

산화방지제와 금속 비활성화제를 이용한 *exo*-THDCPD의 흡열 특성 및 코크저감 효과

박찬호* · 엄호선* · 김대영* · 김영진* · 정병훈** · 최호진** · 박동창** · 정지훈*†

*경기대학교 화학공학과
16227 경기도 수원시 이의동 산 94-6
**국방과학연구소 4본부
34186 대전광역시 유성구 조치원길 462
(2025년 8월 27일 접수, 2025년 11월 25일 수정본 접수, 2025년 11월 25일 채택)

Endothermic Properties and Coke Reduction of *exo*-THDCPD using Antioxidants and Metal Deactivators

Chanho Park*, Hosun Aum*, Daeyoung Kim*, Youngjin Kim*, Byunghun Jeong**, Hojin Choi**,
Dongchang Park** and Jihoon Jung*†

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

**Agency for Defense Development, 4th headquarters, 462 Jochiwon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, 34186, Korea
(Received 27 August 2025; Received in revised from 25 November 2025; Accepted 25 November 2025)

요 약

극초음속 비행체의 비행 중 발생하는 고열을 효율적으로 제어하기 위해 액체 연료 기반 재생냉각 기술이 주목받고 있다. 그러나 액체 탄화수소 연료는 열분해 과정에서 탄소 침전물인 코크가 생성되는 문제가 있으며, 이를 억제하기 위해 소량의 첨가제를 활용하는 방법이 사용되고 있다. 본 연구에서는 *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (*exo*-THDCPD) 연료에 산화방지제(AO) 및 금속 비활성화제(MDA)를 첨가하여 흡열 특성과 코크 저감 효과를 파악하였다. 산화방지제를 첨가한 결과 87%의 코크 저감 효과를 보였으며, 금속 비활성화제를 첨가한 결과 64%의 코크 저감 효과를 나타내었다. 두 첨가제를 동시에 적용한 결과 흡열량은 7% 증가하고 코크는 55% 감소하였으며, 첨가제 간의 시너지 효과는 확인되지 않았다.

Abstract – Liquid hydrocarbon-based regenerative cooling technology has garnered significant attention for efficiently managing the extreme heat generated during hypersonic flight. However, one major challenge is the formation of carbonaceous deposits, known as coke, during the thermal decomposition of hydrocarbon fuels. To mitigate this issue, the use of trace amounts of fuel additives has been proposed. In this study, *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (*exo*-THDCPD) fuel was blended with an antioxidants (AO) and a metal deactivators (MDA) to evaluate their effects on heat absorption performance and coke reduction. The addition of the antioxidants resulted in an 87% reduction in coke formation, while the metal deactivators achieved a 64% reduction. When both additives were applied simultaneously, the total heat absorption increased by 7% and coke formation was reduced by 55%; however, no synergistic effect was observed between the two additives.

Key words: Endothermic fuel, Coke reduction, Additives, Antioxidants, Metal deactivators

1. 서 론

극초음속 비행체는 마하 5 이상의 속도로 비행하기 때문에 공기와의 마찰로 인해 비행체 표면에 극심한 열적 부하가 발생한다[1].

이는 표면 온도를 최대 약 2200 °C까지 상승시키며, 결과적으로 엔진 고장, 장치 오작동, 재료 손상 등 심각한 문제가 유발될 수 있다[2]. 이러한 열 관리를 위해 추가적인 냉각재나 단열재를 사용하는 방법이 고려되지만, 이는 시스템의 질량 증가를 초래하여 고속 비행 성능을 저하시킬 수 있다[3]. 이에 따라 연료 자체를 냉각제로 활용하는 재생 냉각(regenerative cooling) 기술이 주목받고 있다[4,5].

재생 냉각 시스템에서는 탄화수소계 액체연료가 연소실 주변의 미세 채널을 통과하며 흡열반응인 열분해를 통해 연소실 외벽을 냉

†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.

각 시킨다[6,7]. 그러나 열분해 과정에서 불가피하게 코크(coke)가 생성되며, 이는 유로의 막힘, 압력 강하, 열전달 저하, 재료 손상 등을 야기하여 시스템의 신뢰성을 저하시킨다[8,9]. 특히, *exo*-Tetrahydrodicyclopentadiene (*exo*-THDCPD)과 같은 고에너지 밀도의 탄화수소 연료는 열분해 과정에서 방향족 물질과 고분자 중간생성물이 쉽게 형성되어 코크 생성 가능성이 더욱 높다.

이러한 문제를 해결하기 위해 첨가제를 활용한 코크 억제 전략이 활발히 연구되고 있다. 폐놀계 산화방지제(Antioxidants, AO)는 자유라디칼의 생성을 억제하거나 중결시켜 열산화 안정성을 향상시키는 효과가 보고되었으며[10], 금속 비활성화제(Metal Deactivators Additive, MDA)는 연료 내 금속이온의 촉매 작용을 억제하여 산화 반응 및 침전 형성을 지연시키는 데 유용하다[11,12]. 특히, 연료의 보관중에 발생할 수 있는 구리(Cu^{2+})와 같은 금속은 산화 라디칼의 생성을 촉진시켜 코크 형성에 핵심적 역할을 하며, 금속 비활성화제는 이러한 금속과 킬레이트를 형성함으로써 산화반응을 효과적으로 억제할 수 있다[13,14].

Jia 연구팀은 고에너지 밀도 연료를 대상으로 산화방지제의 열산화 안정성을 확인하였다[10]. Daniel 연구팀은 Cu 금속의 농도가 연료 침전물 형성 반응에 끼치는 영향을 입증하였으며 따라서 연료에 첨가된 금속 비활성화제의 농도가 중요한 변수가 될 수 있다고 제안하였다[15]. Clark 연구팀은 금속 비활성화제의 침전물 형성 억제 효과에 침전을 억제할 수 있는 유도기(induction period)가 존재함을 확인하였다[14]. 또한 Golubeva 연구팀은 산화방지제와 금속 비활성화제를 복합사용한 경우 침전물 억제효과가 증가할 수 있다는 가설을 제안하고 이에 대한 연구를 진행하였으며[16,17], Hu 연구팀은 금속 비활성화제와 유사한 구조의 물질을 산화방지제와 혼합한 경우

연료 내에서 금속 촉매작용 억제와 항산화 성능 향상이 동시에 발생하였다는 연구결과를 발표하였다[18,19].

본 연구에서는 단일 조성의 *exo*-THDCPD를 대상으로 산화방지제와 금속 비활성화제를 복합적으로 적용하여 코크 침적량 저감 효과를 평가하였다. 이를 통해 극초음속 비행체에서 재생 냉각 시스템의 안정성을 향상시킬 수 있는 연료 조성 설계의 기초자료를 제시하고자 한다.

2. 실험

2-1. 액체연료 첨가제

코크 생성 억제를 목적으로, 액체 연료에 두 가지 종류의 첨가제, 산화방지제와 금속 비활성화제를 도입하였다. 산화방지제로는 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$, 분말형, USA, CAS No. 128-37-0), 금속 비활성화제로는 N,N'-Bis (salicylidene)-1,2-propanediamine (TCI, $>98\%$, 분말형, Japan, CAS No. 94-91-7)을 각각 사용하였다. 첨가제의 농도가 연료에 비해 매우 낮기 때문에, 연료 내에 균일하게 분산시키기 위해 혼합 후 30분간 초음파 균질화를 진행하였다.

