

# 비에열 시동특성을 갖는 이원 촉매 베드 과산화수소 가스발생기

임하영\* · 안성용\* · 권세진\*

## Hydrogen Peroxide Gas Generator with Dual Catalytic Bed for Non-preheating Start-up

Hayoung Lim\* · Sungyong An\* · Sejin Kwon\*

### ABSTRACT

Silver is widely used for catalytic decomposition of hydrogen peroxide, but start-up at room temperature is difficult and cannot withstand at high temperature. In this paper, to overcome these short-comings, a dual catalytic bed which consists of a vaporizer catalyst and a high temperature catalyst was studied. Platinum was selected as the vaporizer catalyst and perovskite type catalyst was selected for the high temperature catalyst. Preliminary test demonstrated start-up capability with non-preheating at room temperature and good thermal stability at high temperature.

### 초 록

은 촉매는 과산화수소 촉매분해에 많이 사용되지만, 상온에 시동이 어렵고 높은 온도에 적용하기 곤란하다. 본 논문에서는 은이 가지고 있는 단점을 극복하기 위해 기화기와 고온 촉매 베드로 구성된 이원 촉매 베드에 대한 연구를 수행하였다. 백금을 기화기 촉매로, perovskite 구조를 가지는 촉매를 고온 촉매로 선정하였고, 가스발생기를 이용한 시험을 통해 상온에서 예열이 없이도 시동이 가능함과 고온에서 안정적으로 작동함을 보여주었다.

Key Words: Hydrogen Peroxide(과산화수소), Dual Catalytic Bed(이원 촉매 베드), Catalyst(촉매), Gas Generator(가스발생기)

### 1. 서 론

고농도의 과산화수소는 촉매만 접촉하면 산소와 물로 분해고 높은 열을 내는 깨끗하고 단순한 반

응 특성을 가지고 있으며, 추진제로서 여러 가지 장점을 가지고 있어 2차 세계대전에서 1960대 까지 단일 및 이원추진제로 널리 사용되었다. 그러나 환경보다는 우수한 성능을 요구하는 냉전시대를 거치면서 하이드라진과 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 같은 추진제로 대체 되었으나 최근 저비용/친환경 우주개발 추세에 따라 다시 관심이 높아지고 있다. [1]

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

과산화수소 촉매분해를 이용하는 장치에서 가장 중요한 것은 촉매이며, 은 스크린이 가장 많이 사용된다. 그러나 은 스크린 촉매는 은이 가지고 있는 낮은 용융점으로 인해 높은 비추력을 내는 92% 이상의 과산화수소에 적용이 어렵고[2], 비교적 높은 압력저항을 갖고, 낮은 온도에서는 예열이 없이 시동이 불가능한 단점들을 가지고 있다. 은을 대체하기 위한 것으로는 주로 산화망간 계열의 촉매가 많이 연구되었고 perovskite 구조를 가지는 촉매에 대한 연구가 발표되었다.[3, 4]

이원 촉매 베드 가스발생기(Fig. 1)는 은이 가지고 있는 단점을 개선하기 위해 제안되었으며[5], 저온에서 우수한 시동특성을 갖는 촉매를 이용하여 과산화수소를 기화시킨 다음 이것을 고온촉매를 이용하여 분해시킨다. 본 논문에서는 제안된 이원 촉매 베드의 개념을 좀 더 개선시키기 위해 저온에서 안정적으로 작동하는 촉매를 선정하고, 높은 농도의 과산화수소에 적용하여 이의 가능성을 확인하는 것을 목표로 하였다.

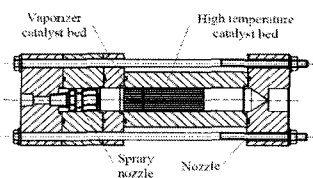


Fig. 1 Dual Catalytic Bed Gas Generator

## 2. 촉매 및 시험장치 준비

### 2.1 촉매준비

기화기용 촉매 후보로는  $\text{NaMnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  그리고 백금을 준비하였으며, 촉매 지지체로는 압력저항이 작고, 고온에서의 열적안정성이 우수한 특성을 가지고 있어 자동차 배기가스 정화장치에 널리 사용되고 있는 honeycomb cordierite 모노리스를 사용하였다. 본 연구에서는 300 CPSI (Cells Per Square Inch)의 셀밀도를 가지는 제품을 사용하였다. Cordierite 모노리스는 적은 비표면적 ( $0.5 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ )을 가지고 있기 때문에, 촉매 코팅을 증가시키기 위해서는 표면적을 증가시켜야 한다. 모노리스 표면에 넓은 표면적을 가진 층을 코팅하는 절차를 washcoating이라고 하며, 높은 표면적과 우수한 열적안정성을 가지는  $\gamma$ -알루미나 분말

