

고속 비행체 냉각을 위해 사용되는 액체연료의 흡열량 측정연구

김중연^a · 박선희^a · 현동훈^a · 전병희^a · 김성현^{a,*} · 정병훈^b · 한정식^b

Heat Sink Measurement of Liquid Fuel for High Speed Aircraft Cooling

Joongyeon Kim^a · Sun Hee Park^a · Dong Hun Hyeon^a · Byung-Hee Chun^a ·
Sung Hyun Kim^{a,*} · Byung-Hun Jeong^b · Jeong-Sik Han^b

^aDepartment of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Korea

^bAdvanced Propulsion Technology Center, Agency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: kimsh@korea.ac.kr

ABSTRACT

For hypersonic aircraft, increase of flight speeds causes heat loads that are from aerodynamic heat and engine heat. The heat loads could lead structural change of aircraft's component and malfunctioning. Endothermic fuels are liquid hydrocarbon fuels which are able to absorb the heat loads by undergoing endothermic reactions, such as thermal and catalytic cracking. In this study, methylcyclohexane was selected as a model endothermic fuel and experiments on endothermic properties were implemented. To improve heat of endothermic reaction, we applied zeolites and confirmed that HZSM-5 was the best catalyst for the catalytic performance. The objective is to investigate catalytic effects for heat sink improvement. The catalyst could be applied to system that use kerosene fuel as endothermic fuel.

초 록

극초음속 비행체는 속도가 증가할수록 공기와의 마찰열과 엔진열이 증가한다. 이러한 열적부하는 비행체 구조물의 변형을 야기하고 오작동을 유발할 수 있다. 흡열연료는 액체 탄화수소 연료로써 열분해 반응, 촉매분해 반응과 같은 흡열반응을 통해 열을 흡수할 수 있는 연료이다. 본 연구에서는 methylcyclohexane을 모델연료로써 선정하여 흡열특성을 측정하는 연구를 수행하였다. 반응열을 향상시키기 위해 제올라이트를 적용하였고 HZSM-5가 흡열량 향상에 가장 효과적인 것을 확인하였다. 본 연구의 목적은 흡열량 향상에 미치는 촉매의 영향을 연구하는 것이다. 이 촉매는 케로신연료를 흡열연료로써 사용하는 시스템에 적용될 수 있을 것이다.

Key Words: Hypersonic Aircraft(극초음속 비행체), Endothermic Fuel(흡열연료), Zeolite(제올라이트), Methylcyclohexane(메틸사이클로헥산)

Received 2 June 2013 / Revised 27 February 2014 / Accepted 4 March 2014

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548 / <http://journal.kspe.org>

[이 논문은 한국추진공학회 2013년도 춘계학술대회(2013. 5. 30-31, 부산 해운대 한화리조트) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

1. 서 론

극초음속 영역에서는 속도가 증가할수록 엔진

에서 발생하는 열과 공기와의 마찰열이 증가하게 된다. 비행체에 가해지는 열적부하를 처리하지 못하면 비행체 구조물의 변형을 일으켜 오작동을 유발할 수 있다. 따라서 원활한 초음속 비행체 작동을 위해서는 냉각기술이 요구된다.

고속비행체의 열적부하 처리를 위해 기존에 이용되고 있는 냉각기술로써 공냉방식 냉각법과 극저온 연료(액체수소, 액체메탄)를 이용한 냉각법이 있다. 하지만 극초음속 비행에서 공기는 오히려 비행체와의 마찰열을 야기시키고, 극저온 연료는 부피가 크고 저온저장이 요구되기 때문에 운용성에서 문제가 있다[1]. 따라서 이에 대한 대안으로써 극초음속 비행체 냉각을 위한 탄화수소형 흡열연료를 이용한 비행체 냉각연구가 각광받고 있다.

