

# 흐름형 반응기에서 흡열 촉매반응의 흡열량 측정 방법에 대한 연구

이태호\* · 현동훈\* · 김성현\*† · 정병훈\*\* · 한정식\*\*

## Study on the Method of Measurement the Heat Sink of the Endothermic Catalytic Reaction in the Flow Reactor

Tae Ho Lee\* · Dong Hun Hyeon\* · Sung Hyun Kim\*†  
· Byung Hun Jeong\*\* · Jeong Sik Han\*\*

### ABSTRACT

In hypersonic aircraft, increase of aerodynamic and engine heat lead thermal load 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, we investigated the method of measuring the heat sink of catalyst by using exo-tetrahydrodicyclopentadiene as a fuel in a packed bed flow reactor similar to the actual reaction conditions.

### 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 연료로서 흡열반응을 통해 열을 흡수할 수 있는 연료이다. 본 연구에서는 실제 반응조건과 비슷한 Packed bed flow reactor에서 Exo-tetrahydrodicyclopentadiene를 연료로 사용하여 촉매의 흡열량을 측정하는 방법에 대한 연구를 진행하였다.

Key Words: Hypersonic Aircraft(극초음속 비행체), Endothermic Fuel(흡열연료), Zeolite(제올라이트), Flow Reactor (흐름형 반응기), Exo-tetrahydrodicyclopentadiene (exo-THDCP)

### 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. 따라

\* 고려대학교 화공생명공학과

\*\* 국방과학연구소 45부

† 교신저자, E-mail: kimsh@korea.ac.kr

서 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 열부하 증가를 방지하고 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 흡열량은 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 노즐 벽면 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.

흡열촉매의 성능을 알기 위해서는 반응시 흡열량을 정확히 측정하는 것이 무엇보다 중요하다. 흡열량을 측정하는 방법에는 여러 논문이 나와있으나, 본 연구에서는 반응기의 전력소모의 변화를 관찰함으로써 packed bed flow reactor에서의 흡열량을 측정하는 방법이 적용 가능한지 실험을 수행하였다.

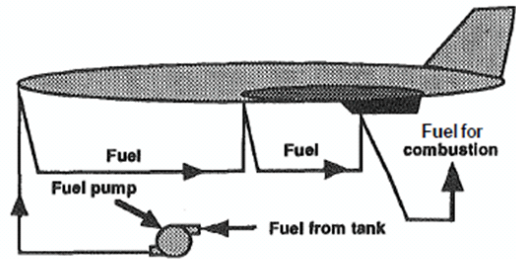


Figure 1a. Direct Cooling

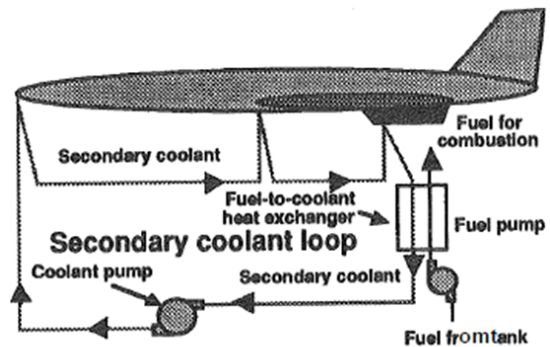


Figure 1b. Indirect Cooling

Fig. 1 Cooling System Based on Endothermic Fuels[3]

본 연구에서 사용된 흡열연료 촉매로는 제올라이트 촉매를 사용하였다. 제올라이트 촉매는 ZSM-5 제조방법에서 기공형성제를 섞어 기공 크기를 조절하였고 550 °C, 6 시간 동안 소성하여 H form으로 만들어 활성을 갖게 하였다. 그 후 NH<sub>4</sub>F 처리를 통해 산점 조절, 그리고 금속담지를 통하여 활성도를 조절하여 제조하였다.

## 2. 실험 과정

흐름형 반응기에서 촉매에 의한 흡열량을 측정하기 위해서 Fig. 2와 같은 반응기에서 실험을 수행하였다. 예열기 부분의 온도를 500 °C로 설정하여 예열기 출구에서 연료를 400 °C까지 상승시켜 준 후, 반응기 부분에서 550 °C로 가열하여 촉매에 의한 연료의 분해반응을 통한 흡열량을

측정하였다. 우선 반응기 내부에 촉매를 넣지 않은 상태에서 반응기의 설정 온도를 올리면서 설정 온도에서 소모되는 전력을 측정하였다. 반응기내 관 외부 세 부분의 온도를 측정하여 평균값을 구한 후 그때 측정되는 전압과 전류를 서로 곱하여 해당 온도에서의 heat loss를 구한다.