2-2. 액체연료의 흡열반응 실험

액체연료의 열분해 반응 실험을 수행하기 위하여 흐름형 반응기를 제작하였으며, 그 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 흐름형 반응기는 SUS316 스테인리스 스틸 소재의 1/4 inch 튜브를 사용하였으며, 반응부의 유효가열 길이는 300 mm로 설계하였다. 연료는 하부에서 상부로 흐르도록 설정하여 유체 흐름의 안정성을 확

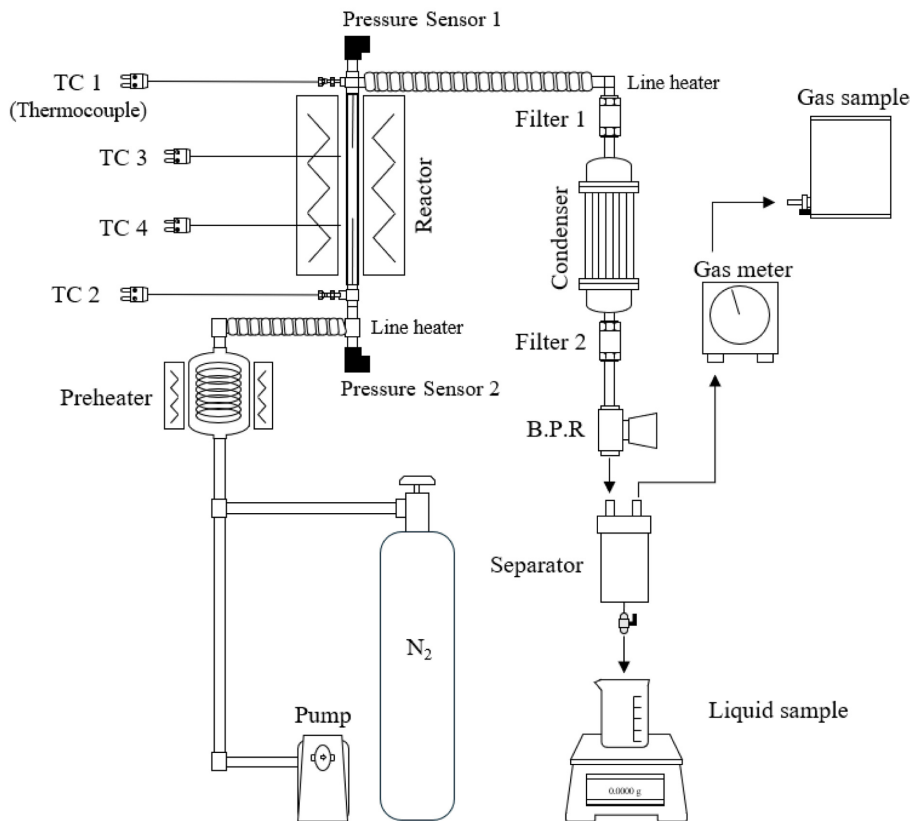


Fig. 1. Schematic diagram of flow reactor.

보하였으며, 실험 반복 시 재현성을 향상시키는 데 기여하였다.

반응 조건은 대상 연료의 초임계 조건 및 극초음속 비행체의 운용 환경을 고려하여 선정하였다. 내부 압력은 질소(N₂) 퍼지 가스를 통해 4 MPa로 유지하여 연료의 열분해 작용에 의한 반응 결과만을 볼 수 있도록 하였으며, 연료가 반응기 진입 전 열분해가 일어나는 것을 방지하기 위하여 예열부 온도는 400 °C로 설정하였다[20]. 열안정성 연료의 주입 유속은 5 mL/min으로 설정하였으며, 반응기 내부 부피를 고려하여 계산한 연료의 체류시간은 약 LHSV 51.99 hr⁻¹이며, 총 30분간 연속적으로 열분해 반응을 유도하였다.

연료의 열분해 반응 중 생성물의 조성 변화를 평가하기 위해, 반응이 진행되는 동안 액상 및 기상 생성물을 각각 10분 간격으로 1분간 채취하였다. 액상 샘플의 경우 채취된 시료의 상층액을 사용하였으며, 기상 샘플의 경우 테들러백을 통해 보관되었다. 채취된 시료는 분석을 통해 열분해 생성물 분포 및 반응 특성을 평가하는 데 활용되었다.

2-3. 액상 및 기상 생성물 분석

액상 생성물은 GC-MS (GC 8890, MS 5977C, HP-5ms column)를 이용하여 분석하였다. 오븐 온도는 40 °C에서 시작하여 290 °C까지 분당 10 °C씩 승온하였다. 이를 통해 열분해로 생성된 다양한 탄화수소 화합물을 Linear paraffin, Linear olefin, Cyclo paraffin, Cyclo olefin, Aromatic, Diaromatic 6가지 계열로 분류하였으며, 반응 조건 및 반응 시간에 따른 조성 변화를 평가하여 전체적인 열분해 거동을 파악하였다.

기상 생성물 중 탄화수소 성분은 GC-FID (GC 6890N, GS-Gas Pro column)를 이용하여 분석하였다. 50 °C에서 3분 유지한 뒤, 120 °C까지 분당 20 °C씩 승온하는 조건으로 분석하였다. 기상 중(H₂) 성분의 분석은 GC-TCD (GC 6890N, Molecular Sieve 13X)를 이용하여 수행하였으며, 50 °C에서 10분간 유지하여 분석하였다. 기상 전환율은 주입된 액체 연료의 질량과 반응 후 배출된 액체 연료의 질량 차이를 통해 계산하였다. 그리고 반응기 출구에 설치한 가스미터(Shinagawa, Japan)를 활용하여 기상 전환율의 정확성을 검증하였다.

2-4. 코크 분석

코크 발생량은 반응로에 장착된 반응기 튜브와 콘덴서 전후에 장착된 두 라인필터의 열분해 반응 전후 무게 차이를 통해 측정하였다. 라인필터의 여과망 크기는 0.5 μm이다. Fig. 2b의 코크 발생량에서 라인필터의 상/하단 위치는 각각 Up filter와 Down filter로 표기하였으며, 반응기 튜브 내벽에서의 침전물은 inner wall로 표기하여 구분하였다. 필터에서는 주로 무정형 코크가 관찰되었으며, 반응기 튜브에서는 선형 코크와 무정형 코크가 동시에 관찰되었다. 이는 반응기 튜브 내에서 코크가 형성될 때, 금속 표면의 활성점을 중심으로 선형 코크가 우선적으로 성장하고, 이후 열분해 과정에서 생성된 코크 전구체 물질이 축적되면서 그 주변을 무정형 코크가 덮는 방식으로 진행되기 때문으로 해석된다[21-23].

2-5. 흡열량 측정

액체연료의 분해반응 시 발생하는 흡열량은 물질 자체의 온도 상

승 및 상변화에 의한 물리적 흡열량과 흡열반응에 의한 화학적 흡열량으로 나눌 수 있다. 물리적 흡열량은 액체연료의 온도를 상승시키는 데 필요한 현열이며, 화학적 흡열량은 연료가 열분해 되는데 필요한 반응열이다. 전체 흡열량은 열분해 반응 중 낮아지는 연료의 온도를 유지하기 위해 추가적으로 들어가는 전력량을 측정하여 얻었으며, 물리적 흡열량은 NIST Supertrapp을 통해 계산하였고, 두 값의 차이를 통해 화학적 흡열량을 산출하였다[9]. 실험에 사용된 전기로의 열효율(η) 값을 측정하여 화학적 흡열량 계산에 반영하였다. 열효율(η) 측정은 화학적 분해가 일어나지 않는 온도에서 측정된 흡열량과 이론적으로 계산한 물리적 흡열량 값으로부터 식 (1)을 이용하여 구했으며[24], 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 최종적인 흡열량은 실험으로 구한 흡열량에 식에서 구한 열효율(η)을 곱한 식을 이용하여 계산하였다.

$$\eta = \frac{\text{Flowrate (g/s)}}{W_{\text{reaction}} - W_{\text{basis}}(\text{J/s})} \times \Delta H_{\text{physical}} \quad (1)$$

$$\text{Heat sink} = \frac{W_{\text{reaction}} - W_{\text{basis}}(\text{J/s})}{\text{Flowrate (g/s)}} \times \eta = \Delta H_{\text{physical}} + \Delta H_{\text{chemical}} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 온도에 따른 exo-THDCPD 열분해 반응

