

흡열연료 종류와 촉매 성형 방법에 따른 분해특성과 코크 생성에 관한 연구

이태호* · 강삿별** · 김성현*†

*고려대학교 화공생명공학과
02841 서울특별시 성북구 안암로 145
**국방과학연구소
34060 대전광역시 유성구 북유성대로 488번길 160
(2019년 5월 20일 접수, 2019년 6월 19일 수정본 접수, 2019년 6월 23일 채택)

Study on the Fuel Decomposition Characteristics and Coke Formation by Type of Endothermic Fuel and Method of Catalyst Molding

Tae Ho Lee*, Saetbyeol Kang** and Sung Hyun Kim*†

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 145, Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Korea
**Agency for Defense Development, 160, Bugyuseong-daero 488beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, 34060, Korea
(Received 20 May 2019; Received in revised form 19 June 2019; accepted 23 June 2019)

요 약

본 연구에서는 흡열연료의 종류와 촉매의 성형 방법에 따른 연료의 분해특성 및 코크 생성에 대하여 분석하였다. 실험에 사용된 연료는 methylcyclohexane (MCH), *n*-dodecane 그리고 *exo*-tetrahydrodipentadiene (*exo*-THDCP)이며, 백금을 담지한 USY720에 압력만을 가하여 제조한 disk 형태, binder와 silica solution을 혼합하여 제조한 pellet 형태의 제올라이트를 촉매로 사용하였다. 성형 방법에 따른 촉매의 특성은 X-ray 회절분석법(XRD), 주사전자현미경(SEM), 질소흡탈착등온선 그리고 암모니아 승온탈착분석법을 통해 분석하였으며, 연료가 초임계 상태로 존재할 수 있는 고온 고압의 조건(500 °C, 50 bar)에서 반응을 진행시킨 후에 생성된 혼합물은 가스 크로마토그래프 질량분석계(GC-MS), 촉매에 생성된 코크는 열중량분석기를 사용하여 분석하였다. 이와 같은 분석을 수행한 결과, 반응 후 생성물의 조성은 연료를 구성하는 화합물의 구조에 따라 크게 차이를 보였다. 또한, 촉매의 성형 방법에 따른 결정성이나 표면 특성의 변화는 미미하였으나, 비교적 큰 변화를 보인 산점과 기공 특성이 생성물과 코크 생성량 및 조성의 변화에 영향을 주는 것으로 확인되었다.

Abstract – This study was carried out to investigate fuel decomposition characteristics and coke formation according to types of endothermic fuels and methods of catalyst molding. Methylcyclohexane (MCH), *n*-dodecane, and *exo*-tetrahydrodipentadiene (*exo*-THDCP) were used as the endothermic fuels. As a catalyst, USY720 supported with platinum was used. It was manufactured by only using pressure to disk-type, or pelletized with a binder and a silica solution. The characteristics of the catalysts according to the molding method were analyzed by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption-desorption isotherm, and ammonia temperature programmed desorption analysis. The reaction was carried out under conditions of high temperature and high pressure (500 °C, 50 bar) in which the fuel could exist in a supercritical state. The product was analyzed by gas chromatograph/mass spectrometer and the coke produced by the catalyst was analyzed by thermogravimetric analyzer. After the reaction, the composition of the products varied greatly depending on the structure of the fuel. In addition, the crystallinity and surface properties of the catalysts were not changed by the method of catalyst molding, but the changes of the acid sites and the pore characteristics were observed, which resulted in changes in the amount and composition of products and coke.

Key words: Endothermic reaction, Methylcyclohexane, *n*-dodecane, *exo*-Tetrahydrodipentadiene, Zeolite, USY720

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimsh@korea.ac.kr

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.

1. 서 론

초음속 비행체는 공기와의 마찰에 의해 그 온도가 상승하게 되며, 이는 엔진의 변형이나 고장의 원인이 된다. 따라서 열부하를 제어하는 것은 매우 중요하며, 이를 냉각하기 위한 방법으로서 공기를 이용하는 공냉 방식과 액화 메탄이나 액화 수소와 같은 극저온 연료를 사용하는 방식이 기존에 사용되었다. 그러나 이러한 방식은 마찰열의 발생으로 인해 오히려 냉각 효율이 떨어지거나 까다로운 저장조건이 요구되는 등의 문제점을 가지고 있어[1], 최근에는 이에 대한 대안으로서 탄화수소 계열의 흡열연료를 사용하여 냉각하는 기술이 연구되고 있다. 흡열연료는 고온의 추진체 엔진 내부에서 주변의 열을 흡수하여 분해될 수 있으며, 이때 발생하는 흡열량의 계산을 위해서는 온도에 따라 증가하는 물리적 흡열인 현열(sensible heat)과 물질이 분해되면서 흡수하는 화학적 흡열(endothermic heat)을 함께 고려하여야 한다[2]. 연료의 열용량 및 온도에 의해서 결정되는 현열을 조절하여 흡열량을 증가시키는 데에는 한계가 있으며, 연료의 분해반응 및 생성물의 조절을 통해 흡열량을 증가시킬 수 있다.

흡열반응을 일으킬 수 있는 연료에는 Jet A-1, JP-7, JP-8, NORPAR-1 등이 있으나, 이러한 연료들은 여러 가지 물질들이 섞여있는 혼합물로서 복잡한 조성을 갖기 때문에 분해 특성을 분석하기에는 어려움이 있다. 따라서 단일 물질로 이루어진 흡열연료 또는 연료를 구성하는 혼합물 중에 대표 물질을 선정하여 그에 대한 분해특성을 연구할 수 있으며[3], 여기에는 JP-9, kerosene 유형의 연료를 구성하는 성분 중 고리형 탄화수소화합물의 대표물질인 methylcyclohexane (MCH) [4,5], NORPAR-12와 JP-7 연료를 구성하는 성분 중 사슬형 탄화수소화합물의 대표물질인 *n*-dodecane [6,7] 그리고 단일 물질로서 흡열 연료로 사용되는 *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (*exo*-THDCP)가 있다. 이러한 연료들은 초음속 비행체의 실제 운용 시에 공기와의 마찰에 의해 주변이 고온 고압의 상태가 되는 것을 고려하여 고온 고압의 초임계 조건하에서 수행하여야 한다[8-13].

흡열연료의 사용을 통해 냉각 효율을 극대화하기 위해서는 열분해 반응과 더불어 촉매가 사용되는 반응도 활용할 수 있으며[14,15], 이 때 사용되는 촉매 중의 하나인 제올라이트는 골격 구조에 많은 산점을 포함하고 있어, 기공과 산점의 조절을 통한 반응 제어가 용이하다[16,17]. 그러나 반응 과정에서 탄소 부산물인 코크(coke)가 생성되며, 이는 촉매의 비활성화를 유발하고 성능을 감소시키는 단점을 갖는다[18]. 이와 관련하여 코크에 의해 촉매의 기공이 막히는 현상을 방지하는 기술과 코크 생성 속도를 조절하기 위하여 제올라이트의 중기공을 향상시키는 기술 등에 관한 연구가 다양하게 진행되고 있다[19-22].

