



## 초고속 비행체 냉각을 위한 연료의 흡열성능 개선용 성형촉매 적용연구

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

### Improvement of Endothermic Characteristics with Catalyst Molding in Hypersonic Aircraft Cooling System

Dong Hun Hyeon<sup>a</sup> · Tae Ho Lee<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 were investigated in endothermic fuel cooling system with zeolite catalyst. Three shapes of catalysts have been manufactured and endothermic characteristics were recovered. Binded catalyst showed higher heat absorption and conversion than other two zeolite catalysts. In product distribution, binded catalyst showed higher aromatics composition.

#### 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 연료로 흡열반응을 통해 열을 흡수할 수 있는 연료이다. 본 연구에서는 *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene을 모델연료로 선정하고 흡열 냉각 시스템에 제올라이트 촉매를 사용하여 흡열반응을 수행하였다. 세 가지 형태로 촉매를 성형하여 각 형태별 흡열 성능 차이를 관찰하였다. 본 연구에서 바인더가 첨가된 촉매가 더 높은 흡열량과 전환율을 보였다. 생성물 분석 결과 바인더 첨가 촉매에서 방향족의 생성이 더 많은 것을 확인하였다.

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

Received 23 August 2016 / Revised 6 March 2017 / Accepted 12 March 2017

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

#### 1. 서 론

극초음속의 영역에서 비행체는 공기와의 마찰과 엔진에서 발생하는 열로 인해 비행체의 온도가 상승하게 된다. 이러한 경로로 발생한 열은 엔진의 구조 변화와 기능 저하를 일으킨다. 따라서 이를 막고 극초음속 비행체의 원활한 운영을 위해서는 열 관리가 중요하다.

극초음속 비행체의 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[1,3]. 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.

실제 극초음속 비행체에 주로 사용되는 탄화수소 연료는 케로신 기반의 첨가제가 포함된 항공유 연료이다. 일반적인 항공유는 다양한 탄화수소들이 혼합되어 있기 때문에 흡열특성을 해석하기가 복잡하다. 본 연구에서는 실제 소형 로켓 또는 소형 미사일 등에 사용되는 합성 연료인 *exo-tetrahydrodicyclopentadiene (exo-THDCP)*를 모델연료로 선정하여 흡열량 측정 연구를 진

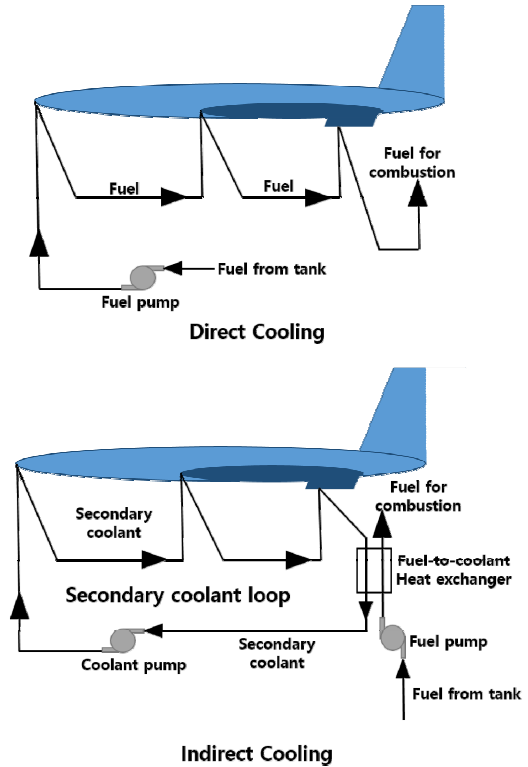


Fig. 1 Cooling system based on endothermic fuels[3].

Table 1. Model endothermic fuels.

Structure	Fuel type	Formula	Critical point
Ring	<i>exo-tetrahydrodicyclopentadiene (exo-THDCP)</i>	$C_{10}H_{16}$ 	428 °C 36.6 bar

행하였다. Table 1에 *exo-THDCP*에 대한 간단한 정보를 표시하였다. *exo-THDCP*에 대해서 촉매를 이용한 흡열반응은 과거에도 수차례 연구되었으나[4,5], 이들 연구는 반응경로와 생성물분포에 관해서 주로 다루었고 비행체 냉각을 위한 흡열특성은 고려하지 않았다.

물리적 흡열인 현열은 온도와 압력과 같은 시스템의 조건이 결정되면 고정되는 값이다. 따라서 본 연구에서는 시스템의 조건을 고정시키고 화학적 흡열인 반응열을 향상시키기 위해 촉매

를 사용한 실험이 진행되었다. 본 연구의 목적은 성형된 제올라이트를 흡열반응에 적용하여 전환율 분석, 생성물 분석, 흡열량 측정을 통해 실제 비행체에 널리 사용되는 *exo*-THDCP의 흡열량 향상에 기여하는 것이다.

