

아산화질소 촉매 분해 특성 연구

용승주* · 박대일* · 김태규*

Study on the Characteristics of Nitrous Oxide Catalytic Decomposition

Sung Ju Yong* · Dae Il Park* · Taegyu Kim*

ABSTRACT

The characteristics of nitrous oxide catalytic decomposition were studied to utilize the nitrous oxide as a propellant. The Ru and Pt were selected as nitrous oxide decomposition catalysts and loaded in the Al_2O_3 support using an impregnation method. The nitrous oxide conversions as a variation of GHSV and reaction temperature were measured in a tubular reactor. At the low GHSV and high temperature, the conversion was increased, and Ru/ Al_2O_3 catalyst showed better performance than Pt/ Al_2O_3 catalyst.

초 록

추진제로써 아산화질소를 활용하기 위해 아산화질소의 촉매 분해 특성에 대한 연구를 수행하였다. 아산화질소를 분해하기 위해 Ru와 Pt 촉매를 Al_2O_3 지지체에 함침법을 이용하여 담지하였고, 관형 반응기를 사용하여 GHSV와 반응온도에 따른 아산화질소의 전환율을 측정하였다. GHSV는 낮을수록, 반응온도는 높을수록 전환율이 높았고, Ru/ Al_2O_3 촉매가 Pt/ Al_2O_3 촉매보다 우수한 성능을 보였다.

Key Words: N_2O (아산화질소), Propellant(추진제), Catalyst(촉매), Catalytic decomposition(촉매분해), Reactor(반응기)

1. 서 론

1775년 Joseph Priestley가 최초로 발견한 아산화질소(N_2O)는 웃음가스로 널리 알려져 있으며, 내연기관의 출력증가장치나 식품 패키징, 외과수술의 마취제 등 매우 다양한 분야에서 활용

되고 있다. 항공우주 분야에서는 다음과 같은 특성 때문에 N_2O 를 추진제로써 사용하기 위한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다.

N_2O 는 무독성의 안정한 가스로서, 일반적인 구조용 재료와 반응하지 않고, 삼중점(-90.8 °C)과 열분해온도(520 °C) 사이의 넓은 온도 범위에서 액체나 압축가스 상태로 저장이 가능하다. 특히 N_2O 는 장시간 액체 상태로 저장하여도 부식성이 없고, 21 °C에서 52 bar의 증기압을 유지하

* 조선대학교 항공우주공학과
연락처, E-mail: taegyu@chosun.ac.kr

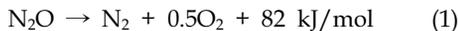
는 특성으로 인해 다른 추진제에 비해 저장성이 우수하다. 과산화수소(H₂O₂)와 하이dra진(N₂H₄)에 비해 저장밀도가 낮지만, 자체 가압특성으로 인해 별도의 추진제 공급 장치가 필요 없으므로 낮은 저장 밀도를 보완할 수 있다[1]. Table 1에 N₂O의 물리적 특성을 나열하였다.

Table 1. Properties of nitrous oxide

Properties	Values
Molecular weight	44.013 kg/kgmol
Vapor pressure	52 bar at 21 °C
Density	745 kg/m ³ at 52 bar
Critical point	71.6 atm/36.57 °C
Triple point	0.867 atm/-90.68 °C
Thermal decomposition temperature	> 520 °C

이러한 특성 때문에 N₂O는 다양한 추진 장치에 응용될 수 있다. 냉가스 추력기의 추진제로써 질소와 비슷한 비추력을 가지며, 기화열이 낮기 때문에 전기저항제트 추력기의 추진제로 사용할 경우 낮은 전력으로도 높은 비추력을 얻을 수 있다[1]. 또한 이원추진제와 하이브리드 로켓의 산화제로도 응용될 수 있다[1].

N₂O는 Eq. 1과 같은 화학반응을 통해 질소와 산소로 분해되고, 82 kJ/mol의 열을 발생한다. 분해반응을 통해 고온의 가스를 발생하기 때문에 다양한 추진 장치에 응용할 수 있다[2].



N₂O 분해반응을 이용하면, 단일추진제 추력기의 경우 과산화수소 보다 높은 비추력을 얻을 수 있고, 이원추진제 로켓의 경우 고온의 산소를 공급함으로써 자연 점화를 가능하게 한다[2]. 하이브리드 로켓에 적용할 경우, N₂O 분해반응에 의해 발생된 열을 이용하여 고체 연료를 열분해할 수 있으므로 점화기로서 활용이 가능하다[3]. 또한 N₂O 분해반응은 펌프 구동용 가스 발생기,

동력 발생을 위한 열원, 우주선의 생명유지 장치를 위한 산소 공급원으로도 활용될 수 있다. Table 2는 추진제로써 N₂O의 특성을 나열하였다.

