

n-dodecane 분해를 위한 Ni-ZSM-5 흡열촉매 제조 최적화 연구

정현수 · 장영희 · 이예환 · 김성철*,† · 정병훈** · 김성수*,†

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과,
**국방과학연구소
(2023년 11월 1일 접수, 2023년 11월 18일 수정, 2023년 11월 20일 채택)

A Study on the Optimization of Ni-ZSM-5 Endothermic Catalyst Preparation for Decomposition of n-Dodecane

Hyeonsu Jeong, Younghee Jang, Ye Hwan Lee, Sung Chul Kim*,†, Byung Hun Jeong** and Sung Su Kim*,†

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea

*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea

**Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Korea

(Received November 1, 2023; Revised November 18, 2023; Accepted November 20, 2023)

초 록

본 연구는 극초음속 비행체의 열부하로 인한 문제를 해결하기 위해 촉매의 Si/Al 비 최적화 및 니켈 이온교환을 통해 탄화수소 분해반응(흡열반응)의 성능 증진에 관한 연구를 수행하였다. 4 MPa, 550 °C 조건에서, Si/Al 비 최적화 및 니켈 이온교환으로 제조된 촉매는 열분해 대비 흡열성능이 약 10% 개선되었음을 확인하였다. 활성 변화에 대한 영향 인자를 확인하기 위하여 FT-IR, NH₃-TPD 분석을 수행하였으며, HZSM-5 촉매의 Si/Al 비가 산점 발달 및 촉매 활성에 밀접한 상관성이 있음을 관찰하였다. 또한, 니켈이 첨가된 촉매의 탄소 침적 억제 특성을 관찰하기 위해 TGA, O₂-TPO 분석을 수행하였다.

Abstract

In order to solve problems caused by the heat load of hypersonic aircraft, this study examined the optimization of the Si/Al ratio of the catalyst and nickel ion exchange to improve the performance of the hydrocarbon decomposition reaction (endothermic reaction). It was confirmed that the catalysts prepared through Si/Al ratio optimization and nickel ion exchange showed about 10% improvement in heat absorption performance compared to thermal cracking at 4 MPa and 550 °C. FT-IR and NH₃-TPD analyses were found to identify factors affecting activity changes, and it was observed that the Si/Al ratio of the HZSM-5 catalyst was closely correlated with acid site development and catalytic activity. In addition, TGA and O₂-TPO analyses were conducted to observe the carbon deposition inhibition properties of the nickel-added catalyst.

Keywords: Nickel, HZSM-5, n-Dodecane cracking, Acid site, Endothermic catalyst

1. 서 론

비행 시스템(항공기, 미사일, 로켓 등 초음속 비행체)이 마하 5 이상으로 비행할 때의 공기 마찰, 연료 및 엔진의 과열, 비행체 구조의 변형 등 열부하로 인한 문제를 해결하기 위해 다양한 기술 연구가 활발히 진행되고 있다. 열 발생을 낮추는 방법으로 단열재, 냉각제를 사용하는 방법, 연료를 냉각제로 사용하는 방법 등이 연구되었지만 공정이 커지고 효율성이 저하된다는 단점이 있다[1,2]. 위 문제를 해결하

기 위해 미국에서 진행된 hytech 프로젝트인 탄화수소형 흡열연료와 촉매에 의한 흡열량(heat sink) 증진 연구와 같이 탄화수소가 분해될 때 열을 흡수하는 방법인 직접냉각과 관련된 연구들이 보고되고 있다[3,4]. Choi 등[5]은 흡열연료의 물성에 따라 연료분해 반응경로, 분사 특성 및 연소 반응이 다양하다고 보고하였으며, 대표적인 흡열연료의 성분에는 n-dodecane, MCH (methylcyclohexane), exo-THDCP (exo-tetra-hydrodicyclopentadiene) 등으로 구성되어 있음을 확인하였다. 특히 n-dodecane은 비행 연료인 NORPAR 12, JP-7, JP-8의 주요 성분으로 고온 동역학이 잘 나타내어져 있어 열분해 연구 시 많이 사용되고 있다[6-10].

흡열반응이란 화학반응이 진행되어 평형을 이루었을 때 주위로부터 열을 흡수하는 반응으로, 반응열이 외부로부터 공급되는 반응을 일컫는다. 온도상승으로 인한 연료의 현열(sensible heat)을 물리적 흡

† Corresponding Author: Kyonggi University
Department of Environmental Energy Engineering, Suwon-si 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9741
e-mail: S. C. Kim: kmac40@kyonggi.ac.kr; S. S. Kim: sskim@kyonggi.ac.kr

