡열성능을 가지는 촉매를 확보하였다. 본 연구의 목적은 흡열량 향상에 미치는 촉매의 특성을 연구하는 것이다. 이 촉매는 상용촉매를 대체하여 *exo*-THDCP를 흡열연료로 사용하는 시스템에 적용될 수 있을 것이다.

Key Words: Hypersonic Aircraft(극초음속 비행체), Endothermic Fuel(흡열연료), Zeolite(제올라이트), *exo*-THDCP(*exo*-tetrahydrodicyclopentadiene)

Received 3 June 2014 / Revised 2 September 2014 / Accepted 11 September 2014

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2014년도 춘계학술대회(2014. 5. 29-30, 서울대학교) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

#### 1. 서 론

극초음속의 영역에서 비행체는 공기와의 마찰

과 엔진에서 발생하는 열로 인해 비행체의 온도가 상승하게 된다. 이러한 경로로 발생한 열은 엔진의 구조 변화와 기능 저하를 일으킨다. 따라서 이를 막고 초음속 비행체의 원활한 운영을 위해서는 열 관리가 중요하다.

고속비행체의 열 관리를 위한 냉각기술로는 공기를 이용한 공냉각식 냉각법과 액체 메탄이나 액체 수소와 같은 극저온 연료 사용법이 있다. 그러나 공냉각식 냉각법은 극초음속 비행에서 공기와의 마찰열을 더 증가시키고, 극저온 연료는 낮은 밀도로 인하여 저장을 위한 거대한 기계장치가 필요하고, 비용이나 안전 등의 문제가 있다[1]. 따라서 최근에는 극초음속 비행체 냉각을 위한 탄화수소형 흡열연료가 대안으로 주목받고 있다.

흡열연료란 극초음속 비행체 냉각을 위해 열 분해반응 또는 촉매분해반응을 통해 열을 흡수하면서 분해가 되는 특성을 지닌 연료를 말한다. 흡열연료로부터 얻을 수 있는 흡열량(Heat sink)은 물리적인 흡열과 화학적인 흡열로 나뉜다. 물리적 흡열이란 연료의 온도 상승을 통해 흡수되는 현열(Sensible heat)이고 화학적 흡열은 연료의 화학 반응에 의해 흡수되는 반응열(Heat of reaction)이다[2]. 흡열연료를 이용한 냉각은 Fig. 1에 나타난 것처럼 직접냉각(Direct cooling)과 간접냉각(Indirect cooling) 두 가지 방식으로 나뉜다[1]. 직접냉각은 연료가 연소실에 투입되기 전 노즐벽면 내의 유로를 흐르면서 가열된 시스템을 냉각하는 방식이다. 간접냉각은 흡열연료가 시스템 외부에 설치된 열교환기 내에서 분해반응을 통해 사용된 냉각제를 다시 냉각시켜 이를 이용해 시스템의 열을 흡수하는 방식이다.

물리적 흡열인 현열은 온도와 압력과 같은 시스템의 조건이 결정되면 고정되는 값이다. 따라서 본 연구에서는 시스템의 조건을 고정시키고 화학적 흡열인 반응열을 향상시키기 위해 촉매를 사용한 실험이 진행되었다. 기존 연구에서 우수한 흡열 성능을 나타낸 상용 촉매[2]와 기공에 금속을 담지한 촉매를 비교하고 흡열량 향상에 우수한 촉매를 확인하였다.