액체연료의 열분해 과정 중 첨가제 유무에 따른 흡열 특성 변화를 확인하기 위해 적정 실험 조건을 설정하였다. 실험 조건은 열분해 경향성을 잘 확인할 수 있도록 액상 조성의 전환율이 높아야 하며 이를 위해 액체연료의 열분해가 일어나는 온도 구간에서 50 °C 간격으로 첨가제 없이 열분해 실험을 진행하였다. 첨가제 없이 진행된 열분해 실험에서 온도가 증가함에 따라 연료의 물리적 흡열량이 증가했으며, 액체연료의 열분해가 진행됨에 따라 화학적 흡열량도 증가했다(Fig. 2a). 반면 설정 온도가 증가할수록 코크 발생량이 증가하여, 500 °C에서는 19 mg, 600 °C에서는 251 mg, 650 °C에서는 급격한 코크 형성으로 인해 반응기 내부 압력이 크게 증가하여 실험이 중단되었다(Fig. 2b). 액상 생성물의 경우, 온도가 높아짐에 따라 Cracking 과정에서 중합반응 등을 통해 Gum과 같은 침전물이 생성되어 육안으로 관측 시 색이 어두워지는 모습을 확인할 수 있었다(Fig. 2c). 600 °C와 650 °C 조건에서 열분해가 진행된 반응기 튜브를 절단하여 단면을 확인한 결과 Fig. 2d와 같이 650 °C 조건에서는 튜브내에 누적된 코크로 인해 반응기 관이 막혀있는 모습을 확인할 수 있었다. 따라서 열분해 특성 개선의 거동을 용이하게 확인할 수 있도록 600 °C를 반응 온도로 선정하였다.

온도별로 exo-THDCPD의 열분해 실험 진행 후, 샘플을 채취하여 분석하였고 1,3-Cyclopentadiene과 Cyclopentene이 온도가 증가할수록 물질 수율이 증가하는 것을 확인하였다(Fig. 3). 이는 열분해 온도가 증가함에 따라 코크 발생량이 증가하는 과정에서 고리형 올레핀 화합물의 수율이 변화한다는 것을 의미하며, 열분해 반응 과정에서 1,3-Cyclopentadiene과 Cyclopentene 조성이 증가함에 따라 코크 발생량이 증가하는 것으로 해석할 수 있다[25]. 따라서 1,3-

Table 1. Efficiency value of liquid fuel

Theoretical value (Btu/lb)	Experimental value (Btu/lb)	Efficiency value (η)	Temperature control location
382.57	924.08	0.414	Reactor exit control

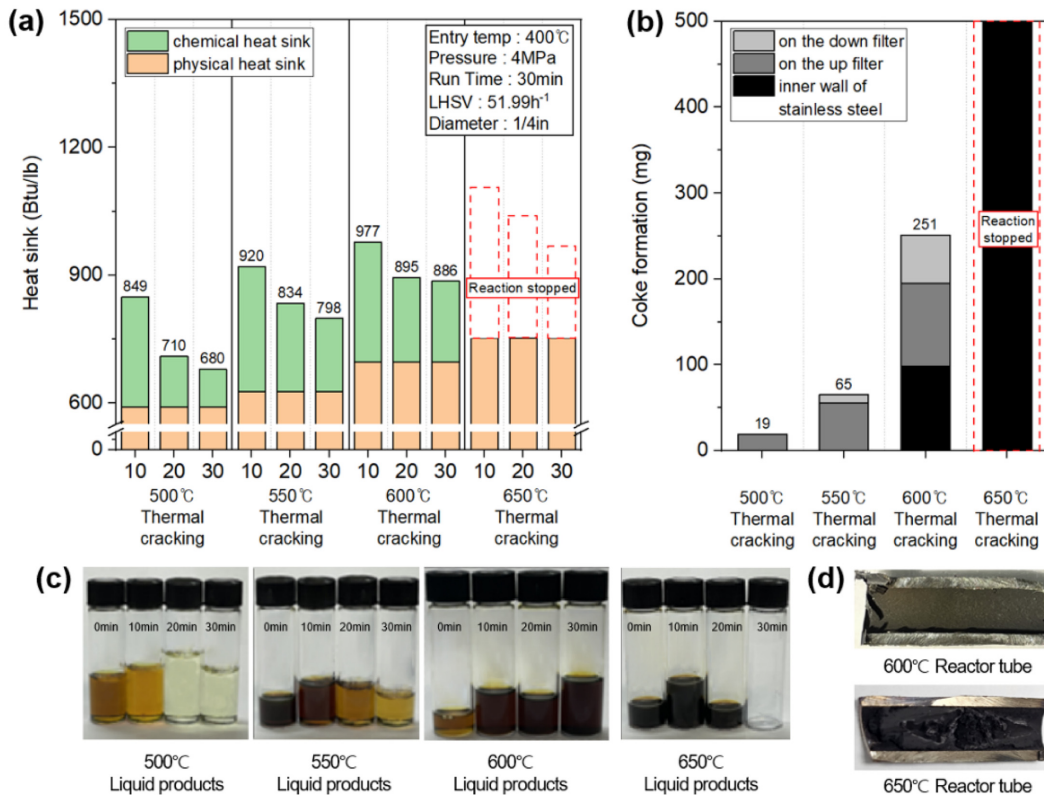


Fig. 2. Endothermic properties of liquid fuel during thermal cracking at various temperatures with no additive. (a) Heat sink, (b) Quantification of coke formation, (c) Visual observation of liquid products after thermal cracking, (d) Cross-sectional views of reactor tubes after 600°C and 650°C cracking.

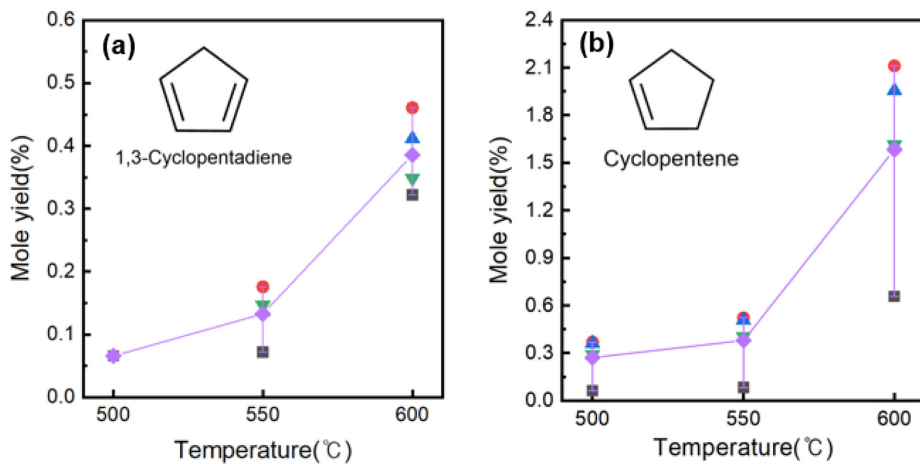


Fig. 3. Mole yield of the liquid products of exo-THDCPD as a function of bulk fuel temperature. (a) 1,3-Cyclopentadiene, (b) Cyclopentene (black square, 0 min samples; red circle, 10 min samples; blue triangle, 20 min samples; green inverse triangle, 30 min samples).

Cyclopentadiene과 Cyclopentene 두 물질이 코크 전구체로 생각되며 이를 코크 발생량의 간접적인 지표로 활용할 수 있을 것이다.

