

## exo-THDCPD의 흡열 특성 향상 및 코크 저감을 위한 반응기 재질 및 첨가제 조합 최적화 연구

박찬호 · 김영진 · 정지훈<sup>†</sup>

경기대학교 화학공학과  
16227 경기도 수원시 의의동 산 94-6  
(2025년 10월 21일 접수, 2025년 11월 19일 수정본 접수, 2025년 11월 20일 채택)

## Study on the Optimization of Reactor Material and Additive Combinations for Enhanced Endothermic Characteristics and Coke Reduction of exo-THDCPD

Chanho Park, Youngjin Kim, and Jihoon Jung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16227, Korea

(Received 21 October 2025; Received in revised from 19 November 2025; Accepted 20 November 2025)

### 요 약

극초음속 비행체의 추진 시스템에서는 비행 중 발생하는 고열을 제어하기 위해 연료 기반 재생냉각 기술이 활용된다. 그러나 액체 탄화수소 연료는 열분해 과정에서 코크가 형성되어 냉각 채널 막힘과 성능 저하를 유발한다. 본 연구에서는 exo-tetrahydrodicyclopentadiene(exo-THDCPD) 연료를 대상으로 열분해에 많이 사용되는 스테인리스스틸(SUS316), 인코넬(Inconel 600), 티타늄(Grade 9) 반응기로 사용하였을 때 열분해 특성을 비교하였다. 또한 분산제(Dispersants), 산화방지제(Antioxidants, AO), 금속 비활성화제(Metal Deactivator, MDA)를 첨가하여 반응기 재질별 흡열 특성 및 코크 저감 효과를 정량적으로 평가하였다. 실험 결과 스테인리스 스틸 반응기 대비 인코넬 반응기의 흡열량이 약 10% 증가하고 코크가 85% 감소되었으며, 티타늄 반응기는 최대 7% 흡열량 증가와 72%의 코크 저감 효과를 보였다. 첨가제를 함께 사용한 경우 첨가제를 사용하지 않은 경우에 비해 최대 97%의 코크 저감률과 14%의 흡열량 향상이 확인되었다. 본 연구결과 반응기 재질의 물성이 연료 열분해 특성 및 코크 형성에 중요한 영향을 미치며, 첨가제 전략과 함께 중요하게 고려될 필요가 있음을 보여준다.

**Abstract** – In hypersonic propulsion systems, regenerative cooling using hydrocarbon fuels is employed to manage the extreme thermal loads generated during flight. However, liquid hydrocarbon fuels undergo thermal cracking that leads to coke formation, resulting in channel blockage and performance degradation. In this study, the thermal cracking behavior of exo-THDCPD fuel was compared using stainless steel (SUS316), Inconel 600, and titanium (Grade 9) reactors, which are commonly used materials for thermal decomposition experiments. In addition, the effects of additives, dispersants, antioxidants, and metal deactivators, were quantitatively evaluated to investigate the endothermic characteristics and coke reduction performance depending on reactor material. The results showed that, compared with the stainless steel reactor, the Inconel reactor exhibited approximately a 10% increase in heat sink and an 85% reduction in coke formation, while the titanium reactor showed up to a 7% increase in heat sink and a 72% reduction in coke. When additives were applied, the coke reduction rate and heat sink increased by up to 97% and 14%, respectively, compared with the additive-free condition. These findings demonstrate that the physical properties of reactor materials significantly influence the thermal cracking behavior and coke formation of hydrocarbon fuels, emphasizing the need to consider reactor material selection in conjunction with additive optimization strategies.

Key words: exo-THDCPD, Regenerative cooling, Coke reduction, Reactor materials, Dispersants, Antioxidants, Metal deactivators

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhjung@kyonggi.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

극초음속 비행체는 마하 5 이상의 속도로 비행할 때 공기와의 마찰로 인해 표면에 극심한 열 부하가 발생하며, 그 온도는 약 2200 °C 까지 상승할 수 있다. 이러한 고온 환경은 엔진 손상, 장치 오작동 등 다양한 문제를 유발할 수 있다[1,2]. 이에 따라 연료 자체를 냉각 매체로 활용하여 별도의 시스템 중량을 요구하지 않는 재생 냉각(regenerative cooling) 기술이 차세대 추진 시스템에서 중요한 대안으로 주목받고 있다[3].

재생 냉각 시스템에서는 탄화수소 기반의 액체 연료가 연소실 주변을 따라 흐르면서 흡열 분해 과정을 통해 열을 흡수하여 비행체 내부를 냉각시킨다[4,5]. 그러나 열분해 과정에서 불가피하게 코크가 형성되며 이는 냉각 채널 내부의 막힘, 압력 강하, 열전달 효율 저하 등과 같은 시스템의 신뢰성을 위협하는 주요 원인이 된다[6,7]. 이러한 코크 침전 문제를 해결하기 위해 코크 억제 전략에 대한 연구가 진행중에 있다.

열분해 과정에서 형성되는 코크는 크게 두가지 형태로 구분할 수 있다. 무정형 코크는 연료 내부에서 불규칙한 방향으로 성장한 3차원적 탄소 집합체이며, 선형 코크는 금속 표면의 활성점으로부터 코크 침전이 시작되어 발생한 선형적으로 성장한 코크이다[8,9]. 무정형 코크의 경우 열분해 과정에서 발생하는 다환방향족 화합물을 전구체로 하여 그에 대한 영향이 지배적이다[10]. 선형 코크의 경우 말단부의 활성점에 기상으로 전환된 경질 탄화수소가 추가적으로 결합하여 성장하는 것으로 연구되어왔다[11].

연료의 열분해 과정은 관 내부에서 운동하는 연료의 유동 조건뿐 아니라 금속 표면에서의 열전도율, 금속 촉매 활성, 산화 경향성 차이 등에 따라서도 영향을 받는다[12]. 금속 표면에서 열분해가 진행될 때 높은 열전도율은 연료가 흡수해야 되는 총 열량을 시스템 전체에 골고루 분산시켜주는 역할을 할 수 있다. 또한 재생냉각 채널 관벽 표면에서 금속 촉매 활성도가 낮을수록 금속 표면에서 발생할 수 있는 선형 코크 형성을 방지할 수 있다. Li 연구팀은 유동채널의 표면 구조 개선을 통해 열전달 효율이 증가한다는 것을 확인하였고[13], Xin 연구팀은 원주방향으로 높은 열전도율을 가진 C/SiC 복합재료 코팅을 통해 반응 시스템 내부의 온도 분포 균일성이 증가하는 것을 확인

하였다[14]. Tang 연구팀은 물리적 처리 방법인 금속 표면 거칠기 감소를 통한 금속 촉매 활성점 형성 억제가 탄소 침전을 억제한다는 결과를 발표하였다[15].

