

K₂MnO₄/Al₂O₃촉매를 이용한 과산화수소 기화기의 성능평가

랑성민* · 안성용* · 권혁모** · 권세진*

Performance Evaluation of Hydrogen Peroxide Vaporizer with K₂MnO₄/Al₂O₃ Catalyst

Seongmin Rang* · Sungyong An* · Hyuckmo Kwon** · Sejin Kwon*

ABSTRACT

The rocket grade hydrogen peroxide has been widely used as a monopropellant in propulsion systems. Conventional decomposition of hydrogen peroxide, however, requires preheating before feeding into the reactor. In the present paper, we described an experimental study of a catalytic reactor bed that employs multiple catalysts to enhance the low temperature response in the vicinity of the reactor inlet. K₂MnO₄ is experimentally chose as the inlet catalyst from the candidates of silver, platinum, La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃(LSC), and K₂MnO₄. We developed new synthesis and coating method using modified alumina sol-gel method to strengthen the adhesion of K₂MnO₄ catalyst. From the vaporizer experiment with hydrogen peroxide at room temperature, satisfactory vaporizing performance was measured.

초 록

고농도 과산화수소는 별도의 산화제가 필요치 않은 단일추진제로써 상온에서 액상인 장점이 있어 다양한 장치의 추진제로 이용되고 있다. 본 연구에서는 고온촉매인 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃(LSC)촉매의 저온 시동성능의 보안을 위해 은, 백금, LSC, 망간계열촉매를 후보군으로 하여 과산화수소 가스발생기의 기화기 촉매를 실험적으로 선정하였다. 또한 이 때 발견된 망간계열촉매의 접착문제를 해결하고자 알루미늄 졸-겔법을 이용한 촉매 합성법과 코팅 방법을 개발하였다. 그리고 코팅된 K₂MnO₄/Al₂O₃촉매와 LSC와의 드롭-테스트를 통해 상온에서의 반응성과 응답특성을 비교하였고, 가스발생기를 이용한 반응실험을 통해 설계유량에 적합한 기화기의 길이를 측정하였다.

Key Words: Hydrogen Peroxide(과산화수소), Gas Generator(가스발생기), Vaporizer(기화기) Catalytic Decomposition(촉매 분해)

* 한국과학기술원 항공우주공학과

** 현대자동차

연락처, E-mail: melody@kaist.ac.kr

1.1 연구 배경

고농도 과산화수소의 분해반응은 그 특성이 연소반응과 유사하여 단일 추진제 또는 이원 추진제의 산화제로써 세계 2차 대전 당시 독일에 서부터 연구가 시작되었다. 하지만 하이드라진보다 비추력이 낮다는 이유로 널리 사용되지 않다가 1990년대 중반부터 보다 낮은 비용과 청정함을 요구하는 추진제 특성에 부합하여 재부각 되고 있다.[1, 2]

과산화수소의 분해촉매로는 현재 은 스크린이 가장 널리 쓰이고 있다.[3] 하지만 은 스크린은 시동을 위해 예열이 필요하다는 단점이 있으며 일반적인 예열온도는 200~300 °C로써 이 때 소모되는 에너지는 가스발생기 시스템 차원에서 상당한 손실이 될 수 있다.[2] 또한 단일분해온도가 956 °C인 98%wt, 또는 그보다 높은 농도의 과산화수소를 사용할 경우, 녹는점이 960 °C인 silver mesh의 용융과 같은 구조적 문제점이 야기될 수 있다.

1.2 연구 목적

이와 같은 silver mesh의 녹는점 문제로 인해 고온에서 안정한 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (LSC) 촉매를 이용한 연구가 이루어지고 있다. Kwon et al.[4]은 논문을 통해 LSC촉매가 고온에서 안정하고 뛰어난 성능을 발휘한다는 것을 발견하였으나, 역시 예열을 필요로 하며 저온에서의 시동성능에 대해서는 검증하지 못하였다.