## 2. 촉매준비

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

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. Table 2는 BET (Brunauer-Emmett-Teller, ASAP 2020, Micrometrics) 분석을 통하여 제올라이트의 기공 구조를 분석한 결과이다.

## 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 스테인리스 스틸 304 재질로 된 실린더 형태의 막대가 있으며, 내부에 온도센서가 삽입되어있다. 연료는 촉매층을 통과하면서 흡열반응에 의해 주위로부터 열을 흡수하기 때문에 스테인리스 스틸 304 재질의 막대는 촉매층 시작부분과 끝부분에서 온도차가 발생한다. 이 온도차를 통해 반응의 흡열량을 계산한다. 반응 후 나온 생성물들은 분리조를 통하여 기상생성물과 액상생성물로 분리되고, 기상은 GC/FID (Gas chromatography/flame ionization detector)와 GC/TCD (GC/thermal conductivity detector), 액상은 GC/MS (GC/mass selective detector)를 이용하여 조성분석을 수행한다. 현열 계산은 미국표준기술연구소(NIST)에서 개발한 SUPERTRAPP 프로그램을 이용하여 계산하였다[6]. 총 흡열량은 스테인리스 스틸의 밀도, 온도변화, 비열을 통해 측정하였다.

흡열반응에 사용된 촉매는 파우더(Powder) 형태의 제올라이트와 Fig. 4와 같이 펠릿(Pellet) 형태로 성형된 촉매, 그리고 Fig. 5와 같이 지지체를 이용하여 성형된 촉매이다. 지지체 성형 촉매는 HZSM-5 1 g과 Boehmite 0.43 g을 혼합하여 제작되었다.

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)
HZSM-5	429	0.219	0.25

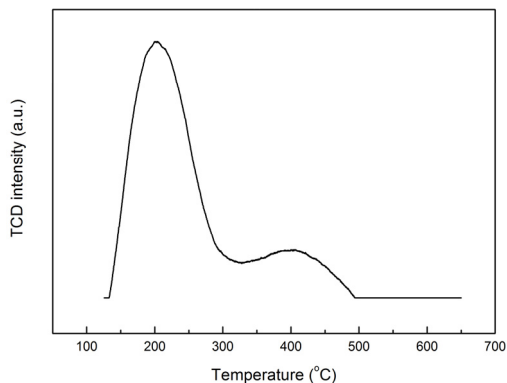


Fig. 2 Ammonia TPD of catalyst.

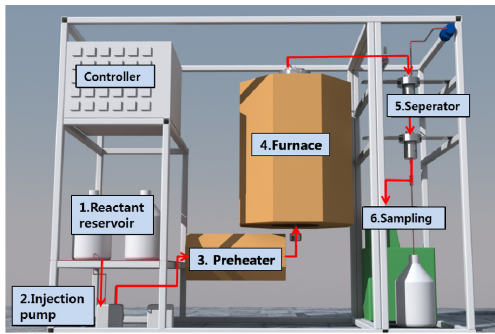


Fig. 3 Flow reactor for endothermic reaction.

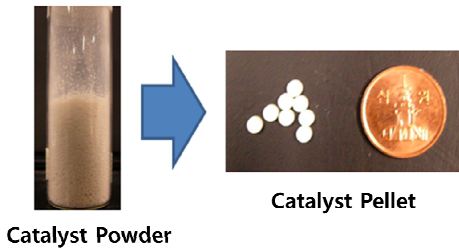


Fig. 4 Catalyst pellet.

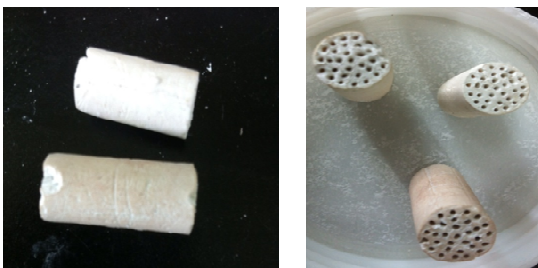


Fig. 5 Catalyst pellet with binder.

#### 4. 실험결과

*exo*-THDCP의 흡열반응은 Fig. 3과 같은 흐름형 반응기에서 진행되었다. 실험 조건은 550°C, 50 bar, 55.7 min<sup>-1</sup>(WHSV)에서 수행되었다. 흡열량은 약 230 kJ/mol로 계산되었다. Fig. 6은 흡열량 측정 결과를 나타낸다. 파우더(Powder)와 펠릿(Pellet) 성형 촉매는 비슷한 흡열량을 나타내었고 지지체를 이용하여 성형한 촉매는 상대적으로 높은 흡열량을 나타내었다. 현열은 온

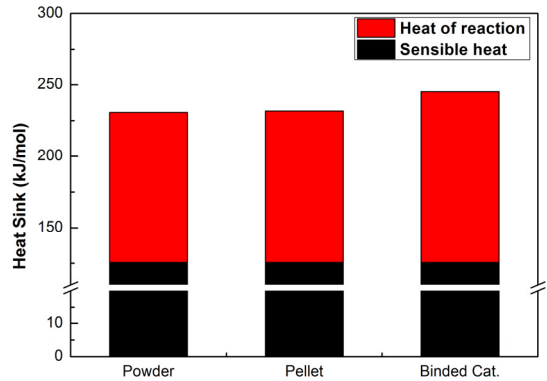


Fig. 6 Heat absorption of *exo*-THDCP.