초임계 조건 하에서 다양한 연료의 분해 특성을 연구하는 것은 새로운 흡열 연료를 설계하는 데에 필수적이다. 또한 실제 운용 시

에 촉매를 사용하지 않고 연료의 열분해만으로 주변의 열부하를 제어하는 데에는 한계가 있기 때문에, 촉매 조건하에서의 연료의 분해 특성에 관한 연구도 매우 중요하다. 따라서 본 논문에서는 MCH와 *n*-dodecane 그리고 *exo*-THDCP를 실험 대상 연료로 선정하고 중기공이 많이 형성된 USY720 제올라이트를 촉매로 선정하여 실제 운용조건과 유사한 환경인 흐름형 반응기에서 연료의 촉매 분해반응을 관찰하고 그 특성을 분석하였다. 또한 제올라이트를 성형하는 방법에 따라 변화하는 촉매의 특성과 이에 따른 촉매의 비활성화 방지 효과를 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료 특성

본 연구에서 사용된 연료는 MCH (≥99%, Sigma-Aldrich), *n*-dodecane (≥99%, Sigma-Aldrich) 그리고 *exo*-THDCP(국방과학연구소 제공)이며, 각 연료의 구조와 분자식 그리고 임계점에 관한 정보를 Table 1에 정리하였다.

촉매로는 USY720 제올라이트(Zeolyst International에서 구매)에 0.5 wt%의 백금이 담지된 것(국방과학연구소 제공)을 사용하였다. 촉매 성형 방법에 따른 특성 변화와 이를 사용하였을 때 나타나는 연료 분해 반응에서의 변화를 관찰하기 위하여 압력만을 가하여 성형한 disk 형태, binder와 실리카 용액을 첨가하여 성형한 pellet 형태의 두 가지 촉매를 사용하였으며, 촉매 성형 과정과 만들어진 결과물을 Fig. 1에 나타내었다.

성형 방법에 따른 촉매의 결정성, 표면 모양, 기공 그리고 산점을 각각 X-ray 회절분석법(XRD, SmartLab, Rigaku), 주사전자현미경(SEM, Quanta 250 FEG, FEI), 질소흡탈착등온선(N₂ adsorption-desorption isotherm, ASAP 2020, Micrometrics), 암모니아 승온탈

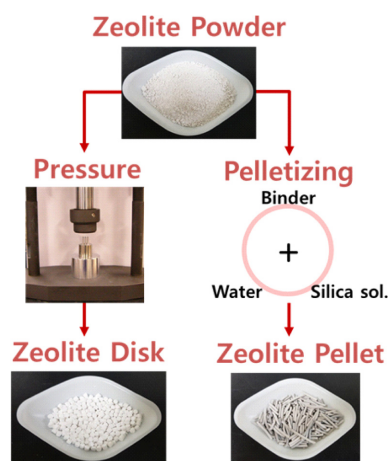


Fig. 1. Processes of the catalyst molding.

Table 1. Physical properties of the fuels

Fuel	Structure	Formula	Molecular structure	Critical point
MCH	Ring	C ₇ H ₁₄		299 °C 34.7 bar
<i>n</i> -dodecane	Linear	C ₁₂ H ₂₆		385 °C 18.2 bar
<i>exo</i> -THDCP	Ring	C ₁₀ H ₁₆		428 °C 36.6 bar

착분석(NH₃-TPD, BEL-CAT-B, BEL Japan Inc.)을 통하여 확인하였다.

2-2. 실험 조건

실험은 실제 운용 환경과 비슷한 조건인 고온 고압의 흐름형 반응기에서 진행되었다. 각 연료가 초임계 상태로 존재할 수 있는 온도와 압력 조건은 Table 1에 명시된 각 연료의 임계점에 해당하는 값 보다 높아야 한다. 따라서 반응 온도는 500 °C, 압력은 50 bar으로 설정하여 연료가 충분히 초임계 상태로 존재할 수 있는 조건에서 반응을 진행하였다. 반응기 내부에 존재하는 산소는 연료의 열분해 과정에 영향을 줄 수 있으므로 질소로 10분간 purging하여 제거하였다. 각 실험에서 사용한 촉매의 양은 약 1.0 g이며 반응기 내부에 고정층 형태로 채워 넣었다. 고압용 펌프를 사용하여 3 ml/min의 유량으로 연료를 공급하였으며, 연료가 촉매층을 통과한 후 분해된 생성물이 나오는 시점부터 15분 간격으로 시료를 채취하여 60분 이후까지 실험 당 총 5개의 시료를 채취하여 분석하였다. 채취된 시료의 성분은 기체크로마토 질량분석기(GC/MS)를 사용하여 분석하였다.

2-3. 코크 생성 분석

반응 후에는 열중량분석기(TGA, Q50, TA Instrument)를 사용하여 촉매에 생성된 코크를 분석하였다. 이 때, 공기(Air)를 공급하면서 800 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시킨 후 5분간 이 온도를 유지하면서 시료의 질량 감소량을 측정하였으며, 이를 토대로 다음과 같은 식을 통해 코크 생성량을 구하였다.

$$\text{Cole Weight Percent (wt\%)} = \frac{\text{Mass of Sample Before TGA} - \text{Mass of Sample After TGA}}{\text{Mass of Sample After TGA}} \times 100$$

또한, TGA 결과를 토대로 온도에 따른 시료의 질량 변화 그래프(DTG graph)를 도시하여 연료의 종류와 촉매의 성형방법에 따른 코크의 성분 변화를 간접적으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 특성 분석 결과

Disk 형태와 pellet 형태로 성형한 촉매의 결정성에 변화가 있는지 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 두 가지 형태의 촉매 모두 USY720의 XRD 측정 결과와 동일한 패턴을 보이는 것으로 확인되어, 촉매의 성형 방법에 따른 결정성의 변화는 없는 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 촉매의 성형 방법에 따른 표면 특성 변화를 SEM을 통해 관찰한 결과를 나타내었다. (a)는 disk 형태, (b)는 pellet 형태의 촉매 표면 사진이며, 첫 번째 열의 사진에서 각각의 형태를 확인할 수 있다. 이들의 표면을 확대한 사진을 통해 성형 방법이 표면 특성에 큰 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있다. 두 가지 형태의 촉매 모두 촉매 입자 간 간격이 좁게 형성되어 있으며, 특히 10,000배로 확대한 사진에서도 두 촉매의 형상 차이는 거의 없는 것으로 확인되었다.