Table 2. Characteristics of N₂O as a propellant

Characteristics	Values
Adiabatic temperature	1640 °C
Specific impulse	203 sec (vacuum)
Storage temperature	-34 ~ 60 °C
Propellant supply system	Self-pressurized
Toxicity	Non-toxic (anesthesia)
Flammability	Non-flammable
Catalytic decomposition temperature	> 200 °C

N₂O는 520 °C 이상의 온도에서 분해될 수 있지만, 촉매를 사용하면 분해온도를 200 °C 까지 낮출 수 있는 것으로 보고되고 있다[1]. 분해가 시작되면 발생하는 열에 의해 반응이 유지되므로 더 이상 열공급이 필요 없기 때문에, 촉매분해를 사용하면 추진 장치의 에너지를 크게 절약할 수 있다. 따라서 N₂O를 추진제로써 안정적으로 사용하기 위해서는 분해성능과 내구성이 뛰어난 촉매 개발 및 N₂O의 촉매 분해 특성에 대한 연구가 필요하다. 이를 위해 본 연구에서는 다양한 촉매 및 반응조건에서 N₂O의 촉매 분해 특성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 촉매합성 및 반응실험

2.1 촉매합성

이산화질소 분해를 위한 다양한 촉매 연구가 수행되었다. 귀금속 촉매로는 Pt, Rh, Ru, Pd, Ir 등이 있고, 산화금속으로는 CaO, Fe₂O₃, CuO, Cr₂O₃ 등이 있다[4]. 이러한 촉매는 기계적, 열적, 화학적 안정성을 높이기 위해 지지체에 담지

하게 된다. 주로 연구된 촉매 지지체는 Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ZSM-5 등이 있다[4]. 하지만 대부분 N_2O 분압이 10 kPa 미만의 저농도 N_2O 분해 연구를 수행하였다. 추진제로써 사용하기 위해서는 100% N_2O 의 촉매 분해 연구가 수행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 상대적으로 촉매 활성이 우수한 것으로 알려져 있는 Pt과 Ru을 촉매로 선정하였고, 촉매 지지체로는 표면적이 넓고 열적 안정성이 우수한 Al_2O_3 를 사용하였다. 촉매 전구체로는 H_2PtCl_6 와 RuCl_3 를 각각 사용하였고, 함침법을 이용하여 Al_2O_3 지지체에 담지하였다. Figure 1은 최종 합성된 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 모습을 보여주고 있다.



Fig. 1. $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for N_2O decomposition

2.2 분해반응실험

N_2O 분해반응 실험을 위해 Fig. 2와 같은 실험 장치를 구성하였다. 관형 반응기에 합성된 촉매를 삽입하고 전기로(furnace)를 이용하여 반응기의 온도를 제어하였고, N_2O 유량은 MFC를 사용하여 조절하였다. 반응이 진행되는 동안 전기로와 촉매 온도를 측정하였고, 생성가스 조성을 가스 크로마토그래피(gas chromatography)를 이용하여 분석하였다. 가스 조성비로부터 N_2O 의 전환율을 계산하였다.

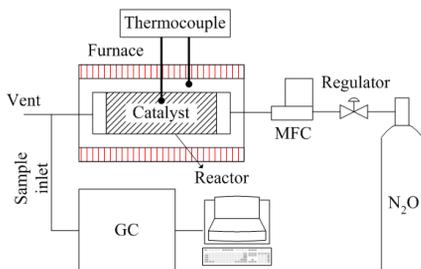


Fig. 2. Experimental setup for the N_2O catalytic decomposition

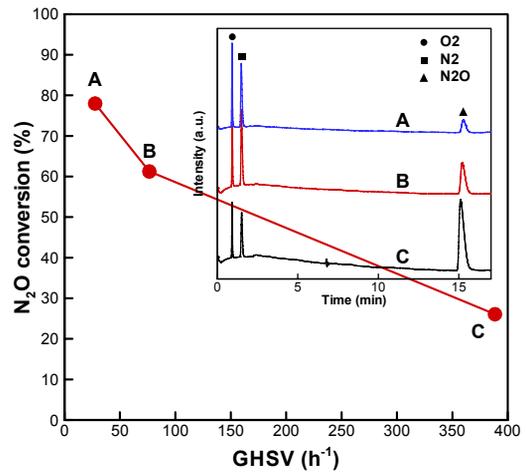


Fig. 3. N_2O conversion and gas chromatogram as a function of GHSV on $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst

3. 결과 및 토론

3.1 GHSV에 따른 촉매분해특성

Figure 3은 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매 상에서 GHSV(gas hourly space velocity)에 따른 N_2O 의 전환율과 가스 크로마토그램을 보여주고 있다. GHSV가 증가할수록 즉, N_2O 의 공급유량이 증가할수록 전환율은 감소하였다. 이와 같은 현상은 공간속도가 증가함에 따라 촉매 상에 N_2O 의 잔존시간이 감소하면서 열 및 물질 전달의 한계로 인한 것으로 판단된다.