실제 극초음속 비행체에 주로 사용되는 탄화

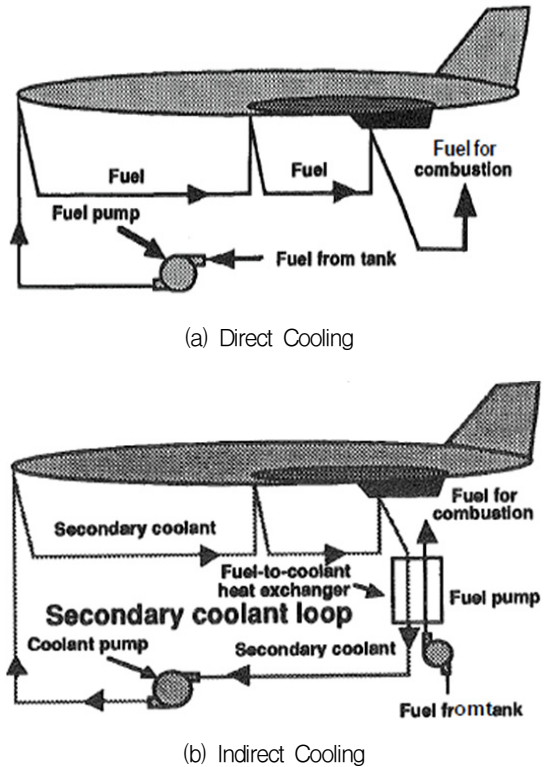


Fig. 1 Cooling system based on endothermic fuels[3].

수소 연료는 케로신 연료이다. 케로신 연료는 다양한 탄화수소들이 혼합되어 있기 때문에 흡열 특성을 해석하기가 복잡하다. 본 연구에서는 케로신 연료와 특성이 비슷하고 실제 소형 로켓 또는 소형 미사일 등에 사용되는 합성 연료인 *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene(*exo*-THDCP)를 모델연료로 선정하여 흡열량 측정 연구를 진행하였다. *exo*-THDCP에 대해서 촉매를 이용한 흡열반응은 과거에도 수차례 연구되었으나[4,5], 이들 연구는 반응경로와 생성물분포에 관해서 주로 다루었고 비행체 냉각을 위한 흡열특성은 고려하지 않았다.

본 연구의 목적은 모델연료를 통해 실제 극초음속 비행체 조건과 유사한 조건에서 흡열반응을 수행하여 촉매별 전환율 분석, 생성물 분석, 흡열량 측정을 통해 실제 비행체에 널리 사용되는 *exo*-THDCP의 흡열량 향상에 기여하는 것이다.

Table 1. Model endothermic fuels.

Structure	Fuel type	Formula	Critical point
Ring	exo-tetrahydrodicyclopentadiene (exo-THCDP)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> 	428°C 36.6 bar

2. 촉매 준비

본 연구에서는 흡열반응 향상을 위한 촉매로 제올라이트 촉매를 사용하였다. 상용촉매는 Zeolyst사로부터 ZSM-5(CBV2314)를 확보하여 사용하였다. 구매시에는 양이온의 형태가 암모늄으로 되어있으므로 550°C, 6시간 동안 소성하여 HZSM-5로 만들어 활성을 갖게 하였다.

금속은 양이온 형태의 산화물을 이온교환법으로 담지하였다. 사용된 금속의 종류는 총 3가지로 Pd, Pt, La이다. 이들은 기존에 탄화수소의 분해 반응에 많이 사용되던 금속이다. 금속 담지를 위해 사용된 시약은 Palladium(II) nitrate hydrate(205761, Aldrich), Platinum(II) chloride (206091, Aldrich) Lanthanum nitrate solution (35204, Fluka)이다.

금속 담지 과정은 다음과 같다. 각 양이온 금속을 0.1 M 용액 100 mL를 준비한다. 여기에 촉매 10 g을 첨가한 후, 80°C에서 3시간동안 교반한다. 교반이 완료된 촉매는 여과 후 120°C에서 12시간 건조를 수행한 후, 550°C, 질소 분위기에서 6시간 동안 소성을 진행한다.

제올라이트에 의한 흡열반응은 제올라이트의 산점(Acid site)에서 발생하는데, 이러한 산점 특성을 파악하기 위하여 NH<sub>3</sub>-TPD(Ammonia temperature programmed desorption) 분석을 수행하여 Fig. 2에 나타내었다. 금속을 담지한 제올라이트는 상용 제올라이트에 비해 산점이 감소함을 알 수 있다. 이는 제올라이트의 기공에 금속이 담지되면서 산점을 막기 때문이다. 이렇게 금속이 기공을 막은 것을 Table 2를 통해 확

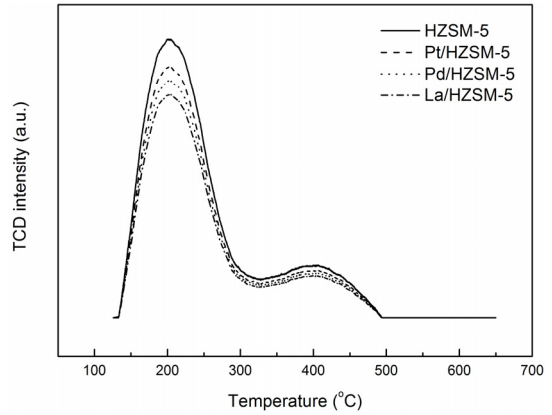


Fig. 2 Ammonia TPD of catalysts.