Fig. 4에는 두 촉매에 형성된 기공 크기의 분포도를 분석한 결과를 나타내었다. Disk 형태의 촉매에는 2 nm 크기의 기공이 주로 분포하고 있으며, 10 nm와 20 nm 크기의 기공도 일부 존재하는 것을

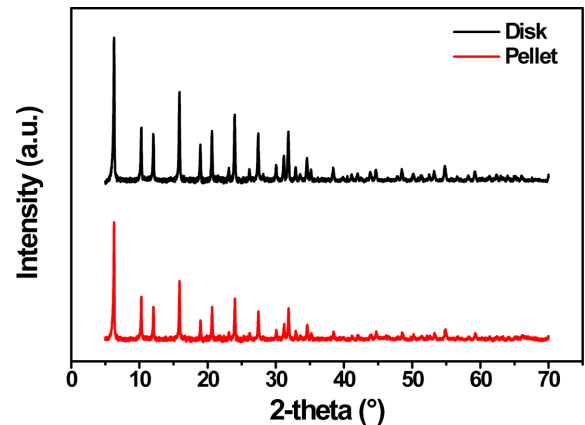


Fig. 2. XRD spectra of the catalysts.

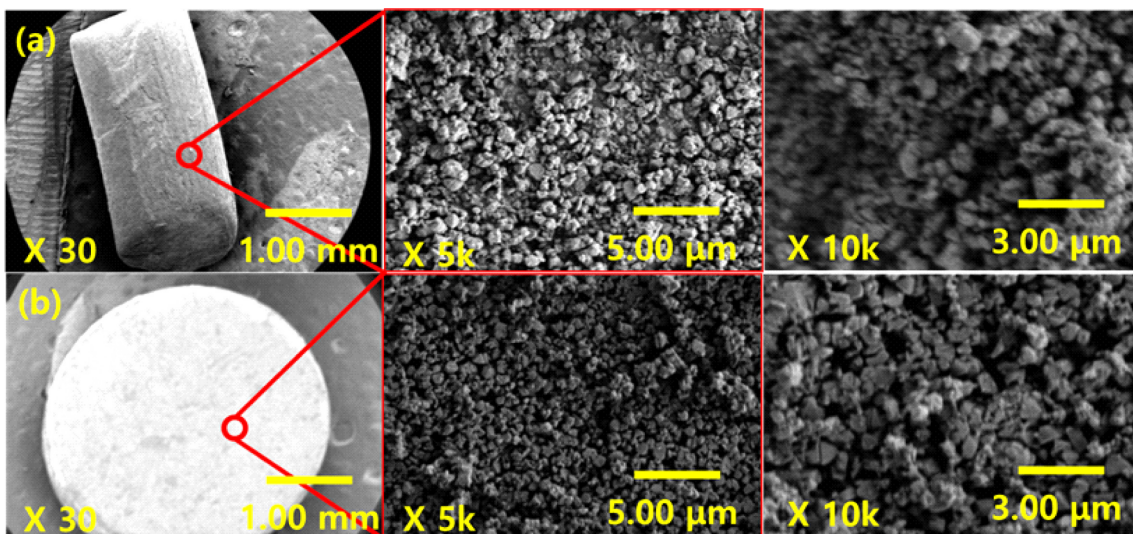


Fig. 3. SEM images of the disk and pellet type of catalyst; (a): disk, (b): pellet.

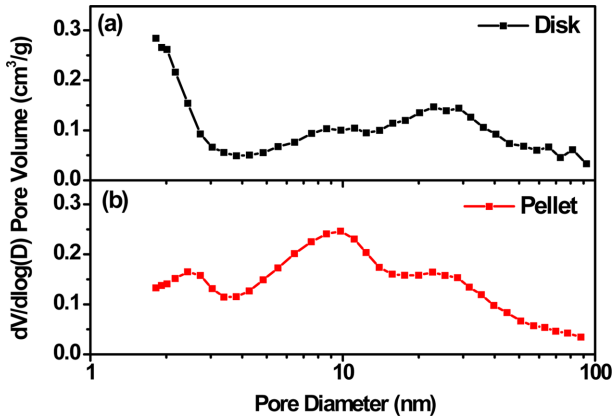


Fig. 4. Pore size distribution of the catalysts;(a): disk, (b): pellet.

Table 2. Porosity of the catalysts

	BET surface area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Mesopore volume (cm ³ /g)
Disk	851.8	0.245	0.150
Pellet	668.8	0.188	0.220

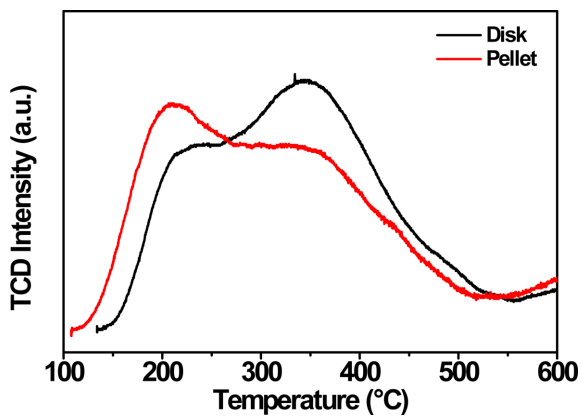


Fig. 5. NH₃-TPD results of the catalysts.

확인할 수 있다. pellet 형태 촉매의 경우에는 2 nm 크기의 기공 분포는 줄어들고 10 nm 크기의 기공 분포는 늘어난 것으로 확인되었는데, 이러한 기공 크기 분포의 변화는 pellet 제조에 사용한 binder 물질의 기공 특성에 의한 것으로 판단된다. 실제로 binder 물질을 질소 흡탈착 등온선 분석을 통해 분석한 결과, 주로 10 nm 크기의 기공이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로 촉매의 성형 방법에 따른 산점 밀도를 암모니아 TPD로 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. disk 형태 촉매의 경우에는 380 °C 부근의 강산점 피크가 200 °C 부근의 약산점 피크보다 높게 측정되었으며, pellet 형태 촉매의 경우에는 약산점 피크가 강산점 피크보다 높게 측정된 것을 확인할 수 있다. pellet 제조 과정에서 SiO₂/Al₂O₃ 비가 30인 기존의 촉매에 binder 물질이 첨가되어 SiO₂/Al₂O₃ 비가 2.5로 감소하였고, 이로 인해 암모니아 TPD 측정 결과에서 pellet으로 만든 촉매의 산점 특성 변화가 발생하였다.

촉매의 특성을 분석한 결과, 성형 방법에 따른 결정성과 표면 특성의 변화는 관찰할 수 없었으나 기공 크기 분포와 산점 밀도에서 차이를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

3-2. 연료 분해 결과

여러 가지 연료의 시간에 따른 전환율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. MCH와 *n*-dodecane의 경우에는 시간에 따른 전환율의 변화가 각각 5.8%, 15.2%로 낮게 나타났으며, 촉매 성형 형태에 따른 전환율의 차이 또한 크지 않았다. 그러나 *exo*-THDCP의 경우, 반응 초기에는 약 85% 이상의 높은 전환율을 보이다가 disk 형태의 촉매를 사용한 경우와 pellet 형태의 촉매를 사용한 경우에 각각 30분, 45분 이후부터 전환율이 급격하게 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 다만 pellet 형태 촉매의 경우에는 60분 이후에도 disk 형태의 촉매보다 높은 전환율을 유지하는 것으로 미루어 보았을 때, pellet 형태의 촉매가 disk 형태의 촉매보다 비활성화 되는 속도가 느리다는 것을 알 수 있다.

