

고온, 고압 조건에서 n-dodecane 액체연료의 흡열분해를 위한 관벽 내 알루미나 및 촉매 코팅 최적화 연구

김성수^{a,*} · 이상문^a · 이예환^b · 이동윤^b · 괄지영^a

A Study on Optimization of Alumina and Catalysts Coating on Tube Reactor for Endothermic Reaction of n-Dodecane Under Supercritical Conditions

Sung Su Kim^{a,*} · Sang Moon Lee^a · Ye Hwan Lee^b · Dong Yoon Lee^b · Ji-Yeong Gwak^a

^aDepartment of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Korea

^bDepartment of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Korea

*Corresponding author. E-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

ABSTRACT

In this study, Al₂O₃ and H-ZSM-5 were coated on the inner wall of the stainless steel tube for the stable use of liquid hydrocarbon fuel and an endothermic catalyst used as coolant for hypersonic flying vehicles. Coke production is inevitable by the endothermic decomposition reaction of the liquid hydrocarbon fuel, and Fe, Ni metals induce the production of the filamentous coke by using a stainless steel tube reactor as a cooling channel. By coating the stainless steel with H-ZSM-5, Fe and Ni metals are prevented from being directly exposed to the liquid hydrocarbon fuel, and the formation of the filamentous coke is inhibited. In addition, Al₂O₃ is coated between the stainless steel and H-ZSM-5 to enhance adhesion bond strength.

초 록

본 연구에서는 극초음속 비행체의 냉각제로 사용되는 액체탄화수소 연료와 흡열 촉매의 안정적 사용을 위해 Al₂O₃와 H-ZSM-5를 stainless steel tube 내벽에 코팅하는 연구를 수행하였다. 액체탄화수소 연료의 흡열분해 반응에서 coke 생성이 불가피하며, stainless steel tube reactor를 냉각채널로 사용하게 됨에 따라 Fe, Ni 금속이 filamentous coke 생성을 유발한다. 이에 따라 stainless steel에 H-ZSM-5를 코팅함으로써, Fe과 Ni 금속이 액체탄화수소 연료에 직접 노출되는 것을 방지하고 filamentous coke 생성을 억제하고자 하였다. 또한 stainless steel과 H-ZSM-5 사이에는 Al₂O₃을 코팅하여, 부착 강도를 증진 시키고자 하였다.

Key Words: Anticoking(코크 억제), Coating(코팅), Alumina(알루미나), Catalyst(촉매)

1. 서 론

Received 4 December 2020 / Revised 31 May 2021 / Accepted 5 June 2021
Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers
pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2020년도 추계학술대회(2020. 11. 25-27), 파라다이스호텔 부산 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

극초음속으로 운전되는 전투기, 미사일 및 로켓 등을 개발하기 위하여, 선진국을 중심으로 비행 시스템의 열적 부하를 감소시킬 수 있는 냉

각 기술에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 기존의 공냉방식으로는 극초음속의 비행체를 안정적으로 운영할 수 없기 때문에, 연료를 주요 냉각체로서 사용하는 연구들이 수행되었다[1]. 냉각 효과가 우수한 극저온 연료(액체수소, 메탄 등)를 비행체에 사용하기 위해서는 저비중, 저온보관을 위한 장비들의 추가적인 설치가 필요하다. 이에 따라 1970년대부터 미국에서는 Hytech 프로젝트를 통해 탄화수소형 흡열연료와 촉매에 의한 흡열량(Heat sink) 증진 연구를 수행하였다. 또한 흡열연료를 극초음속으로 운전되는 비행체에서 사용하기 위하여 직접냉각(Direct cooling)과 간접냉각(Indirect cooling) 방식이 제안되었으며, 비행체 엔진 외벽에 냉각채널을 설치하는 직접냉각 방법에 대한 연구들이 보고되고 있다[1,2].

흡열연료는 고온에서 열분해반응 또는 촉매분해 반응을 통해 극초음속 비행체에서 발생하는 열을 흡수하면서 분해가 되는 것이 특징이다. 흡열연료는 물리적인 흡열과 화학적인 흡열에 의한 흡열량을 가진다. 온도 상승으로 인한 연료의 현열(Sensible heat)과 연료의 분해반응에 의한 반응열(Heat of reaction)이 각각 물리적 흡열과 화학적 흡열이다[3]. 이때 반응열은 촉매를 사용함으로써 극대화될 수 있으며, 이를 흡열촉매라고 명명하고 있다.