(Aldrich Co.)을 이용하여 졸-슬러리를 만들어 washcoating을 수행하였다. 수분을 제거하기 위해 마이크로웨이브를 이용하여 2.45GHz로 30분간 건조시켰고, washcoat layer와 모노리스를 강하게 결합시키고 유기물을 제거하기 위해 500°C에서 4시간 동안 하소(calcinations)를 실시하였다. 본연구에서 사용한 촉매지지체는 약 5wt-%의 washcoat layer를 가지고 있으며, 정적반응기 시험을 위한 지지체는 1g의 무게를 가지고 있는 것을 사용하였다.

정적반응기 시험을 위해  $\text{MnO}_2$  촉매는  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  수용액에 촉매지지체를 1일간 담지하여 준비하였다.  $\text{K}_x\text{MnO}_y$  촉매는  $\text{KMnO}_4$ 와 고순도 아세톤 용액에 모노리스를 1일간 담지하여 준비하였다.  $\text{Na}_x\text{MnO}_y$  촉매는  $\text{NaMnO}_4$ 와 고순도 아세톤 용액에 모노리스를 1일간 담지하여 준비하였다. 촉매가 담지된 지지체는 convection oven에서 120°C로 2시간 동안 건조시킨 다음 500°C로 4시간 하소를 실시하였다. 이러한 절차를 여러번 반복하여 원하는 양을 코팅하였다. 최종 준비된 촉매의 코팅량은  $\text{MnO}_2$ 의 경우엔 4.8 wt-%,  $\text{K}_x\text{MnO}_y$ 는 6.2 wt-%, 그리고  $\text{Na}_x\text{MnO}_y$ 는 6.0 wt-%였다.

백금 촉매는 모노리스를  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 과 아세톤 용액에 담지하여 준비하였다. 담지된 지지체는 convection oven에서 70°C로 6시간 건조시킨 다음 300°C로 6시간 하소를 수행하였으며, 5%의 수소가 포함된 질소가스를 이용하여 300°C에서 6시간 환원을 시켰다. 최종 준비된 촉매의 활성물질의 양은 6.6 wt-%와 11 wt-%였다.

고온용 촉매로는 perovskite 구조를 가지는  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (이하 LSC라 칭함)를 사용하였으며, 촉매 제조 및 코팅 절차는 참고문헌 [6]과 같다.

### 2.2 시험장치 준비

기화기 촉매의 저온 반응성을 평가하기 위해 정적 반응기(constant volume reactor)를, 유동 흐름이 있는 상태에서의 촉매의 안정성을 확인하기 위해 가스발생기를 사용하였다. 정적반응기 시험장치의 구성은 Fig. 2와 같다. 반응기는 내경이 100mm이고 깊이는 125mm이며 부피는 0.982 l이다. 촉매는 철사와 폴리우레탄 폼으로 만들어진 캡을 이용하여 반응기 뚜껑에 매달았고, 무게가 5g인 추를 이용하여 촉매 반응 중에 촉매가 과산화수소 위로

뜨는 것을 방지하도록 하였다. 과산화수소는 조그만 용기를 이용하여 반응기 내부에 배치된다. Shut-off 밸브가 개방되면 shut-off 밸브와 수동밸브 사이에 차 있던 낮은 압력의 질소가스(~0.1bar)가 팽창하여 폴리우레탄 캡을 아래로 밀어 촉매를 과산화수소 용기로 떨어뜨린다. LabView를 이용하여 분해 압력과 온도, 그리고 밸브 작동용 질소가스의 압력을 측정하였으며, 밸브 작동용 질소가스의 압력을 촉매를 떨어뜨린 기준 시간으로 삼았다.