3-2. 산화방지제가 첨가된 exo-THDCPD의 열분해 반응

액체연료에 산화방지제를 첨가한 후 열분해 반응을 진행한 결과를 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 산화방지제를 적용한 결과 250 ppm부터 1750 ppm까지의 농도에서도 흡열량이 감소하지 않고 유지되었고, 첨가제를 투입하지 않은 열분해 실험에서의 코크 발생량(251 mg) 대비 산화방지제를 1000 ppm 사용하였을 때 코크발생량을 34 mg으로

86% 저감하였다(Fig. 4a,b). 현 반응시스템 내에서 고리형 파라핀계 화합물 조성인 exo-THDCPD는 열분해 과정에서 고리형 올레핀계 화합물로 일부 전환되면서 흡열반응이 진행되며 다량의 코크를 발생시킨다. 산화방지제를 첨가한 경우 방향족 화합물에서 코크 물질로의 반응경로가 줄어들면서 방향족 화합물이 분석되는 결과를 확인할 수 있다. 그러나 산화방지제의 농도가 높아질수록 코크발생량이 다시 증가하며 고리형 올레핀계 화합물의 조성이 증가하며, 방향족 화합물의 조성이 감소하는 것을 확인하였다(Fig. 4c). 관벽에서 형성되는 코크의 양이 증가할수록 기상 전환률이 증가하였으며 이는

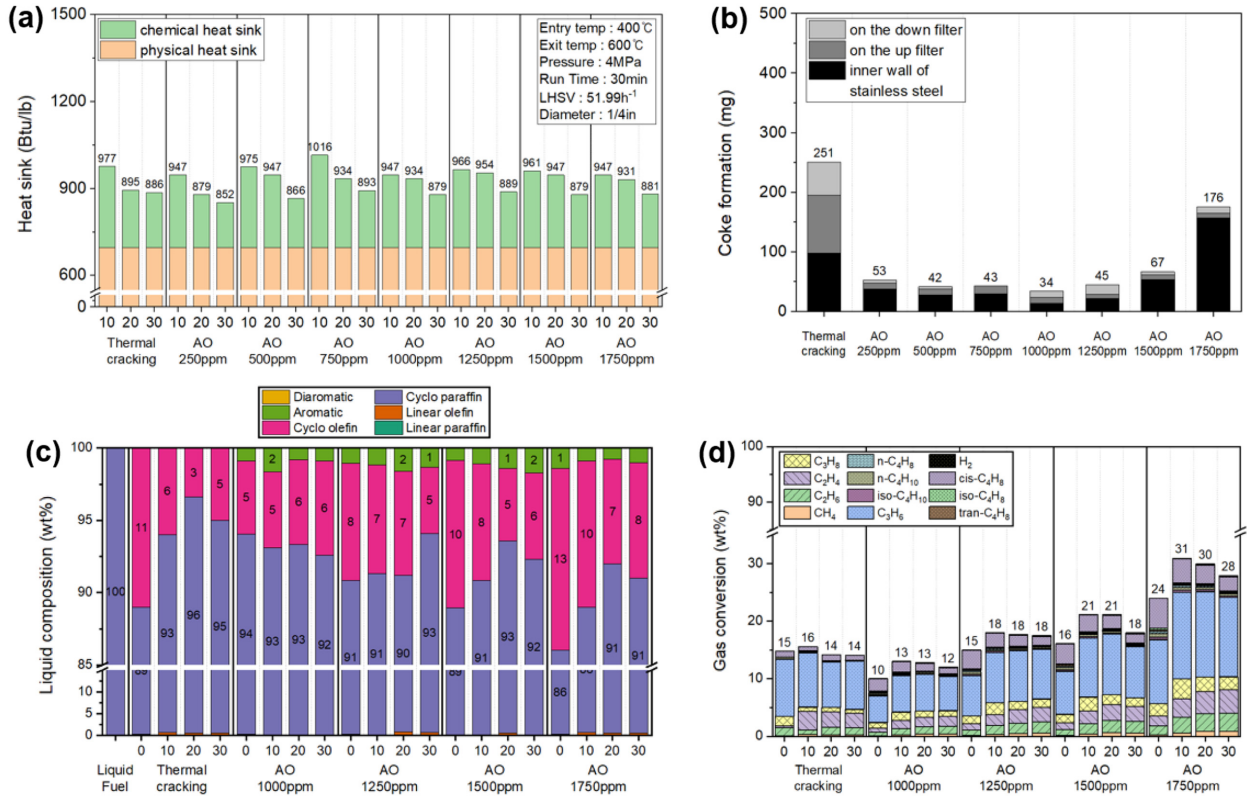


Fig. 4. Endothermic properties of liquid fuel during thermal cracking with Antioxidants (a) Heat sink, (b) Quantification of coke formation, (c) Liquid composition, (d) Gas products selectivity.

기상으로 전환된 가벼운 탄화수소 화합물이 선형 코크 형성의 전구체가기 때문이다(Fig. 4d).

코크 생성 반응은 일반적으로 축합 중합 반응을 통해 진행되며 -5

~ -50 kJ/kg 수준의 발열 반응을 보인다[26]. 연료의 열분해는 그에 비해 상대적으로 큰 흡열 엔탈피 변화를 동반한다[27]. 이때 산화방지제는 라디칼을 제공하면서 열산화 경로와 코크 생성 반응을 동시

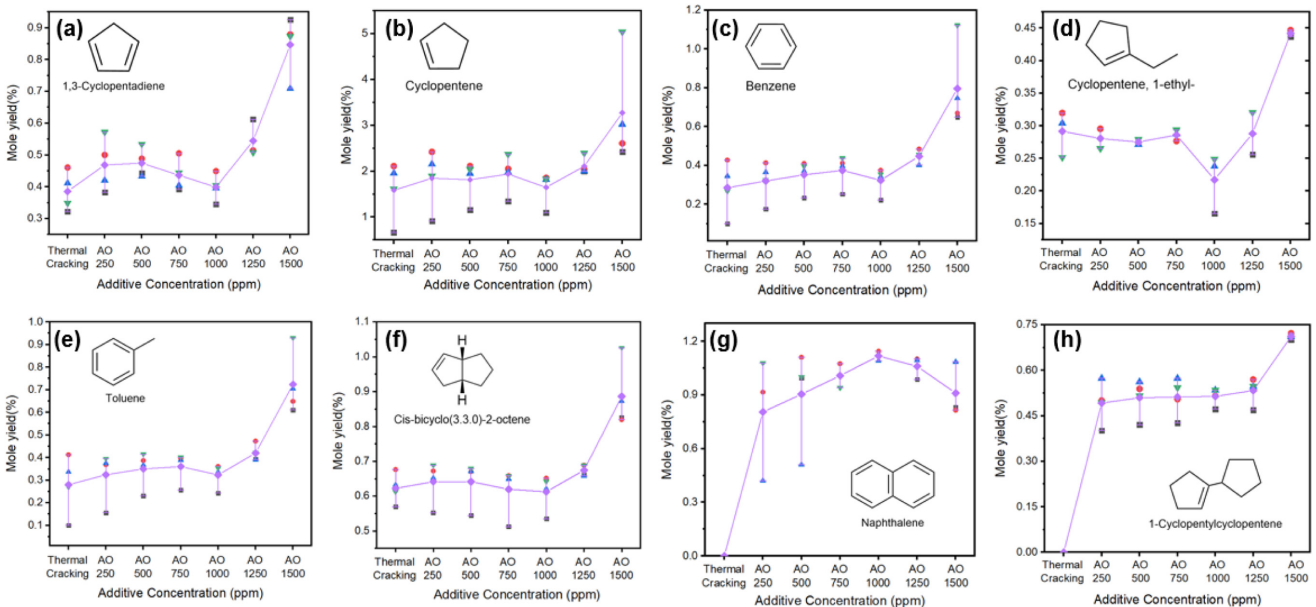


Fig. 5. Mole yield of the liquid products of exo-THDCPD as a Concentration of Anti-Oxidants. (a) 1,3-Cyclopentadiene, (b) Cyclopentene, (c) Benzene, (d) 1-Ethyl-cyclopentene, (e) Toluene, (f) Cis-bicyclo(3,3,0)-2-octene, (g) Naphthalene, (h) 1-Cyclopentylcyclopentene (black square, 0 min samples; red circle, 10 min samples; blue triangle, 20 min samples; green inverse triangle, 30 min samples; purple diamond, average of each mole yield).

