

論文

DOI:10.5139/JKSAS.2010.38.4.369

추진제 응용을 위한 아산화질소의 촉매 분해 특성 연구

김태규*, 용승주*, 박대일*

Study on the Characteristics of Nitrous Oxide Catalytic Decomposition for Propellant Applications

Taegy Kim*, Sung Ju Yong* and Dae Il Park*

ABSTRACT

The study on the characteristics of nitrous oxide catalytic decomposition was carried out to utilize the nitrous oxide as a propellant. The Pt, Ir and Ru were synthesized to select a high performance catalyst for the nitrous oxide decomposition reaction. The respective catalyst precursors were loaded in the Al_2O_3 support using a wet impregnation method. The N_2O conversion as a variation of space velocity and reaction temperature was measured using a tubular reactor. The catalyst loss was measured to evaluate the durability of catalysts after the reaction at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 hours. The N_2O conversion was increased at the decrease of space velocity and at the increase of temperature. The Ru/ Al_2O_3 catalyst had the highest N_2O conversion at low temperature and the best durability.

초 록

추진제로써 아산화질소를 활용하기 위해 아산화질소의 촉매 분해 특성에 대한 연구를 수행하였다. 아산화질소 분해 반응을 위한 고성능 촉매를 선정하기 위해 Pt, Ir, Ru 촉매를 합성하였다. 촉매 합성을 위해 각각의 촉매 전구체를 함침법을 이용하여 Al_2O_3 지지체에 담지하였다. 제조된 촉매는 관형 반응기를 사용하여 공간속도와 반응온도에 따른 N_2O 전환율을 가스 분석을 통해 측정하였다. 또한 촉매 내구성을 판단하기 위해 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 반응한 후 촉매 유실량을 측정하였다. N_2O 전환율은 공간속도가 낮을수록 반응온도가 높을수록 높았고, Ru/ Al_2O_3 촉매가 낮은 온도에서 가장 높은 N_2O 전환율을 보였고 내구성도 가장 우수하였다.

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

1. 서 론

1775년 Joseph Priestley가 최초로 합성한 아산화질소(N_2O)는 웃음가스로 널리 알려져 있으며,

† 2009년 12월 9일 접수 ~ 2010년 2월 18일 심사완료

* 정회원, 조선대학교, 항공우주공학과

교신저자, E-mail : taegy@chosun.ac.kr

광주광역시 동구 서석동 375번지

내연기관의 출력증가장치나 식품 패키징, 외과수술의 마취제 등 매우 다양한 분야에서 활용되고 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($-90.8\text{ }^\circ\text{C}$)과 열분해온도($520\text{ }^\circ\text{C}$) 사이의 넓은 온도 범위에서 액체나 압축가스 상태로 저장이 가능하다. 특

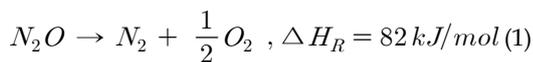
Table 1. Characteristics of nitrous oxide as a monopropellant

Propellant	Hydrazine	90% Hydrogen peroxide	Nitrous oxide
Chemical formula	N ₂ H ₄	H ₂ O ₂	N ₂ O
Specific impulse (sec)	245	179	206
Storability	Storable	Storable (decomposes)	Storable (liquefied)
Storage density (kg/m ³)	1004	1347	745 @ 21 °C, 52 bar
Vapor pressure (bar)	0.0214 @ 26.7 °C	0.00345 @ 20 °C	50.8 @ 20 °C
Storage temperature	9 ~ 40	-7 ~ 38	-34 ~ 60
Toxicity	Very toxic	Burns skin	Non-toxic
Flammability	Flammable	Non-flammable	Non-flammable
Propellant supply system	Required	Required	Self-pressurized

히 N₂O는 장시간 액체 상태로 저장하여도 부식성이 없고, 21 °C에서 52 bar의 증기압을 유지하는 특성으로 인해 다른 추진제에 비해 저장성이 우수하다[1-7].

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].

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



N₂O 분해반응을 이용한 단일추진제 추력기의 경우, 하이드라진(N₂H₄)과 과산화수소(H₂O₂)에 비해 저장밀도는 낮지만, H₂O₂ 보다 높은 비추력을 얻을 수 있고 자체 가압특성으로 인해 별도의 추진제 공급 장치가 필요 없으므로 낮은 저장 밀도를 보완할 수 있다. Table 1에 N₂O의 단일추진제로써 N₂H₄과 H₂O₂와의 특성을 비교하였다[1].

N₂O는 이원추진제와 하이브리드 로켓의 산화제로도 응용될 수 있다[1]. 이원추진제 로켓의 경우 고온의 산소를 공급함으로써 자연 점화를 가능하게 하고[3], 하이브리드 로켓에 적용할 경우, N₂O 분해반응에 의해 발생된 열을 이용하여 고체 연료를 열분해할 수 있으므로 점화기로서 활용이 가능하다[8,9].

또한 N₂O 분해반응은 펌프 구동용 가스 발생기, 동력 발생을 위한 열원, 우주선의 생명유지 장치를 위한 산소 공급원으로도 활용될 수 있다[3].

