Heteropoly acid촉매를 이용한 RJ-4연료의 제조공정 개선연구

정병훈* · 한정식** · 최창선** · 홍명표***

A Study on the Process Improvement of RJ-4 fuel Preparation using a Heteropoly Acid Catalyst

Byung-Hun Jeong* · Jeong-Sik Han** · Chang-Sun Choi** · Myung-Pyo Hong***

ABSTRACT

The study on the improvement of manufacturing process of RJ-4 liquid fuel that have high flash point, was carried out. In preparing of RJ-4 using commercially available MCPD, 1st, 2nd hydrogenation and isomerization reaction were enabled 1 step continuous process by combined use of heteropoly phosphoroustungstic cesium salt catalyst and 2nd stage-heat-controllable reactor. Also when heteropolyacid cesium salt was used as a isomerization catalyst instead of aluminum chloride, formation rate of exo-THDMCPD was higher, the catalyst could be easily separable from product and there was no production of waste acid, so this new reaction condition was confirmed as the environment friendly process.

초 록

인화점이 높은 합성 액체연료인 RJ-4의 제조공정 개선에 관한 연구를 수행하였다. 상용원료인 MCPD(Methylcyclopentadiene dimer)를 이용한 RJ-4 연료제조에서 헤테로폴리 텅스토인산 세슘염 촉매와 2단 열 조절반응기를 사용하여 1차, 2차 수소화 및 이성화반응이 1 단계 연속공정으로 가능 함을 알 수 있었다. 또한 $AlCl_3$ 대신에 헤테로폴리산 세슘염을 이성화촉매로 사용시 exo-THDMCPD(Tetrahydrodimethylcyclopentadiene)을 얻는 속도가 더 빠르며, 생성물과의 분리가 용이하고, 폐산 발생이 없으므로 환경친화적인 공정임을 확인하였다.

Key Words: RJ-4 Liquid Fuel (RJ-4 액체연료), Heteropoly Acid Catalyst (헤테로폴리산 촉매), 2nd Stage Heat Controllable Reactor (2단 열조절 반응기)

1. 서 론

액체연료는 광범위한 임무범위에서 추력의 조절이 필요한 추진기관에 주로 사용되고 있으며, 크게 비 합성연료와 합성연료로 구분할 수 있다. 비합성유는 원유를 용도에 맞게 정제한 후 첨가제를 혼합하여 제조하는데 매우 많은 종류

* 국방과학연구소 기-4-5
** 국방과학연구소 기-4-7
*** 국방과학연구소 기-4부
연락저자, E-mail: jeongbh@add.re.kr

의 탄화수소 혼합물로 구성되어 에너지밀도가 낮고, 저온특성이 불량하며, 열안정도가 낮은 문제점이 있으므로 이를 개선하기위해 합성연료가 개발되었다. 합성연료 중 본연구의 대상이 되는 RJ-4연료의 특성을 비 합성연료인 Jet A-1과 비교하여 표 1에 나타내었는데, RJ-4 연료는 exo형태의 tetrahydrodimethylcyclopentadiene (THDMCPD)이 주성분으로 에너지 밀도가 높고, 인화점이 높아 안전도가 개선된 연료로 높은 안전도를 요구하는 실내환경에서 많이 사용되고 있다[1]. RJ-4는 상업적으로 구매가 가능한 MCPD (Methylcyclopentadiene dimer)를 수소화촉매 사용하에 1차 수소화반응에 의해 dihydrodimethylcyclopentadiene (DHDMCPD)를 제조하고, 이어서 고온에서 2차 수소화반응에 의해 THDMCPD로 전환시킨 후 이성화촉매를 사용하여 endo형태를 exo형태로 변화시키고 원하는 특성을 갖도록 여러 첨가제를 혼합하여 제조한다. 국내에서는 RJ-4 연료관련 연구가 없었으나 최근에 합성연료에 관한 관심과 함께 연구가 진행되고 있다[2]. THDMCPD의 이성화촉매로는 기존의 $AlCl_3$가 가장 우수한 것으로 나타났으나, 반응과정에서 독성가스가 발생하고 부식성인 폐 $AlCl_3$가 반응기에 달라붙어 제거작업이 필요하다. 또한 $AlCl_3$의 특성상 사용온도가 낮아 고온 수소화반응 후에 반응물의 온도를 상온으로 저하시켜야 반응이 가능하며, 반응시간이 비교적 긴 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 해결하기위해 이성화촉매로 고온내열성 헤테로폴리산을 사용하여 고온수소화에 이은 고온 이성화반응을 연속적으로 가능하게 하였으며, 반응속도가 빠르고 생성물과의 분리가 용이한 것을 확인하였다.