반응 후에 생성된 액상의 물질을 GC/MS로 분석하여 탄소수별로 분류한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. (a)와 (b)는 MCH, (c)와 (d)는 *n*-dodecane 그리고 (e)와 (f)는 *exo*-THDCP를 연료로 사용하였을 경우에 얻어진 물질별 수율을 나타낸 것이며 첫 번째 열은 disk 형태, 두 번째 열은 pellet 형태의 촉매를 사용한 결과이다. MCH와 *n*-dodecane의 경우에는 전환율의 경우와 마찬가지로 다른 형태의 두 촉매를 사용함에 따른 물질별 수율의 차이가 크지 않았다. 그러나 *exo*-THDCP의 경우, disk 형태의 촉매를 사용하였을 때에는 C₁₀ 성분의 수율이 반응 후 30분까지는 감소하다가 그 이후부터 증가하였으며, C₁₂₊ 성분의 경우에는 반응 후 30분까지는 증가하다가 그 이후부터 감소하였다. 반면에 pellet 형태의 촉매를 사용한 경우에는 C₁₀ 성분의 수율이 반응 후 45분까지 감소하다가 60분 이후에 증가하였으며, C₁₂₊ 성분의 경우에는 반응 후 45분까지 증가하다가 그 이후부터 감소하는 경향을 보였다. 이는 Fig. 6에서 전환율이 급격히 감소하는 시점과 일치한다.

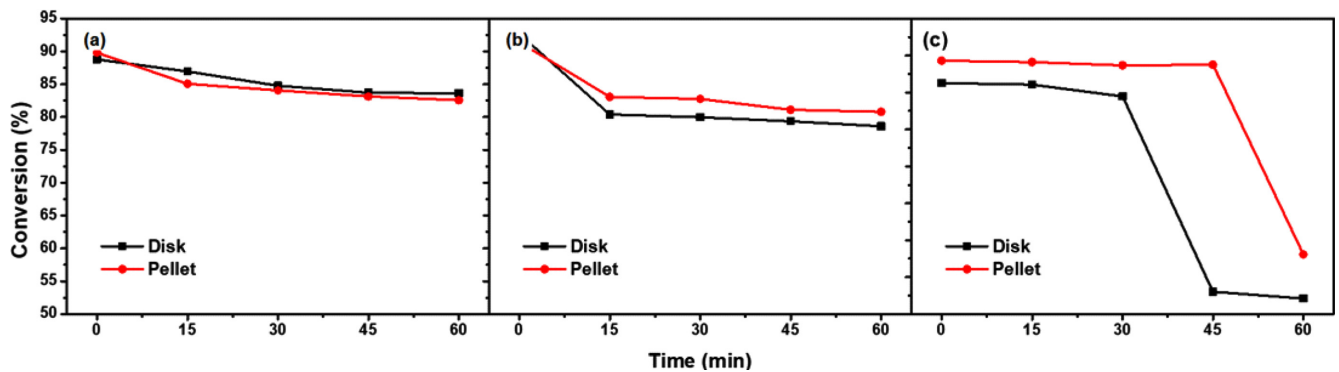


Fig. 6. Conversion by fuels according to the catalytic molding method; (a): MCH, (b): *n*-dodecane, (c): *exo*-THDCP.

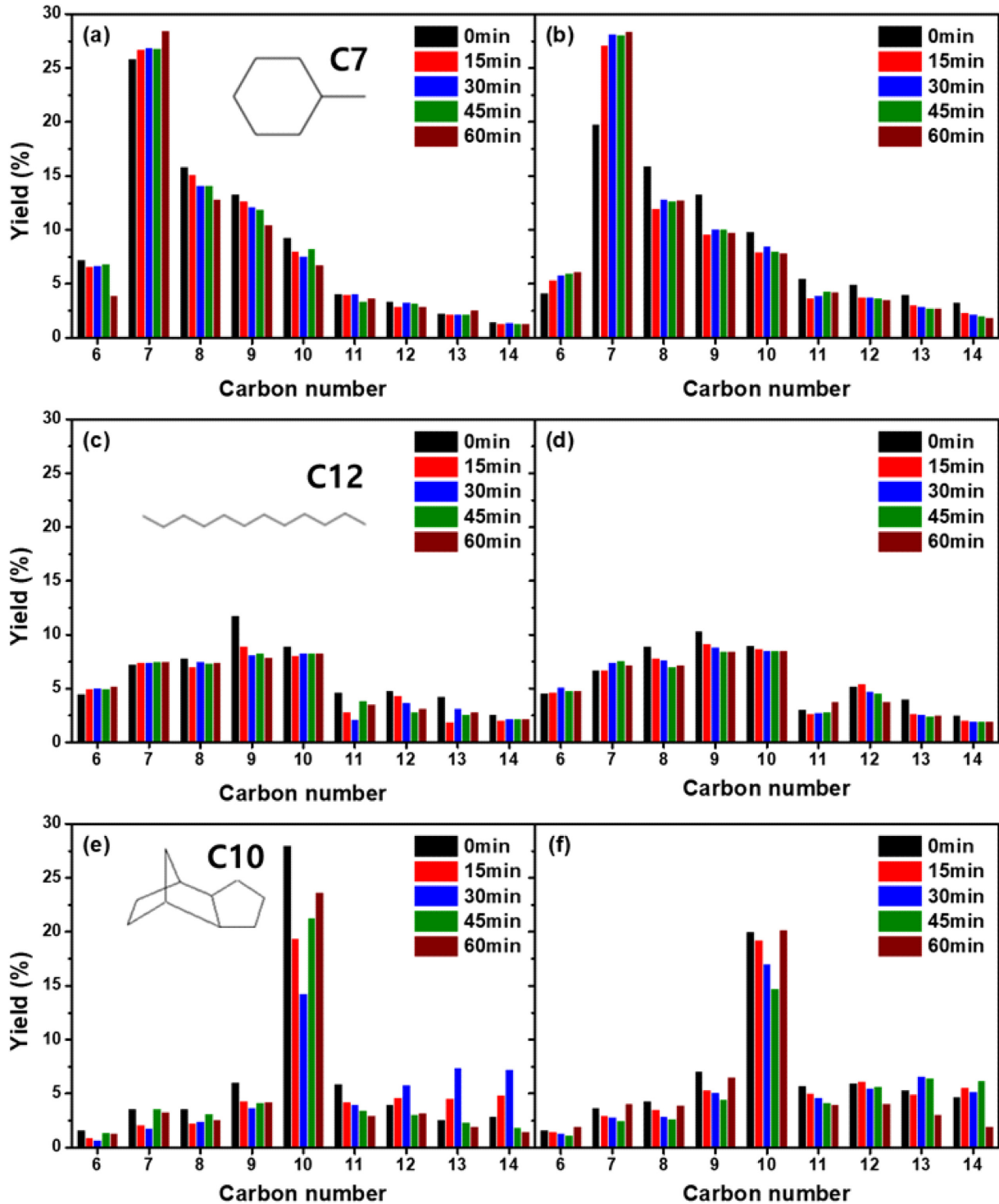


Fig. 7. Yields of products classified by compound type according to the catalytic molding method; (a), (b): MCH (disk, pellet), (c), (d): *n*-dodecane (disk, pellet), (e), (f): *exo*-THDCP (disk, pellet).