열, 연료의 분해반응에 의한 반응열(heat of reaction)을 화학적 흡열이라고 한다[11]. 반응열은 촉매를 사용함으로써 극대화될 수 있으며, 이를 흡열촉매라고 한다. 현재 흡열촉매 연구는 제올라이트 기반의 촉매가 주를 이루고 있으며, 촉매를 반응기에 코팅 또는 충전하는 형태로 흡열반응을 진행한 후 흡열연료의 흡열량, 전환율 및 탄소 침적 특성에 대한 연구가 보고되고 있다[12-16]. 그 중 ZSM-5 제올라이트는 산점이 많아 흡열량 증진에 효과적인 산촉매로 알려져 있기 때문에, 반응물의 확산과 산점 접근성을 향상시키기 위한 연구가 많이 수행되고 있다. Tago 등[17]은 ZSM-5 제올라이트의 입자 크기를 2.3 μm 및 90 nm로 조절하여 촉매에 미치는 영향을 확인하였다. 2.3 μm 크기인 ZSM-5의 경우 탄소 침적이 빠르게 형성되어 비활성화가 촉진되는 반면 90 nm 크기인 ZSM-5의 경우 안정적인 활성이 지속되며, 같은 반응시간 동안 탄소가 적게 침적된다고 보고하였다. Han 등[18]은 HZSM-5, H-Mor, H-Beta, SAPO-11의 탄화수소 분해능을 비교하였고, 그 중 산세기가 가장 큰 HZSM-5가 수율 37.5% (나프타/스팀 (w/w) = 2, WHSV = 5 h^{-1} , T = 650 $^{\circ}\text{C}$)로 가장 우수한 성능을 나타내었다. Wong 등[19]은 Si/Al 비가 다른 ZSM-5 2종류만 선정하였고 니켈을 함침하여 탄화수소 분해 활성에 미치는 영향을 확인하였다. 니켈로 인해 촉매의 비표면적이 감소하는 경향을 나타냈지만, NH_3 -TPD, FT-IR 분석을 통해 니켈이 촉매의 산세기 증진에 영향을 주는 것으로 보고하였다. 그러나 이는 니켈 담지 후 산 세기 변화에 대한 흡열량 향상은 관찰되었지만, 산 세기의 변화량과 그 분해 반응에 의한 탄소 침적 변화는 관찰되지 않았다.

본 연구에서는 극초음속 비행체의 냉각제로 사용되는 n-dodecane의 흡열 분해 효율을 향상시키기 위한 HZSM-5 촉매의 산세기 특성을 비교하였으며, 분해 과정 중 촉매 표면에 생성된 탄소 침적을 억제하기 위한 금속 첨가 연구를 수행하였다. 흡열촉매 활성 성능 및 내구성 증진을 위해 ZSM-5를 열처리하여 HZSM-5로 제조하였고, HZSM-5의 Si/Al 비(23, 80, 280)가 흡열량 성능에 미치는 영향과 금속이온인 니켈을 HZSM-5에 이온교환하여 성능을 비교하였다. XRD, BET, FT-IR, NH_3 -TPD, O_2 -TPO, TGA 분석을 통해 흡열촉매의 물리·화학적 특성과 탄화수소 분해 시 니켈이 활성성능에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

본 연구에서 금속이온이 담지된 HZSM-5 촉매는 열처리와 이온교환 방법을 적용하여 제조하였다(Figure 1). $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Sigma Aldrich Co., reagent grade)과 다양한 Si/Al 비로 이루어진 ZSM-5 (CBV 2314, CBV 8014, CBV 28014, Zeolyst Co.) 제품을 사용하였다. Si/Al 비에 따른 ZSM-5 (23, 80, 280)을 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 HZSM-5 촉매(이하 HZ)를 제조하였다. HZSM-5와 활성금속(니켈)을 10:1 wt%로 이온교환하여 24시간 동안 교반한 후 GF/C 필터로 3회 세척과 여과 과정을 진행하였다(이하 NZ). 이온교환된 제올라이트를 완전히 건조시킨 후 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하였다.

본 연구에서 Al_2O_3 로 코팅된 stainless steel tube (이하 SS tube)에 흡열촉매를 충전하여 실험을 진행하였다. 반응기로 사용되는 SS tube 성분 중 니켈이 포함되어 있어 촉매 활성 성능만 비교하기에는 어려움이 있다. 따라서 Figure 2에 나타낸 전처리 및 코팅방법 적용을 통해 흡열량 데이터에 대한 신뢰성을 확보하고자 하였다. SUS 316 재질의 SS tube를 사용하였으며, 세척 후 표면조도조절(polishing)과 식각

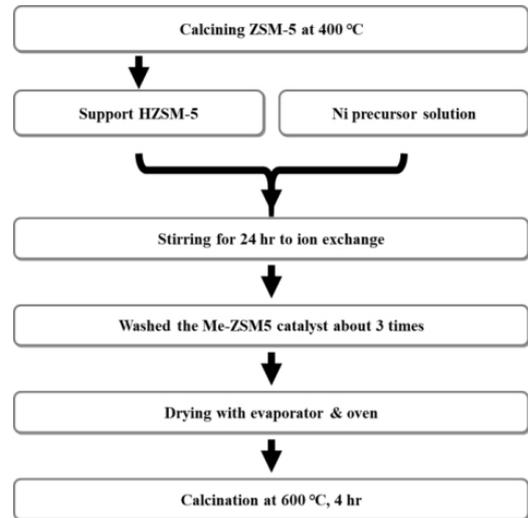


Figure 1. Catalysts preparation method.

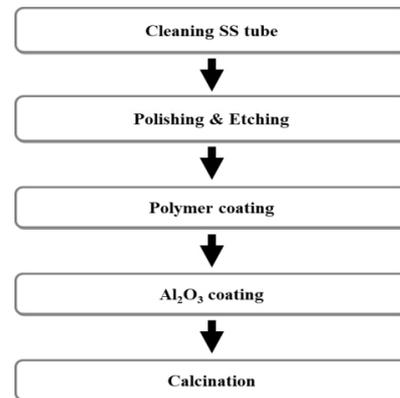


Figure 2. Endothermic catalyst coating method on the SS tube wall.

(etching)을 순서대로 진행하였다. Etching 시 산성용액을 일정 비율로 교반한 후 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 SS tube 내벽에 해당 산성용액을 주입하여 반응시켰다. Al_2O_3 코팅을 위한 바인더로 polymer를 선정하였으며, PVA (poly vinyl alcohol, Sigma aldrich Co.)을 증류수에 넣고 교반한 후 SS tube에 코팅하였다. Al_2O_3 코팅 용액을 만들기 위하여 용매는 증류수를 사용하였으며, 접착력을 증진시키기 위하여 Si계 바인더를 코팅 용액에 첨가하였다. Al_2O_3 코팅 후 105 $^{\circ}\text{C}$ dry oven에서 충분히 건조시키고, N_2 분위기 하에 450 $^{\circ}\text{C}$, 2시간 유지 조건으로 열처리를 진행하였다.