극초음속 비행체 냉각을 위해 열분해반응 또는 촉매분해 반응을 통해 열을 흡수하면서 분해가 되는 특성을 지닌 연료를 흡열연료라고 한다. 흡열연료를 이용한 냉각의 장점은 큰 분자량을 갖는 탄화수소연료(Heavy hydrocarbons)를 저분자량의 기체 탄화수소로 분해시킴으로써 연료의 연소 특성이 향상되는 것이다(High heating values, short ignition delay times, and rapid burning rates)[1]. 흡열연료로부터 얻을 수 있는 흡열량(Heat sink)은 물리적인 흡열과 화학적인 흡열이다. 물리적 흡열은 연료의 온도 상승에 수반되는 현열(Sensible heat)이고, 화학적 흡열은 연료의 분해반응에 수반되는 반응열(Heat of reaction)로서 촉매에 의해 극대화 될 수 있다[2]. 흡열연료를 이용한 냉각은 Fig. 1에서와 같이 직접냉각(Direct cooling)과 간접냉각(Indirect cooling) 두 가지 방식이 있다[1]. 직접냉각은 연료가 연소되기 전 노즐벽면 내 유로를 흐르는 동안 가열된 시스템을 냉각하는 방식으로써 재생냉각(Regenerative cooling)방식과 비슷하지만 상변화와 흡열반응을 수반한다는 점이 다르다. 간접냉각은 가열된 시스템 외부에 열교환기가 설치되어, 흡열연료는 열교환기 내에서 분해반응을 통해 시스템냉각을 위해 사용된 냉각제를 냉각시킨다.

물리적 흡열인 현열은 시스템의 온도와 압력 조건이 결정되면 고정되기 때문에 변화시킬 수 없다. 따라서 본 연구에서는 화학적 흡열인 반응열을 향상시키기 위해 촉매를 사용한 실험이 진행되었다. 여러 가지 촉매를 사용하여 흡열량을 측정하였고, 흡열량 향상에 우수한 촉매를 확인하였다.

실제 극초음속 비행체에 주로 사용되는 탄화수소 연료는 케로신연료이다. 케로신연료는 다양한 탄화수소들이 혼합되어 있기 때문에 흡열 특성을 해석하기가 복잡하다. 본 연구에서는 케로신연료에 포함되어 있는 주요 물질인 Methylcyclohexane (MCH)을 모델연료로 선정하여 흡열량 측정 연구를 진행하였다. MCH에 대한 연구는 촉매를 이용한 탈수소화반응 연구가 주로 이루어졌지만[4,5], 이들 연구는 반응경로와 생성물분포에 관해서 주로 다루었고 비행체 냉각을 위한 흡열특성은 고려하지 않았다.

본 연구의 목적은 모델연료를 실제 극초음속 비행체 조건과 유사한 조건에서 흡열반응 시켜 온도별 전환율 분석, 생성물분석, 흡열량 측정을 수행하여, 실제 비행체에 널리 사용되는 케로신 연료의 흡열량 예측에 기여하는 것이다.

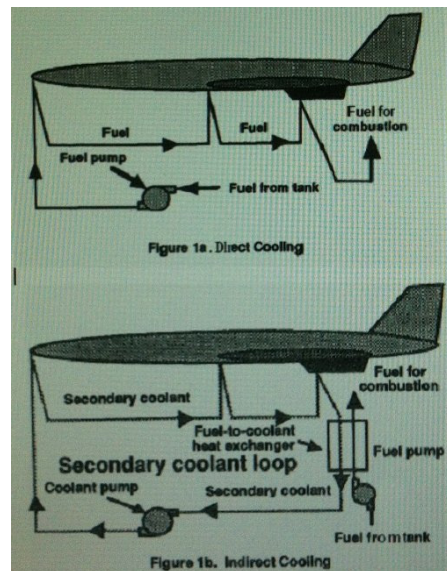



Fig. 1 Cooling system based on endothermic fuels[3].

Table 1. Model endothermic fuels.