이에 본 연구에서는 LSC촉매를 이용한 가스발생기 전단부에 상온에서 반응성이 좋은 촉매를 선정하여 이를 이용한 기화기를 추가시키는 형태의 하이브리드 가스발생기의 개념을 도입하였다. 하이브리드 가스발생기를 이용하면 기상의 과산화수소를 농도 손실 없이 반응기에 공급할 수 있으며 상온에서의 뛰어난 반응성을 이용해 시동초기의 반응지연(ignition delay)현상을 최소화할 수 있기 때문이다.

2. 촉매 반응성 테스트

2.1 촉매의 준비

상온에서 좋은 반응성을 보이는 촉매를 선정하기 위해 실험적으로 촉매의 반응성을 확인하였다. 촉매 담체로 스테인레스 스틸 스크린(STS screen)을 선정하였으며 cm^2 당 100셀, 한 변이 25 mm인 정사각형 모양의 것을 이용하였다. 실험을 통해 비교한 촉매는 은, 백금, LSC, K_2MnO_4 의 네가지이다. 이들의 코팅에는 각각 일반 도금, 니켈 스트라이크를 이용한 하지도금, 졸-겔법, 침전법을 이용하였으며, 이중 K_2MnO_4 의 코팅은 Kappenstein et al.[5]의 열처리방법을 응용하였다.

촉매의 준비과정에 있어서 촉매가 제 성능을 충분히 발휘하기 위해서는 촉매의 활성화 과정 역시 매우 중요하다. 본 연구에서는 은은 질산에 1.5초간 처리하여 산화막을 제거하고, 백금[6], LSC[4] 촉매에 대해서는 수소분위기에서 환원하는 방법을 이용하였다. K_2MnO_4 에 대해서는 알려진 활성화 방법이 없으므로 수소분위기에서 온도를 달리 하며 환원하였다. 전체적인 촉매 준비과정은 하단의 Table 1과 같다.

Table 1. Preparation Methods of Each Catalysts

촉매	코팅 방법	활성화 방법
은	전해질 도금	질산처리
백금	하지도금	H_2/N_2 , 300 °C 3시간 상승, 6시간 지속
LSC	졸-겔법	H_2/N_2 , 400 °C 8시간 상승, 4시간 지속
K_2MnO_4	불균등화 반응을 이용한 침전법	H_2/N_2 , 100 °C 분당 1 °C 상승, 5시간 지속
		200 °C, 상승률과 지속시간은 상동
		300 °C, 상승률과 지속시간은 상동
		400 °C, 상승률과 지속시간은 상동
		500 °C, 상승률과 지속시간은 상동

22 실험장치 및 실험방법

상온에서의 반응성을 시간에 따른 반응기 내부의 압력 상승곡선을 통해 정성적으로 확인하였다. 이를 위해 밀폐형 반응기에 동일한 양의 과산화수소를 분사하여 시간에 따른 압력변화를 측정하였다.

본 실험은 촉매의 특성을 파악하기 위한 실험이므로 모든 촉매가 동일한 조건에서 반응할 수 있도록 하여야 한다. 따라서 솔레노이드 밸브와 디지털 타이머를 이용해 촉매와 접촉하는 과산화수소의 양과 접촉시간을 일정하게 하였다. 실험을 위해 공급한 과산화수소는 85%wt, 10g이며 상온에서의 반응성 확인을 위해 온도는 10℃로 유지하였다. 아래 Fig. 1은 전체 실험장치의 구성도를 나타낸다.