2.2. 장치 및 활성 평가

Figure 3(a)는 침적된 탄소의 양을 확인하기 위한 실험 장치로 촉매에 침적된 탄소를 산화시키기 위해 반응기 후단에 CO_2 , CO , CH_4 농도를 분석할 수 있는 NDIR (non-dispersive infrared) 장치를 설치하였으며, 반응기 전단에는 연료 주입을 위해 실린지 펌프와 기화기를 설치하였다. 또한, 반응 후 남아있는 연료를 제거하기 위해 반응기 후단에 스크리버를 설치하였다. 실험 시작 전에 반응기 출구 온도를 550 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하고 연료를 5분 노출하였다. 이후 비활성 가스인 N_2 로 반응기 전체를 30분간 purging 하였으며, 이후 O_2 21% 조건에서 반응기 온도를 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 1 $^{\circ}\text{C}$ 씩 승온시켰다. 반응기는 직

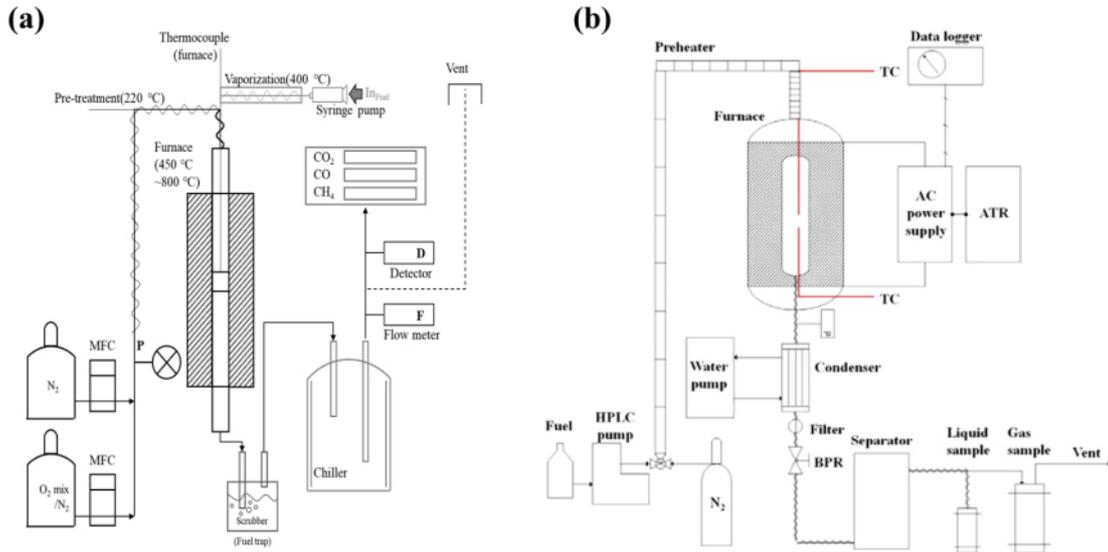


Figure 3. Schematic diagram of the experimental reactors ((a) Reactor measuring carbon deposited on catalyst surface, (b) Catalytic pyrolysis reactor).

경 6.35 mm, 길이 10 cm인 SS tube를 사용하였다.

Figure 3(b)는 n-dodecane의 촉매 열분해 실험을 위하여 연속흐름식 고정층 반응기(직경 6.35 mm, 길이 10 cm)를 구성하였다. 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 2 micron 미만의 particle을 제거하였으며, 기액 분리 반응기를 통해 liquid sample과 gas sample을 분리 회수하였다. 실험은 N₂ 가스로 가압하여 40 bar 압력이 유지되는 상태에서, 반응기 온도를 550 °C로 유지시켰다. n-dodecane 연료는 고압 펌프를 통해 유량 6 mL/min으로 공급되었다. 그리고 n-dodecane은 반응기 진입 전까지 400 °C의 예열기를 통과하도록 하였다.

2.3. 흡열량 계산 방법

총 흡열량은 실험 시 온도상승으로 인해 n-dodecane에서 발생하는 물리적 흡열량과 n-dodecane 연료 분해반응으로 인해 부가적으로 발생하는 화학적 흡열량으로 분류해서 측정하였다. 물리적 흡열량은 NIST SUPERTRAPP 프로그램을 이용하여 나타내었고, 화학적 흡열량은 반응기에 사용된 전기에너지로부터 실제 연료로 전달되는 열량을 이론값과 비교한 후 열전달 효율을 곱하여 실제 흡열량 값을 나타내었다. 본 연구에서는 흡열량을 10, 20, 30분에서 측정하였으며, 다음 식(1-4)은 흡열량 계산과정을 나타낸 식이다.

$$\text{Heat sink (Btu/lb)} = \Delta H_{\text{physical}} + \Delta H_{\text{chemical}} \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{physical}} = H(T_{\text{reaction}}) - H(T_{\text{room}}) \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{chemical}} = \{(W_{\text{reaction}} - W_{\text{basis}}) / \text{Flow rate}\} \times \eta \quad (3)$$

$$\eta = \Delta H_{\text{physical}} / \{(W_{\text{final, 5min}} - W_{\text{basis}}) / \text{Flow rate}\} \quad (4)$$

$\Delta H_{\text{physical}}$: physical heat sink (Btu/lb)

$\Delta H_{\text{chemical}}$: chemical heat sink (Btu/lb)