Structure	Fuel type	Formula	Critical point
Ring	Methylcyclohexane (MCH)	<chem>C7H14</chem> 	299.0°C 34.8 bar

2. 실험방법

실험은 흐름식 반응기(Flow reactor, Fig. 2)에서 수행되었다. 촉매가 설치된 반응기를 노(furnace)를 통해 실험온도인 550°C까지 가열하고 질소기체를 이용하여 50 bar로 가압한다. 실험온도까지 도달한 후 반응기의 외부를 진공상태로 만든다. 진공상태로 만든 이유는 공기와의 접촉을 차단함으로써 흡열량을 정확히 측정하기 위함이다. 실험온도에 도달하여 안정화가 되면 연료를 공급하기 시작한다(WHSV = 55.7 min⁻¹). 연료는 촉매층을 통과하면서 흡열반응에 의해 주위로부터 열을 흡수하기 때문에 연료는 반응기 입구와 출구에서 온도차가 발생한다. 이 온도차와 MCH의 비열을 통해 반응의 흡열량을 계산한다. 연료는 반응기에 도입되기 전 예열기를 통과하는데, 이때의 온도는 연료의 분해가 시작되기 전의 온도(400°C)이다. 예열기에서 나온 연료는 촉매가 설치된 반응기를 통과한다. 반응 후 나온 생성물들은 분리조를 통하여 분리하고, 기상은 GC/FID, GC/TCD, 액상은 GC/MS를 이용하여 조성분석을 수행한다. 흡열량의 정량적 수치는 미국표준기술연구소(NIST)에서 개발한 SUPER-TRAPP 프로그램을 이용하여 계산하였다. 반응기 입구와 출구에서의 온도차와 MCH의 비열을 통해 흡열량을 측정하였다. (SUPERTRAPP은 다양한 탄화수소들의 열역학적 물성과 물리적 물성 데이터를 온도 및 압력조건에 따라 계산하여주는 프로그램이다. 선진국에서 발표된 흡열연료 연구관련 논문에서도 이 프로그램이 사용되었다[1,6.]) 사용된 촉매는 Pellet 형태로 제작되었으며, 그 형태는 Fig. 3과 같다.

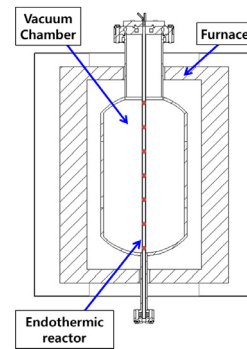
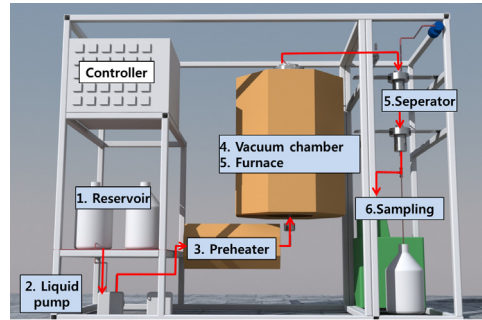


Fig. 2 Flow reactor for endothermic reaction.



Fig. 3 Catalyst pellet (pure catalyst).

3. 촉매특성

본 연구에서는 흡열반응 향상을 위한 촉매로서 제올라이트 촉매를 사용하였다. 제올라이트는 Zeolyst사로부터 ZSM-5 (CBV2314), Y (CBV720), Beta (CP814E), Mor (CBV21A), Fer (CP914C) 타입을 확보하였다. Cation form이 Ammonium으로 되어있는 ZSM-5, Beta, Mor, Fer는 550°C, 6 h동안 소성하여 HZSM-5, HBeta, HMor, HFer

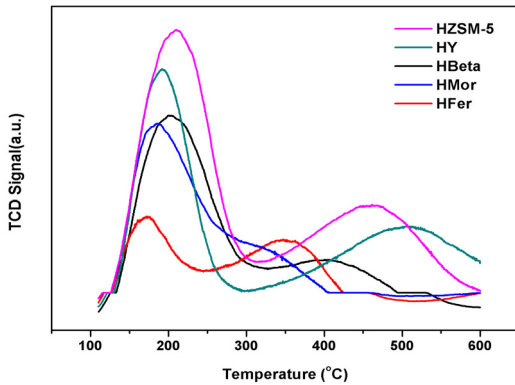


Fig. 4 Ammonia TPD for the catalysts.