또한 코크 침전 문제를 해결하기 위해 연료에 첨가제를 혼합하여 코크 형성을 억제하는 연구도 진행되고 있다[16,17]. 분산제는 연료 친화적인 꼬리 부분과 라디칼 친화적인 머리 부분을 함께 갖는 구조로 이루어져 있으며, 열분해 과정에서 형성되는 코크 및 코크 전구체 물질을 연료로부터 격리하여 코크 형성을 억제하는 역할을 한다[18]. 산화방지제는 열분해 과정에서 분해된 후 주변 라디칼과 결합하여 연쇄적인 코크 형성 과정을 종결시키며[16], 금속 비활성화제는 연료 내 금속 이온과 킬레이트를 형성하여 침전물 형성을 방지하는 역할을 한다[19].

Wickham 연구팀은 열분해 과정에서 탄소의 응축 매커니즘 억제를 위해 분산제를 적용하여 성능 평가를 시행하였으며[20], Arondel 연구팀은 페놀계 산화방지제가 연료의 산화적 분해를 억제하는 효과를 확인하였고 입체장애 페놀(hindered phenol) 형태가 효과적이라고 주장하였다[21]. Rawson 연구팀은 금속 비활성화제가 연료 내 용존 금속과 안정한 킬레이트를 형성하여 금속 촉매 분해 반응을 억제하는 것을 확인했다[22].

본 연구에서는 단일 조성의 exo-THDCPD를 대상으로 스테인리스 스틸, 인코넬, 티타늄, 튜브를 사용하여 서로 다른 반응기 관 재질에 따른 열분해 특성과 코크 형성량을 평가하였다. 또한 스테인리스 스틸, 인코넬, 티타늄 튜브를 대상으로 첨가제를 반영한 연료의 열분해 실험을 진행하여 흡열 특성 개선과 코크 저감에 대한 정량적 평가를 진행하였다.

### 2. 실 험

#### 2-1. 반응기 재질 선정

반응기 튜브 재질에 따른 실험 진행을 위해 SUS316, Inconel600, Ti Grade 9 총 3종을 선정하였다(Table 1). 스테인리스 스틸의 경우 강한 내열성과 내식성으로 반응기 설계에 있어서 다양하게 활용된다[23]. 인코넬의 경우 높은 온도에서 산화 안정성을 유지할 수 있어 반응기 표면의 금속 산화물 형성에 따른 영향을 최소화 할 수 있을 것으로 기대된다[24]. 티타늄의 경우 비활성 표면 특성으로 인해 코크 형성에 대한 금속 표면의 영향을 최소화 할 수 있을 것으로 기대된다[25]. 각 튜브를 외경 1/4 inch, 길이 500 mm로 재단하여 후술한 반응기에 장착하여 실험을 진행하였다.

#### 2-2. 액체연료 첨가제

코크 생성 억제를 목적으로 분산제, 산화방지제와 금속 비활성화제를 도입하였다. 분산제는 분자량 600의 Poly Ether amine(PEA) 계열의 분산제를 국내 업체로부터 주문 제작하여 사용하였다. 산화방지제는 페놀계항산화제인 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (Sigma-Aldrich, ≥99.0%, CAS No. 128-37-0)를, 금속 비활성화제는

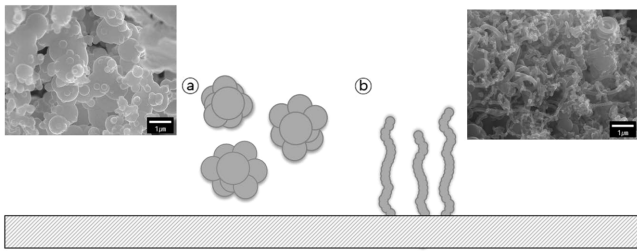
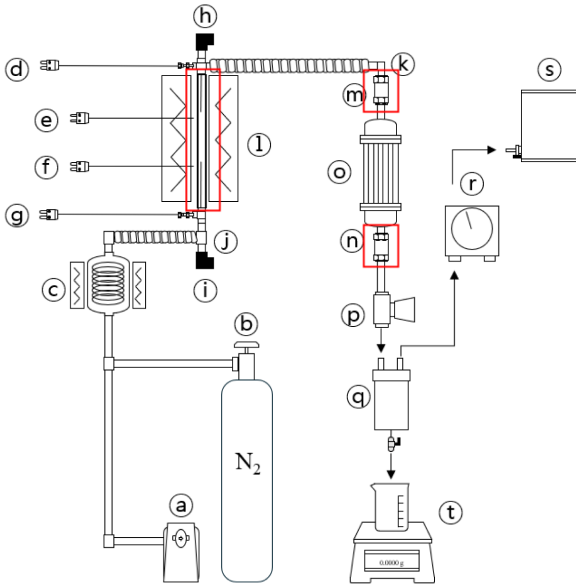


Fig. 1. Structures and schemes of amorphous coke and filamentous coke.

Table 1. Properties of selected reactor materials

Materials	Main component	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thermal conductivity (W/m·K)	Specific heat (J/kg·K)	CTE (μm/m·K)
SUS316	Fe-Cr-Ni-Mo	7.9	16	500	16
Inconel 600	Ni-Cr-Fe	8.5	15	450	13
Ti tube (Grade9)	Ti-Al-V	4.5	7	520	9



**Fig. 2. Schematic diagram of the flow-type reactor:** (a) pump, (b) gas, (c) preheater, (d), (e), (f) and (g) thermal couple, (h) and (i) pressure sensor, (j) and (k) line heater, (l) reactor, (m) and (n) filter, (o) condenser, (p) BPR, (q) separator, (r) gas meter, (s) Gas sample, (t) liquid sample, (b) Overall reaction profile of liquid fuel pyrolysis (red-boxed area indicates reactor tube and filters).

*N,N'*-Bis(salicylidene)-1,2-propanediamine(TCI, >98%, CAS No. 94-91-7)을 각각 사용하였다.