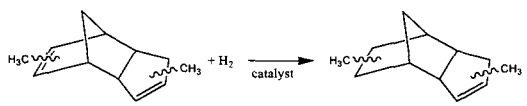
Table 1. Comparisons of RJ-4 liquid fuel

구분	Jet A-1	RJ-4
비중	0.81	0.915~0.930
순발열량 (Btu/gal)	125,400	139,500 min
점도 (cSt@-18°C)	8	20 max
어는점 (°C)	-47 max	-47 max
인화점 (°C)	38 min	60~79

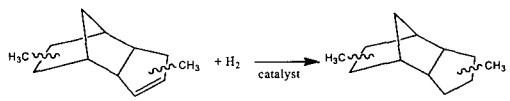
2. 실험

2.1 MCPD의 수소화 및 이성화반응

MCPD의 1, 2차 수소화반응은 아래의 반응식 1, 2와 같고, 이성화반응은 반응식 3과 같으며, 연속반응장치는 Fig. 1에 나타내었다. 연속반응장치 내의 상하로 2단 가열 반응기가 장착된 촉매반응기(직경X길이, 40X450mm)를 150mm의 길이로 3부분으로 나누어 상부에는 수소화촉매(Pd/alumina)를 충진하고 온도를 100°C로 조절하였으며, 중간부분에는 수소화촉매를 충진하고 200°C온도를 유지하였으며, 하부에는 이성화촉매로 헤테로폴리산을 충진하고 온도를 200°C로 조절하였다. 수소화반응에서 수소압력은 5kg/cm^{2}으로 조절하였으며 고압액체정량펌프를 사용하여 반응기 상부로부터 반응물을 시간당 일정하게(공간속도 1.0/hr,g) 주입하였다. 배출구로부터 얻어진 반응혼합물을 Capillary column (HP-1, 50m X 0.2mm X 0.11m, cross linked 5% PH ME Siloxane)이 장착된 GC/FID (DONAM Instrument)에 의해 반응물을 정량분석 하였다.



Scheme 1. Hydrogenation reaction of MCPD



Scheme 2. Hydrogenation reaction of DHDMCPD

Scheme 3. Isomerization reaction of endo-THDMCPD

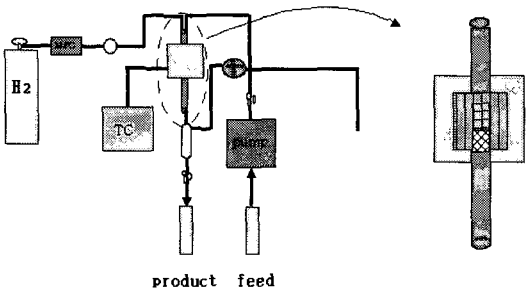


Fig. 1. Apparatus for continuous production of exo-THDMCPD

2.2 헤테로폴리산 촉매 제조

헤테로폴리산은 2종이상의 acid base(중심원자로 P, Si등, 배위원자로 W, Mo등)가 산소원자를 공유해서 산 및 산화특성을 지니는 무기축합산으로 용도가 다양하다. 그중에 가장 산도가 높은 $H_3PW_{12}O_{40}$는 Keggin 구조를 가진 헤테로폴리산으로 본 연구에서는 산도 조절 및 표면적을 증가시키기 위해 수소원자 3개중 일부를 세슘으로 치환시킨 염의 형태로 문헌과 같이 제조하여 사용하였다[3]. $H_3PW_{12}O_{40}$ 수용액에 치환하고자하는 양의 $CsNO_3$ 수용액을 1 ml/min의 속도로 적가하면서 교반하고 12시간 정체한 후 50~70°C의 온도에서 rotary evaporator로 건조한 다음 350°C의 furnace에서 4시간 소성시켰다. 헤테로폴리산의 특성으로 FT-IR에 의해 결합의 종류를 확인하여 문헌과 비교하였고[4], DSC에 의해 열분해를 조사한 결과 분해온도는 500~550°C에서 나타났으며, BET에 의한 표면적은 138m^2/g 으로 확인하였다[5].

3. 결과 및 고찰

3.1 이성화촉매 반응성비교

환류응축기가 장착된 flask에서 $H_3PW_{12}O_{40}$의 수소원자 중 일부를 세슘으로 치환시킨 양에 따른 촉매와 endo-THDMCPD를 200°C에서 반응시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Acidity비교 결과와는 달리 $Cs_{2.25}H_{0.75}PW_{12}O_{40}$일 때 exo형태로의 전환율이 가장 높은 것으로 나타나, 본 연구에서는 이를 선정하여 사용하였다.

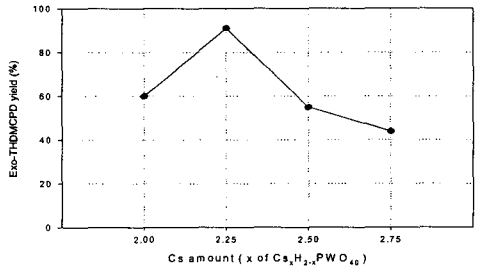


Fig. 2. Effect of cesium content on the exo-THDMCPD yield

그리고 $Cs_{2.25}H_{0.75}PW_{12}O_{40}$를 사용하여 THDMCPD의 이성화반응시 시간에 따른 exo 형태로의 전환율을 측정한 결과를 Fig.3 에 도시하였다. 초기의 전환율은 촉매가 $Cs_{2.25}H_{0.75}PW_{12}O_{40}$인 경우 $AlCl_3$보다 빠른 것으로 나타났으며 24시간 후에 전환율이 증가하지 않는 것은 촉매가 비 활성화되기 때문으로 추정된다. 또한 반응과정에서 촉매의 뭉침현상이 발생하여 분리가 어렵고 폐가스가 발생하는 $AlCl_3$에 비해 생성물과의 분리가 용이하고 폐가스의 발생이 없는 것을 확인하였다.