에 억제하므로, 적정 농도에서는 전환율이 다소 낮아지고 이에 따라 전체 흡열량도 소폭 감소하는 것으로 해석된다[28]. 반면 고농도에서는 연료 분해율이 다시 증가하게 되면서 다른 분해 메커니즘으로 코크가 관벽에 집중적으로 형성되면서 열전달 저해를 초래하고, 결과적으로 측정되는 흡열량이 감소하는 것으로 해석된다.

산화방지제를 첨가한 액체연료의 열분해 실험 결과 Fig. 3과 동일하게 Fig. 5a,b에서 코크 발생량에 따라 1,3-Cyclopentadiene, Cyclopentene 물질의 수율이 증가하였다. 고리형 올레핀계 화합물의 경우 250~1000 ppm 구간에서 농도가 증가할수록 물질 수율이 감소하며 1000 ppm 이상에서 물질 수율이 다시 증가하였다. 방향족 화합물의 경우, 250~750 ppm 구간에서 수율이 조금씩 증가하였으며, 1000 ppm에서 수율이 감소했다가 이후 농도에서 다시 증가하였다(Fig. 5c,e). 페놀계 산화방지제는 연료와의 열분해 과정에서 코크 형성 라디칼을 안정화하며 페놀계 방향족 화합물을 형성하게 된다. 따라서 낮은 농도에서 산화방지제의 농도가 증가할수록 물질 수율이 소폭 증가하는 경향을 보였다[28]. 다환방향족 화합물의 경우, 코크 발생량이 가장 적었던 1000 ppm 농도에서 물질 수율이 가장 높은 모습을 보였으며(Fig. 5g), 다환방향족 형성 전구체 물질의 양이 줄어들면서 다환방향족 형성 속도가 1000 ppm에서 가장 낮아진 것으로 해석된다.

3-3. 금속 비활성화제가 첨가된 exo-THDCPD의 열분해 반응 액체연료에 금속 비활성화제를 첨가하여 열분해 실험을 진행하

였고 Fig. 6에서 결과를 확인할 수 있다. 금속 비활성화제를 20 ppm을 첨가한 결과, 전체 코크 발생량이 251 mg에서 91 mg으로 64% 감소하였다. 또한 기존 관벽에서 형성되는 코크 발생량이 98 mg에서 5 mg으로 98% 저감 되었지만 흡열량 또한 감소하는 모습을 보였다. 금속 비활성화제의 농도가 증가할수록 흡열량과 코크발생량 모두 비례하여 증가하였다(Fig. 6a,b). 금속 비활성화제를 첨가한 결과 액상 조성에서 다환방향족 화합물이 분석되었는데, 관벽에서 형성된 코크로 전환 되었어야 할 화합물의 형성이 억제되어 액상으로 추출되어 나온 것으로 해석된다(Fig. 6c). Fig. 6d의 그래프를 보면 금속 비활성화제의 농도가 증가함에 따라 기상전환율이 증가하는 모습을 확인할 수 있는데, 이는 앞선 결과에 대한 해석과 마찬가지로 관벽에서 형성되는 코크의 양이 증가했기 때문이다.

앞선 산화방지제 적용 실험 결과와는 다르게 금속 비활성화제의 경우, 흡열 특성이 향상되는 모습을 확인하였는데 이는 금속 비활성화제가 흡열반응인 열산화 과정을 억제하지 않으면서 금속 표면의 활성점을 억제하여 발열반응인 코크 형성을 억제했기 때문이다.

액체연료에 금속 비활성화제를 첨가하여 실험을 진행했을 때의 물질 수율 변화를 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 금속 비활성화제를 첨가한 결과 선정된 8종의 화합물 모두 첨가제 농도가 증가함에 따라 물질 수율이 증가하는 모습을 보이며 이는 코크 발생량과 비례하는 결과이다. Fig. 7a,d의 1,3-Cyclopentadiene과 1-Ethyl-cyclopentene이 MDA 40 ppm에서 수율이 소폭 감소한 모습을 보이는데, 이는 관벽에서 형성된 코크가 줄어들었기 때문으로 해석된다. 금속 비활

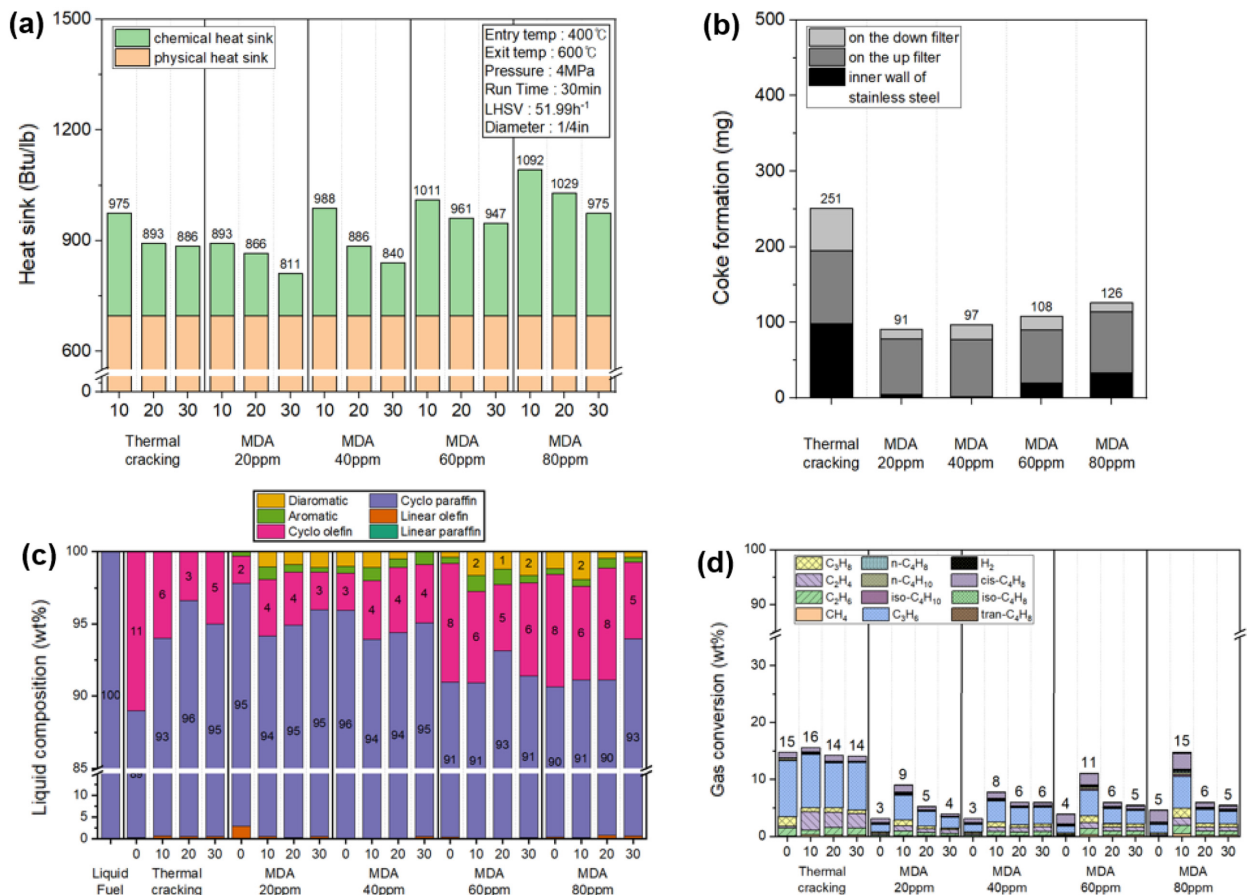


Fig. 6. Endothermic properties of liquid fuel during thermal cracking with Metal Deactivator. (a) Heat sink, (b) Quantification of coke formation, (c) Liquid composition, (d) Gas products selectivity.