Fig. 8에는 반응 후에 얻어진 생성물을 고리형 탄화수소화합물인 Cycloalkane과 Cycloalkene, 방향족 화합물인 aromatic, 사슬 및 가지형 탄화수소화합물인 Linear와 Branched 그리고 이들에 속하지 않는 성분인 Other로 구분하여 나타내었다. (a)와 (b)는 MCH, (c)와 (d)는 *n*-dodecane 그리고 (e)와 (f)는 *exo*-THDCP를 연료로 사용하였을 경우이며 첫 번째 열은 disk 형태, 두 번째 열은 pellet 형태의 촉매를 사용한 결과이다. 먼저 고리형 탄화수소화합물인 MCH와

exo-THDCP가 분해되면 주로 방향족 화합물이 생성되는 것을 확인할 수 있으며, 이때 방향족 화합물의 수율은 *exo*-THDCP를 사용하였을 때에 더 높게 나타나고 MCH의 경우에는 고리형 탄화수소의 수율도 높은 것을 확인할 수 있다. 반면에 사슬형 탄화수소 연료인 *n*-dodecane를 사용하였을 경우, 반응 초기에는 방향족 화합물이 주로 생성 되었으나 반응시간이 길어질수록 사슬 및 가지형 탄화수소가 주로 생성되는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과를 통해 같은

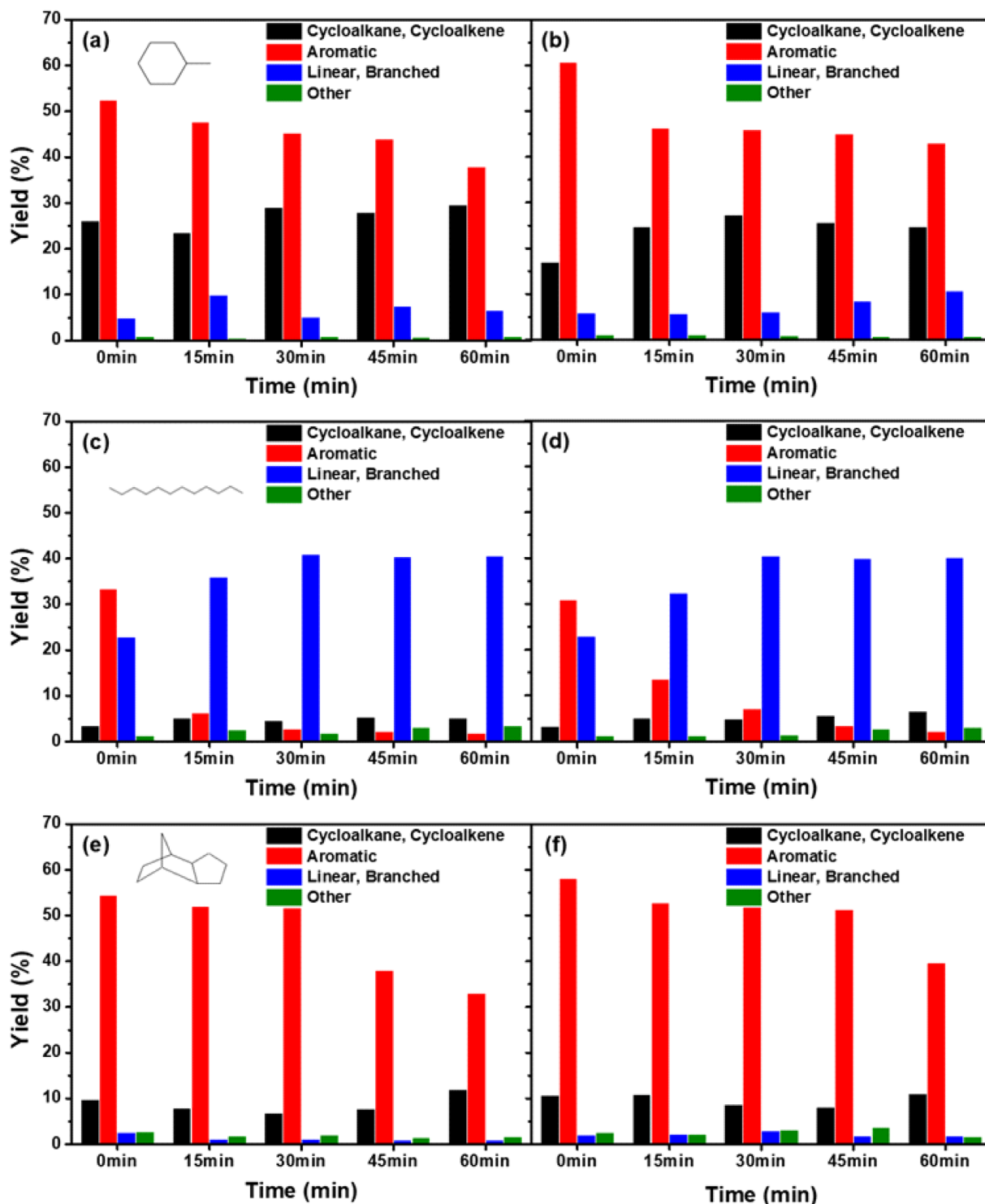


Fig. 8. Yields of products classified by compound type according to the catalytic molding method; (a), (b): MCH (disk, pellet), (c), (d): *n*-dodecane (disk, pellet), (e), (f): *exo*-THDCP (disk, pellet).

고리형 탄화수소의 연료를 사용할지라도 반응 후에 생성되는 물질의 조성은 연료의 화학구조에 따라 달라질 수 있으며, 사슬형 탄화수소의 분해 과정에서 촉매 분해 반응 초기에는 방향족 화합물이 생성될 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7과 8의 시간에 따른 분해 생성물 탄소수와 화합물 종류 변화를 살펴보면 MCH는 이성화 반응에 의해 C₇의 고리 구조를 유지

하는 이성질체 생성으로 인해 C₇보다 큰 탄소수의 방향족, 고리형 탄화수소 계 화합물이 생성되고[23], *n*-dodecane은 라디칼 분해 반응에 의해 C₁₂보다 작은 탄소수의 사슬 및 가지형 포화 탄화수소계 화합물이 주로 생성된다[24]. 반면에 *exo*-THDCP는 축합중합반응에 의해 C₁₀보다 큰 탄소수의 방향족과 고리형 탄화수소 화합물이 대폭 증가하는 것을 알 수 있다[25]. 이는 코크의 구성성분을 측정

하면 보다 더 자세한 분해반응 메커니즘과 코크 생성 반응을 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