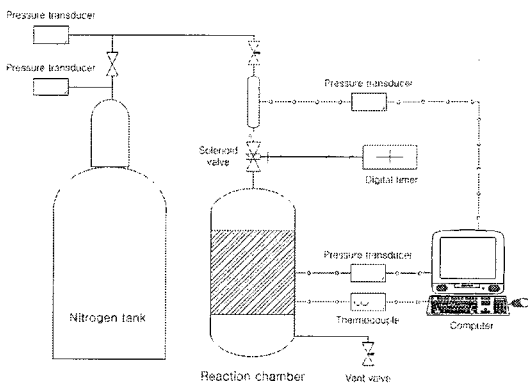


Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Set up

23 실험 결과

실험 결과 아래 Fig. 2에 나타난 것과 같은 압력변화곡선을 얻을 수 있었다. K_2MnO_4 를 제외하고 각각 2개씩의 시편을 준비하여 총 11개의 시편에 대한 실험을 수행하였고, 그 결과 중에 각 촉매별로 가장 좋은 성능을 나타내는 것을 모았다. 그래프에서 볼 수 있듯이 K_2MnO_4 가 가장 뛰어난 성능을 나타내었으며, 고온용 촉매인 LSC 촉매는 반응이 거의 일어나지 않았다. 백금 촉매는 초기 반응 지연이 25초 이상으로 상당히 길고 은은 LSC, 백금에 비해 좋은 성능을 보이나 K_2MnO_4 에 비해서는 반응성이 떨어지는 것을

확인하였다. 특히 K_2MnO_4 의 경우 반응지연이 약 0.03초 정도밖에 안될 정도로 상온에서의 반응성능이 뛰어남을 알 수 있었다.

또한 K_2MnO_4 의 성능이 가장 좋음에 따라 K_2MnO_4 의 최적 활성화 조건을 찾고자 활성화 온도가 다른 다섯 가지 시편의 결과를 비교하였다. 그 결과 아래 Fig. 3에서와 같이 활성화 온도가 200℃와 300℃일 때 가장 좋은 성능을 보였으며, 온도가 그 이상이 될 경우 성능저하를 확인할 수 있었다. 또한 활성화된 촉매와 비활성화 촉매의 성능 차이와 비활성상태일지라도 K_2MnO_4 가 다른 촉매에 비해 성능이 월등함을 확인하였다.

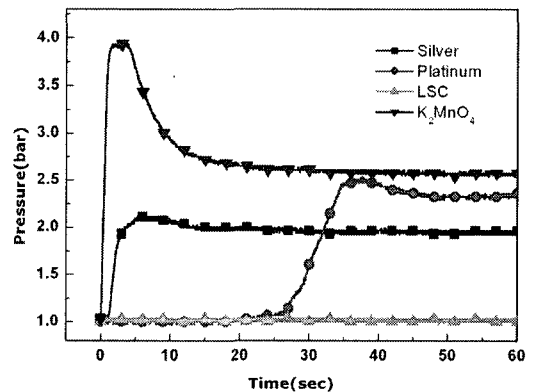


Fig. 2 Pressure Curve for All Catalysts

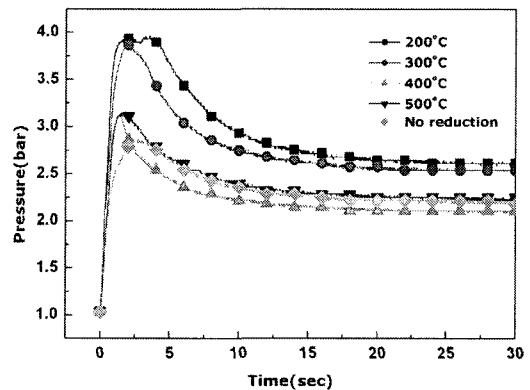


Fig. 3 Pressure Curve for Different Reduction Conditions of K_2MnO_4 Catalyst

3. 알루미늄 졸-겔(Sol-gel)법을 이용한

K_2MnO_4/Al_2O_3 의 제조

3.1 불균등화 반응의 문제점

촉매의 반응성 테스트 후 K_2MnO_4 촉매의 코팅에 문제점을 발견하였다. 원인을 알아보기 위해 드롭-테스트를 수행한 결과 Fig. 4의 붉은 원 안쪽에 표시된 바와 같이 격렬한 반응에 의해 담체에서 촉매가 벗겨짐을 확인하였다.