Table 2. Physical properties of zeolites.

	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Mesopore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Micropore volume (cm <sup>3</sup> /g)
Commercial	429	0.219	0.25
Pt/HZSM-5	417	0.212	0.23
Pd/HZSM-5	415	0.210	0.22
La/HZSM-5	416	0.211	0.24

인할 수 있다. Table 2는 BET 분석을 통하여 각 제올라이트의 기공구조를 분석한 결과이다. 이렇게 제올라이트의 산점을 막은 금속은 흡열반응에서 새로운 활성점의 역할을 수행한다.

3. 흡열반응실험

흡열반응실험은 흐름식 반응기(Flow reactor, Fig. 3)에서 수행되었다. 연료를 고압펌프를 이용하여 10 ml/min의 유량으로 공급한다. 공급된 연료는 반응기에 도입되기 전 예열기(preheater)를 통과하는데, 이때의 온도는 연료의 분해가 시작되기 전의 온도(400°C)이다. 예열기에서 나온 연료는 촉매가 설치된 반응기를 통과한다. 촉매가 설치된 반응기는 노(Furnace)를 통해 실험온도인 550°C까지 가열된다. 반응기에는 촉매층이 설치되어있고, 촉매층 중심부에는 Stainless steel

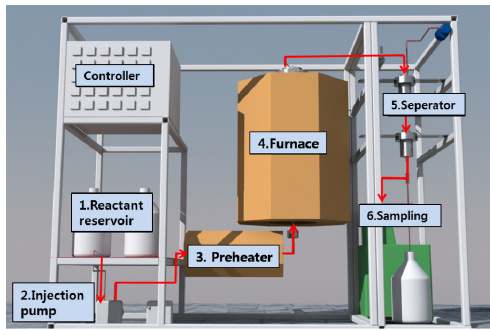
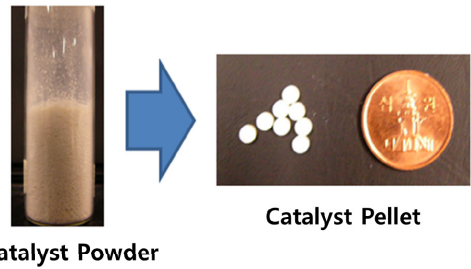


Fig. 3 Flow reactor for endothermic reaction.

재질로 된 실린더 형태의 막대가 있으며, 내부에 온도센서가 삽입되어있다. 연료는 촉매층을 통과 하면서 흡열반응에 의해 주위로부터 열을 흡수 하기 때문에 Stainless steel 재질의 막대는 촉매 층 시작부분과 끝부분에서 온도차가 발생한다. 이 온도차를 통해 반응의 흡열량을 계산한다. 반응 후 나온 생성물들은 분리조를 통하여 기상생 성물과 액상생성물로 분리되고, 기상은 GC/FID 와 GC/TCD, 액상은 GC/MS를 이용하여 조성 분석을 수행한다. 현열 계산은 미국표준기술연구 소(NIST)에서 개발한 SUPERTRAPP 프로그램을 이용하여 계산하였다. 총 흡열량은 Stainless Steel의 밀도, 온도변화, 비열을 통해 측정하였다. SUPERTRAPP 프로그램은 다양한 탄화수소들의 열역학적 물성과 물리적 물성 데이터를 온도 및 압력조건에 따라 계산하여주는 프로그램이다. 선 진국에서 발표된 흡열연료 연구관련 논문에서도 이 프로그램이 사용되었다[1,6].

흡열반응에 사용된 촉매는 powder 형태의 제올라이트를 Fig. 4와 같이 pellet 형태로 성형하여 사용하였다.



Catalyst Powder

Catalyst Pellet

Fig. 4 Catalyst pellet.