Table 2. Physical properties of catalysts.

	BET surface area (m ² /g)	Mesopore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)
HZSM-5	429	0.219	0.30
HY	462	0.243	0.22
HBeta	433	0.550	0.19
HMor	417	0.203	0.23
HFer	455	0.220	0.21

로 만들어 활성을 갖게 하였으며, Cation form이 Hydrogen인 Y는 120°C, 12 h동안 건조하여 HY를 만들어 활성을 갖게하였다. 제올라이트에 의한 흡열반응은 제올라이트에 존재하는 산점(Acid sites)에서 발생하게 되는데, 이러한 산점 특성을 확인하기 위하여 NH₃-TPD (Ammonia-Temperature Programmed Desorption) 분석을 수행하여 fig. 4 에 나타내었다. Table 2는 각 제올라이트의 기공구조 분석결과로써 BET surface area, Mesopore (2 nm 이상), Micropore (2 nm 이하) 결과이다.

4. 실험결과

MCH의 흡열반응은 Fig. 2와 같은 흐름형반응기에서 진행되었다. 실험조건은 550°C, 50 bar, 55.7 min⁻¹(WHSV)에서 수행되었다. Fig. 6는 각 촉매별 흡열량 측정 결과와 촉매를 적용하지 않

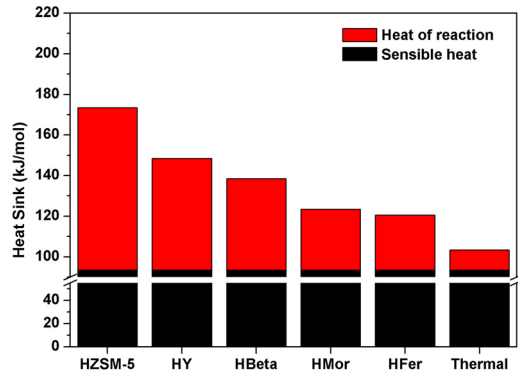


Fig. 5 Heat sink of methylcyclohexane.

았을 때(thermal)의 흡열량 측정결과를 나타낸다. 촉매를 사용한 경우 촉매를 사용하지 않았을 때보다 흡열량이 증가하는 것이 확인 되었기 때문에, 촉매의 사용이 흡열연료를 이용한 비행체 냉각능력 향상을 시킬 수 있을 것으로 예상된다. HZSM-5는 촉매 중에서 흡열량 향상에 가장 뛰어난 것을 볼 수 있다. 현열은 온도와 압력 조건이 결정되어 있기 때문에 모든 실험조건에서 동일하다. 하지만 반응열의 크기는 흡열반응의 전환율과 생성물 분포에 따라 결정된다. 각 촉매별 흡열반응 전환율 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

전환율은 촉매를 사용하는 경우 모두 증가하는 것으로 나타났다. 또한 촉매별 전환율의 크기는 흡열량의 크기와 같은 경향을 가진다. 제올라이트에 의한 흡열반응은 제올라이트에 존재하는 산점(Acid sites)에서 발생하게 되는데, 이러한 산점특성은 fig. 4의 암모니아 TPD 분석을 통해 확인할 수 있다. fig. 4에서 볼 수 있듯이 HZSM-5는 피크의 면적이 다른 제올라이트들보다 크기 때문에 산점의 양이 많은 것을 알 수 있고, 또한 높은 온도에서 피크를 가지는 것으로 보아 강한 산점을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 반대로 가장 적은 전환율을 보인 HFer은 전체 피크의 크기가 작은 것을 확인할 수 있다. 흡열반응의 반응열은 전환율이 클수록 증가하기 때문에, 전환율이 큰 HZSM-5가 다른 촉매에 비해 흡열량 향상에 더 좋은 성능을 나타낸다고 볼 수 있다. 반응열의 크기는 생성물분포에도 영향