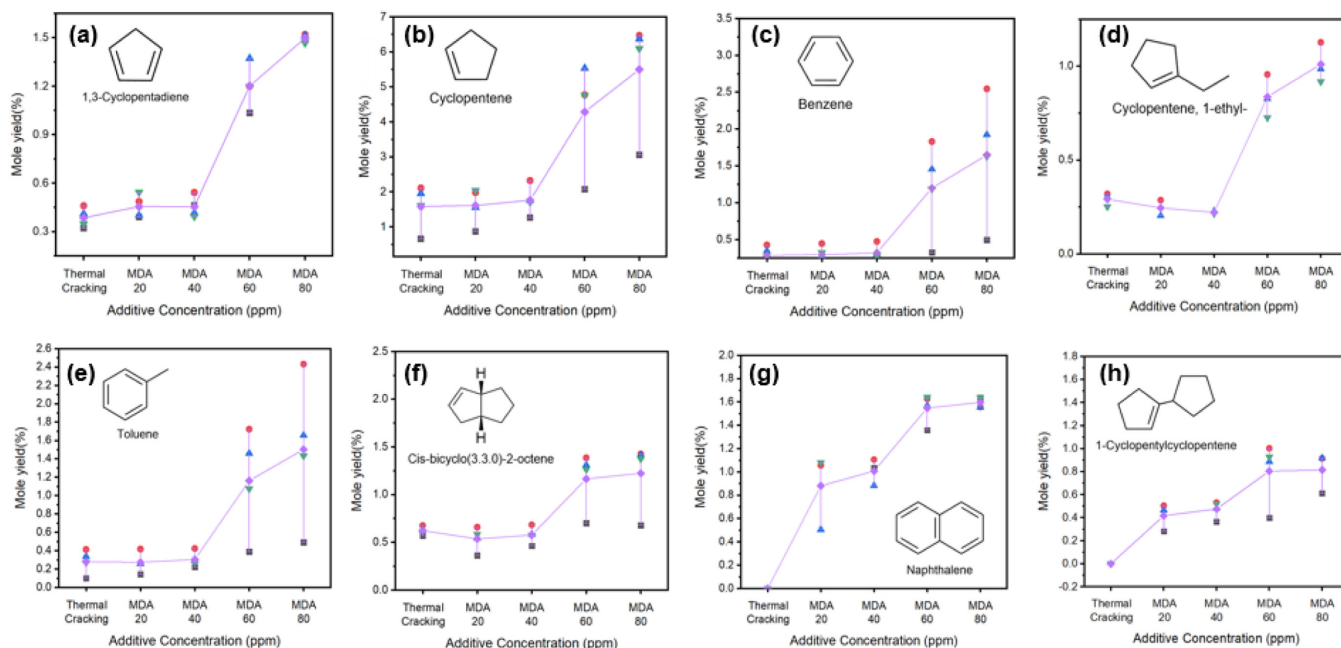


Fig. 7. Mole yield of the liquid products of exo-THDCPD as a Concentration of Metal Deactivators. (a) 1,3-Cyclopentadiene, (b) Cyclopentene, (c) Benzene, (d) 1-Ethylcyclopentene, (e) Toluene, (f) Cis-bicyclo(3,3,0)-2-octene, (g) Naphthalene, (h) 1-Cyclopentylcyclopentene (black square, 0 min samples; red circle, 10 min samples; blue triangle, 20 min samples; green inverse triangle, 30 min samples; purple diamond, average of each mole yield).

성화제를 60, 80 ppm 이상 사용하게 될 경우, 수율이 모두 큰 폭으로 증가하였다. 이는 관벽 코크 형성량 증가로 인하여 관벽 표면에서의 열교환 효율이 감소하게 되면서 흡열성능이 저하되었기 때문

으로 해석된다. 이와 같이 첨가제를 최적화하지 않고 사용할 경우, 연료 열분해 매커니즘의 변화로 인해 코크 발생량이 증가할 수 있다.

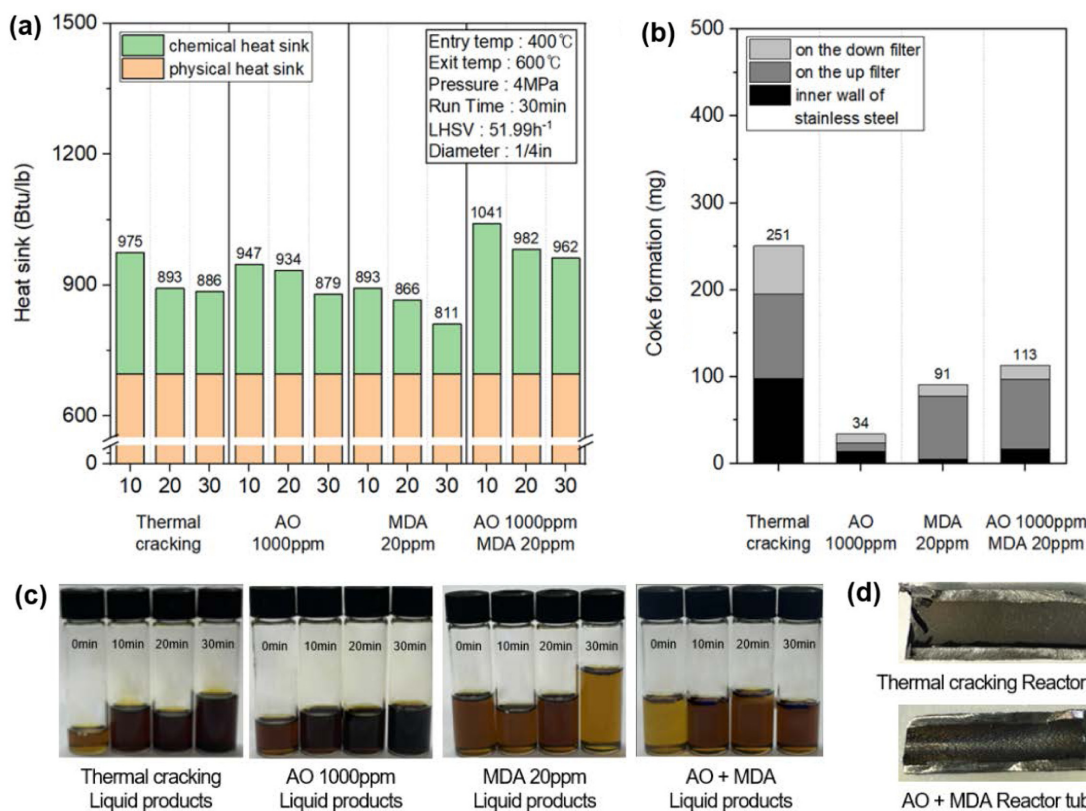


Fig. 8. Endothermic properties of liquid fuel during thermal cracking with optimized Additives. (a) Heat sink, (b) Quantification of coke formation, (c) Visual observation of liquid products after thermal cracking, (d) Cross-sectional views of reactor tubes after thermal cracking.