Fig. 2 Flow reactor for endothermic reaction

이후 동일하게 예열기의 온도는 500 °C, 반응기의 온도는 550 °C로 가열한다. 해당 온도에 도달했을 시, 반응기 내부의 기체를 질소로 퍼지한다. 그리고 내부온도를 50 bar로 맞춘 후, 연료인 exo-THDCP를 3 ml/min의 유량으로 흘려보내준다. 이때, 반응기 내에 촉매를 넣지 않은 경우와, 촉매를 0.9750 g 정도를 채워 넣은 경우의 전력 변화를 측정한다. 이후 15분 간격으로 액상 생성물을 sampling하여 GC-MSD (Agilent 7890N/5975A MSD)로 성분을 분석하여 전환율을 구한다.

### 3. 실험 결과

Table 1.의 값을 토대로 Fig. 3과 같이 그래프를 그린 후, 그래프에 맞는 식을 도식하여 앞으로의 반응에서 해당온도의 heat loss를 구할 수 있다. [4]

Table 1. Heat Loss by Temperature

T 1 (°C)	T 2 (°C)	T 3 (°C)	A v g T (°C)	V (V)	I (A)	W (J/s)
381.1	450	381.9	404.3	82.75	0.665	55.03
424.3	500	431.6	452.0	92.85	0.725	67.32
470.8	550	482.4	501.1	102.9	0.755	77.69
518.2	600	533.5	550.6	109.8	0.815	89.49

측정한 전류, 전압 값을 서로 곱하여 전력값을 구한 후, Fig. 3에서의 heat loss 식에 반응기 관 외부의 평균 온도를 대입하여 heat loss 값을 빼준다. 그 후 exo-THDCP의 유량 3ml/min을 상온에서의 밀도 (0.9297 g/ml)를 곱한 후, 분자량 (136.23 g/mol)으로 나누어서 구한 값 (6.332 mol/s)으로 나누어 주어서 흡열량을 구한다.

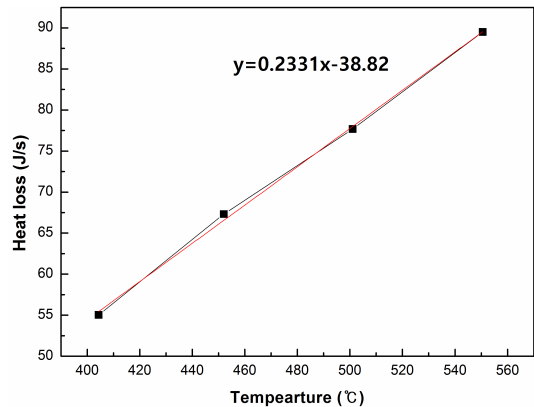


Fig. 3 Fitting graph of heat loss

Table 2.에서 반응시간에 따른 흡열량과 전환율을 나타내었다. 촉매가 있을 때의 흡열량은 반응시간 45분 까지는 Table 3.의 촉매를 넣지 않을 때의 흡열량인 140.38 kJ/mol의 값보다 높았으나, 이후 촉매의 활성이 떨어짐으로서 흡열량은 촉매가 없을 때의 값으로 근접한다.

Table 2. Heat sink of endothermic reaction with catalyst

Time (min)	Avg T (°C)	W (J/s)	Heat loss (J/s)	Heat adsorption (kJ/mol)	Conversion (%)
0	495.5	196.28	76.69	350.47	67.2
15	498.9	140.47	77.48	184.61	51.3
30	497.9	132.44	77.24	161.78	51.0
45	498.3	133.05	77.33	163.28	46.9
60	498.6	126.86	77.40	144.95	48.2
75	498.7	123.39	77.44	134.67	46.9

Table 3. Heat sink (no catalyst)

Avg T (°C)	W (J/s)	Heat loss (J/s)	Heat adsorption (kJ/mol)
502.9	126.32	78.41	140.38

#### 4. 결 론

본 연구에서는 촉매에 의한 연료의 분해과정에서 생기는 흡열반응을 반응기의 전력 변화를 측정하여 흡열연료 촉매의 흡열량 측정 연구를 수행하였다. 본 연구에선 반응기 관 외부 3

point 만을 측정하여 정확도는 그리 높지 않다. 다만 이러한 방법으로 흡열량을 측정 가능하다는 것을 확인할 수 있다. 정확도를 높이기 위해서는 반응관 외부 온도 측정 point를 더 추가하여 평균 온도의 정밀도를 향상시켜야 한다.

#### 참 고 문 헌

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 Dzedzic, W., "Analysis of Cooling Systems for Hypersonic Aircraft," AIAA-91-5063, 1991.
4. W. Zhou, et al, "Experimental study on effect of pressure on heat sink of n-decane," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 243, pp. 127-136, 2