W_{reactor} : Watt of reaction (J/s)

W_{basis} : Watt of basis (J/s)

η : heat efficiency (%)

$W_{\text{final, 5min}}$: Watt after reaction for 5 min

2.4. 특성 분석

본 연구에서는 촉매 제조에 사용된 제올라이트의 결정성 크기와 비표면적을 관찰하기 위하여 XRD (X-ray diffraction, MiniFlex2, Rigaku Co.) 분석과 BET (Brunauer-Emmett-Teller, ASAP 2020, Micromeritics) 분석을 수행하였다. 또한, 촉매의 산점 특성을 확인하기 위하여 NH₃-TPD (temperature-programmed desorption, Pulse ChemSorb 2750, Micromeritics) 분석과 FT-IR (Fourier transform infrared, Nicolet IS 10, Thermo Fisher Scientific Co.) 분석을 수행하였다. TGA (thermogravimetric analysis, STA 409 PC/PG, NETZSCH)와 O₂-TPO (temperature-programmed oxidation, Pulse Chemisorb 2700, Micromeritics) 분석을 통해 탄소 침적량을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Si/Al 비의 영향

제올라이트에서 Si/Al 비는 구조와 특성을 결정짓는 주요 영향인자로 표면특성뿐만 아니라 산점, 열 안정성 등 제올라이트의 고유 특성에 영향을 줄 수 있다[20]. 본 연구에서 HZSM-5 형태의 구조는 같으나 다른 Si/Al 비(23, 80, 280)를 갖는 제올라이트 촉매의 흡열량 성능을 비교하였다(Figure 4). 물리적 흡열량은 반응기 가열로 인한 연료 온도상승으로 n-dodecane의 현열 변화에 해당하며, 같은 압력, 온도 조건에서 진행된 실험이기 때문에 촉매 종류와 관계없이 모두 동일한 값을 갖는다. 화학적 흡열량은 n-dodecane 연료 분해반응으로 인해 흡열반응이 야기되고, 이로 인해 추가적으로 반응기에 가해진 열을 측정할 값으로, 열분해와 촉매분해 간 흡열량 차이는 화학적 흡열량에

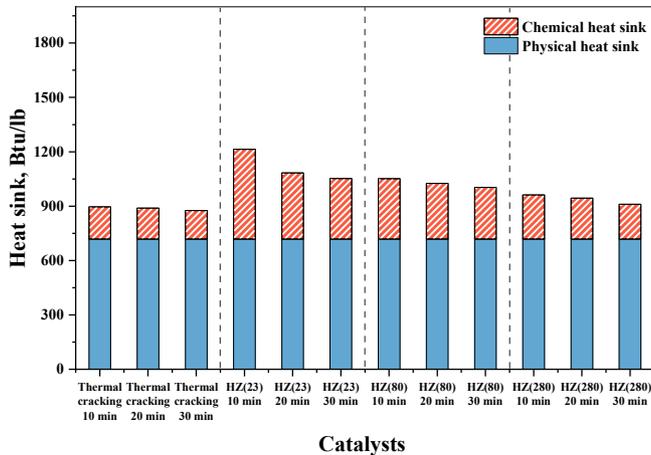


Figure 4. Comparison of heat absorption performance over Si/Al ratio (Exit temperature: 550 °C; n-dodecane flow: 6 ml/min; pressure: 4 MPa; Time of reaction: 30 min; internal diameter of stainless steel tube: 6.35 mm).

의해 발생된다. 또한, 촉매를 충전하지 않고 내벽에 Al₂O₃가 코팅된 SS tube를 thermal cracking으로 표현하였으며, 평균 흡열량은 887 Btu/lb이었고, HZ 촉매가 충전된 경우 Si/Al 비(23, 80, 280) 순서대로 1116 Btu/lb, 1027 Btu/lb, 938 Btu/lb 평균 흡열량이 관찰되었다. HZ 촉매가 충전되었을 때 전반적으로 thermal cracking보다 높은 흡열량이 측정되었으며, 특히 Si/Al 비가 가장 낮은 HZ 23 촉매에서 가장 우수한 흡열량을 나타내었다.

더불어 HZ (23, 80, 280) 촉매 모두 반응시간이 증가할수록 흡열량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 탄화수소 분해 과정에서 thermal cracking의 경우 흡열량 감소폭이 가장 작은 것으로 나타났으며, SS tube 전처리와 촉매 비충진으로 인해 탄소 침적이 억제되는 것으로 판단된다. Kim 등[21]은 탄소 침적이 흡열연료 분해반응에서 촉매의 활성을 저하시키는 주요 원인이며, 탄화수소 종류에 따라 다양한 경로로 탄소가 침적되고 촉매의 비활성을 촉진시켜 흡열량을 감소시킨다고 보고하였다. 또한, Lee 등[22]에 따르면 BET 분석을 통해 반응 후 제올라이트 촉매의 미세기공 부피가 크게 감소한 것으로 보아 침적된 탄소에 의한 기공 막힘 현상으로 촉매가 비활성화된 것으로 주장하였다. 상기 보고된 바와 같이 본 연구에서도 흡열량이 감소하는 것은 촉매 표면에 탄소가 침적되었기 때문으로 판단된다.