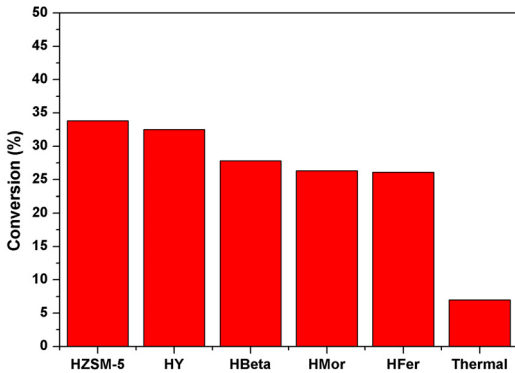


Fig. 6 Conversion of methylcyclohexane.

을 받는다. Table 3은 반응을 통해 나온 생성물을 탄소수별로 분류한 표이다.

HZSM-5는 전체 생성물 분포 중 C1-C4의 저분자 탄화수소의 비율이 14.2%로 가장 높은 것을 볼 수 있다. 대체적으로 흡열반응 생성물으로써 저분자 탄화수소의 비율이 높으면 반응열이 증가하는 것으로 나타난다[1,7]. Table 2를 통해 알 수 있듯이 제올라이트 중 HZSM-5의 Micropore volume이 높은 것으로 보아 미세기공이 가장 잘 발달한 제올라이트라는 것을 알 수 있고, 그 결과 저분자 탄화수소 생성량이 다른 제올라이트에 비해 크게 나타난 것으로 보인다. HY와 HZSM-5의 전환율의 차이가 크지 않지만, 흡열량의 차이가 크게 나타난 것을 통해서 저분자 탄화수소의 생성이 흡열량 향상에 기여하는 바가 크다는 것을 알 수 있다. HY의 생성물 분포를 보면 저분자 탄화수소 생성량이 HZSM-5를 제외하고 가장 크지만, MCH와 같은 탄소수의 C7과 C8 이상의 탄화수소의 생성량도 상당히 많다는 것을 볼 수 있다. HBeta, HMor, HFer의 경우 MCH와 같은 C7 탄화수소와 C8 이상의 탄화수소의 비율이 높은 것을 확인할 수 있다. 촉매를 사용하지 않은 경우 MCH와 같은 C7 탄화수소가 주요 생성물이다.

Fig. 8은 생성물분포를 Cycloalkanes/Cycloalkenes, Aromatics, Linear/Branched hydrocarbons, Hydrogen과 같이 분자구조별로 분류하였다. HMor, HFer을 적용한 경우 주요

생성물이 MCH와 같은 Cycloalkanes/Cycloalkenes이다. 생성물의 탄소수별 분포에서 HMor과 HFer을 적용한 흡열반응은 C7탄화수소와 C8이상의 탄화수소의 비율이 높은 것을 확인하였다. 따라서 HMor, HFer의 흡열반응에 의해 생성되는 생성물은 MCH의 고리구조가 해리되는 반응보다는 고리구조에 가지가 달리거나, 다른 고리가 결합되는 반응이 더 중요하다는 것을 알 수 있다. 반면에 HZSM-5, HY, HBeta의 경우 Linear/Branched hydrocarbons의 비율이 높은 것을 볼 수 있다. 생성물의 탄소수별 분포에서 C1-C4의 비율이 높은 것으로 확인되었다. 따라서 HZSM-5, HY, HBeta의 경우 MCH의 고리구조가 해리되는 반응이 많이 발생하여 저분자 생성되는 반응이 중요하다는 것을 알 수 있다. 반응열은 반응물과 생성물의 표준생성엔탈피 차이를 통해 나타나는데, 엔탈피가 높은 물질일수록 반응열이 큰 양의 값을 가진다[7].

Table 3. Product distributions classified by number of carbons.