**2-3. 액체연료의 흡열반응 실험**

액체연료의 열분해 특성을 평가하기 위해 흐름형 반응기를 제작하여 사용하였다. 반응기는 1/4 inch 튜브로 구성되었으며 가열 구간의 유효 길이는 300 mm이다. 연료는 하부에서 상부로 흐르도록 설계하여 안정적인 유체 흐름과 여러 회차 실험 반복 시 재현성을 확보하였다. 실험 조건은 초임계 영역 및 극초음속 비행체 운용 환경을 고려하여 설정하였다. 반응기 내부 압력은 질소 퍼지 가스를 통해 4 MPa로 유지하였으며, 예열부는 400 °C로 설정하여 반응기 진입 전 연료의 열분해를 방지하였다. 연료 주입 유속은 5 mL/min으로 유지하였고, 반응기 부피 기준 체류시간은 약 LHSV 51.99 hr<sup>-1</sup> 이었다. 온도가 안정화 된 후 열분해 반응은 총 30분간 진행되었다.

반응 과정에서 생성되는 액상 및 기상 생성물은 각각 10분 간격으로 1분 동안 채취하여 조성 변화를 분석하였다.

**2-4. 액상 생성물, 기상 생성물 분석**

열분해 이후 형성된 액상 생성물은 Gas Chromatography를 통해 분석되었으며, 액상 생성물을 선형 파라핀, 선형 올레핀, 고리형 파라핀, 고리형 올레핀, 방향족, 다환방향족의 여섯 계열로 분류하여

조성 변화를 관측했다. 기상 전환율은 주입 연료 질량과 반응 후 액상 잔류 질량의 차이로 계산하였고, 반응기 출구에 위치한 가스미터로 결과를 교차 검증하였다.

**2-5. 코크 분석과 흡열량 측정 방법**

코크 발생량은 반응기 튜브(Fig. 2① 빨간 박스 영역)와 출구 라인에 설치된 두 개의 0.5 μm 라인필터(Fig. 2. ③, ④ 빨간 박스 영역)의 열분해 전후 무게 차이를 통해 계산되었다.

액체연료의 열분해 과정에서 발생하는 흡열량은 물리적 흡열량과 화학적 흡열량으로 구분된다. 화학적 흡열량은 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위해 소모된 전력량으로부터 계산하였으며, 물리적 흡열량은 NIST Supertrapp을 이용하여 계산하였다(exo-THDCPD 100% 조성, 4 MPa, 600 °C 조건으로 설정). 전기로의 열효율(η)은 화학적 분해가 일어나지 않는 조건에서 측정된 흡열량과 이론적 흡열량을 비교하여 보정값으로 적용하였다.

**2-6. 액상 생성물, 기상 생성물 분석**

열분해 이후 형성된 액상 생성물은 Gas Chromatography를 통해 분석되었으며, 분석 조건은 Table 2에 표기하였다. 분석 결과를 통해 액상 생성물을 분류하여 선형 파라핀, 선형 올레핀, 고리형 파라핀, 고리형 올레핀, 방향족, 다환방향족의 여섯 계열로 분류하여 조성 변화를 관측했다. 기상 전환율은 주입 연료 질량과 반응 후 액상 잔류 질량의 차이로 계산하였고, 반응기 출구에 위치한 가스미터로 결과를 교차 검증하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3-1. 반응 전체 탄소 기준 물질 수지 계산**

exo-THDCPD의 열분해 과정의 신뢰성을 정량적으로 평가하기 위하여, 각 0, 10, 20, 30 분대에서 1분간 채취된 시료에 대하여 탄소 기준 물질수지(total carbon mass balance)를 계산하였다. 주입된 연료의 탄소 몰수는  $n_{C,feed}$  액상, 기상, 코크에 존재하는 탄소의 몰수는 각각  $n_{C,liquids}$ ,  $n_{C,gas}$ ,  $n_{C,coke}$ 으로 정의하였을 때, 각 구간에서의 탄소 기준 물질 수지는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Carbon balance (\%)} = \frac{n_{C,liquid} + n_{C,gas} + n_{C,coke}}{n_{C,feed}} \times 100$$

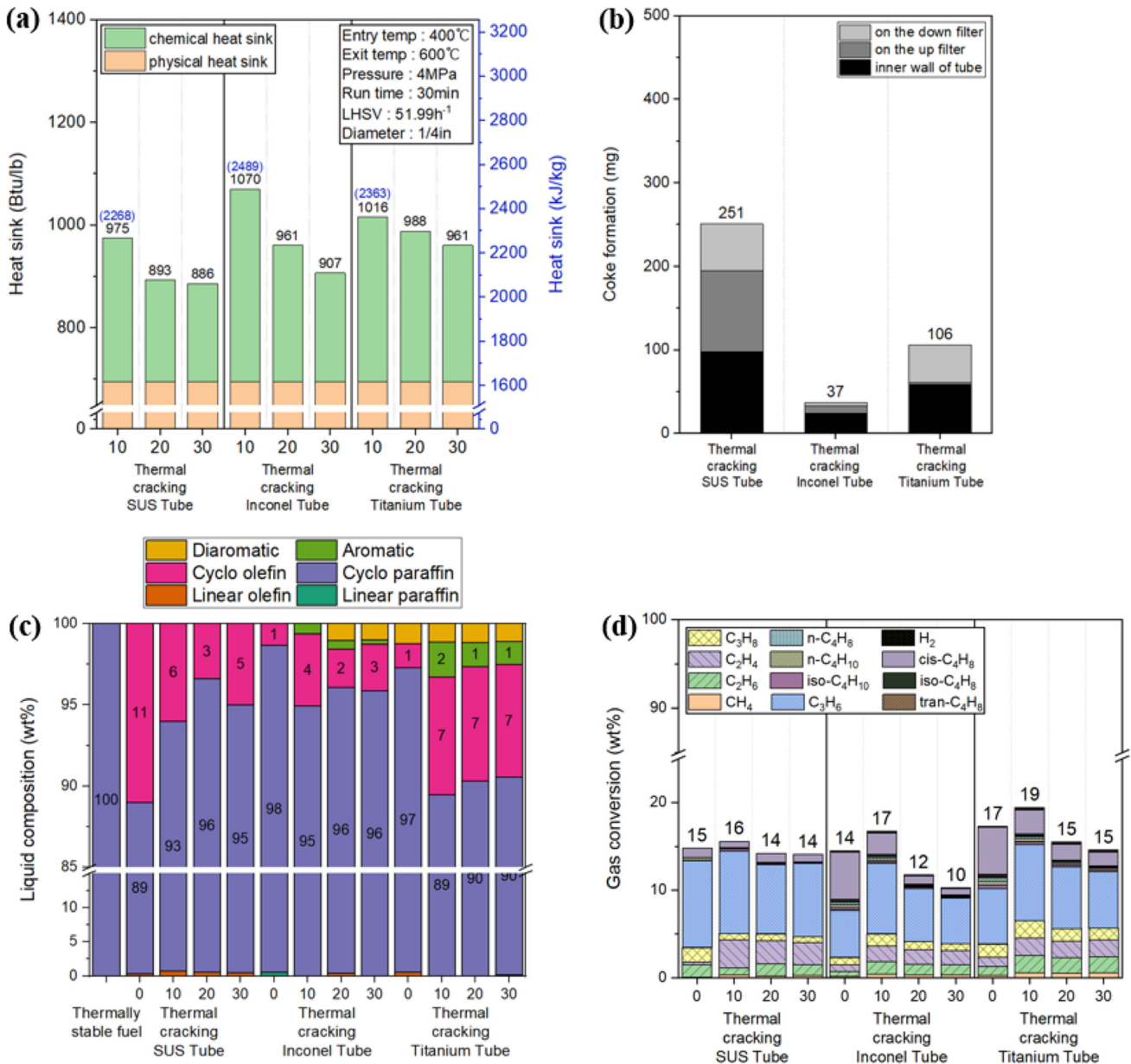
선정한 모든 실험에서의 전체 탄소 기준 물질 수지는 96.09~100.03% 범위 내에서 유지되었으며, 이는 본 연구의 열분해 반응 및 샘플링 과정에서 탄소 손실이 거의 없었음을 의미한다(Table 3). 또한 첨가제를 적용할 경우 물질 수지가 증가한 모습을 확인할 수 있는데, 이는 첨가제의 코크 저감 효과를 통해 유로채널 내부로 소실되는 코크의 양이 감소했기 때문으로 해석된다.