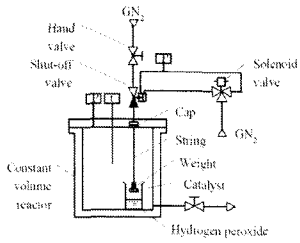


Fig. 2 Constant Volume Reactor

가스발생기 시험장치의 구성은 Fig. 3과 같다. 과산화수소는 고압 질소에 의해 가스발생기에 공급되며, 질유량은 질소가스의 압력 또는 가스발생기 앞에 장착된 니들밸브를 이용하여 조절된다. 질유량은 스프레이 노즐을 물을 이용하여 보정한 후 이것의 전후 압력을 이용하여 산출하였다. 모든 파라미터는 100Hz로 측정하였다. 가스발생기의 구조는 Fig. 1과 같으며, 입구에는 hollow-cone 형태의 스프레이 노즐로 과산화수소를 미립화시키고, 출구에는 직경 1.7mm의 수축 노즐을 장착하였다. 촉매 베드가 장착되는 부분의 직경은 25mm이다.

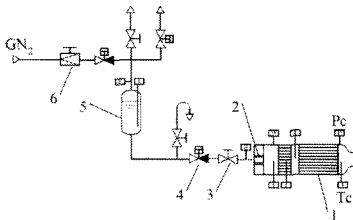


Fig. 3 Test apparatus: 1) gas generator, 2) spray nozzle, 3) needle valve, 4) shut-off valve, 5) hydrogen peroxide bottle, 6) regulator

시험에 사용한 과산화수소는 30% 농도를 단순 증류법으로 농축하여 사용하였다. 정적반응기 시험을 위해서 20g의 과산화수소를 사용했으며, 시험중 온도는 약 10℃였다.

### 2.3 성능평가 기준

기화기촉매는 정적반응기에서 촉매반응에 소요되는 시간(점화지연)과 시간에 따른 압력 상승 정도(압력기울기)를 바탕으로 촉매의 성능을 파악하고, 가스발생기에서는 유동흐름이 있는 상태에서의 촉매의 안정성을 바탕으로 촉매의 성능을 비교하였다.

촉매를 사용하는 가스발생기의 성능은  $C^*$  효율 ( $\eta_{C^*}$ , 식 (1)), 촉매 베드 전후의 압력차, 그리고 배출가스의 상태로 평가하는데, 본 연구에서는 가스발생기의 정량적인 성능을 보여주는  $C^*$  효율을 평가기준으로 사용했다.

$$\eta_{C^*} = \frac{C_{exp}^*}{C_{the}^*} \times 100 \quad (1)$$

$$C_{exp}^* = \frac{P_C \cdot A_t}{\dot{m}} \quad (2)$$

이론 특성 속도( $C_{the}^*$ )는 CEA code[7]를 이용하여 산출하였으며, 본 연구에서 사용한 80% 농도의 과산화수소는 821m/sec의 값을 갖는다. 실험에 의한 특성속도( $C_{exp}^*$ )는 측정된 연소실 압력( $P_C$ , Pa), 과산화수소의 질유량( $\dot{m}$ , kg/sec), 그리고 노즐 목면적( $A_t$ ,  $m^2$ )으로 산출한다.

### 3. 기화기 촉매 선정

정적반응기에서의 반응시험 결과 Fig. 4와 같이 반응지연, 압력 기울기(slope), 그리고 최대 압력에서  $Na_xMnO_y$ 가 가장 좋은 성능을 보여주었다.  $Na_xMnO_y$ 와  $K_xMnO_y$ 는 반응 지연이 없음을 보여주었으며,  $Na_xMnO_y$ 는 최대압력이 15.49bar에 이르렀고, 압력기울기는 2.91 bar/sec였다.  $K_xMnO_y$ 는 최대압력이 13.25 bar였고, 압력기울기는 2.43 bar/sec였다. 활성물질이 11 wt-%인 백금은 반응지연이 3.98 sec, 최대 압력이 12.01 bar, 그리고 압력기울기가 1.41 bar/sec였다.  $MnO_2$ 는 0.14sec의 반응지연을 보여주었으나 낮은 압력기울기를 기록하였다. 산화망간 계열의 촉매가 높은 반응성능을 보였으며, 주기율표상의 그룹 1에 해당하는 금속, Na와 K가 첨가되어 알칼리화된 산화망간이 좀 더 높은 반응성을 보였으며[3], Na가 K보다 더 높은

반응성을 보였다. 백금은 코팅량이 증가할수록 반응 지연시간이 줄어드는 경향을 가지며, 압력기울기도 개선되는 것을 보였다.