현재 흡열촉매 연구는 제올라이트를 기반으로 하고 있다[4-8]. 제올라이트 촉매는 반응기에 코팅 또는 충전 되는 형태로 연료 열분해 연구가 수행되고 있으며, 항공우의 모델연료로 n-dodecane, MCH(Methylcyclohexane), exo-THDCP(exo-tetrahydrodicyclopentadiene) 등을 사용하고 있다. 제올라이트 촉매 존재 하에서 모델연료의 촉매 분해반응에 의한 흡열량, 전환율 및 coke 생성 특성에 대한 연구가 보고되고 있다[4-8].

연료는 분해반응을 통해 CH₄, C₂, C₃, C₄~C₅ 등의 저분자 물질로 전환되며, 그와 함께 coke가 생성된다. 이와 관련하여 극초음속 조건에서의 액체탄화수소 연료 분해반응과 coke 생성 특성에 대한 연구들이 보고되고 있다[9-13]. Meng 등[4]은 micro channel에 H-ZSM-5를 코

팅하여 탄화수소의 cracking 반응을 증진시키는 연구를 보고하였다. H-ZSM-5를 channel에 코팅함으로써, 탄화수소의 흡열 분해반응 효율을 증진시키는 동시에 filamentous coke 생성을 억제하는 효과를 가진다[5]. Filamentous coke는 stainless steel 재질의 냉각채널에서 Ni과 Fe 금속이 탄화수소 연료에 직접적으로 노출됨에 따라 생성되는 것으로 알려져 있다[14]. Ni과 Fe 금속은 stainless steel를 구성하는 주성분으로써, filamentous coke가 생성됨에 따라 stainless steel의 열 저항성을 증가되고 기계적 강도가 감소하는 문제점이 발생한다. 따라서 H-ZSM-5를 코팅하여, stainless steel이 탄화수소 연료에 직접 노출되는 것을 억제하고 연료의 흡열반응을 촉진시키는 것이 중요하다.

본 연구에서는 실제 비행체에 많이 사용되는 케로신 연료에 포함되어 있는 주요 물질들 중 n-dodecane을 모델연료로 선정하였다. Stainless steel(냉각채널) 내벽에 H-ZSM-5와 Al₂O₃를 코팅하는 레시피를 확보하고자 다양한 전처리 방법을 수행하였으며, SEM 분석을 통해 표면조도 변화 및 코팅 균일성을 확인하였다. H-ZSM-5와 Al₂O₃가 코팅된 stainless steel에 n-dodecane을 550 °C, 40 bar의 조건에서 주입함으로써 촉매분해에 의한 cracking 반응을 확인하였다. n-dodecane의 cracking 반응에서 생성되는 coke 특성을 분석하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-7610F PLUS), EDS mapping(Energy-dispersive X-ray spectroscopy mapping, Oxford Instruments, EDS-7557) 을 수행하였다.

2. 연구 방법

2.1 Stainless steel 반응기 내벽 촉매 코팅

본 연구에서는 stainless steel tube를 촉매 반응기의 지지체로 사용하였고, tube 내벽에 촉매를 코팅하여 실험하였다. Stainless steel에 촉매를 효과적으로 코팅하기 위하여 표면 전처리, Al₂O₃ 및 polymer 코팅을 수행하였다.

2.1.1 Stainless steel 표면 전처리

Al_2O_3 와 H-ZSM-5를 stainless steel tube 내벽에 코팅하기 위하여 표면 전처리를 수행하였다. 표면조도조절(Polishing)과 식각(Etching) 순서로 진행하였다.

2.1.1.1 Polishing

Stainless steel 표면의 조도를 조절하기 위하여 polishing을 수행하였다. Polishing 과정 중 생기는 이물질을 제거하고자, 세척을 진행하였다.

2.1.1.2 Etching

산성 용액을 일정 비율로 혼합하고 충분히 교반한 후에, stainless steel tube 내벽에 해당 산성 용액을 주입하여 반응시켰다.