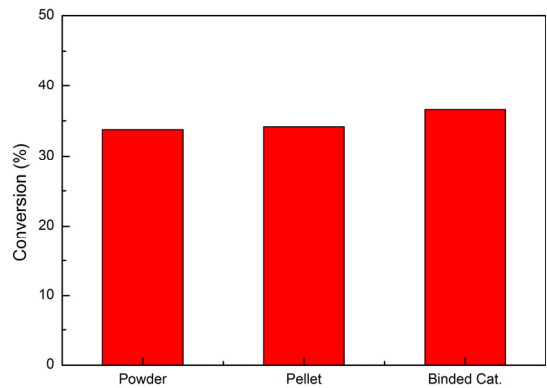


Fig. 7 Conversion of *exo*-THDCP.

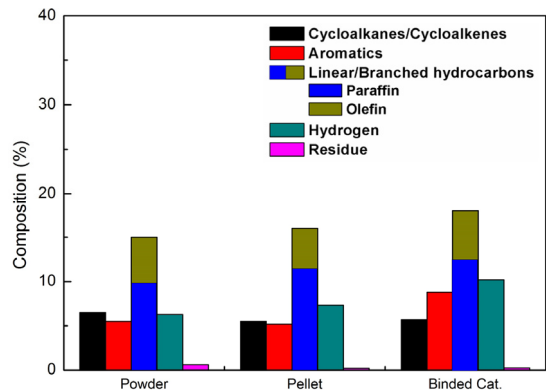


Fig. 8 Product distribution classified by molecular structure.

도와 압력 조건이 결정되어 있기 때문에 모든 실험조건에서 동일하다. 하지만 반응열의 크기는

흡열 반응의 전환율과 생성물 분포에 따라 결정된다.

Fig. 7에 각 촉매별 *exo*-THDCP의 전환율을 나타내었다. 지지체 성형 촉매가 앞의 두 촉매보다 높은 전환율을 기록하였다. 이는 촉매별 흡열량 변화 추이와 유사한 경향성을 나타낸다.

Fig. 8은 반응 생성물을 GC/MS를 통하여 분자구조별로 분류된 결과를 나타낸 것이다. 모든 반응에 *exo*-THDCP의 이성질체 구조를 가지는 방향족 탄화수소(Aromatics)가 주로 생성되었다. 지지체 성형 촉매는 파우더(Powder)형 촉매와 펠릿(Pellet)형 촉매에 비해 상대적으로 방향족 화합물의 생성이 증가되는 것이 확인되었다. 방향족 화합물은 다른 탄화수소에 비해 표준생성엔탈피가 높다. 따라서 방향족 탄화수소의 생성량이 많을수록 흡열량이 더 증가하게 된다. 그런데 방향족 화합물은 촉매 내의 코킹 물질의 전구체 역할을 하여 촉매의 비활성화를 일으키는 것으로 알려져 있다[7]. 따라서 지지체 성형 촉매는 초기에는 조금 더 높은 흡열량을 가지지만 시간이 지날수록 촉매 성능이 더 빠르게 감소할 것으로 예상할 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 비행체 냉각에 이용되는 흡열 연료로 *exo*-THDCP를 선정하고 흡열량 측정 연구를 수행하였다. 또한 흡열량 및 냉각능력 향상을 위해 촉매를 적용하였다. 또한 촉매 형태에 따른 흡열량의 변화를 확인하였고, 전환율과 생성물 분포 분석을 통해 바인더가 첨가된 촉매가 더 많은 방향족을 생성한 것을 확인하였다. 이 결과는 실제 비행체에 많이 이용되는 *exo*-THDCP를 흡열연료로 사용하는 경우에 그 기초자료로 활용될 가치가 있다.

## 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. Hyeon, D.H., Kim, J., Chun, B.H., Kim, S.H., Jeong, B.H. and Han, J.S., "Improvement of Heat of Reaction of Jet Fuel Using Pore Structure Controlled Zeolite Catalyst," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 18, No. 5, pp. 95-100, 2014.
3. Petley, D., Jones, S. and Dziedzic, W., "Analysis of Cooling Systems for Hypersonic Aircraft," *3rd International Aerospace Planes Conference*, Orlando F.L., 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. Moulijn J.A., van Diepen A.E., and Kapteijn F., "Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 212, Issue 1-2, pp. 3-16, 2001.