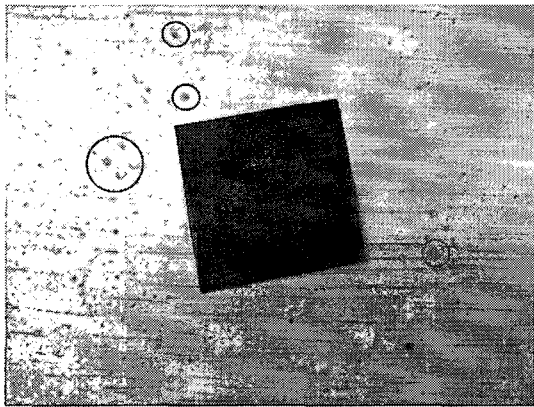


Fig. 4 Washed-out Catalysts from Drop test

앞서 수행한 촉매의 반응성 실험은 밀폐형 반응기를 사용하였으므로 문제가 되지 않았으나 향후 실제 가스발생기에 응용시 이는 매우 심각한 문제가 될 수 있다. 이에 본 연구에서는 알루미늄 졸-겔법을 이용한 K_2MnO_4 의 코팅을 시도하였다.

3.2 알루미늄 졸-겔법을 이용한 K_2MnO_4/Al_2O_3 의 합성 및 코팅

알루미늄은 특유의 강한 기계적 강성과 화학적으로 안정한 성질 때문에 각종 촉매의 지지체로써 현재 널리 쓰이고 있다. 그 제조법은 여러 가지가 있으나 1975년 Yoldas[7]가 정립한 알루미늄 졸-겔법이 알루미늄 입자의 분산과 세공의 크기, 입자의 크기 등을 조절하는 데 유리해 가장 많이 쓰이고 있다.

본 연구에서는 이를 변형한 형태의 졸-겔법을 이용하여 K_2MnO_4 의 합성과 코팅을 수행하였으

며, 그 과정은 Fig. 5과 같다.

촉매의 합성은 포화 K_2MnO_4 용액을 이용하여 기존의 방법과 그 원리가 같으며, 이를 알루미늄 졸-겔법에 접목시켜 알루미늄이 촉매의 바인더(Binder)역할을 하게 함으로써 촉매의 접착을 좋게 하는 것이 그 원리이다. 합성과정에서 얻어진 K_2MnO_4/Al_2O_3 겔을 450 °C에서 하소(Calcine)함으로써 촉매의 바인더로 많이 쓰이고 있는 γ -알루미나를 합성하였으며, 열분해에 의한 K_2MnO_4 의 화학구조도 피할 수 있다.[7,9].

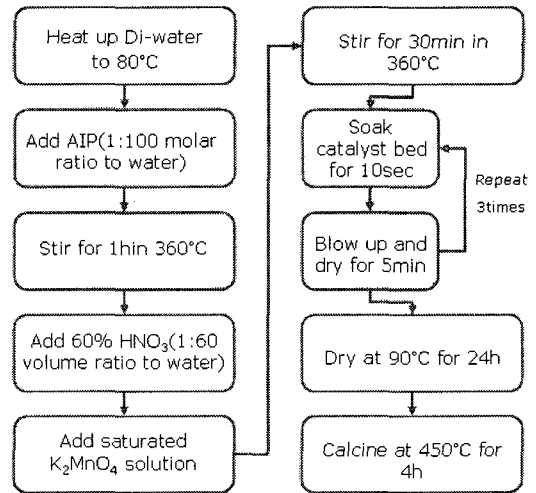


Fig. 5 Schematic Diagram of Synthesis and Coating method of K_2MnO_4/Al_2O_3 using Alumina Sol-Gel method