**Table 2. Analysis Conditions of GC-MS, GC-FID and GC-TCD**

	GC-MS	GC-FID	GC-TCD
Column	HP-5 ms	GS-Gas Pro	Molseive-13x
Carrier gas	He	N2	N2
Injection	0.2 μl (split mode)	0.2 μl	0.2 μl
Inlet	280 °C, 7.1 psi	250 °C, 4.9 psi	200 °C, 5.3 psi
oven	40 °C (1 min) to 290 °C Rate : 10 °C/min	50 °C (3 min) to 120 °C Rate : 20 °C/min	50 °C (10 min)

**Table 3. Total Carbon Mass Balance Calculation**

Materials	Conditions	$n_{C,feed}$	$n_{C,liquid}$	$n_{C,gas}$	$n_{C,coke}$	Total Mass Balance (%)
SUS316	Thermal cracking	0.3451	0.271	0.0602	0.000643	96.16
Inconel 600	Thermal cracking	0.3451	0.261	0.0703	0.000095	96.09
Ti tube (Grade9)	Thermal cracking	0.3451	0.268	0.069	0.000272	97.74
SUS316	Additive cracking	0.3451	0.270	0.071	0.000069	98.90
Inconel 600	Additive cracking	0.3451	0.273	0.068	0.000018	98.87
Ti tube (Grade9)	Additive cracking	0.3451	0.278	0.067	0.000197	100.03

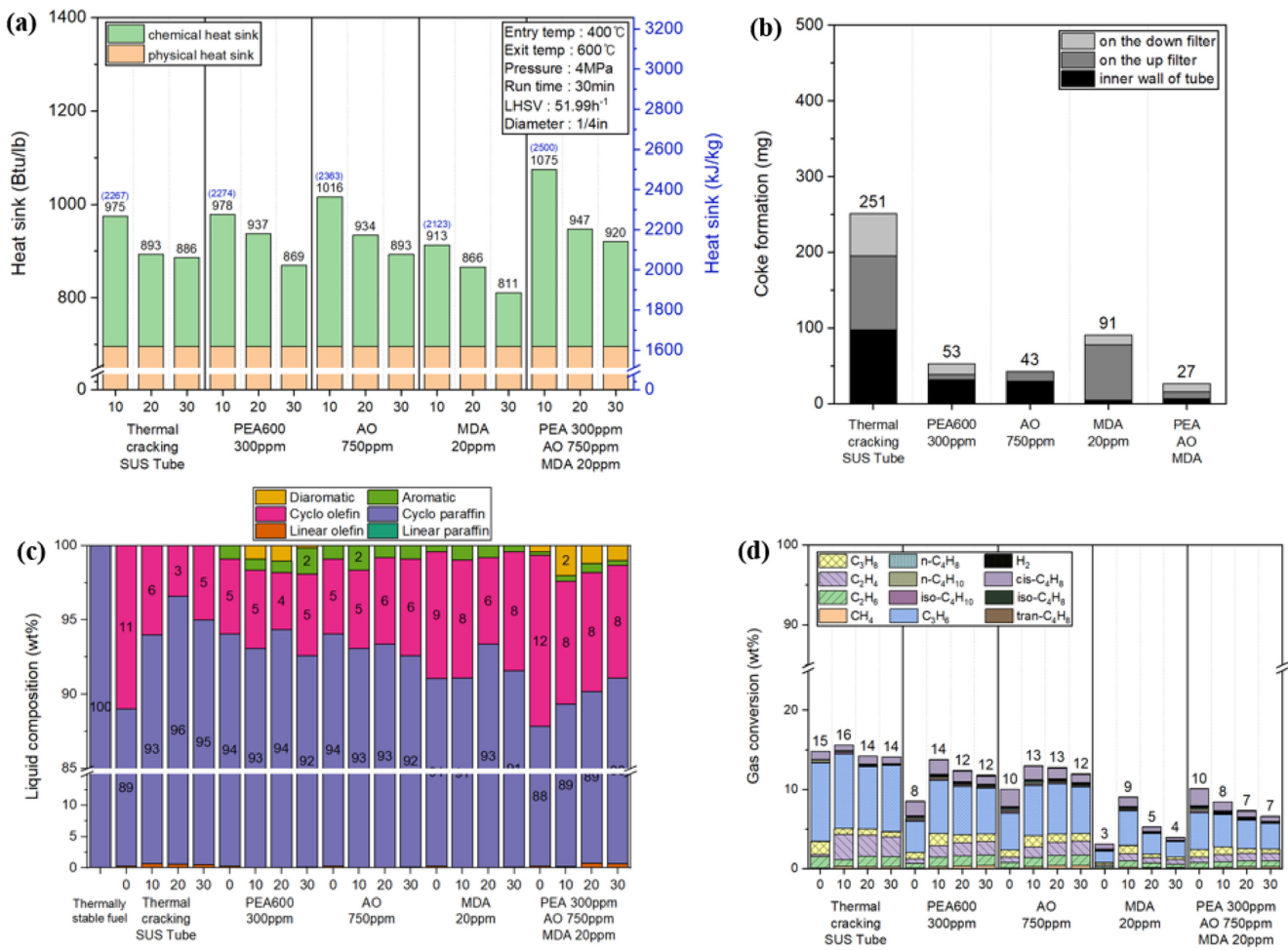


**Fig. 3. Endothermic properties of exo-THDCPD during thermal cracking with different tube materials (a) Heat sink, (b) Quantification of coke formation, (c) Liquid composition, (d) Gas products selectivity.**