흡열량 차이가 관찰된 HZ 제올라이트의 Si/Al 비에 따른 물리적 특성을 확인하기 위해 X선 회절(XRD) 패턴과 BET 분석을 수행하였고, 그 결과를 Figure 5와 Table 1에 나타내었다. HZ 촉매들 모두 7.8°, 8.7°, 23.0°, 23.8°, 24.3° 등에서 주된 peak가 관찰되었으며, 이는 모두 HZSM-5의 구조를 이루고 있기 때문에 동일한 2θ 값에서 관찰되었다. 그럼에도 불구하고 HZ 촉매들의 XRD 강도가 상이하였으며, 그 범위는 5~10°, 22~25°이며, Si/Al 비가 클수록 5~10°, 22~25° 사이의 peak 크기가 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 가장 낮은 Si/Al 비를 가진 HZ 23 촉매가 422 m²/g으로 가장 큰 비표면적 값을 나타내었고, Si/Al 비가 증가할수록 비표면적 값이 점차 감소함을 확인하였다. L. Shirazi 등[23]은 다양한 Si/Al 비(10, 20, 25, 30, 40, 50)에 따른 ZSM-5의 XRD 분석을 수행하였으며, Si/Al 비가 증가할수록 촉매의 결정성이 증가함을 보고하였다. Armaroli 등[24]의 연구 또한 다양한 Si/Al 비(18, 23, 43, 68)에 따른 ZSM-5의 결정 크기 및 비표면적을

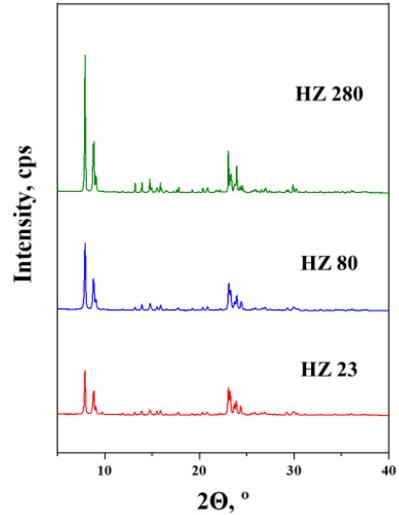


Figure 5. XRD analysis over Si/Al ratio.

Table 1. Specific Surface Area Analysis Results over Si/Al Ratio

Specific surface area	HZ 23	HZ 80	HZ 280
m ² /g	422	414	365

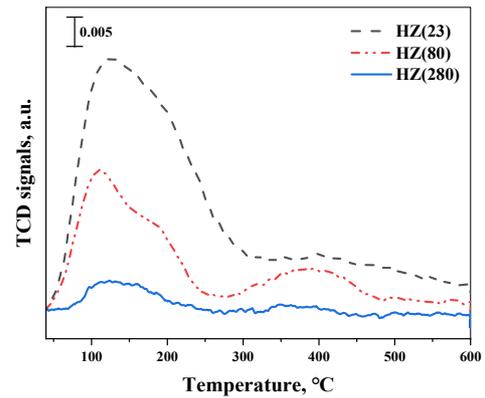


Figure 6. NH₃-TPD spectrum over Si/Al ratio (HZ).

분석하였으며, Si/Al 비가 증가할수록 결정성이 증가하고, 비표면적은 감소하는 경향을 보고하였다. 이는 Si와 Al이 구성하고 있는 결정성이 다르기 때문이며, 이는 비표면적까지 영향을 주어 반응면적이 증가됨을 확인하였다. 즉, 동일한 HZSM-5 촉매에서도 Si/Al 비 증가가 결정성을 높혀 XRD의 intensity 증가와 BET 감소가 야기됨을 확인하였다.

Si/Al 비가 다른 HZ 촉매와 산점의 상관성을 확인하기 위하여 NH₃-TPD를 분석하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그 결과, 100~200 °C와 350~450 °C 각 온도 대에서 약산, 강산 부위에 해당하는 두 개의 탈착 peak를 관찰하였으며, 강산점 대비 약산점의 peak가 상당히 발달되어 있는 것을 확인하였다. 또한, Si/Al 비가 낮을수록 산점의 발달이 관찰되며, 특히 140 °C에서 산세기 차이가 확연히 관찰되었다. Rahimi 등[25]은 제올라이트 소재의 경우 낮은 온도에서 나타나는 peak는 주로 루이스 산점이며, 높은 온도에서 나타나는 peak는 주로 브룬스테드 산점으로 보고하였다. n-dodecane의 cracking 메커니즘은 루이스 산점에 흡착하는 것을 첫 번째 단계로 간주되고, 본

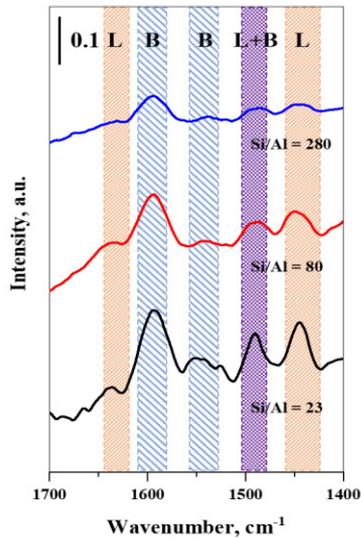


Figure 7. FT-IR analysis over Si/Al ratio (HZ).

NH₃-TPD 분석에서 루이스 산점이 많이 관찰된 HZ 23 촉매가 탄화수소 분해에 유리할 것이며, 이는 Figure 4의 흡열량 결과와도 일치함을 확인하였다[26].