성형 방법을 다르게 하여 제조한 두 가지 형태의 촉매를 사용하였을 때, MCH와 *n*-dodecane을 연료로 하여 반응을 진행시킨 후 0분에서 15분 사이에서 방향족 화합물의 수율에 차이를 보였다. MCH를 반응 시킨 후 0분에서 disk와 pellet 촉매를 사용하였을 때 전환율은 비슷하였으나, pellet 촉매를 사용하였을 경우에 disk 촉매보다 방향족 화합물의 수율이 더 높게 나타났으며 고리형 탄화수소의 수율은 더 낮게 나타났다. *n*-dodecane을 반응 시킨 경우에도 마찬가지로 반응 후 0분과 15분 사이에서 두 촉매를 사용하였을 때의 전환율은 비슷하였으나, pellet 촉매를 사용하였을 경우에는 disk 촉매보다 방향족 화합물의 수율 감소가 더 낮게 나타났으며 사슬 및 가지형 탄화수소의 수율 증가도 더 낮게 나타났다. *exo*-THDCP를 반응 시킨 경우에는 반응 후 0분에서 30분 사이에 생성물의 성분별 조성 변화는 두 촉매를 사용한 경우에 모두 비슷하게 나타났으나, 전환율 감소 경향과 마찬가지로 disk 촉매를 사용하였을 경우에는 방향족 화합물 수율이 반응 후 30분과 45분 사이에 급격하게 낮아졌으며 pellet 촉매의 경우에는 반응 후 45분과 60분 사이에 수율 감소현상이 발생하였다.

3-3. 코크 분석

반응이 끝난 후에 사용된 촉매를 TGA로 분석하여, 발생한 코크 생성량을 측정된 결과를 Fig. 9에 나타내었다. (a)는 MCH, (b)는 *n*-dodecane 그리고 (c)는 *exo*-THDCP를 연료로 사용하였을 때 촉매에 생성된 코크의 생성량을 나타낸다. MCH를 연료로 사용하였을 경우에는 코크의 생성량이 18.7 wt%로 가장 적었으며, *n*-dodecane과 *exo*-THDCP를 사용한 경우에는 코크 생성량이 각각 32.9 wt%, 35.1 wt%로 거의 비슷하게 측정되었다. 이와 같은 결과를 통해 연

료를 구성하는 화합물의 탄소수가 코크의 생성량에 영향을 준 것으로 판단되며, 실제로 C₇인 MCH를 사용한 경우에 C₁₂의 *n*-dodecane이나 C₁₀의 *exo*-THDCP를 사용하였을 때 보다 코크 생성량이 적음을 확인할 수 있다. MCH를 사용한 경우에 두 촉매의 코크 생성량은 다소 차이가 있으나 전환율의 차이는 거의 없는 것으로 미루어 보아, 60분후 촉매 내 코크의 생성을 통해 비롯된 촉매의 비활성화는 두 촉매를 사용하였을 때의 전환율에 많은 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 반면에 *n*-dodecane과 *exo*-THDCP를 사용하였을 때의 코크 생성량은 거의 비슷하지만, *n*-dodecane을 사용하였을 경우에는 전환율의 감소가 크지 않고 *exo*-THDCP를 사용하였을 경우에는 전환율의 감소가 급격히 일어나는 것을 확인할 수 있으며, 이는 각 연료의 구조적 특징에 의한 것으로 생각된다. 반응이 진행됨에 따라 코크의 생성에 의해 촉매의 기공이 막히는데, *n*-dodecane의 경우에는 사슬형 구조로서 기공의 크기가 작아져도 촉매 기공 내부로 확산되는 데에 큰 영향을 받지 않으나, *exo*-THDCP의 경우에는 고리형 구조와 분자 크기로 인해 기공의 크기가 작아지면 *n*-dodecane보다 기공 내부로의 확산에 영향을 주어 촉매 내부의 산점과 접촉하여 분해되는 것이 어려워진다. 이러한 이유에 의해 나머지 두 연료와는 다르게 *exo*-THDCP은 촉매 성형 방법에 따른 코크 생성량의 차이가 전환율의 변화에 영향을 미친 것으로 판단된다. 특히 pellet 촉매의 경우 생성된 코크의 양이 더 적고, 증기공 분포의 정도가 disk 촉매보다 크기 때문에 생성된 코크에 의한 물질의 확산에 대한 저항성이 더 적어 전환율 감소가 더 적은 것으로 해석된다. 모든 연료의 경우에서 사용된 pellet 촉매가 disk 촉매보다 코크 생성량이 적은 것 또한 이러한 촉매의 산점 특성 및 기공 특성의 차이에서 비롯된 것이라고 판단된다.

Fig. 10에는 온도에 따른 시료의 질량 변화 정도를 DTG 그래프로 나타내었다. MCH와 *exo*-THDCP를 사용하였을 때의 DTG 곡선은

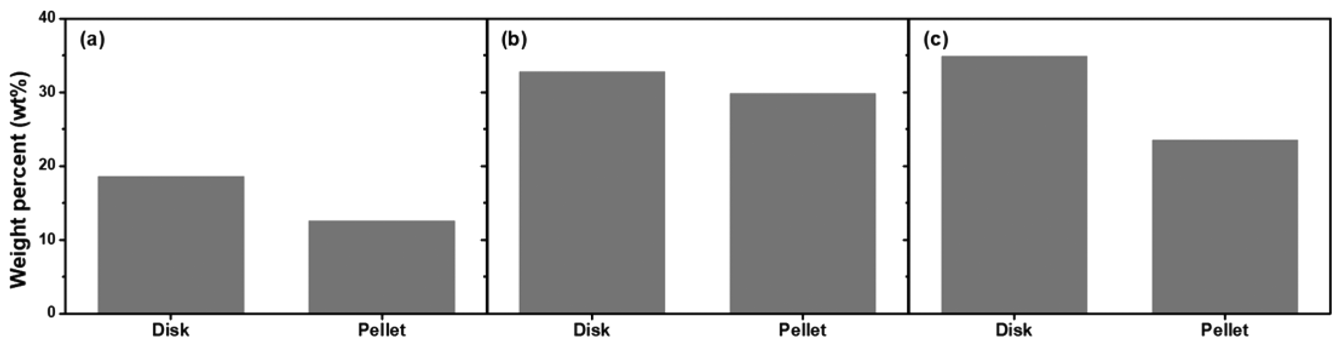


Fig. 9. Coke amount produced in disk and pellet type of catalyst; (a): MCH, (b): *n*-dodecane, (c): *exo*-THDCP.