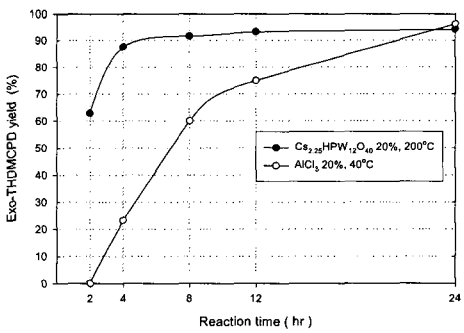


Fig. 3. Effect of catalyst on the conversion of endo-THDMCPD

3.2 연속공정에 의한 exo-THDMCPD 제조

Figure 1과 같은 2단 가열기가 장착된 연속반응기

에 촉매를 충진하고, 온도를 조절한 후에 공간속도를 변화시키면서 얻은 반응물을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 공간속도가 0.5/hr,g이고, 반응온도가 200°C일 때 무 촉매 경우보다 이성화 촉매로 $Cs_{2.25}H_{0.75}PW_{12}O_{40}$을 사용하면 exo 전환율이 증가하며 공간속도가 작을수록 증가하는 것을 알 수 있다. 가존의 촉매를 사용하여 30℃에서 별도의 batch 반응 시에도 수율은 높으나 연속공정이 불가능하고 분리 및 취급에 문제점이 존재한다.

Table 2. Continuous process condition and results

공간속도 $(hr.g)^{-1}$	저온부 (100°C) 수소화촉매	고온부 (200°C) 수소화촉매	고온부 (200°C) (이성화촉매)	수율 (%)	
				Exo THD	Endo THD
0.5	Pd/alumina	Pd/alumina	No Catalyst	26.85	72.59
0.75	"	"	$Cs_{2.25}HPA$	55.33	24.14
0.5	"	"	"	70.26	29.28
0.25	"	"	"	80.45	19.24
0.5	"	"	$AlCl_3$ *	73.51	26.17

*: 30℃. 별도의 batch 반응기

3.3 THDMCPD의 특성분석

RJ-4의 규격은 표 1에 나타내었고, 연속공정에 의해 제조된 생성물 중에서 exo-THDMCPD 함량에 따른 특성을 측정하여 분석하였다. Exo-THDMCPD의 함량이 증가할수록 비중과 순 발열량은 감소하여 불리하지만, -18°C에서 점도가 낮아져 저온 유동성이 개선된다. 또한 exo-THDMCPD의 인화점과 어는 온도가 각각 71°C와 -73°C로, endo 형태의 각각 48°C와 -58°C 보다 유리하다. 이상의 장단점을 고려하면 exo-THDMCPD 함량이 50~70% 범위에서 조절되면 표 1에 나타낸 RJ-4의 규격을 만족시킬 수 있는데, 이는 $Cs_{2.25}H_{0.75}PW_{12}O_{40}$ 인 헤테로폴리산 촉매를 적용한 연속공정에 의해 제조가 가능하였다.

4. 결 론

RJ-4연료의 주성분인 exo-THDMCPD의 제조를 위해 200°C의 이성화반응에 내열성 헤테로폴리산 촉매인 $Cs_{2.25}H_{0.75}PW_{12}O_{40}$를 사용시

1. 기존의 상온 이성화촉매인 $AlCl_3$로 40°C에서의 이성화 반응속도보다 빠른 것을 확인하였다.
2. 2단 가열 반응기를 사용하면 200°C에서 2차 수소화에 이은 이성화반응이 연속적으로 진행 가능 하였다.
3. 연속공정으로 제조된 RJ-4의 물성은 규격에 만족됨을 알 수 있었다.
4. 이성화반응 후 분리가 용이하여 기존의 $AlCl_3$ 사용 후 뭉쳐짐으로 분리작업이 필요한 단점, 폐가스가 발생하는 문제를 개선할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 한정식, 정병훈, "램제트용 연료의 특성연구", TEDC-121-041238, 국방과학연구소, 2004
2. 정병훈, 한정식, 이정호, 김성보, 이범재, "디메틸시클로펜타디엔의 수소화 및 이성화반응 연구", 화학공학, 43(5), 2005 in press
3. Okuhara, T., "New catalytic functions of heteropoly compounds as solid acids", Cat. Today, 73, 167-176 (2002)
4. Southward, B. W., Vaughan, J. S., and O'Connor, C. T.,"Infrared and thermal analysis studies of heteropoly acids", J. of Cat. 153, 293-303 (1995)
5. Essayem, N., Coudurier, and G., Fournier, M.,"Acidic and catalytic properties of $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid compounds", Cat. Letters 34, 223-235 (1995)