Si/Al 비에 따른 브뢴스테드 산점과 루이스 산점의 발달 정도를 비교하기 위하여 피리딘을 이용한 FT-IR 스펙트럼 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 루이스 산점은 1430~1460 cm⁻¹, 1630~1640 cm⁻¹, 브뢴스테드 산점은 1540~1560 cm⁻¹, 1610~1670 cm⁻¹, 루이스 산점과 브뢴스테드 산점이 공존하는 지점은 1480~1500 cm⁻¹에서 관찰되었다[27]. 본 연구에서 나타난 산점도 동일한 구간에서 관찰되었다. NH₃-TPD 분석(Figure 6)을 통해 HZ 23 촉매가 보유한 모든 산점에서 높은 intensity를 확인한 바 있고, FT-IR 분석 가장 높은 산 피크가 관찰되었다. Ji 등[28,29]이 ZSM-5 촉매의 산점을 발달시켰을 때 흡열반응에서 우수한 성능을 보인다는 연구결과가 본 연구결과와 잘 일치함을 확인할 수 있으며, 흡열반응에서 촉매의 산점 특성은 중요한 인자임을 확인하였다.

3.2. 니켈 이온교환의 영향

본 연구는 제올라이트 촉매의 흡열량 향상을 위하여 우수한 흡열량 특성을 지닌 Si/Al 비가 가장 낮은 HZ 23 촉매를 선정하였고, 니켈 이온교환을 통해 흡열량 성능 결과를 비교하였다(Figure 8). 그 결과, HZ 촉매 대비 NZ 촉매의 활성 성능이 약 10% 증진됨을 확인하였다. 이러한 흡열량 변화는 앞서 제시된 산 특성에 의한 것으로 판단되며, 이를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행한 결과 HZ 촉매 대비 NZ 촉매의 산점이 비교적 발달된 것을 관찰하였다(Figure 9). Ahmed 등[30]은 니켈 이온교환을 통해 다양한 범위의 브뢴스테드 산점 및 루이스 산점이 발달됨을 보고하였다. 본 연구 또한 탄화수소의 분해에 효과적인 니켈 이온을 제올라이트에 이온교환하여 산 특성과 함께 흡열량이 증진됨을 관찰하였다. NZ 촉매는 시간 흐름에 따른 흡열량 감소 또한 억제되었는데, HZ의 경우 -33%인 것에 비해 NZ의 경우 -13%로 증감을 폭이 감소된 것을 확인하였다. 이를 통해 탄화수소 분해 시 NZ 촉매 표면에 탄소 침적이 억제된 것으로 판단된다.

HZ 촉매와 NZ 촉매의 탄소 침적량을 비교하고자 O₂-TPO, TGA를 진행하였으며, 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. Figure 10(a)는 HZ,

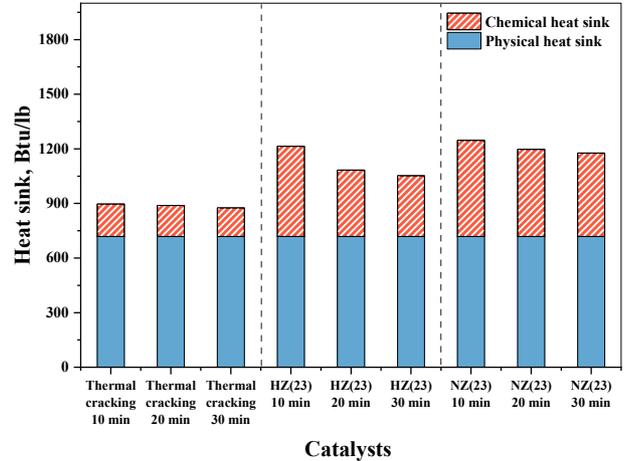


Figure 8. Comparison of heat absorption performance with and without nickel ion exchange (Exit temperature: 550 °C; n-dodecane flow: 6 ml/min; pressure: 4 MPa; Time of reaction: 30 min; internal diameter of stainless steel tube: 6.35 mm).

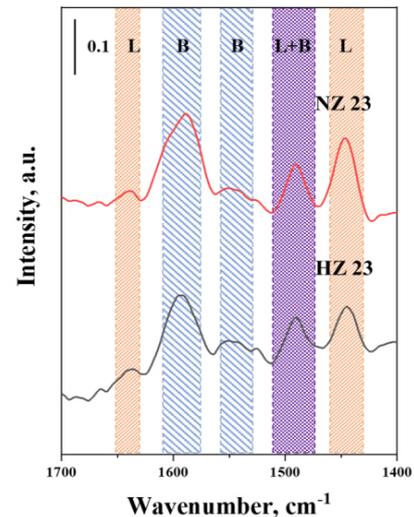


Figure 9. FT-IR analysis over Si/Al ratio (HZ, NZ).

NZ 촉매의 O₂-TPO 분석결과로 HZ 촉매의 경우 200 °C, NZ 촉매는 250 °C에서 CO₂가 발생하였으며, 두 촉매 모두 700 °C 영역에서 CO₂ 발생량이 감소함을 확인하였다. 200~700 °C 구간에 존재하는 CO₂ 발생량은 침적된 탄소량을 나타낸 것이며, HZ 촉매 대비 NZ 촉매는 촉매 표면에 침적된 절대적 탄소량이 적은 것으로 관찰되었다. Figure 10(b)는 HZ, NZ 촉매의 TGA 결과를 나타낸 것으로 200 °C 이하에서 감소하는 무게는 SS tube 내 물리적으로 흡착된 수분 때문이며, 본 실험 결과에서는 이를 무시하고자 한다[31]. HZ 촉매의 무게 감소 속도가 저하되는 구간(200~400 °C)은 탄화수소 분해반응 시 침적된 탄소에 의한 영향으로 판단된다. 반면에 NZ 촉매에서는 무게 감소 속도가 저하되는 구간이 관찰되지 않았다. Maja 등[32]은 1%의 니켈이 담지되었을 경우 우수한 활성과 탄소 침적 억제를 동시에 발휘할 수 있었으며, 니켈의 함량이 증가할수록 탄소 침적이 급격히 증가함을 보고하였다. 본 연구 결과에서도 탄소 침적 억제를 위한 최적의 니켈 담지 비율이 존재함을 확인하였으며, 최적 함량의 니켈이 이온교환 되었을