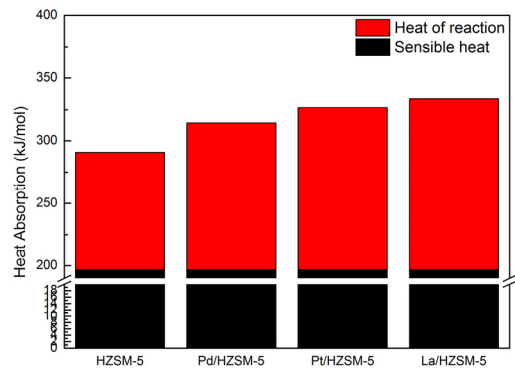


Fig. 5 Heat absorption of *exo*-THDCP.

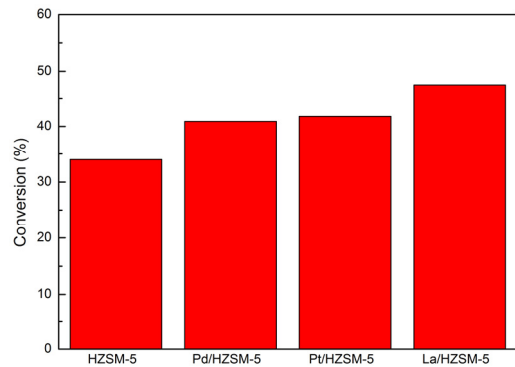


Fig. 6 Conversion of *exo*-THDCP.

#### 4. 실험 결과

*exo*-THDCP의 흡열반응은 Fig. 3과 같은 흐름 형 반응기에서 진행되었다. 실험 조건은 550°C, 50 bar, 60 ml/min-g(WHSV)에서 수행되었다. Fig. 5는 각 촉매별 흡열량 측정 결과를 나타낸다. 금속 담지 촉매에 의한 흡열반응이 일어난

경우 일반 상용 촉매를 사용하였을 때 보다 흡열량이 증가하는 것이 확인되었기 때문에, 금속 담지 촉매의 사용을 통해 흡열연료를 이용한 비행체 냉각능력 향상을 시킬 수 있을 것으로 예상된다. La/HZSM-5는 촉매 중에서 흡열량 향상이 가장 뛰어난 것으로 나타났다. 현열은 온도와 압력 조건이 결정되어 있기 때문에 모든 실험조

Table 3. Product distribution classified by number of carbons.

Composition (%)	below C10		C10	above C10
	C1-C4	C5-C9		
Commercial	9.3	11.2	7.2	3.2
Pd/HZSM-5	9.9	11.4	8.4	3.5
Pt/HZSM-5	10.1	11.2	9	2.9
La/HZSM-5	12.1	13.2	9	2.9

건에서 동일하다. 하지만 반응열의 크기는 흡열 반응의 전환율과 생성물 분포에 따라 결정된다.

Fig. 6에 각 촉매별 흡열반응 전환율 결과를 나타내었다. 전환율은 금속을 담지하였을 경우 모두 증가하는 것으로 확인됐다. 또한 촉매별 전환율의 크기는 흡열량의 크기와 같은 경향을 가지는 것으로 나타났다.

반응열의 크기는 생성물분포에도 영향을 받는다. Table 3은 반응을 통해 나온 생성물을 탄소 수별로 분류한 표이다. 대체적으로 흡열반응 생성물에서 저분자 탄화수소의 비율이 높으면 반응열이 증가하는 것으로 나타난다[7]. Table 3에서도 같은 경향을 확인할 수 있다. C1-C4의 저분자 탄화수소 생성량이 가장 많은 La/HZSM-5가 높은 흡열량을 나타냈다.

Fig. 7은 반응 생성물을 분자구조별로 분류하여 나타낸 것이다. 모든 반응에 *exo*-THDCP의 이성질체 구조를 가지는 방향족 탄화수소가 주로 생성되었다. 금속을 담지함에 따라 선형 탄화수소에서 불포화 탄화수소(Olefin)의 비율이 상대적으로 증가하였다. 또한 흡열량이 증가함에 따라 선형 불포화 탄화수소의 비율도 증가하였다. 따라서 촉매의 의한 흡열반응에서는 *exo*-THDCP의 고리구조가 해리되는 반응이 많이 발생하여 저분자 탄화수소의 생성이 주요 반응으로 일어난다는 것을 알 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 비행체 냉각에 이용되는 흡열