가스발생기를 이용한 성능시험을 위해서 50mm 길이의 지지체에 촉매를 코팅하여 동일한 조건에서 시험을 수행하였다.

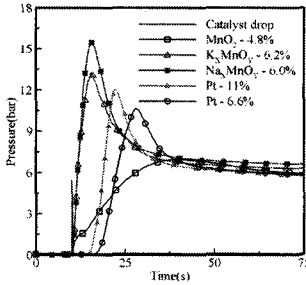


Fig. 4 Comparison of pressure increase vs. time for various catalysts

과산화수소의 농도는 80% 였고, 10°C 로 공급하였으며 시험시간은 20초로 하였다. 시험결과는 Fig. 5와 같이 산화망간 계열의 촉매는 시험 도중 촉매가 씻겨나가 안정된 성능을 보여주지 못했으나, 백금 촉매는 매우 우수한 성능을 보여주었다.  $\text{Na}_x\text{MnO}_y$ 의 경우 코팅량을 29%로 하면 작동 수명이 개선되는 것을 보였으나 시험 시간이 흐를수록 성능이 떨어지는 결과를 보여주었다. 백금은 산화망간 계열의 촉매에 비금가는 짧은 점착지연을 보여주었는데 이것은 스프레이 인젝터에 의한 과산화수소 미립화가 촉매와의 접촉을 증가시켜 개선된 것으로 보인다.

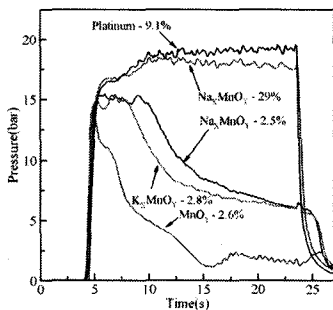


Fig. 5 Comparison of chamber pressure of candidate catalysts with 50 mm bed length

산화망간 계열 촉매는 우수한 반응성을 보여주었지만 유동이 있는 조건에 적용하기 어려울 것으로 판단하였으며, 가스발생기에서 가장 안정된 성능을 보여준 백금을 기화기촉매로 선정하였다.

백금 촉매의 특성을 파악하기 위해 20mm 길이를 가지는 촉매를 가스발생기에 장착하여 3가지 유량 조건으로 시험을 수행하여, 유량이 6~10g/sec 일 때 200~230°C로 분해됨을 확인하였다.

#### 4. 이원 촉매 베드 가스발생기

기화기용 촉매 베드의 길이를 20mm로 고정하고, 고온용 촉매 베드의 길이는 30, 40, 50mm로 하는 이원 촉매 베드를 구성하여 가스발생기 시험을 20 초씩 수행하였다. 백금촉매의 코팅량은 9.5wt-% 였고, 고온용 촉매(LSC)의 코팅량은 12~13 wt-% 였다. Fig. 6은 20mm 백금 단일 촉매와 백금 20mm+LSC 30mm로 구성된 이원 촉매 베드에 대한 C\* 효율을 보여준다. LSC 촉매가 더해져 분해 성능이 개선된 것을 알 수 있다.

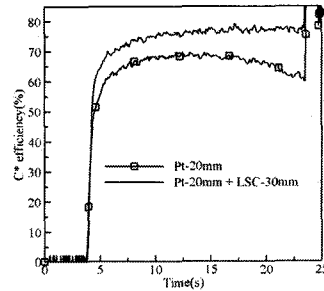


Fig. 6 C\* efficiency vs. time for single and dual catalytic beds.