2.1.2 Al_2O_3 코팅

Polishing과 etching 공정을 거친 stainless steel에 H-ZSM-5를 코팅하기 전에 중간층이 되는 Al_2O_3 를 우선적으로 코팅하였다. Al_2O_3 코팅 용액을 만들기 위하여 용매는 증류수를 사용하였으며, Al_2O_3 코팅 후 건조과정에서 stainless steel에 지속적으로 접착시키기 위하여 Si계 바인더를 코팅 용액에 첨가하였다. Stainless steel tube 내벽에 Al_2O_3 코팅 용액을 채운 후에 정량 펌프를 이용하여 일정 속도로 Al_2O_3 가 tube 내벽에 코팅되도록 하였다. 해당 샘플은 105 °C 온도의 oven에서 충분히 건조시킨 이후에 열처리하였다. Polishing과 etching 과정을 거친 stainless steel에 Al_2O_3 를 코팅한 샘플을 M1이라고 명명하였다.

2.1.3 Polymer 코팅

Polymer는 Al_2O_3 코팅을 위한 바인더로 사용되었으며, PVA(poly vinyl alcohol, Sigma aldrich Co.)을 증류수에 넣고 교반과 초음파 처리(Sonication)로 충분히 고분산 시킨 후 stainless steel에 코팅하였다. 또한 표면 전처리 과정 없이 PVA와 Al_2O_3 를 코팅한 경우에는 M2로 명명하였으며, 표면 전처리 후 PVA와 Al_2O_3 코팅을 실시한 샘플은 M3로 명명하였다. 각 샘플들은 증

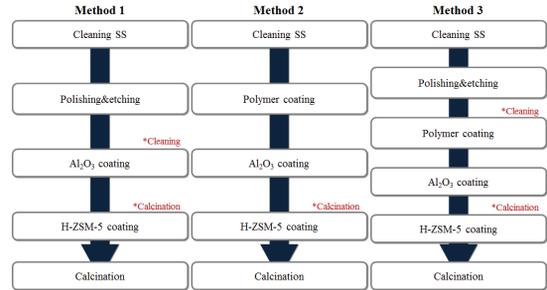


Fig. 1 Method of preparation for H-ZSM-5 and Al_2O_3 coating.

분히 건조시킨 후 열처리하였다.

2.1.4 H-ZSM-5 코팅

표면 전처리, Al_2O_3 및 polymer 코팅을 마친 stainless steel(M1, M2, M3)에 ZSM-5(Zeolyst Co.) 제올라이트를 코팅하였다. ZSM-5를 일정량을 증류수에 넣고 충분히 교반시켰으며, 고분산시키기 위하여 sonication을 실시하였다. 코팅 방법은 Al_2O_3 코팅과 동일하게 진행하였다. 코팅된 stainless steel은 oven에서 충분히 건조 시킨 후 열처리하여, 최종적으로 H-ZSM-5 코팅을 완료하였다. M1, M2, M3에 관한 전체적인 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 고온, 고압 조건에서 n-dodecane 분해 실험

n-dodecane의 촉매 열분해 실험을 위하여 연속흐름식 고정층 반응기를 구성하였으며, 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 반응기를 포함한 전체 가스 공급관은 stainless steel 재질로 제작하였다. 고압 조건 실험을 위하여 BPR(back pressure regulator)를 반응기 후단에 설치하였으며, 반응 후 고온의 유체가 BPR에 도달하기 전에 condenser를 통해 냉각되도록 하였다. 또한 filter를 통해 반응 후 particle를 제거하였으며, separator를 통해 liquid sample과 gas sample를 분리 회수하였다.

실험 시작 전에 비활성 가스인 N_2 로 반응기 전체를 purging하였으며, N_2 가스로 가압한 상태에서 BPR과 고압용 압력센서를 통해 leak test를 실시하여 안정성을 확인하였다. 실험은 N_2

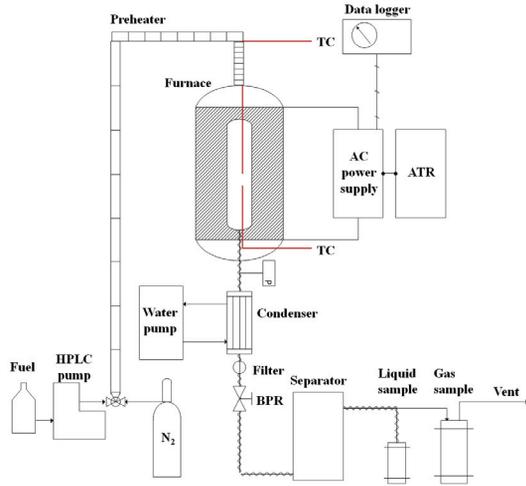


Fig. 2 Schematic diagram of a fixed bed.