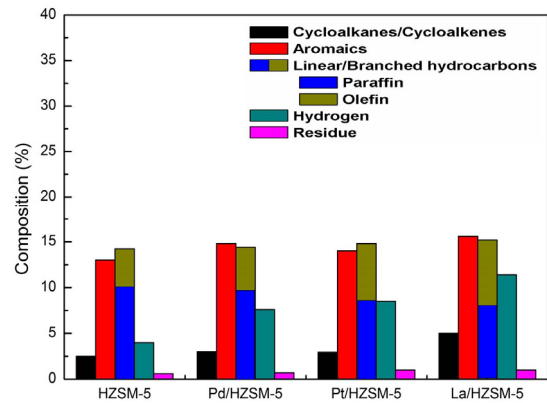


Fig. 7 Product distribution classified by molecular structure.

연료로 *exo*-THDCP를 선정하고 흡열량 측정 연구를 수행하였다. 또한 흡열량 및 냉각능력 향상을 위해 촉매를 적용하였다. 흡열량을 측정하며 연료의 전환율과 생성물의 분포를 분석하여 촉매 기공에 담지된 금속에 따라 달라지는 흡열특성을 파악하였다. La이 담지된 촉매는 반응물의 전환율과 생성물 중 C1-C4 저분자 탄화수소와 불포화 탄화수소의 비율이 높아 흡열량이 높게 나타났다. 이는 La이 다른 금속에 비해 탈수소화 반응에 유리하기 때문으로 해석된다. 이 결과는 실제 비행체에 많이 이용되는 *exo*-THDCP를 흡열연료로 사용하는 경우에 그 기초자료로 활용될 가치가 있다.

## 후 기

한국추진공학회 학술대회에서 처음 발표를 수행하면서 같은 분야에 종사하는 다른 사람들의 연구 성과를 확인하고 정보를 공유할 수 있어서 감사했습니다. 이를 통해 새로운 지식을 습득하고 더 나아가 현재 진행하는 연구를 한 단계 진보시킬 수 있는 지혜를 획득한 것 같았습니다. 또한 조금은 모자란 저의 연구로 한 편의 논문이 완성된다는 것에 스스로 뿌듯함을 느꼈습니다. 앞으로 연구를 지속적으로 수행하여 더 발전된 결과를 도출해 낼 수 있도록 하겠습니다.

## References

1. Sobel, D.R. and Spadaccini, L.J., "Hydrocarbon Fuel Cooling Technologies for Advanced Propulsion," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 119, No. 2, pp. 344-351, 1997.
2. Kim, J., Park, S.H., Chun, B.H., Kim, S.H., Jeong, B.H. and Han, J.S., "A Technical Review of Endothermic Fuel Use on High Speed Flight Cooling," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 14, No. 2, pp. 71-79, 2010.
3. Petley, D., Jones, S. and Dziedzic, W., "Analysis of Cooling Systems for Hypersonic Aircraft," *AIAA 3rd International Aerospace Planes Conference*, Orlando, FL., U.S.A., AIAA-91-5063, Dec. 1991.
4. Wang, Y., Shah, N. and Huffman, G.P., "Pure Hydrogen Production by Partial Dehydrogenation of Cyclohexane and Methylcyclohexane over Nanotube-Supported Pt and Pd Catalysts," *Energy & Fuels*, Vol. 18, No. 5, pp. 1429-1433, 2004.
5. Shukla, A.A., Gosavi, P.V., Pande, J.V., Kumar, V.P., Chary, K.V.R. and Biniwale, R.B., "Efficient Hydrogen Supply through Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane over Pt/metal Oxide Catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 9, pp. 4020-4026, 2010.
6. Huang, H., Spadaccini, L.J. and Sobel, D.R., "Fuel-Cooled Thermal Management for Advanced Aeroengines," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 126, No. 2, pp. 284-293, 2004.
7. Kim, J., Park, S.H., Chun, B.H., Jeong, B.H., Han, J.S. and Kim, S.H., "Improvement of the Heats of Reaction in Endothermic Reactions of Methylcyclohexane with Zeolites," *Catalysis Today*, Vol. 185, No. 1, pp. 47-53, 2012.