3-4. 산화방지제와 금속 비활성화제 혼합물이 첨가된 exo-THDCPD의 열분해 반응

산화방지제를 통해 열분해 과정에서 형성되는 코크를 억제할 수 있었으며, 금속 비활성화제를 통해 관벽에서 형성되는 선형 코크를 크게 저감할 수 있었다. 두 첨가제의 복합적인 사용을 통해 코크 저감 여부를 확인하였고 그 결과를 Fig. 8에서 확인할 수 있다. 산화방지제와 금속 비활성화제를 혼합하여 사용한 경우 산화방지제와 금속 비활성화제를 각각 단독 사용한 경우보다 코크 발생량이 오히려 증가하였으며, 흡열량은 단독 사용에 비해 증가하였음을 확인하였다(Fig. 8a,b).

산화방지제와 금속 비활성화제를 혼합하여 사용한 열분해 과정에서는 Diaromatic 화합물이 생성되고 고리형 올레핀의 조성도 상대적으로 높았으며, 반응 초기의 기상 전환율도 다른 첨가제 실험의 결과 대비 상대적으로 높은 모습을 확인하였다(Fig. 9).

Fig. 10에 물질 수율을 정리하였으며, Fig. 3에서 물질 수율을 통해 코크 발생량을 예측할 수 있을 것이라 언급했던 1,3-Cyclopentadiene과 Cyclopentene이 산화방지제와 금속 비활성화제를 동시에 사용한 경우 농도가 역으로 증가한 모습을 확인할 수 있었다. 이를 포함한 액상에서 분석되는 화합물 8종 모두 산화방지제와 금속 비활성화제를 동시에 사용한 경우 그 수율이 증가한 모습을 확인하였다.

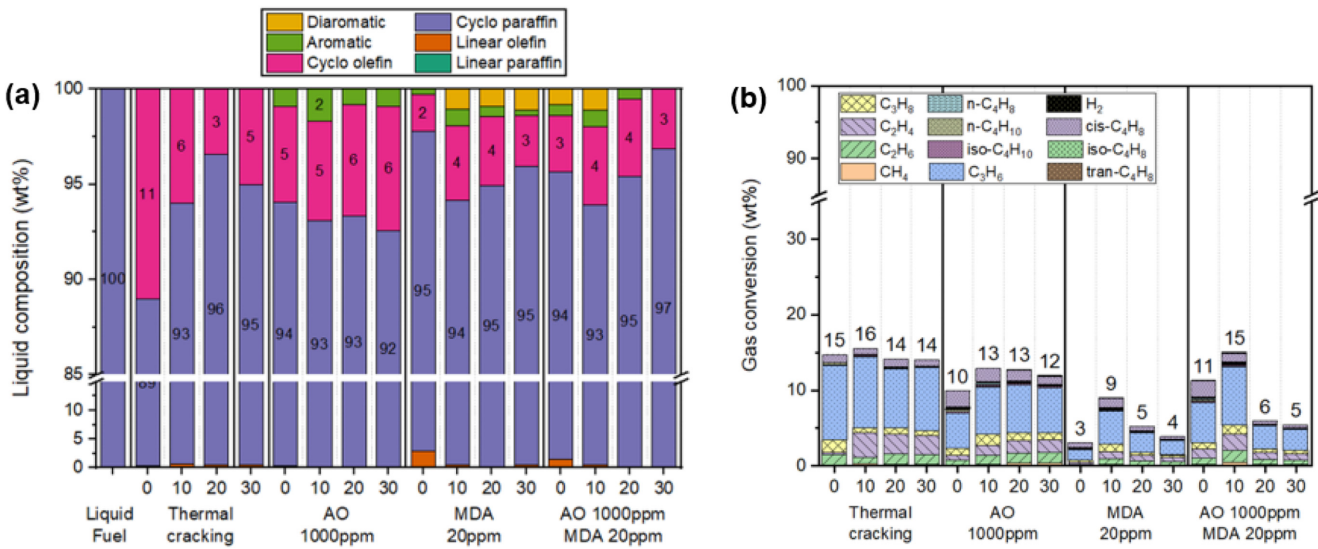


Fig. 9. Endothermic properties of liquid fuel during thermal cracking with optimized Additives. (a) Liquid composition, (b) Gas products selectivity.

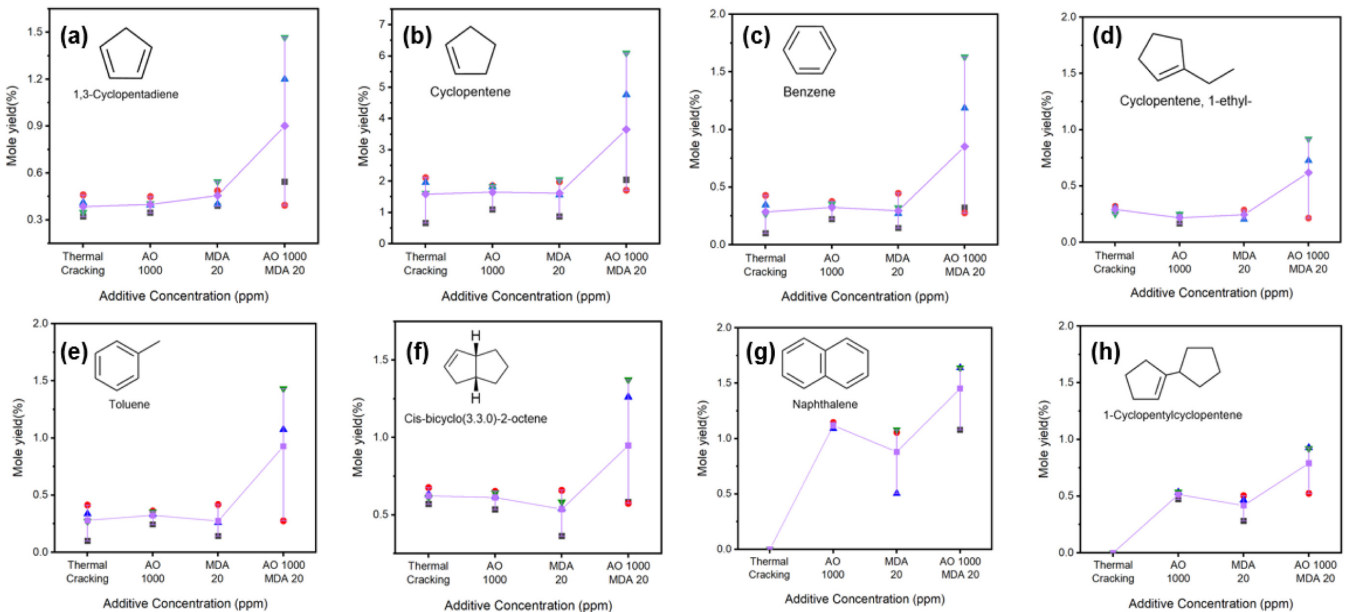


Fig. 10. Mole yield of the liquid products of exo-THDCPD as a Concentration of Anti-Oxidants and Metal De-activators. (a) 1,3-Cyclopentadiene, (b) Cyclopentene, (c) Benzene, (d) 1-Ethyl-cyclopentene, (e) Toluene, (f) Cis-bicyclo(3,3,0)-2-octene, (g) Naphthalene, (h) 1-Cyclopentylcyclopentene (black square, 0 min samples; red circle, 10 min samples; blue triangle, 20 min samples; green inverse triangle, 30 min samples; purple diamond, average of each mole yield).

4. 결 론

본 연구에서는 흐름형 열분해 반응기를 활용하여 첨가제 적용 조건에서 *exo*-THDCPD의 흡열 특성과 코크 생성 거동을 평가하였다. 첨가제를 사용하지 않은 조건에서 *exo*-THDCPD의 흡열량은 975 Btu/lb, 코크 발생량은 251 mg으로 나타났다. 산화방지제를 단독 적용한 경우, 흡열량은 947 Btu/lb로 큰 변화 없이 유지되었으나, 코크 발생량은 34 mg으로 감소하였다. 금속 비활성제를 단독 적용했을 경우, 흡열량은 893 Btu/lb로 감소하였으나 코크 발생량 역시 91 mg으로 줄었으며, 이 중 관벽에서 생성된 코크는 5 mg이었다. 두 첨가제를 동시에 적용한 조건에서는 흡열량이 1041 Btu/lb로 증가하였고, 코크 발생량은 113 mg으로 측정되어 각각 6.77%의 흡열 향상과 54.98%의 코크 저감 효과를 보였다.

