

이원 촉매를 이용한 과산화수소 가스발생기 성능평가 및 응용 가능성

랑성민* · 안성용* · 임하영* · 권세진*

Performance evaluation and Applicable Possibility of H₂O₂ Gas Generator using Dual Catalyst System

Seongmin Rang* · Sungyong An* · Hayoung Lim* · Sejin Kwon*

ABSTRACT

The rocket grade hydrogen peroxide has been widely used as a monopropellant in propulsion systems. In the present paper, we described an experimental study of a catalytic reactor that employs two stage catalyst beds to enhance the low temperature performance of the reactor. K₂MnO₄ was chosen as the catalyst for the initial stage of the reactor bed for its superior behavior in the low temperature regime. LSC was used for the catalyst of the second stage of the reactor. The gas generator with combined catalyst beds was built and tested to exhibit high decomposition efficiency over 90% and successful cold-start characteristics.

초 록

로켓 추진제 등급에 속하는 고농도 과산화수소는 상온에서 저장 가능한 단일추진제로써 최근 환경 문제가 대두되면서 재조명을 받고 있다. 본 연구에서는 과산화수소를 추진제로 사용하고 저/고온부 촉매, 즉 이원 촉매 시스템을 이용하는 가스발생기에 대한 연구를 수행하였다. 저온에서 반응 특성이 우수하고 냉시동이 가능한 K₂MnO₄와 고온용 촉매인 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃(LSC) 촉매를 결합한 결과 기존의 낮은 성능을 가지는 단일 촉매 가스발생기에 비해 매우 높은 효율을 보였다. 이는 로켓 상단의 자세제어, 소형 위성용 추력기, 터보 펌프 구동을 위한 가스발생기 등으로 확장될 수 있다.

Key Words: Hydrogen peroxide(과산화수소), Gas generator(가스발생기), Catalytic decomposition(촉매 분해), Monopropellant(단일 추진제)

1. 서 론

고농도 과산화수소의 분해 반응은 고온, 고압의 가스를 생성한다는 점에서 그 특성이 연소반응과 매우 유사하다. 이를 이용한 단일 추진제 및 이중 추진제의 산화제로써 과산화수소의 이 용에 대한 연구가 세계 2차 대전 당시부터 시작

* 한국과학기술원 항공우주공학과
연락처, E-mail: melody@kaist.ac.kr

되었으나 하이드라진 및 NTO보다 낮은 성능으로 인해 널리 사용되지 못하다가 1990년대 중반부터 낮은 비용과 청정함을 요구하는 추진제 특성에 부합하여 재조명 받고 있다.[1,2]

과산화수소의 분해반응에 사용되는 촉매는 일반적으로 은 스크린이 사용되었으나 이는 시동을 위해 예열(preheating)이 필요하며, 단일분해온도가 956°C인 98%wt이상의 농도를 가지는 과산화수소를 사용할 경우 촉매의 구조적 문제를 야기할 수 있다. 따라서 고온에서 안정한 페로브스카이트 계열의 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (LSC) 촉매를 이용한 연구가 시도되었다. 권 등[3]은 LSC 촉매가 고온에서 안정하고 뛰어난 성능을 발휘한다는 것을 발견하였고 LSC 촉매를 이용한 가스발생기에 대한 연구를 수행하였으나 LSC 촉매의 저온에서 낮은 반응성 때문에 전반적으로 낮은 성능을 보였다.

이에 본 연구에서는 LSC 촉매를 이용한 가스발생기 전단부에 상온에서 반응성이 좋은 촉매를 선정하고 기화기로 추가시키는 형태로 이원 촉매를 이용하는 가스발생기의 운용 개념을 제안하였다.

2. K_2MnO_4 를 이용한 기화기의 성능평가

K_2MnO_4 촉매의 합성과정은 Kappenstein et al.[4]의 열처리 방법을 응용하였다. 이는 KMnO_4 의 열처리 과정에서 일어나는 KMnO_4 의 화학구조 변화와 열처리 후 이를 물에 녹였을 때 일어나는 불균등화 반응을 이용하는 것이 그 요체이다. 촉매의 코팅은 Yoldas[5]가 발견한 알루미늄 졸-겔 법

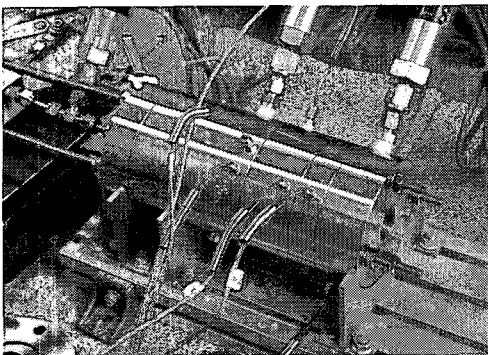


Fig. 1 Apparatus of gas generator

을 변형하여 수행하였다. 가스발생기 후반부에 장착되는 LSC 촉매의 합성 및 코팅 또한 졸-겔법[6]을 이용하였다.