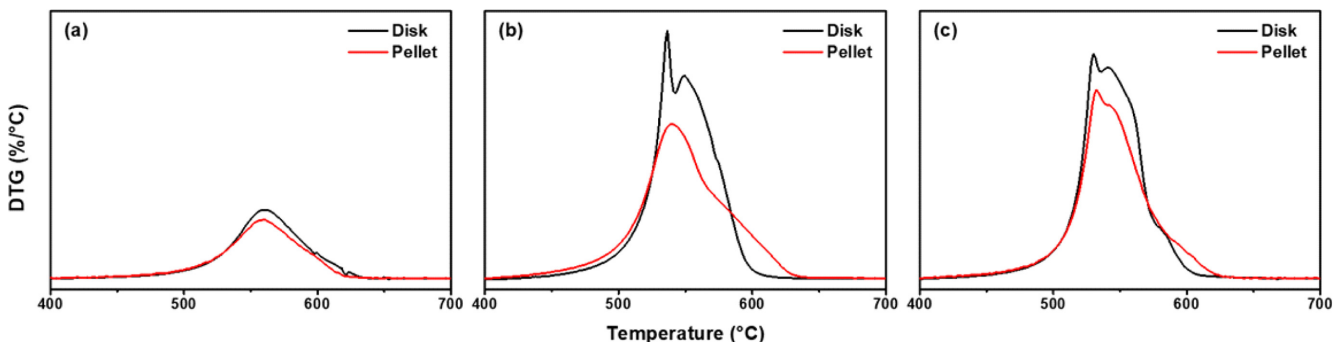


Fig. 10. DTG curve by the catalytic forming method; (a): MCH, (b): *n*-dodecane, (c): *exo*-THDCP.

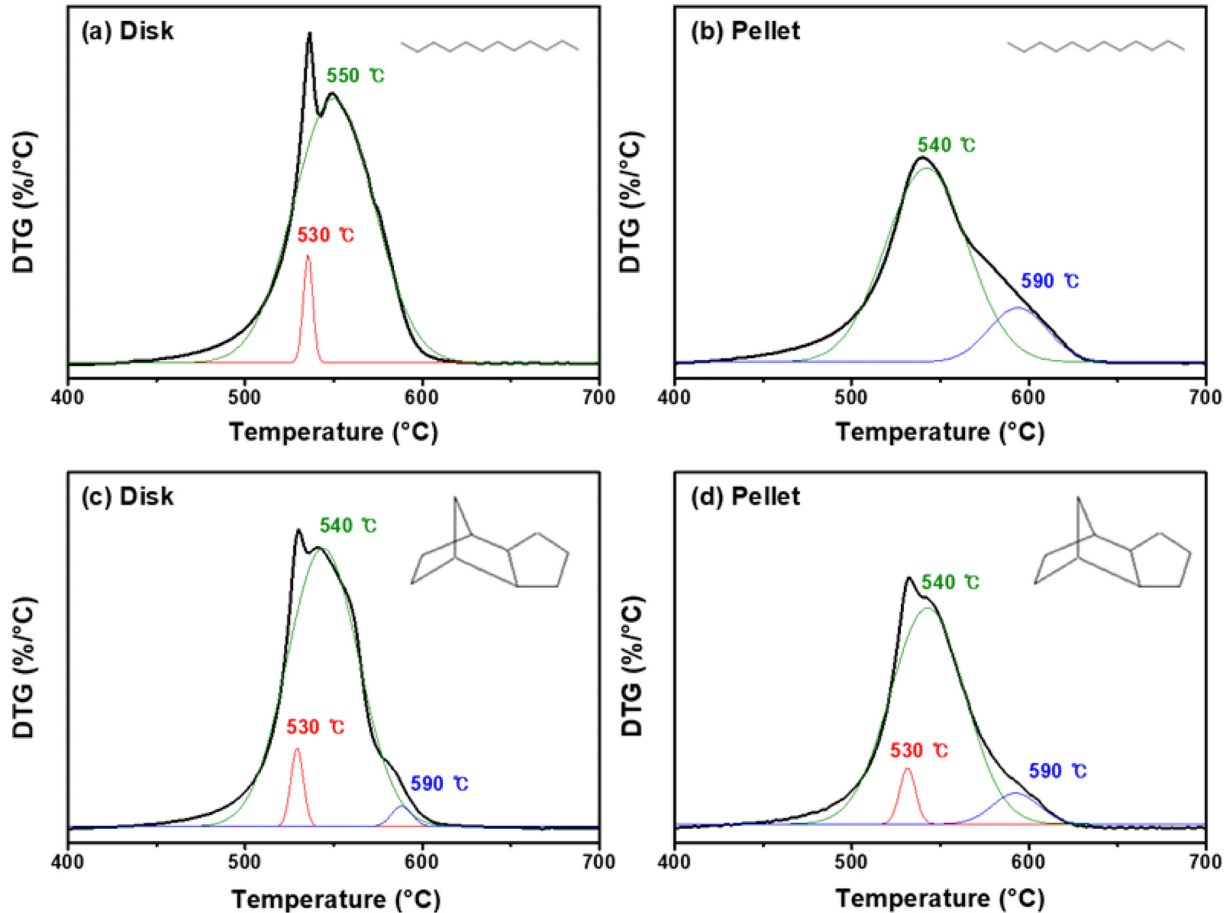


Fig. 11. Decomposition of peak in DTG graph; (a), (b): *n*-dodecane (disk, pellet), (c), (d): *exo*-THDCP (disk, pellet).

그래프 개형이 유사하나, *n*-dodecane을 사용한 경우에는 disk 촉매의 경우 530 °C와 550 °C에서 두 개의 피크가 관찰되며, pellet 촉매의 경우는 540 °C에서 하나의 큰 피크가 관찰되었다. 이러한 피크의 차이는 disk 촉매와 pellet 촉매에 생성된 코크 성분이 다를 것을 간접적으로 증명한다.

이를 보다 자세하게 분석하기 위하여 Fig. 10에 나타난 *n*-dodecane과 *exo*-THDCP를 사용하였을 때의 DTG 그래프 내 피크를 여러 개의 피크로 분리하였다. 그 결과 *n*-dodecane을 사용하였을 경우의 DTG 곡선에서는 disk 촉매의 경우 530 °C의 작은 피크와 550 °C의 큰 피크로 분리되며, pellet 촉매의 경우 540 °C의 큰 피크와 590 °C의 작은 피크로 분리된다. *exo*-THDCP를 사용하였을 경우의 DTG 곡선에서는 두 촉매 모두 530 °C에서 중간 크기의 피크, 540 °C에서 가장 큰 피크 그리고 590 °C에서 가장 작은 피크로 구분되었으나, pellet 촉매의 경우에 disk 촉매에 비해 540 °C에서의 피크의 높이가 감소하는 반면 590 °C에서의 피크의 너비와 높이가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 각 내부 피크들의 위치는 고정되고 너비 및 높이만 달라지는 *exo*-THDCP를 사용한 경우와는 달리 *n*-dodecane을 사용한 경우에는 내부 피크의 위치와 너비 모두 달라졌음을 확인할 수 있으며, 이는 *exo*-THDCP를 사용하였을 경우에 각 촉매 내에 생성된 코크의 성분 비율은 달라지나 구성 성분에는 큰 차이가 없으며, *n*-dodecane의 경우에는 생성된 코크의 성분과 비율 모두 촉매의 성형 방법에 따라 달라짐을 의미한다.