Composit-ion (%)	below C6		C7	above C8
	C1-C4	C5-C6		
HZSM-5	14.2	0.6	5.3	13.7
HY	7.8	0.9	7.7	16.1
HBeta	6.9	0.9	9.1	10.9
HMor	4.8	0.9	8.8	11.7
HFer	3.0	0.9	10.1	12.1
Thermal	1.0	0.6	5.1	0.4

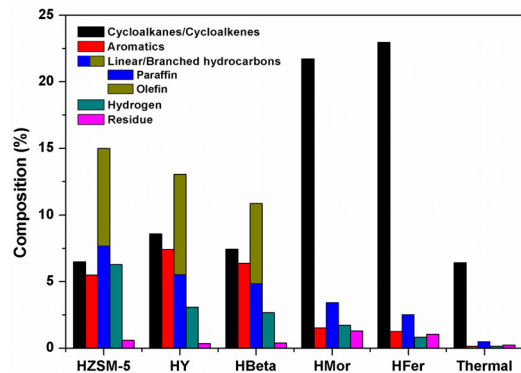


Fig. 7 Product distributions classified by molecular structures.

5. 결 론

본 연구에서는 비행체 냉각에 이용되는 흡열 연료로써 MCH를 선정하고 흡열량 측정 연구를 수행하였다. 또한 흡열량 및 냉각능력 향상을 위해 촉매를 적용하였다. 흡열량 측정과 함께 전환을 분석, 생성물 분포 분석을 통해 흡열량을 향상에 미치는 촉매의 역할을 파악하고, 촉매의 특성을 분석하였다. 여러 촉매 중에서 흡열량은 HZSM-5 촉매를 사용하였을 때 가장 높게 나타났는데, 이는 HZSM-5를 적용한 흡열반응의 경우 전환율이 높고, 생성물 중 저분자 탄화수소인 C1-C4의 비율이 높은 것으로부터 비롯되었다. HZSM-5는 암모니아 TPD분석결과 흡열반응의 활성점이 다른 촉매에 비해 많기 때문에 흡열반응 전환율이 높다. 또한 미세기공의 분포가 다른 제올라이트에 비해 높기 때문에 저분자 탄화수소를 생성하는데 유리한 조건을 갖추고 있다. 이 결과는 실제 비행체에 많이 이용되는 케로신연료를 흡열연료로써 사용하는 경우에 그 기초자료로써 활용될 가치가 있다.

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. Kim, J., Park, S.H., Chun, B.H., Kim, S.H., Jeong, B.H. and Han, J.S., "A Technical Review of Endothermic Fuel Use on High Speed Flight Cooling," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 14, No. 2, pp. 71-79, 2010.
3. Petley, D., Jones, S. and Dziedzic, W., "Analysis of Cooling Systems for Hypersonic Aircraft," *AIAA third international aerospace planes conference*, ORLANDO, FL., U.S.A., Dec. 3-5, AIAA-91-5063, 1991.
4. Wang, Y., Shah, N. and Huffman, G.P., "Pure Hydrogen Production by Partial Dehydrogenation of Cyclohexane and Methylcyclohexane over Nanotube-Supported Pt and Pd Catalysts," *Energy & Fuels*, Vol. 18, No. 5, pp. 1429-1433, 2004.
5. Shukla, A.A., Gosavi, P.V., Pande, J.V., Kumar, V.P., Chary, K.V.R. and Biniwale, R.B., "Efficient Hydrogen Supply through Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane over Pt/metal Oxide Catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 9, pp. 4020-4026, 2010.
6. Huang, H., Spadaccini, L.J. and Sobel, D.R., "Fuel-Cooled Thermal Management for Advanced Aeroengines," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 126, No. 2, pp. 284-293, 2004.
7. Kim, J., Park, S.H., Chun, B.H., Jeong, B.H., Han, J.S. and Kim, S.H., "Improvement of the Heats of Reaction in endothermic Reactions of Methylcyclohexane with Zeolites," *Catalysis Today*, Vol. 185, No. 1, pp. 47-53, 2012.