K_2MnO_4 는 과산화수소의 분해반응에 매우 효과적인 반응성을 보이지만 녹는점이 낮으므로 과산화수소의 끓는점에 해당하는 온도 범위 내에서 운용되는 것이 바람직하다. 기화기 촉매 베드의 길이 결정은 각 유량에 따라 과산화수소의 끓는점이 형성되는 베드의 길이를 측정하여 결정 하였다.

실험에서 정상상태의 기화기 내부온도를 촉 방향으로 측정하여 80%wt 과산화수소의 끓는점인 130°C가 되는 곳까지의 길이를 측정하였다. 촉매베드는 직경 25 mm, 길이 80 mm의 실린더형 모노리스 허니컴을 사용하였으며 셀 밀도는 300 cell/in²이다. 실험에 사용한 과산화수소의 농도는 80%wt이며 과산화수소와 촉매베드의 초기온도는 모두 10°C 이하로 유지되었다. 추진제 공급은 상용 스프레이 노즐을 이용하였으며 오리피스 직경은 0.61mm이다. Fig 1은 가스발생기의 형상을 나타내고 있다.

Figure 2와 Fig 3은 각각 유량에 따른 촉매베드의 축 방향 온도분포와 130°C가 되는 곳까지의 길이를 나타낸 그래프이다. Fig 2에서 전체적으로 유량이 증가함에 따라 베드 내부의 최고온도가 낮아지는데 이는 분해시 생성되는 열이 주입되는 추진제의 기화에 사용되기 때문이다. 또한 유량이 4.5 g/s인 경우까지는 베드의 뒤쪽(70~80mm)에 등온구간이 나타나지만 추진제 공급유량이 그 이상일 경우 전체적으로 온도가 계속해서 증가한다. 실험에 사용한 80%wt 과산화수소의 단일분해온도는 511°C인데 Fig 2에서의 등온구간의 온도는 약 450°C 근처인 것으로 나타났다. 가스발생기 외부로의 열손실 등을 고려할 때 4.5 g/s 이하의 유량에서는 과산화수소가 모두 분해 되어 등온 구간이 형성된 것으로 판단된다. 또한 유량이 증가할 경우, 촉매베드에서 생성되는 한정된 열량으로 공급되는 과산화수소를 모두 분해하지 못하고 입구에서 유입되는 유량의 기화에 많은 열량을 빼앗겨 최고온도가 낮은 것으로 판단된다.

실험을 통해 얻은 유량에 따른 과산화수소의 끓는점(130°C) 형성 지점까지의 담체 길이를 Fig 3에서 제시하였다. 유량이 증가함에 따라 기화기의 요구 길이가 선형으로 증가하였으며 설계유량인 4.2 ~ 5.4 g/s 의 범위에서 130°C 형성 위치가 25mm에서 40mm 사이에 위치한다. 이를 바탕으로 추진제 기화용 촉매 베드의 길이를 40mm으로 결정하였다.

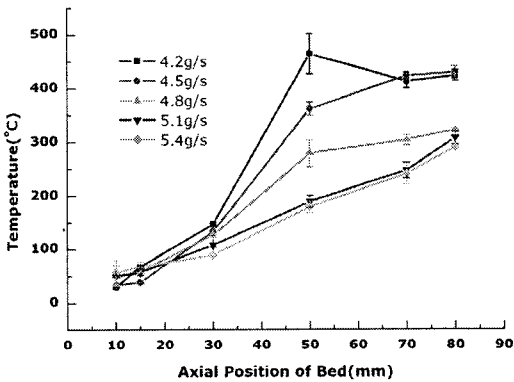


Fig. 2. Temperature at the axial position

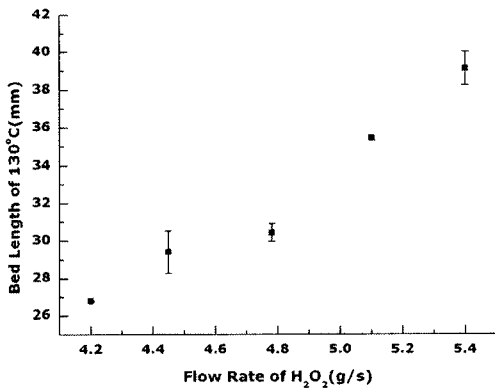


Fig. 3 Required length for vaporizer as a function of flowrate

3. 이원 촉매 과산화수소 가스발생기의 성능평가

앞의 실험에서 이용한 기화기 촉매와 주 분해용 촉매인 LSC 촉매를 결합하여 이원 촉매 가스

발생기 시스템을 만들어 분해효율을 측정하였다. 실험 장치는 앞서 사용한 가스발생기를 이용하였으며 촉매는 저온부 및 고온부 촉매를 각각 직경 25mm에 40, 80mm의 길이로 설정하였다. 초기 추진제와 촉매 베드의 온도는 10°C 이하로 유지되었다. 성능 평가의 기준이 되는 분해 효율은 특성속도를 구하여 이론적인 특성속도와 비교한 특성속도 효율을 이용하였다. 과산화수소 분해에 있어서 과산화수소의 농도와 공급 온도를 알 경우 이론적인 특성속도 효율을 알 수 있고 실험을 통해 반응기 내부 압력을 측정하면 특성속도 효율을 계산할 수 있다. 실험장치의 구성 및 실험 모습은 Fig 4, Fig 5와 같다.