**3-2. 반응기 재질별 exo-THDCPD의 열분해 특성**

스테인리스 스틸 반응기를 이용한 exo-THDCPD의 열분해 실험 진행 결과 10분대 흡열량이 975 Btu/lb였으며, 인코넬 튜브를 사용한 경우 1070 Btu/lb, 티타늄 튜브를 사용한 경우 1016 Btu/lb으로

계산되었다(Fig. 3a). 코크발생량은 스테인리스 스틸 반응기의 경우 251 mg였으나 인코넬 반응기의 경우 37 mg 발생하여 코크 발생량이 스테인리스 스틸에 비해 85% 적게 발생하였다. 티타늄 반응기의 경우 코크가 106 mg 발생하여 스테인리스 스틸에 비해 58% 적게



**Fig. 4. Endothermic properties of exo-THDCPD during thermal cracking with additive on Stainless steel tube (a) Heat sink, (b) Quantification of coke formation, (c) Liquid composition, (d) Gas products selectivity.**

발생하였다(Fig. 3b).

Fig. 3c는 액상 생성물의 조성 분석 결과이다. 각각의 반응기 재질 별 열분해 실험 진행 후 액상 생성물을 분석한 결과, 생성되는 액상의 조성이 크게 변한 모습을 확인할 수 있다. 인코넬 반응기 열분해 실험에서는 고리형 파라핀계, 방향족과 다환방향족 화합물 조성이 증가하고 고리형 올레핀계 화합물 조성이 감소하였다. 티타늄 반응기 열분해 실험에서는 고리형 올레핀계과 방향족 화합물 조성이 증가한 모습을 확인하였다. 앞서 설명한 흡열량 증가의 전구체 역할을 하는 올레핀과 방향족 화합물의 증가로 흡열량이 증가했다고 해석할 수 있다.

Fig. 3d는 기상 생성물의 조성 분석 결과이다. 인코넬 반응기의 경우 상대적으로 기상 전환율이 스테인리스 스틸 반응기에서의 열분해 대비 감소한 모습을 보이며, 티타늄 반응기의 경우 상대적으로 증가한 모습을 보인다. 관벽 표면에서 형성되는 코크의 경우 기상으로 전환된 경질 탄화수소가 전구체 역할을 하기 때문에 관벽 코크 형성량은 기상 전환율의 증감에 영향을 받을 수 있다.

### 3-3. 스테인리스 스틸 반응기에서 첨가제 투입에 따른 exo-THDCPD의 열분해 특성

액체연료의 코크 저감을 위해 첨가제를 연료에 혼합하여 열분해를

진행하였다. 분산제, 산화방지제, 금속비활성화제의 경우 농도별 실험을 통해 설정된 최적의 농도를 선정하여 반영하였다. 반응기 재질 별 첨가제가 적용된 연료의 열분해 결과를 통해 흡열 성능 및 코크 저감을 비교 평가하였다. 스테인리스 스틸 반응기의 경우, 최적 첨가제 실험 결과 흡열량이 약 10% 증가하고, 약 89%의 코크 저감 성능이 확인되었다(Fig. 4a,b). 액상 생성물과 기상생성물의 샘플을 통해 분석을 진행한 결과, 최적 첨가제를 반영했을때, 열분해 대비 고리형 올레핀계, 다환방향족 화합물의 비율이 증가하였으며 이는 첨가제의 부가적인 작용으로 인한 열분해가 촉진되어 흡열량 증가로 이어진 것으로 해석된다(Fig. 4c). 또한 금속 비활성화제, 최적 첨가제 사용시 전체적인 기상전환율이 감소한 것을 확인할 수 있는데 이는 곧 관벽 코크 형성량 감소에 영향을 준 것으로 보여진다(Fig. 4d).

### 3-4. 인코넬 반응기에서 첨가제 투입에 따른 exo-THDCPD의 열분해 특성

산화방지제와 금속 비활성화제의 경우, exo-THDCPD 액체연료, 인코넬 재질 반응기 열분해 실험에 첨가제 적용한 결과 금속 비활성화제(MDA)가 코크 저감에 악영향을 주는 것을 확인하였다. 이에 대한 영향으로 분산제, 산화방지제와 금속 비활성화제를 모두 사용