가스로 가압하여 40 bar 압력이 유지되는 상태에서, 반응기의 온도를 550 °C로 승온 시켰다. 이후에 n-dodecane 연료를 일정량 공급하여 촉매 열분해 실험을 진행하였다. n-dodecane 연료 공급을 위해 고압펌프를 사용하였고 유량은 1 mL/min으로 설정하였다. 공급되는 연료는 반응기 도입 전까지 예열기를 통과하도록 하였다.

2.3 SEM/EDS mapping 분석

실험에 사용된 stainless steel 기반 촉매 반응기의 제조 과정에서 표면 전처리가 표면 조도에 미치는 영향을 확인하고, 실험 전·후 H-ZSM-5 코팅층 표면 변화를 확인하기 위하여 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, JSM-7610F PLUS, JEOL Co.) 분석을 수행하였다. 또한 EDS(energy dispersive spectroscopy, EDS-7557, Oxford Instruments Co.) mapping 분석을 통해 촉매 표면의 원소 비율을 확인하였다.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1 Stainless steel 내벽 촉매 코팅

표면 전처리에 의한 stainless steel의 표면 조도 변화를 SEM 분석으로 확인하였으며, 이를 Fig. 3에 나타내었다. 표면 전처리 과정을 거침

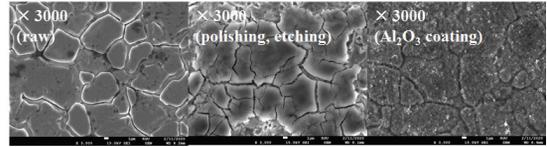


Fig. 3 Effect of polishing and etching to surface roughness of stainless steel.

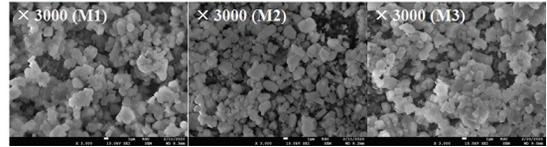


Fig. 4 Morphologies of H-ZSM-5 coating.

에 따라 stainless steel 표면에 균열(crack)이 증가하였다. 또한 이후에 Al₂O₃가 코팅됨에 따라 표면 조도가 조절된 것으로 사료된다. 결과적으로 촉매가 효과적으로 코팅될 수 있는 표면 상태가 형성되었다고 판단된다.

M1, M2, M3의 stainless steel에 코팅된 H-ZSM-5는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이, H-ZSM-5 입자가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 특히 M3 stainless steel 표면에 H-ZSM-5가 가장 안정적으로 코팅되었으며, Fe과 Ni 금속이 n-dodecane에 직접 노출되는 것을 방지할 수 있을 것으로 판단된다. 이에 따라 M3 stainless steel에 대한 n-dodecane 촉매 분해 실험을 수행하였다.

3.2 H-ZSM-5 코팅에 따른 n-dodecane의 coke 생성 특성

n-dodecane 촉매 분해실험 후 샘플을 회수하여 SEM/EDS mapping 분석을 실시하였다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이, n-dodecane의 초임계 조건 실험에서도 H-ZSM-5가 탈리되지 않고 안정적으로 코팅되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 촉매가 코팅된 stainless steel은 n-dodecane 촉매 분해로 인해 graphitic coke가 형성된 것을 확인하였다. 하지만 촉매가 코팅되지 않는 bare stainless steel은 filamentous coke 형성이 확인되었다. 각 stainless steel의 EDS 분석 결과에서도 bare stainless steel이 M3 stainless steel과 비

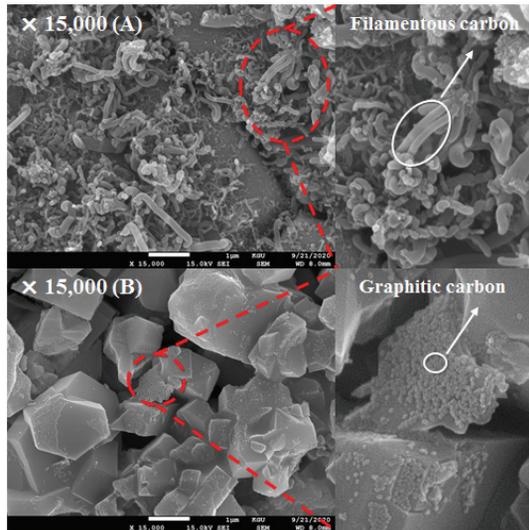


Fig. 5 Inhibition effect of catalyst coated stainless steel to formation of filamentous coke, (A) bare stainless steel (B) catalysts coated stainless steel.