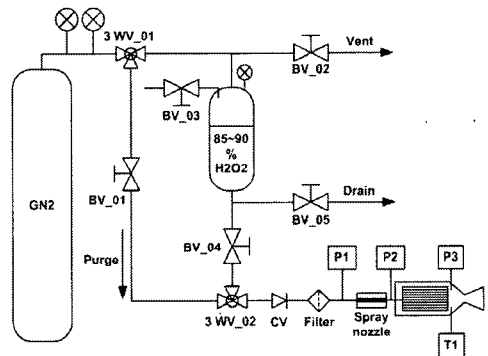


Fig. 4 Experimental setup

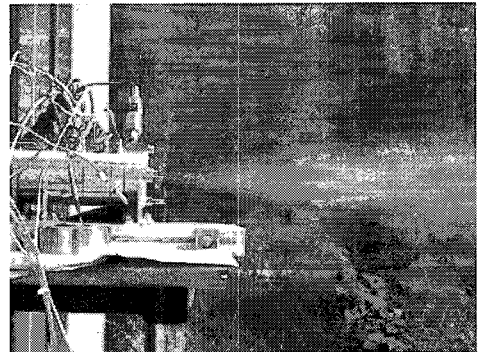


Fig. 5 Exit plume

실험결과 전반적으로 약 95% 내외의 높은 분해 효율을 나타내었다. 또한 유량 증가에 관계없이 일정한 분해효율을 나타내었는데 이는 실험

에 사용한 촉매 베드 직경 및 길이를 그대로 사용하더라도 유량을 더 증가시킬 수 있음을 의미한다. Fig 6은 각 유량에 대한 특성속도 효율 결과를 나타내고 있다.

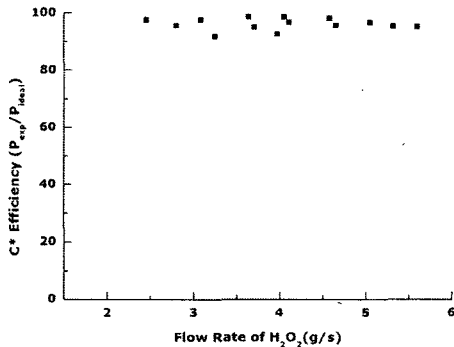


Fig. 6 C* efficiency as a function of flowrate

권 등[3]의 연구에서는 같은 조건에서 LSC만을 이용한 단일 촉매시스템을 이용하였는데 20% 내외의 낮은 효율을 보였다. 이를 볼 때 기화기를 장착한 이원 촉매 시스템은 전반적인 분해 성능이 월등하게 향상되었음을 나타낸다. 또한 온도를 통해 실시간으로 모니터링 한 결과 전체적으로 500℃ 내외를 나타내었는데 이는 단일분해 온도에 근접하며 높은 분해효율을 나타내는 간접적인 지표가 된다.

5. 결 론

본 연구에서는 기존 과산화수소 가스발생기의 여러 단점을 보완할 수 있는 이원 촉매 가스발생기의 개념을 도입하여 가스발생기의 성능평가를 수행하였다. 반응 실험으로 설계유량에 적합한 기화기의 길이를 결정한 후 이원 촉매 가스발생기의 성능평가를 통해 이원 촉매 시스템을 통한 성능향상과 성공적인 냉시동을 확인하였다. 특성속도 효율을 측정된 결과 90% 이상의 높은

분해 효율을 확인하였고 10℃ 이하에서의 냉시동 또한 성공적으로 이루어졌으며 촉매 베드를 통한 압력 손실은 0.1bar 미만이었다.

낮은 압력손실을 가지는 촉매 지지체, 저온용 촉매 및 고온용 촉매를 적절히 배분한 이원 촉매 가스발생기 시스템을 운용함으로써 높은 분해효율을 가지는 소형 가스발생기의 성능 평가를 수행하였다. 이는 스케일을 증가시킬 경우 로켓 상단부의 RCS 및 터보펌프 구동용 가스 발생기 등의 여러 가지로 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

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. 권혁모, "과산화수소 가스발생기 개발을 위한 촉매 분해 반응 연구," 석사학위논문, 한국과학기술원, 2005.
4. 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.
5. B. E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," Amer. Ceram. Soc. Bull., 54, 1975, pp. 289-290.
6. 이대훈, 조정훈, 권세진, 박대은, 윤의식, 황진수, 박상언, "마이크로 패터닝된 페로브스카이트 나노 촉매 및 그 형성방법," 특허등록, 10-2004-0083905.