4. 결 론

본 논문에서는 촉매의 성형 방법에 따라 흡열연료로 사용이 가능한 물질의 촉매 분해 반응 경향과 코크 생성에 관하여 분석하였다. 촉매를 pellet으로 성형하는 과정에서 첨가하는 binder에 의해 촉매의 산점과 기공 특성이 달라지며, 연료를 구성하는 화합물의 구조에 따라 촉매 분해 시에 생성되는 물질의 종류가 달라지는 것을 확인하였다. 또한, 촉매의 성형 방법에 따라 특히 *exo*-THDCP 연료의 전환율과 방향족 화합물 수율의 감소 시점이 달라지는 것을 확인하였으며, 연료의 종류에 따라서는 코크 생성량이 달라지는 것을 확인하였으며, 특히 DTG 곡선을 여러 개의 내부 곡선으로 분리하여 분석한 결과, 촉매의 성형 방법에 따라 반응 과정에서 생성되는 코크의 성분이나 조성이 달라지는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 촉매의 비활성화 방지 측면에서는 중기공의 분포도가 비교적 높은 pellet 형태의 촉매가 disk 형태의 촉매보다 더 유리하다는 결론을 얻을 수 있었으며, 사용한 연료에 따른 촉매 분해 결과와 코크 분석 결과는 새로운 흡열 연료를 설계하는 데에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. Sobel, D. R. and Spadaccini, L. J., "Hydrocarbon Fuel Cooling Technologies for Advanced Propulsion," ASME 1995 Interna-

- tional Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, June, Houston(1997).
2. Huang, H., Sobel, D. R. and Spadaccini, L. J., "Endothermic Heat-sink of Jet Fuels for Scramjet Cooling;" 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, July, Indianapolis(2002).
 3. Granata, S., Faravelli, T. and Ranzi, E., "A Wide Range Kinetic Modeling Study of the Pyrolysis and Combustion of Naphthenes;" *Combust. Flame.*, **132**(3), 533-544(2003).
 4. Kim, J., Park, S. H., Chun, B., Jeong, B. H., Han, J. S. and Kim, S. H., "Improvement of the Heats of Reaction in Endothermic Reactions of Methylcyclohexane with Zeolites;" *Catal. Today*, **185**(1), 47-53(2012).
 5. Gerasimov, G. Y. and Losev, S. A., "Kinetic Models of Combustion of Kerosene and Its Components;" *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **78**(6), 1059-1070(2005).
 6. Edwards, T. and Maurice, L. Q., "Surrogate Mixtures to Represent Complex Aviation and Rocket Fuels;" *J. Propul. Power*, **17**(2), 461-466(2001).
 7. Daniau, E., Bouchez, M., Bounaceur, R., Battin - Leclerc, F., Marquaire, P. M. and Fournet, R., "Contribution to Scramjet Active Cooling Analysis Using N-dodecane Decomposition Model;" 12th AIAA International Space Planes Hypersonic Systems Technologies, December, Norfolk(2003).
 8. Edwards, T., "USAF Supercritical Hydrocarbon Fuels Interests;" 31st Aerospace Sciences Meeting, January, Reno(1993).
 9. Qu, S., Liu, G., Meng, F., Wang, L. and Zhang, X., "Catalytic Cracking of Supercritical n-Dodecane over Wall-Coated HZSM-5 with Different Si/Al Ratios;" *Energy Fuels*, **25**(7), 2808-2814(2011).
 10. Liu, G., Zhao, G., Meng, F., Qu, S., Wang, L. and Zhang, X., "Catalytic Cracking of Supercritical n-Dodecane over Wall-Coated HZSM-5 Zeolites with Micro- and Nanocrystal Sizes;" *Energy Fuels*, **26**(2), 1220-1229(2012).
 11. Xing, Y., Fang, W., Xie, W., Guo, Y. and Lin, R., "Thermal Cracking of JP-10 under Pressure;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(24), 10034-10040(2008).
 12. Deng, H. W., Zhang, C. B., Xu, G. Q., Tao, Z., Zhang, B. and Liu, G. Z., "Density Measurements of Endothermic Hydrocarbon Fuel at Sub- and Supercritical Conditions;" *J. Chem. Eng. Data*, **56**(6), 2980-2986(2011).
 13. Edwards, T., "Cracking and Deposition Behavior of Supercritical Hydrocarbon Aviation Fuels;" *Combust. Sci. Technol.*, **178**(1-3), 307-334(2006).
 14. Green, R. J., Nakra, S. and Anderson, S. L., "Thermal Decomposition of JP-10 Studied by Micro-flowtube Pyrolysis-mass Spectrometry;" *Combust. Flame*, **144**(4), 662-674(2006).
 15. Cooper, M. and Shepherd, J., "Experiments Studying Thermal Cracking, Catalytic Cracking, and Pre-Mixed Partial Oxidation of JP-10;" 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, July, Huntsville(2003).
 16. Tian, Y., Qiu, Y., Hou, X., Wang, L. and Liu, G., "Catalytic Cracking of JP-10 over HZSM-5 Nanosheets;" *Energy Fuels*, **31**(11), 11987-11994(2017).
 17. Kim, J., Hyeon, D. H., Park, S. H., Chun, B., Jeong, B. H., Han, J. S. and Kim, S. H., "Catalytic Endothermic Reactions of Exotetrahydrodicyclopentadiene with Zeolites and Improvement of Heat of Reactions;" *Catal. Today*, **232**(1), 63-68(2014).
 18. Guisnet, M., Magnoux, P., "Coking and Deactivation of Zeolites: Influence of the Pore Structure;" *Appl. Catal.*, **54**(1), 1-27(1989).
 19. Holland, B. T., Abrams, L. and Stein, A., "Dual Templating of Macroporous Silicates with Zeolitic Microporous Frameworks;" *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(17), 4308-4309(1999).
 20. Janssen, A. H., Schmidt, I., Jacobsen, C. J. H., Koster, A. J. and de Jong, K. P., "Exploratory Study of Mesopore Templating with Carbon During Zeolite Synthesis;" *Microporous Mesoporous Mater.*, **65**(1), 59-75(2003).
 21. Tao, Y., Kanoh, H. and Kaneko, K., "Uniform Mesopore-Donated Zeolite Y Using Carbon Aerogel Templating;" *J. Phys. Chem. B*, **107**(40), 10974-10976(2003).
 22. Ogura, M., Shinomiya, S., Tateno, J., Nara, Y., Kikuchi, E. and Matsukata, M., "Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite through Treatment in Alkaline Solution;" *Chem. Lett.*, **29**(8), 882-883(2000).
 23. Lai, W. C. and Song, C., "Pyrolysis of Alkylcyclohexanes in or Near the Supercritical Phase. Product Distribution and Reaction Pathways;" *Fuel Process. Technol.*, **48**(1), 1-27(2006).
 24. Song, C., Lai, W. C. and Schobert, H. H., "Hydrogen-Transferring Pyrolysis of Long-Chain Alkanes and Thermal Stability Improvement of Jet Fuels by Hydrogen Donors;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**(3), 548-557(1994).
 25. Wohlwend, K., Maurice, L., Edwards, T., Striebich, R., Vangsness, M. and Hill, A., "Thermal Stability of Energetic Hydrocarbon Fuels in Fuel Systems for Combined Cycle Engines;" 35th Joint Propulsion Conference and Exhibit, June, Los Angeles(1999).