3.2 반응온도에 따른 촉매분해특성

Figure 4는 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 반응 온도에 따른 N_2O 전환율을 보여주고 있다. N_2O 전환율은 반응 온도가 높을수록 증가하였다. 20% 이상의 전환율을 얻기 위한 최소 온도는 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매가 217°C 로 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 408°C 에 비해 낮았고, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우 132°C 에서도 3.87%의 전환율을 보였다. 하지만 실제 추진 장치에 적용할 경우, N_2O 의 현열(sensible heat)과 열손실로 인해 초기에 더욱 높은 전환율이 요구되므로, 초기 촉매 온도는 더욱 높게 설정해야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

N₂O 촉매 분해 특성에 대한 연구결과로부터 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) GHSV가 증가할수록 N₂O의 촉매 상에 잔존 시간이 감소함에 따라 전환율은 감소한다.
- 2) 반응온도가 높을수록 N₂O 전환율이 증가하였으며, Ru/Al₂O₃ 촉매가 Pt/Al₂O₃ 촉매에 비해 낮은 온도에서 높은 전환율을 보이므로, Ru이 Pt 보다 분해능력이 우수하다.
- 3) 아레니우스 식으로부터 Ru/Al₂O₃ 촉매의 활성화 에너지는 35.5 kJ/mol로, 열분해 활성화 에너지와 비교할 때, 촉매를 사용하여 에너지 공급을 크게 줄일 수 있음을 알 수 있다.

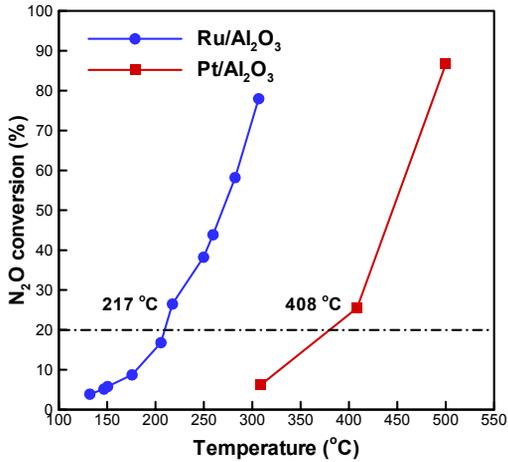


Fig. 4. N₂O conversion as a function of temperature on Ru/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalyst

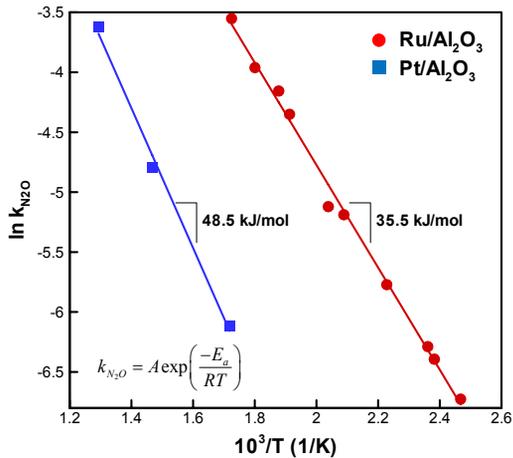


Fig. 5. Arrhenius plot (ln k vs. 1/T) of N₂O catalytic decomposition reaction

3.3 N₂O 반응속도론

Figure 4의 온도에 따른 N₂O 전환율의 결과로부터 Fig. 5와 같이 1/T와 ln k에 대한 아레니우스(Arrhenius) 그래프를 얻을 수 있고, 이로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다[5]. Ru/Al₂O₃와 Pt/Al₂O₃ 촉매의 활성화 에너지는 각각 35.5 kJ/mol와 48.5 kJ/mol로 계산되었다. 이는 열분해에 필요한 활성화 에너지인 250 kJ/mol에 비해 낮은 수치이다. 따라서 촉매를 사용하면 공급되는 에너지를 크게 줄일 수 있다.

참 고 문 헌

1. Zakirov, V. and Sweeting, M., "Nitrous as a Rocket Propellant," Acta Astronautica Vol. 48, No. 5-12, 2001, pp. 353-362
2. Lohner, K., Dyer, J., Doran, E., Dunn, Z., Krieger, B., Decker, V., Wooley, E., Sadhwani, A., Cantwell, B. and Kenny, T., "Design and Development of a Sub-Scale Nitrous Oxide Monopropellant Gas Generator," 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, July 2007
3. Lohner, K., Dyer, J., Doran, E., Dunn, Z. and Zilliac, G., "Fuel Regression Rate Characterization Using a Laboratory Scale Nitrous Oxide Hybrid Propulsion System," 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, July 2006
4. Kapteijn, F., Rodriguez-Mirasol, J. and Moulijn, J. A., "Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide," Applied Catalysis B: Environment, Vol. 9, 1996, pp. 25-64
5. 전학제, 서곤, 촉매개론, 제4판, 한림원, 2002