4. K_2MnO_4/Al_2O_3 를 이용한 과산화수소 기화기의 성능평가

4.1 실험 목적 및 실험 방법

본 실험의 목적은 두가지이다. K_2MnO_4/Al_2O_3 는 망간계열의 촉매로 녹는점이 그리 높지 않다. 따라서 과산화수소의 끓는점에 해당하는 온도 범위 내에서 운용되는 것이 바람직하며 그 이상의 고온에서는 촉매의 손실 및 성능감소를 예상할 수 있다. 그러므로 K_2MnO_4/Al_2O_3 를 기화기 촉매로써 실제 가스발생기에 응용할 경우, 기화기의 길이 결정이 중요하다. 따라서 본 실험을

통해 각 유량에 따라 과산화수소의 끓는점이 형성되는 베드의 길이를 측정하여 과산화수소 기화기의 길이를 결정하고자 하였다. 또한 실제 가스발생기 내부에서 K_2MnO_4/Al_2O_3 를 이용한 기화기의 cold start 가능여부도 판단하고자 하였다.

이를 위한 실험방법은 다음과 같다. 먼저 특정 유량의 과산화수소를 상온에서 분사시켜 과산화수소 기화기를 작동시킴으로써 cold start 여부를 판단하였다. 또한 정상상태의 기화기 내부온도를 측 방향으로 측정하여 80%wt 과산화수소의 녹는점인 130 °C가 되는 곳까지의 길이를 측정하였다. 동일 반응조건을 위해 촉매베드는 직경 25 mm, 길이 80 mm의 실린더형 Cordierite Monolith를 사용하였으며 셀밀도는 300 cell/in²이다. 실험에 사용한 과산화수소의 농도는 80%wt이며 과산화수소와 촉매베드의 초기온도는 모두 상온이다. Fig. 6은 실험에 이용된 과산화수소 가스발생기의 모습이다.

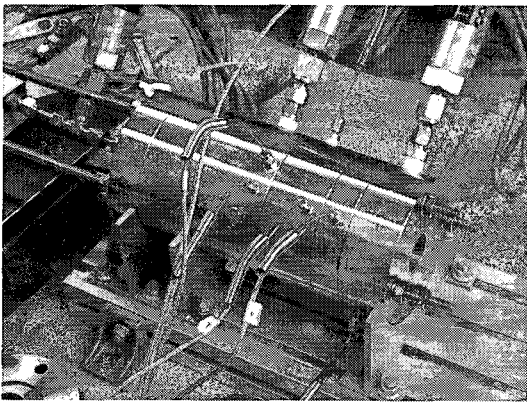


Fig. 6 Picture of Gas Generator

4.2 실험 결과

Figure 7과 Fig. 8은 각각 유량에 따른 촉매베드의 측방향 온도분포와 130 °C가 되는 곳까지의 길이를 나타낸 그래프이다. 먼저 Fig. 7을 보면 전체적으로 유량이 증가함에 따라 베드 내부의 최고 온도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 또한 유량이 4.5 g/s인 경우까지는 베드의 뒤쪽