여러 가지 촉매 조합에 대한 분해 효율은 Fig. 7과 같다. LSC 촉매가 길어져도 효율 증가가 미미한 이유는 과산화수소의 분해특성 때문이다. 즉, 촉매 베드 입구에서 과산화수소는 액체 상태로 속도가 느리기 때문에 활성물질과의 접촉이 쉬워 분해가 촉매분해가 활발히 일어나지만, 기화가 이루어진 이후에는 분해가 되지 않은 기체상태의 과산화수소의 속도가 빨라 활성물질과 접촉하기 어려워 반응이 일어나기 어렵다. 또한 촉매분해 생성물인 기체산소와 수증기가 기체 상태의 과산화수소

가 활성물질과 접촉하는 것을 방해하기 때문에 촉매 반응이 활발히 일어나기 어렵게 된다. 따라서 고온부에서 효율을 높이기 위해선 과산화수소 가스와 촉매와의 접촉을 증가시켜주어야 하며 이를 위해 높은 셀밀도의 모노리스를 사용하거나 압력저항을 만들어 주어야 한다. 이원 촉매 베드의 최종 목표인 고농도의 과산화수소에서의 적용가능성을 확인하기 위해 95%의 과산화수소를 이용하여 백금 20mm/LSC 30mm 조합의 촉매 베드를 시험하여 Fig. 8과 같은 결과를 얻었다. 농도가 높아지면서 분해효율이 향상되었고, 고온에서 안정적으로 작동함을 보여주었다.

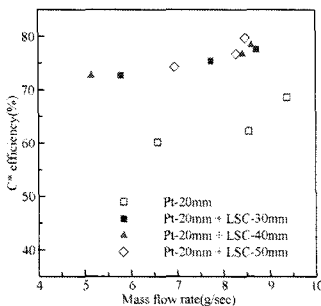


Fig. 7 Comparison of  $C^*$  efficiency vs. mass flow rate for single and dual catalytic beds

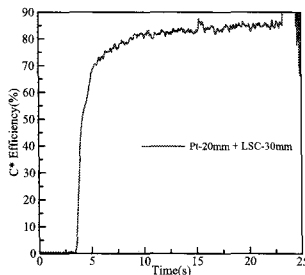


Fig. 8  $C^*$  efficiency of dual catalytic beds using 95%  $H_2O_2$ .

## 5. 결 론

은 스크린 촉매 베드의 단점을 극복하기 위해 제안된 이원 촉매 베드 가스발생기를 구현하기 위해 우수한 저온 시동특성을 갖는 기화기 촉매로 백금

을 선정하였고, 이를 고온에서 높은 안정성을 갖는 LSC 촉매와 조합하여 이원 촉매 베드를 구성하였다. 이원 촉매 베드는 저온에서 예열이 없이 시동이 가능하였고, 개선된 촉매 분해효율을 보여주었다. 또한 고농도의 과산화수소 분해에서 안정된 성능과 높은 분해 효율을 보여주어 기존의 은 촉매를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. E. Wernimont, M. Ventura, G. Garboden and P. Mullens, "Past and Present Uses of Rocket Grade Hydrogen Peroxide," 2nd international Hydrogen Peroxide Propulsion conference, Nov 7-10, 1999, pp.45-67
2. Trisha R. Beutien., Stephen D. Heister., John J. Rusek., Scott Meyer., AIAA2002-3853.
3. R. Sorge, M. Turco, G. Pilone, and G. Bagnasco, "Decomposition of Hydrogen Peroxide on  $MnO_2/TiO_2$  Catalysts," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 20, No. 6, 2004, pp. 1069-1075.
4. H. Yang, T. Zhang, H. Tian, J. Tang, D. Xu, W. Yang, and L. Lin, "Effect of Sr Substitution on Catalytic Activity of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0 < x < 0.8$ ) Perovskite-type oxides for Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide," *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 73, No. 2, 2001, pp. 311-316.
5. 량성민, 안성용, 임하영, 권세진, "이원 촉매를 이용한 과산화수소 가스발생기 성능평가 및 응용 가능성", 2006, 한국추진공학회 춘계학술대회
6. H. M. Kwon., S. M. Rang., and S. J. Kwon., "Study of Catalytic Decomposition for Hydrogen Peroxide Gas Generator," AIAA2005-4458.
7. Bonnie J. McBride and Sanford Gordon., Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, 1996, NASA.