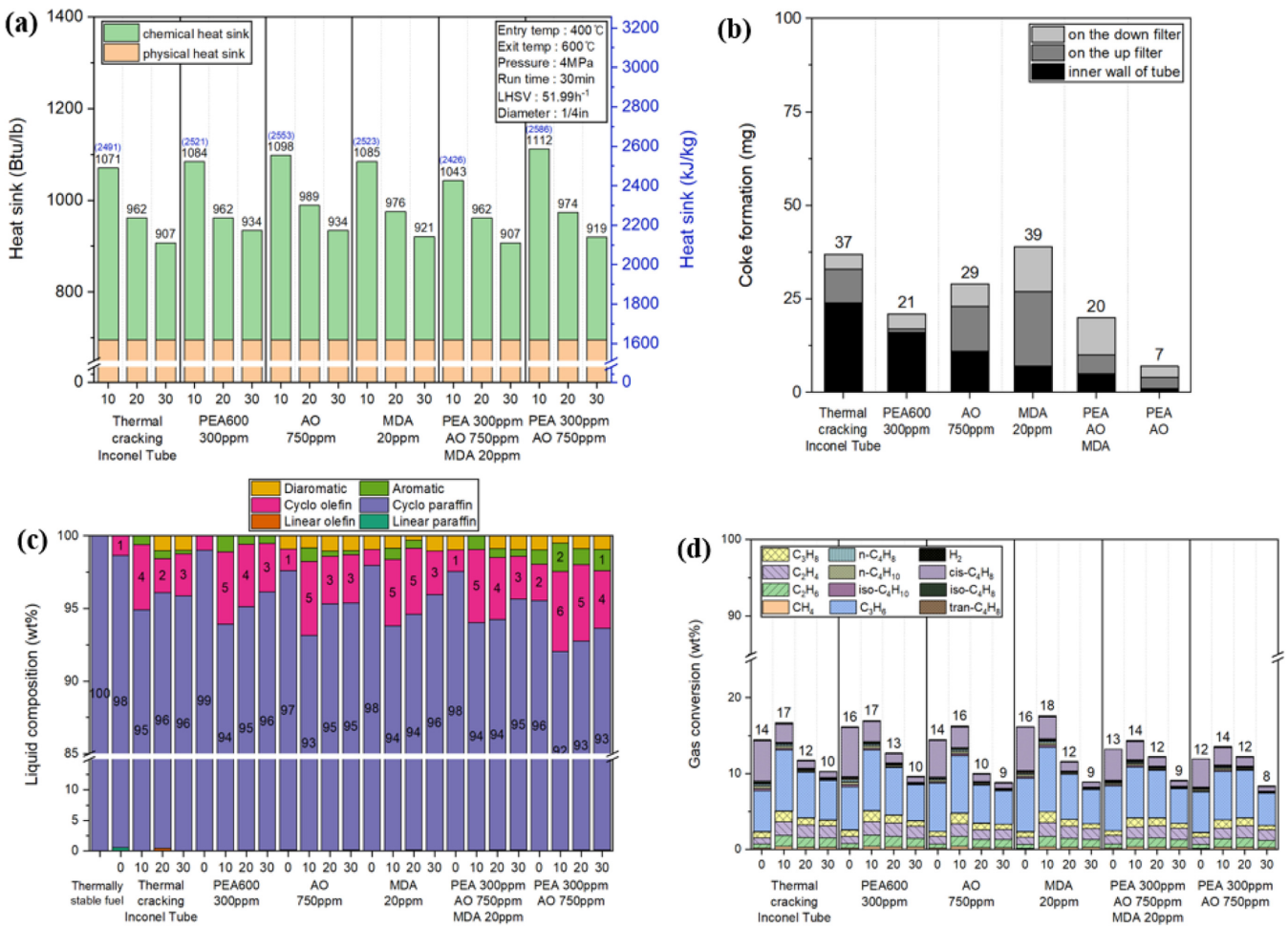


Fig. 5. Endothermic properties of exo-THDCPD during thermal cracking with additive on Inconel tube (a) Heat sink, (b) Quantification of coke formation, (c) Liquid composition, (d) Gas products selectivity.

한 결과, 코크 저감 효과가 46% 였지만, 분산제와 산화방지제 만을 사용한 결과, 81%의 코크 저감 효과를 보이며 흡열량 또한 약 4% 증가하는 모습을 보였다. 스테인리스 스틸의 경우, 그 조성에 철 (Fe)과 크롬(Cr)을 많이 포함하고 있어 600 °C 이상의 온도에 노출 될 경우 표면에 크롬-철 산화층을 형성하게 되고 열분해 과정에서 선형 코크를 형성하게 된다. 반면 인코넬의 경우 니켈(Ni)의 비율이 높고 철 성분이 없기 때문에 산화층을 형성하지 않아 반응기 재질의 물성 만으로 코크를 어느정도 저감하는 효과가 나타났으며, 열분해 대비 기상 전환율 감소를 통해 이를 확인할 수 있다(Fig. 5d). 직접 반응기 재질을 선정할 열분해 실험을 통해 반응기 관벽 재질에 따른 코크 생성 경향 차이를 확인하였다(Fig. 5b). 인코넬 반응기의 경우 금속 비활성화제가 길레이트화 되지 못하고 열분해 되어 방향족 화합물을 유체내에 형성하고 이는 코크 전구체 형성을 유발하여 코크 저감을 방해하는 것으로 해석된다.

3-5. 티타늄 반응기에서 첨가제 투입에 따른 exo-THDCPD의 열분해 특성

액체연료의 티타늄 반응기 열분해 실험 결과, 산화방지제에 의한 관벽 코크 증가가 확인되었으며, 분산제, 산화방지제, 금속 비활성화제를 모두 사용한 경우, 27%의 코크 저감률을 보이며 만족할 만

한 코크 저감 효과를 얻지 못하였다(Fig. 6a,b). exo-THDCPD 연료의 경우, 열분해 과정에서 유체 내에 존재하는 무정형 코크 생성량의 비율이 높다, 그에 따라 무정형 코크를 직접적으로 억제해줄 수 있는 분산제와 산화방지제의 역할이 중요해 보인다. 분산제를 단독 사용한 경우 35%의 코크 저감률을 보였고, 산화방지제를 사용한 경우 22%의 코크 저감률을 보였다. 산화방지제 농도에 따른 별도의 최적화 과정을 거친다면 추가적인 코크 저감 성능을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 재생냉각 과정에서 사용되는 반응기의 관벽 재질에 따른 코크 생성 경향성을 확인하고자 exo-THDCPD를 각기 다른 재질의 반응기에서 열분해 과정을 거쳐 흡열 특성과 코크 생성량을 확인하였다. 첨가제를 사용하지 않은 조건에서 인코넬 반응기에서는 스테인리스 스틸 반응기 대비 흡열량이 약 10% 증가하였으며, 85%의 코크가 저감 되었다. 또한 첨가제를 사용한 인코넬 반응기에서는 첨가제 없는 열분해 대비 흡열량이 14% 증가하였고, 97%의 코크 저감 성능을 나타내었다. 한편 티타늄 반응기에서는 스테인리스 스틸 반응기 대비 최대 7% 흡열량 향상을 보였고, 72%의 코크