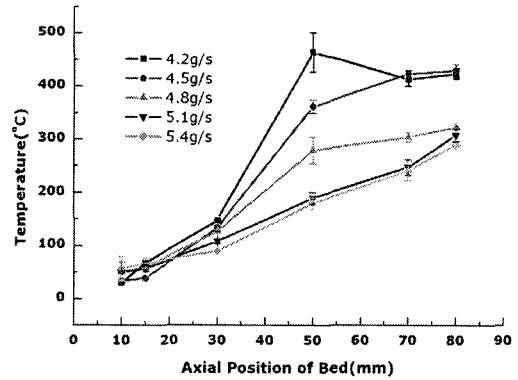


Fig. 7 Temperature Profile of Catalyst bed

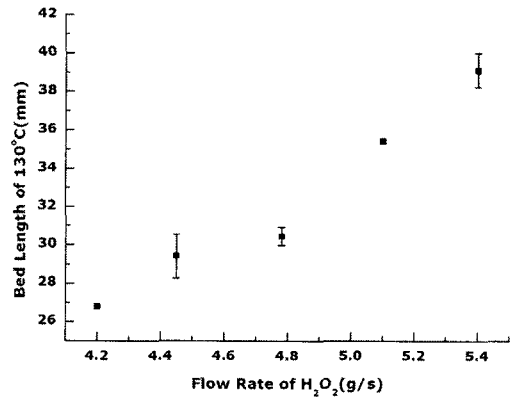


Fig. 8 Length of Vaporizer for Flow Rate of H_2O_2

에 등온구간이 나타나지만 그 이상일 경우 전체적으로 온도가 계속해서 증가하는 것을 알 수 있다. 실험에 사용한 80%wt 과산화수소의 단열 분해온도는 511 °C인데 Fig. 7에서의 등온구간의 온도는 약 450 °C 근처인 것으로 보아 가스발생기 외부로의 열손실 등을 고려할 때 4.5 g/s 이하의 유량에서는 과산화수소가 모두 분해된 것으로 생각된다. 또한 유량이 그 이상인 경우, 촉매베드가 과산화수소를 모두 소화하지 못하고 입구에서 유입되는 유량의 기화에 많은 열량을 빼앗겨 최고온도가 낮은 것으로 이해할 수 있다.

Figure 8에서 볼 수 있듯이 설계유량인 4.2 g/s ~ 5.4 g/s에서 유량의 증가에 따라 기화기의 길이가 어느 정도 선형으로 증가하는 것을

알 수 있으며 이 역시 공급유량의 증가에 따른 열손실 등에 의한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

5. 결론 및 요약

본 연구에서는 과산화수소 가스발생기의 응답 특성을 빠르게 하고 cold-start가 가능하게 하기 위한 과산화수소 기화기의 촉매로서 은, 백금, LSC, K_2MnO_4 의 네가지를 후보군으로 하여 각각 코팅을 수행하였으며, 이 중 특별한 코팅법이 개발되어 있지 않은 K_2MnO_4 의 코팅방법 개발에 성공하였다. 또한 이를 이용한 반응성 비교 실험을 통해 K_2MnO_4 의 반응성이 가장 뛰어나다는 것과 그 활성화조건 또한 확인하였다. 그리고 알루미늄나 졸-겔법을 이용한 코팅을 통해 촉매의 접착을 향상시켰으며 LSC촉매에 비해 좋은 성능을 보인다는 것을 확인하였다.

K_2MnO_4/Al_2O_3 를 이용한 기화기의 성능평가를 통해 cold start가 가능함을 확인하였다. 또한 설계유량 범위 내에서 범용적으로 쓰일 수 있는 기화기의 길이를 40 mm로 결정하였으며 이는 향후 이어질 동일 유량범위에서의 하이브리드 가스발생기의 실험에 중요한 설계 자료로 참고될 예정이다.

추후 본 연구를 통해 얻은 설계조건외의 기화기와 LSC촉매를 병합한 하이브리드 가스발생기의 성능평가가 예정되어 있다.

- [1] M. Ventura and P. Mullens, "The Use of Hydrogen Peroxide for Propulsion and Power", AIAA, 99-2880, 1999
- [2] O. M. Morgan and D. S. Meinhardt, "Monopropellant Selection Criteria - Hydrazine and Other Options", AIAA, 99-2595, 1999
- [3] E. Wernimont and P. Mullens, "Capabilities of Hydrogen Peroxide Catalyst Beds", AIAA, 00-3555, 2000
- [4] H. Kwon, "A Study of Catalytic Decomposition for Hydrogen Peroxide Gas Generator", KAIST, M.S.thesis, 2005
- [5] C. Kappenstein, et al., "Monopropellant Decomposition Catalyst and Reduction of Permanganates as Models for Preparation of Supported MnOx catalysts", App. Catal., vol. 234, 2002, pp. 145~153
- [6] W. Choi, "Combustion Characteristics of Premixed Hydrogen-Air in Micro Scale Catalytic Combustors", KAIST, M.S.thesis, 2005
- [7] B. E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides", Amer. Ceram. Soc. Bull., 54, 1975, pp. 289~290