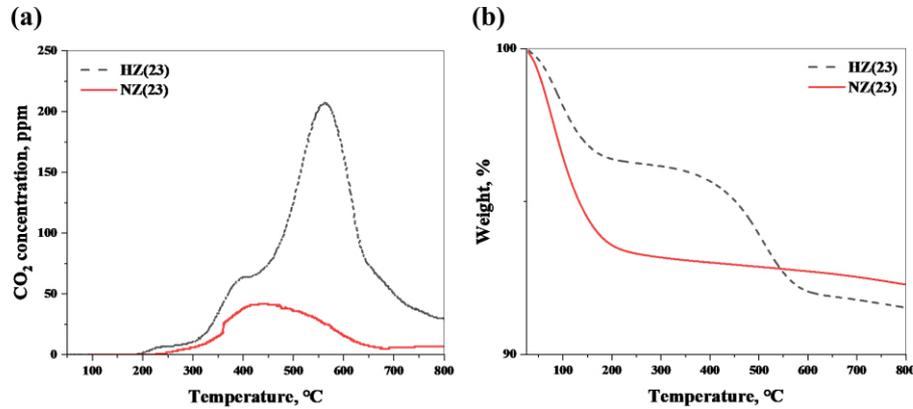


Figure 10. (a) O₂-TPO analysis and (b) TGA analysis with and without nickel ion exchange.

경우에 흡열량의 증가와 함께 탄소 침적을 억제할 수 있다고 추측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 극초음속 비행체 열부하로 인한 악영향을 최소화하기 위하여 흡열촉매에 대한 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HZ 촉매의 Si/Al 비(23, 80, 280)에 따른 물리·화학적 특성과 n-dodecane 분해 시 니켈이 촉매 활성 성능에 미치는 영향을 확인한 결과, HZ 23 촉매가 1,116 Btu/lb의 가장 높은 흡열량을 가지는 것으로 나타났다. XRD, BET, NH₃-TPD, FT-IR 분석을 통해 Si/Al 비가 비표면적 및 산점 발달에 미치는 영향을 확인하였으며, 특히 루이스 산점은 촉매 활성의 주요 영향인자임을 나타내었다.

2. 니켈이 담지된 NZ 촉매의 경우 HZ 촉매 대비 흡열량이 약 10% 증진된 것을 확인하였으며, 시간 흐름에 따른 흡열량 증감율이 HZ 촉매의 경우 - 33%, NZ 촉매의 경우 - 13%로 NZ 촉매의 내구성이 우수함을 확인하였다. 내구성 향상에 영향을 주는 주요 인자를 확인하기 위해 O₂-TPO, TGA를 진행하였고, 니켈에 의해 탄소 침적이 억제됨에 따라 촉매의 내구성이 증진된 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2023년 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. H. Lander and A. C. Nixon, Endothermic fuels for hypersonic vehicles, *J. Aircraft*, **8**, 200-207 (1971).
2. R. D. Hawthorn and A. C. Nixon, Shock tube ignition delay studies of endothermic fuels, *AIAA J.*, **4**, 513-520 (1966).
3. D. R. Sobel and L. J. Spadaccini, Hydrocarbon fuel cooling technologies for advanced propulsion, *J. Eng. Gas Turbine. Power*, **119**, 344-351 (1997).
4. D. Petley, S. Jones, and W. Dziejczak, Analysis of cooling systems for hypersonic aircraft, *3rd International Aerospace Planes Conference*, December 3, Orlando F.L., U.S.A., (1991).

5. H. Choi, H. Lee, and K. Hwang, Research activities about characteristics of fuel injection and combustion using endothermic fuel, *J. Korean Soc. Propuls. Engineers*, **17**, 73-80 (2013).
6. E. M. Yoon, L. Selvaraj, C. Song, J. B. Stallman, and M. M. Coleman, High-temperature stabilizers for jet fuels and similar hydrocarbon mixtures. 1. Comparative studies of hydrogen donors, *Energy Fuels*, **10**, 806-811 (1996).
7. J. Yu and S. Eser, Thermal decomposition of C₁₀-C₁₄ normal alkanes in near-critical and supercritical regions: Product distributions and reaction mechanisms, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 574-584 (1997).
8. J. Yu and S. Eser, Kinetics of Supercritical-Phase Thermal decomposition of C₁₀-C₁₄ normal alkanes and their mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 585-591 (1997).
9. J. Smolke, F. Carbone, F. N. Egofoopoulos, and H. Wang, Effect of n-dodecane decomposition on its fundamental flame properties, *Combust. Flame*, **190**, 65-73 (2018).
10. K. D. Dahm, P. S. Virk, R. Bounaceur, F. Battin-Leclerc, P. M. Marquaire, R. Fournet, E. Daniau, and M. Bouchez, Experimental and modelling investigation of the thermal decomposition of n-dodecane, *J. Anal. Appl.*, **71**, 865-881 (2004).
11. D. H. Hyeon, J. Kim, B. H. Chun, S. H. Kim, B. H. Jeong, and J. S. Han, Improvement of heat of reaction of jet fuel using pore structure controlled zeolite catalyst, *J. Korean Soc. Propuls. Engineers*, **18**, 95-100 (2014).
12. F. Meng, G. Liu, L. Wang, S. Qu, X. Zhang, and Z. Mi, Effect of HZSM-5 coating thickness upon catalytic cracking of n-dodecane under supercritical condition, *Energy Fuels*, **24**, 2848-2856 (2010).
13. F. Meng, G. Liu, S. Qu, L. Wang, X. Zhang, and Z. Mi, Catalytic cracking and coking of supercritical n-dodecane in microchannel coated with HZSM-5 zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 8977-8983 (2010).
14. S. Bao, G. Liu, X. Zhang, L. Wang, and Z. Mi, New method of catalytic cracking of hydrocarbon fuels using a highly dispersed nano-HZSM-5 catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 3972-3975 (2010).
15. J. Kim, D. H. Hyeon, S. H. Park, B. H. Chun, B. H. Jeong, J. S. Han, and S. H. Kim, Catalytic endothermic reactions of exo-tetrahydrodicyclopentadiene with zeolites an improvement of heat of reactions, *Catal. Today*, **232**, 63-68 (2014).
16. B. Liu, Q. Zhu, L. X. Qin, X. J. Li, X. Y. Li, S. Y. Tang, and