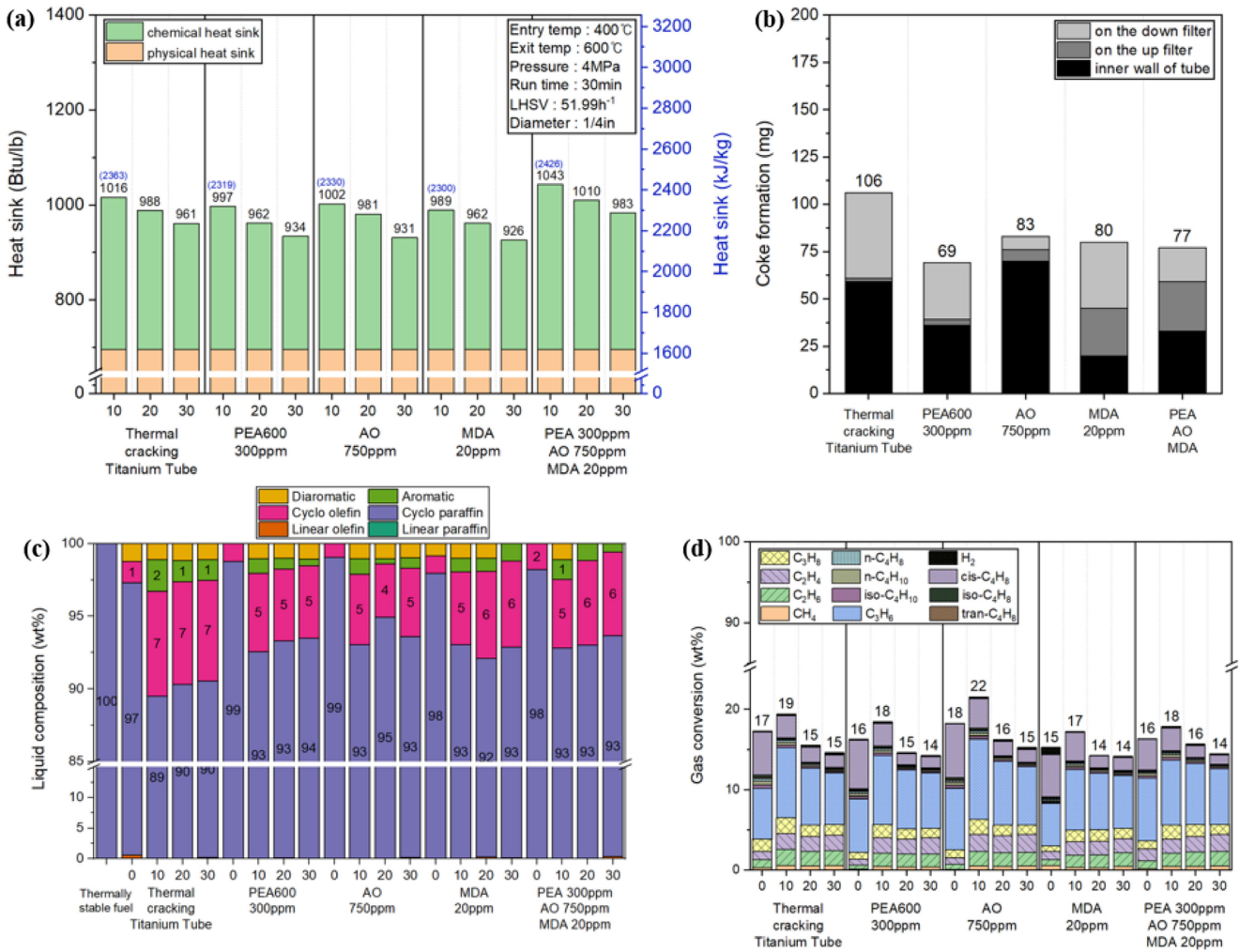


Fig. 6. Endothermic properties of exo-THDCPD during thermal cracking with additive on Titanium tube (a) Heat sink, (b) Quantification of coke formation, (c) Liquid composition, (d) Gas products selectivity.

Table 4. Weight Gain in the Thermal Oxidation Process depending on the Reactor Materials

Materials	Main component (%)	Weight gain (mg/cm <sup>2</sup> )	Ref.	coke formation no Additive (mg)	Coke formation Additive(mg)
SUS316	Fe(70~64)-Cr(18)-Ni(14)-Mo(3~2)	0.22~0.16	[26]	251	27
Inconel 600	Ni(72)-Cr(17~14)-Fe(10~6)	0.066	[27]	37	7
Ti tube (Grade9)	Ti(95)-Al(3)-V(2.5)	0.151	[28]	106	77

저감 성능을 보였다.

이러한 실험 결과는 반응기 재료의 물성 차이로 인한 물리적 특성과 활성점의 형성 메커니즘 차이에 의해 발생한 것으로 해석된다. 스테인리스 스틸 소재 자체는 높은 열전도율을 갖지만 코크가 많이 형성되어 연료 내부 및 반응기에 형성된 코크가 열전도를 방해해 흡열량이 상대적으로 낮은 모습을 보였으며, 코크가 충분히 저감된 최적 첨가제 실험결과에서 흡열량이 증가하는 모습을 보였다. 인코넬 반응기는 높은 열전도율에 의해 흡열량이 증가하고, 티타늄 반응기의 경우 상대적으로 낮은 열전도율로 인하여 측정된 흡열량이 낮은 것으로 해석된다.

반응기 재질에 따라 금속 함량이 달라지기 때문에 선형 코크의 형성에 영향을 줄 수 있는 활성점에도 차이가 발생한다. 스테인리

스 스틸의 경우 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 인코넬 반응기의 경우 NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 티타늄 반응기의 경우 TiO<sub>2</sub> 등의 활성점 발생하게 된다[28-31]. 각 반응기 소재를 공기 분위기 1atm, 온도 600 °C 조건에서 100시간 가열하여 열산화를 진행하였을 때, 활성점에 흡착된 산소에 의해 무게 증감을 측정한 결과를 Table 4에 정리하였다. 스테인리스 스틸 > 티타늄 > 인코넬 재질 순으로 증가된 무게가 높았고, 이는 열분해 및 첨가제 적용 실험에서의 각 소재별 코크 발생량의 경향성을 따라가는 모습을 확인하였다. 반면 티타늄 반응기의 경우 첨가제 적용에 따른 코크 저감 효과가 미흡한 것을 확인했으며 따라서 코크 억제 극대화를 위해서는 반응기 재질에 따른 다양한 첨가제 조합 및 조건에 대한 후속 연구가 필요할 것으로 판단된다.

## 감 사

본 연구는 2025년 국방과학연구소의 “액체연료 고온분해 및 접화특성 시험평가 연구” 용역과 2025년 경기대학교 대학원 연구원장 학생 장학금 지원에 의해 수행되었습니다.