산화방지제와 금속 비활성제를 복합적으로 사용할 경우 시너지 효과에 의한 추가적인 코크 저감이 기대되었으나, 단일 첨가제 사용 대비 명확한 추가 효과는 확인되지 않았으며 오히려 코크 발생량이 증가하였다. 복합 첨가제를 사용한 경우 코크 발생량의 증가를 야기할 수 있는 1,3-Cyclopentadiene과 Cyclopentene의 조성이 증가하였기 때문이다. 이에 따라, 코크 억제 효과 극대화를 위해 보다 다양한 첨가제와 이를 통한 열분해 매커니즘 변화에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감 사

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

Reference

- Pollock, L. and Wild, G., “An Initial Review of Hypersonic Vehicle Accidents,” *arXiv preprint arXiv:2110.06438* (2021).
- Zhu, Y., Yu, C., Li, Z., Mi, Z. and Zhang, X., “Formation of Coke in Thermal Cracking of Jet Fuel Under Supercritical Conditions,” *Frontiers of Chemical Engineering in China*, **2**, 17-21 (2008).
- Nowak, R. J. and Kelly, H. N., “Actively Cooled Airframe Structures for High-speed Flight,” *J. Aircr.*, **14**(3), 244-250(1977).
- Zhang, D., Feng, Y., Zhang, S., Qin, J., Cheng, K., Bao, W. and Yu, D., “Quasi-one-dimensional Model of Scramjet Combustor Coupled with Regenerative Cooling,” *J. Propul. Power*, **32**(3), 687-697(2016).
- Yin, L., Jiaqiang, E. and Ding, J., “Effect of Cooling Header on the Hydrocarbon Fuel Flow Distribution in a Regenerative Cooling Channel,” *International Journal of Aerospace Engineering*, **2022**(1), 3471421(2022).
- Tian, K., Tang, Z., Wang, J., Ma, T., Zeng, M. and Wang, Q., “Numerical Investigation of Pyrolysis and Surface Coking of Hydrocarbon Fuel in the Regenerative Cooling Channel,” *Energy*, **260**, 125160(2022).
- Li, F., Li, Z., Jing, K., Wang, L., Zhang, X. and Liu, G., “Thermal Cracking of Endothermic Hydrocarbon Fuel in Regenerative Cooling Channels with Different Geometric Structures,” *Energy Fuels*, **32**(6), 6524-6534(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).
- Huang, H., Spadaccini, L. and Sobel, D., “Endothermic Heat-sink of Jet Fuels for Scramjet Cooling,” 3871(2002).
- Jia, T., Zhao, M., Pan, L., Deng, C., Zou, J. and Zhang, X., “Effect of Phenolic Antioxidants on the Thermal Oxidation Stability of High-energy-density Fuel,” *Chemical Engineering Science*, **247**, 117056(2022).
- Morris, R. E. and Turner, N. H., “Influences Exerted by Metal Deactivator on the Thermal Stability of Aviation Fuel in the Presence of Copper,” *Fuel Science & Technology International*, **8**(4), 327-350(1990).
- Braun, J., “Additives,” *Lubricants and Lubrication*, 117-152(2017).
- Waynick, J. A., “The Development and Use of Metal Deactivators in the Petroleum Industry: A Review,” *Energy Fuels*, **15**(6), 1325-1340(2001).
- Clark, R. H., “The Role of a Metal Deactivator in Improving the Thermal Stability of Aviation Kerosines,” 283-293(1988).
- Daniel, S. R., “Studies of the Mechanisms of Turbine Fuel Instability,” *Studies of the Mechanisms of Turbine Fuel Instability*, (1983).
- Golubeva, I. A., Klinaeva, E. V. and Yakovlev, V. S., “Stabilization of Blended Diesel Fuels by Combinations of Antioxidants and Metal Deactivators,” *Chem. Technol. Fuels Oils*, **30**(3-4), (1994).
- Lu, B., Fan, X., Li, D., Yang, J., Yang, B., Pang, G., Qiao, X. and Chen, B., “Effects of Metals on Thermal Oxidation of Jet Fuel and Mitigation Strategies,” *Bo and Pang, Guanghui and Qiao, Xiaoshuang and Chen, Bi, Effects of Metals on Thermal Oxidation of Jet Fuel and Mitigation Strategies*.
- Hu, J., Wang, X., Dai, G., Fei, Y., Wei, X. and Zong, Z., “Evaluation on Synergistic Antioxidation of Molybdenum Dialkyldithiocarbamate with Arylamine Antioxidant,” *Ind Lubr Tribol*, **63**(2), 78-83(2011).
- Hu, J., Dai, G., Hu, Y. and Fu, Y., “The Synergistic Antiwear and Frictional Properties of Organic Molybdenum Compound with Zinc Dialkyldithiophosphate,” **48108**, 77-79(2007).
- Herbinet, O., Sirjean, B., Bounaceur, R., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Scacchi, G. and Marquaire, P., “Primary Mechanism of the Thermal Decomposition of Tricyclodecane,” *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**(39), 11298-11314(2006).
- 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).
- Liu, L., Liu, Y., Luo, L., Wang, X., Yan, W., Wang, B. and Zhu, Q., “Coking Behavior During the Cooling Process of Cracked Hydrocarbon Fuels: Characterization of Coke and Elucidation of Condensation Coking Mechanism,” *Petroleum Science*, (2025).
- Fau, G., Gascoin, N. and Steelant, J., “Hydrocarbon Pyrolysis with a Methane Focus: A Review on the Catalytic Effect and the Coke Production,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **108**, 1-11(2014).
- Kim, N., Park, C., Cho, S., Jeong, B. and Jung, J., “Decomposition of Thermally Stable Fuel Using a Cerium-modified Zeolite Catalyst and Endothermic Characteristics,” *ACS Omega*, **8**(45), 43130-43138(2023).
- 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).

26. Sciazko, M., Mertas, B., Kosyrczyk, L. and Sobolewski, A., "A Predictive Model for Coal Coking Based on Product Yield and Energy Balance;" *Energies*, **13**(18), 4953(2020).
27. Zhao, L., Yang, T., Kaiser, R. I., Troy, T. P., Xu, B., Ahmed, M., Alarcon, J., Belisario-Lara, D., Mebel, A. M. and Zhang, Y., "A Vacuum Ultraviolet Photoionization Study on High-temperature Decomposition of JP-10 (exo-tetrahydrodicyclopentadiene);" *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**(24), 15780-15807(2017).
28. Jia, T., Zhao, M., Pan, L., Deng, C., Zou, J. and Zhang, X., "Effect of Phenolic Antioxidants on the Thermal Oxidation Stability of High-energy-density Fuel;" *Chemical Engineering Science*, **247**, 117056(2022).

Authors

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

Hosun Aum: Grad student, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do, 16227, Korea; 201512491@kyonggi.ac.kr

Daeyoung Kim: UnderGrad student, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do, 16227, Korea; kdy01624@kyonggi.ac.kr

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

Byunghun Jeong: Senior Researcher, Missile Research Center, Agency for Defense Development, Daejeon, 34186, Korea; jbhun80@gmail.com

Hojin Choi: Principal Researcher, Missile Research Center, Agency for Defense Development, Daejeon, 34186, Korea; 5genie@hanmail.net

Dongchang Park: Principal Researcher, Missile Research Center, Agency for Defense Development, Daejeon, 34186, Korea; dcpark67@daum.net

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