Table 1. Effect of H-ZSM-5 and Al_2O_3 coated stainless steel for cracking n-dodecane under supercritical conditions.

Bare stainless steel		Catalyst coated stainless steel	
Element	wt%	Element	wt%
C	29.87	C	16.01
O	2.62	O	44.63
Cr	12.77	Al	1.74
Fe	49.33	Si	37.26
Ni	5.41	Fe	0.36

교하여, coke의 C 원소가 높게 검출된 것을 확인하였다(Table 1).

따라서 기존 문헌에서 보고된 것처럼 stainless steel tube reactor는 H-ZSM-5 코팅을 통해 filamentous coke 억제가 가능하며, Al_2O_3 , polymer 코팅 및 다양한 표면 전처리가 stainless steel에 효과적으로 촉매를 코팅할 수 있는 방법이 될 것으로 판단된다.

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. Petley, D., Jones, S. and Dzedzic, W., "Analysis of Cooling Systems for Hypersonic Aircraft," *3rd International Aerospace Planes Conference*, Orlando F.L., U.S.A., AIAA 91-5063, Dec. 1991.
3. 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.
4. Meng, F., Liu, G., Wang, L., Qu, S., Zhang, X. and Mi, Z., "Effect of HZSM-5 Coating Thickness upon Catalytic Cracking of n-Dodecane under Supercritical Condition," *Energy Fuels*, Vol. 24, No. 5, pp. 2848-2856, 2010.
5. Meng, F., Liu, G., Qu, S., Wang, L., Zhang, X. and Mi, Z., "Catalytic Cracking and Coking of Supercritical n-Dodecane in Microchannel Coated with HZSM-5 Zeolites," *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, No. 19, pp. 8977-8983, 2010.
6. Bao, S., Liu, G., Zhang, X., Wang, L. and Mi, Z., "New Method of Catalytic Cracking of Hydrocarbon Fuels Using a Highly Dispersed Nano-HZSM-5 Catalyst," *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, No. 8, pp. 3972-3975, 2010.
7. Kim, J., Hyeon, D.H., Park, S.H., Chun, B.H., Jeong, B.H., Han, J.S. and Kim, S.H., "Catalytic Endothermic Reactions of exo-tetrahydrodicyclopentadiene with Zeolites

- and Improvement of Heat of Reactions," *Catalysis Today*, Vol. 232, pp. 63-68, 2014.
8. Liu, B., Zhu, Q., Qin, L.X., Li, X.J., Li, X.Y., Tang, S.Y. and Wang, J.L., "Heat-Sink Enhancement of Supercritical Methylcyclohexane Cracking over Lanthanum-Modified Beta Zeolite," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 32, No. 4, pp. 801-809, 2016.
 9. Eser, S., Venkataraman, R. and Altin, O., "Deposition of Carbonaceous Solids on Different Substrates from Thermal Stressing of JP-8 and Jet A Fuels," *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, No. 26, pp. 8946-8955, 2006.
 10. 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," *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 40, No. 2, pp. 596-603, 2001.
 11. Eser, S., Venkataraman, R. and Altin, O., "Utility of Temperature-Programmed Oxidation for Characterization of Carbonaceous Deposits from Heated Jet Fuel," *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, No. 26, pp. 8956-8962, 2006.
 12. Altin, O. and Eser, S., "Characterization of Carbon Deposits from Jet Fuel on Inconel 600 and Inconel X Surfaces," *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, No. 3, pp. 642-645, 2000.
 13. Altin, O. and Eser, S., "Analysis of Carbonaceous Deposits from Thermal Stressing of a JP-8 Fuel on Superalloy Foils in a Flow Reactor," *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 40, No. 2, pp. 589-595, 2001.
 14. Bonnet, F., Ropital, F., Berthier, Y. and Marcus, P., "Filamentous Carbon Formation Caused by Catalytic Metal Particles from Iron Oxide," *Materials and Corrosion*, Vol. 54, No. 11, pp. 870-880, 2003.