## Reference

- Naeem, M., Singh, R. and Probert, D., “Consequences of Aero-engine Deteriorations for Military Aircraft,” *Appl. Energy*, **70**(2), 103-133(2001).
- Blachnio, J., “The Effect of High Temperature on the Degradation of Heat-resistant and High-temperature Alloys,” *Solid State Phenomena*, **147**, 744-751(2009).
- Jiang, R., Liu, G. and Zhang, X., “Thermal Cracking of Hydrocarbon Aviation Fuels in Regenerative Cooling Microchannels,” *Energy Fuels*, **27**(5), 2563-2577(2013).
- Petley, D. H. and Jones, S. C., “Thermal Management for a Mach 5 Cruise Aircraft Using Endothermic Fuel,” *J. Aircr.*, **29**(3), 384-389(1992).
- Volokhov, V. M., Toktaliev, P. D. and Martynenko, S. I., “Numerical Simulation of the Conjugate Heat Transfer in the Cooling System of the cOmbustion Chambers of the Aviation Ramjet on the Endothermic Fuels,” 979-991(2016).
- Spadaccini, L. J., Sobel, D. R. and Huang, H., “Deposit Formation and Mitigation in Aircraft Fuels,” *J. Eng. Gas Turbines Power*, **123**(4), 741-746(2001).
- Liu, G., Wang, X. and Zhang, X., “Pyrolytic Depositions of Hydrocarbon Aviation Fuels in Regenerative Cooling Channels,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **104**, 384-395(2013).
- Wang, B., Gong, X., Zhang, Z., Zhu, Q. and He, W., “Modelling and Understanding Deposit Formation of Hydrocarbon Fuels from the Coke Characteristics,” *Fuel*, **319**, 123745(2022).
- Li, H., Wang, Y., Wang, L., Zhang, X. and Liu, G., “Pyrolysis and Coke Deposition of JP-10 with Decalin in Regenerative Cooling Channels,” *Energy Fuels*, **36**(12), 6096-6108(2022).
- Reyniers, M. S. and Froment, G. F., “Influence of Metal Surface and Sulfur Addition on Coke Deposition in the Thermal Cracking of Hydrocarbons,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(3), 773-785(1995).
- Salari, D., Niaei, A., Towfighi, J., Panahi, P. and Nabavi, R., “Investigation of Coke Deposition and Coke Inhibition by Organosulfur Compounds in the Pyrolysis of Naphtha in the Get Stirred Reactor System,” *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*, **3**(1), 40-51(2006).
- Altin, O. and Eser, S., “Analysis of Solid Deposits from Thermal Stressing of a JP-8 Fuel on Different Tube Surfaces in a Flow Reactor,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(2), 596-603(2001).
- Li, Q., Pan, M. and Dong, Y., “Turbulence Modulation and Heat Transfer Enhancement in Channels Roughened by Cube-covered Surface,” *Comput. Fluids*, **165**, 33-42(2018).
- Xin, Y., Zhang, L., Li, Z., Jing, T., Sun, X. and Qin, F., “Heat transfer Characteristics of Endothermic Hydrocarbon Fuel in C/SiC Composites Cooling Channels,” 6-11(2023).
- Tang, S., Luo, X., Cai, C., Wang, J. and Tang, A., “Relationship Between Coking Behavior in Hydrocarbon Fuel Pyrolysis and Surface Roughness,” *Energy Fuels*, **32**(2), 1223-1229(2018).
- Towfighi, J., Sadrameli, M. and Niaei, A., “Coke Formation Mechanisms and Coke Inhibiting Methods in Pyrolysis Furnaces,” *J. Chem. Eng. Japan*, **35**(10), 923-937(2002).
- Miyamoto, N., Hou, Z., Harada, A., Ogawa, H. and Murayama, T., “Characteristics of Diesel Soot Suppression with Soluble Fuel Additives,” *SAE Transactions*, 792-798(1987).
- Altin, O. and Eser, S., “Carbon Deposit Formation from Thermal Stressing of Petroleum Fuels,” *Prepr. Pap. -Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, **49**(2), 764-766(2004).
- Osawa, Z., “Role of Metals and Metal-deactivators in Polymer Degradation,” *Polym. Degrad. Stab.*, **20**(3-4), 203-236(1988).
- Wickham, D., Alptekin, G., Engel, J. and Karpuk, M., “Additives to Reduce Coking in Endothermic Heat Exchangers,” 2215(1999).
- Aronde, M., Dequenne, B. and Rodeschini, H., “Additive Compositions that Improve the Lacquering Resistance of Superior Diesel or Biodiesel Fuels,” *France Patent*, (2013).
- Rawson, P. and Stansfield, C., “Field Method for Detection of Metal Deactivator Additive in Jet Fuel,” *Field Method for Detection of Metal Deactivator Additive in Jet Fuel*, (2009).
- Olugbade, T. O., “Corrosion Resistance, Evaluation Methods, and Surface Treatments of Stainless steels,” (2022).
- Buscail, H., Perrier, S. and Josse, C., “Oxidation Mechanism of the Inconel 601 Alloy at High Temperatures,” *Materials and Corrosion*, **62**(5), 416-422(2011).
- Veiga, C., Davim, J. P. and Loureiro, A., “Properties and Applications of Titanium Alloys: A Brief Review,” *Rev. Adv. Mater. Sci*, **32**(2), 133-148(2012).
- Huang, X., Xiao, K., Fang, X., Xiong, Z., Wei, L., Zhu, P. and Li, X., “Oxidation Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel in High Temperature Air With Long-term Exposure,” *Materials Research Express*, **7**(6), 066517(2020).
- Vijey, T. A. and Surianarayanan, V., “Studies on Oxidation Behavior of Nickel Based Super Alloy (inconel 600),” .
- Unnam, J., Shenoy, R. N. and Clark, R. K., “Oxidation of Commercial Purity Titanium,” *Oxidation Metals*, **26**(3), 231-252(1986).
- Jonsson, T., Karlsson, S., Hooshyar, H., Sattari, M., Liske, J., Svensson, J. and Johansson, L., “Oxidation After Breakdown of the Chromium-rich Scale on Stainless Steels at High Temperature: Internal Oxidation,” *Oxidation Metals*, **85**(5), 509-536(2016).
- Li, D., Chen, G., Li, D., Zheng, Q., Gao, P. and Zhang, L., “Oxidation Resistance of Nickel-based Superalloy Inconel 600 in Air at Different Temperatures,” *Rare Metals*, **40**(11), 3235-3240(2021).
- Song, H., Lee, H., Lee, J., Moon, W., Lee, W. and Park, Y., “Characteristics and Oxidation Mechanism of Thermal Oxide on ti-xCr and ti-xV (x=5, 10, 15) Alloys,” *J. Alloys Compounds*, **815**, 152390 (2020).

## Authors

**Chanho Park:** Grad student, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do, 16227, Korea; chanho970220@kyonggi.ac.kr

**Youngjin Kim:** Professor, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do, 16227, Korea; yj.kim@kyonggi.ac.kr

**Jihoon Jung:** Professor, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do, 16227, Korea; jhjung@kyonggi.ac.kr