- J. L. Wang, Heat-sink enhancement of supercritical methylcyclohexane cracking over lanthanum-modified beta zeolite, *J. Propuls. Power*, **32**, 801-809 (2016).
17. T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, R. Ohnaka, J. Nishimura, and T. Masuda, Effectiveness of nano-scale ZSM-5 zeolite and its deactivation mechanism on catalytic cracking of representative hydrocarbons of naphtha, *Microporous Mesoporous Mater.*, **175**, 25-33 (2013).
18. S. Y. Han, C. W. Lee, J. R. Kim, N. S. Han, W. C. Choi, C. H. Shin, and Y.-K. Park, Selective formation of light olefins by the cracking of heavy naphtha over acid catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **153**, 157-160 (2004).
19. S. Wong, N. Ngadi, T. A. T. Abdullah, and I. M. Inuwa, Catalytic cracking of LDPE dissolved in benzene using nickel impregnated zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 2543-2555 (2016).
20. B. Xu, S. Bordiga, R. Prins, and J. A. van Bokhoven, Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite, *Appl. Catal. A Gen.*, **333**, 245-253 (2007).
21. H. J. Kim, S. G. Jeong, and M. H. Yoon, Trends in catalyst technology for endothermic decomposition of liquid fuel, *News & Information for Chemical Engineers*, **37**, 203-209 (2019).
22. T. H. Lee, D. H. Hyeon, S. H. Kim, B. H. Jeong, J. S. Han, Deactivation mechanism of zeolite catalyst in endothermic decomposition reaction of liquid fuel for hypersonic flight cooling, *J. Korean Soc. Propulsion Engineers*, **47**, 1245-1249 (2016).
23. L. Shirazi, E. Jamshidi, M. R. Ghasemi, The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size, *Cryst. Res. Technol.*, **43**, 1300-1306 (2008).
24. T. Armadori, L.J. Simon, M. Digne, T. Montanari, M. Bevilacqua, V. Valtchev, J. Patarin, G. Busca, Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites, *Appl. Catal. A Gen.*, **306**, 78-84 (2006).
25. N. Rahimi and R. Karimzadeh, Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review, *Appl. Catal. A Gen.*, **398**, 1-17 (2011).
26. J. Zhao, W. Guo, G. Liu, X. Zhang, L. Wang, Cracking of n-dodecane during supercritical state on HZSM-5 membranes, *Fuel Process. Technol.*, **91**, 1090-1097 (2010).
27. Z. Diao, L. Cheng, X. Hou, D. Rong, Y. Lu, W. Yue, and D. Sun, Fabrication of the hierarchical HZSM-5 membrane with tunable mesoporosity for catalytic cracking of n-Dodecane, *Catalysts*, **9**, 155 (2019).
28. Y. Ji, H. Yang, Q. Zhang, and W. Yan, Phosphorus modification increases catalytic activity and stability of ZSM-5 zeolite on supercritical catalytic cracking of n-dodecane, *J. Solid State Chem.*, **251**, 7-13 (2017).
29. Y. Ji, H. Yang, Q. Zhang, and W. Yan, Strategies to enhance the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in hydrocarbon cracking: A review, *Catalysts*, **7**, 367 (2017).
30. M. H. M. Ahmed, O. Muraza, A. K. Jamil, E. N. Shafei, Z. H. Yamani, and K.-H. Choi, Steam catalytic cracking of n-dodecane over ni and ni/co bimetallic catalyst supported on hierarchical BEA zeolite, *Energy Fuels*, **31**, 5482-8490 (2017).
31. Y. Liu, W. Qu, W. Chang, S. Pan, Z. Tian, X. Meng, M. Rigutto, A. van der Made, L. Zhao, X. Zheng, and F.-S. Xiao, Catalytically active and hierarchically porous SAPO-11 zeolite synthesized in the presence of polyhexamethylene biguanidine, *J. Colloid Interface Sci.*, **418**, 193-199 (2014).
32. A. J. Maia, B. G. Oliveira, P. M. Esteves, B. Louis, Y. L. Lam, M. M. Pereira, Isobutane and n-butane cracking on Ni-ZSM-5 catalyst: Effect on light olefin formation, *Appl. Catal. A Gen.*, **403**, 58-64 (2011).

Authors

Hyeonsu Jeong; M.Sc., Student, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea; jjhj1100@kyonggi.ac.kr

Younghee Jang; Ph.D. Candidate, Student, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea; yhj39@kyonggi.ac.kr

Ye Hwan Lee; Ph.D. Candidate, Student, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea; yh_lee@kyonggi.ac.kr

Sung Chul Kim; Ph.D., Assistant Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea; kmac40@kyonggi.ac.kr

Byung Hun Jeong; Ph.D., Senior Researcher, Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Korea; jeongbh@add.re.kr

Sung Su Kim; Ph.D., Associate Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea; sskim@kyonggi.ac.kr