N₂O는 520 °C 이상의 온도에서 분해될 수 있지만, 촉매를 사용하면 분해온도를 200 °C 까지 낮출 수 있는 것으로 보고되고 있다[2,3,9]. 분해가 시작되면 발생하는 열에 의해 반응이 유지되므로 더 이상 열공급이 필요 없기 때문에, 촉매 분해를 사용하면 추진 장치의 에너지를 크게 절약할 수 있다.

N₂O 촉매 분해반응을 활용한 추진 장치로는 단일추진제 추력기가 주로 연구되고 있다[2-7]. Surrey University는 하이드라진 분해 촉매로 잘 알려진 Shell 405를 이용하여 1 N급 N₂O 단일추진제 추력기 연구를 수행하였다[2]. Stanford University에서는 하이브리드 로켓 및 이원추진제 로켓의 단일추진제를 이용한 가스 발생기 개발을 목적으로 1~2.6 N급 N₂O 단일추진제 추력기 연구를 수행하였다[3]. Tsinghua University에서는 0.01~0.05 N급 N₂O 단일추진제 추력기의 연구를 수행한 바 있다[4]. 국내에서는 KAIST[5]와 조선대학교[6,7]에서 N₂O 단일추진제 추력기의 기초 실험을 수행한 바가 있다.



Fig. 1. Bare Al₂O₃ pellets and Ru/Al₂O₃ catalysts for N₂O decomposition

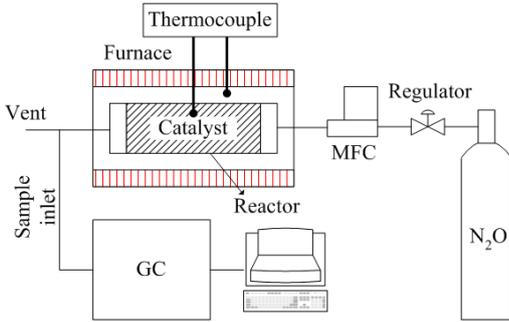


Fig. 2. Experimental setup for the N₂O catalytic decomposition reaction test

N₂O 단일추진제 추력기의 제작 및 성능검증 결과가 보고되고 있지만 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.

II. 실험

2.1 촉매 합성

온실가스로 알려져 있는 N₂O는 화석연료 및 바이오매스 연소과정에서 발생할 뿐만 아니라 NO_x 처리과정에서도 방출되기 때문에 N₂O를 분해하기 위한 다양한 촉매 연구가 수행되었다[10]. 귀금속 촉매로는 Pt, Rh, Ru, Pd, Ir 등이 있고, 산화금속으로는 CaO, Fe₂O₃, CuO, Cr₂O₃ 등이 있다. 이러한 촉매는 기계적, 열적, 화학적 안정성을 높이기 위해 지지체에 담지하게 된다[7]. 주로 연구된 촉매 지지체는 Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, ZSM-5 등이 있다. 하지만 대부분 N₂O 분압이 10 kPa 미만의 저농도 N₂O 분해 연구를 수행하였다. N₂O를 추진제로써 사용하기 위해서는 100% N₂O의 촉매 분해 연구가 수행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 상대적으로 촉매 활성이 우수한 것으로 알려져 있는 Pt, Ir, Ru을 촉매로 선정하였고, 촉매 지지체로는 표면적이 넓고 열적 안정성이 우수한 Al₂O₃를 사용하였다[7]. 촉매 전구체로는 H₂PtCl₆, IrCl₃, RuCl₃를 각각 사용하였고, 함침법을 이용하여 Al₂O₃ 지지체에 담지하였다. 담지된 촉매는 120 °C에서 10 시간 동안 건조 후, 700 °C, 수소 분위기에서 2시간동안 하소(calcination)하였다. Fig. 1은 최종 합성된 Ru/Al₂O₃ 촉매의 모습을 보여주고 있다. 담지된 촉매의 Al₂O₃ 대비 무게 비율은 5 wt%였다.

2.2 반응실험

N₂O 분해반응 실험을 위해 Fig. 2와 같은 실험 장치를 구성하였다. 지름 12.7 mm의 관형 반응기에 합성된 촉매를 고정하고 전기로(furnace)를 이용하여 반응기의 온도를 제어하였다. N₂O 유량은 MFC를 사용하여 조절하였다. 반응이 진행되는 동안 촉매베드의 중간지점에 온도를 측정하였고, 생성가스 조성을 가스 크로마토그래피(gas chromatography)를 이용하여 분석하였다. 가스 조성비로부터 N₂O의 전환율을 계산하였다. 실험에 사용한 촉매 무게는 2 g이었다.

III. 결과 및 토론

3.1 공간속도에 따른 촉매분해특성

Fig. 3은 Ru/Al₂O₃ 촉매 상에서 GHSV(gas hourly space velocity)에 따른 N₂O의 전환율과 가스 크로마토그램을 보여주고 있다. GHSV의 정의는 아래와 같다.

$$GHSV = \frac{N_2O \text{ volume flow rate}}{\text{catalyst volume}} [h^{-1}] \quad (2)$$

GHSV가 증가할수록 즉, N₂O의 공급유량이 증가할수록 전환율은 감소하였다. 이와 같은 현상은 공간속도가 증가함에 따라 단위 촉매 당 반응에 참여하는 N₂O양이 많아질 뿐만 아니라, 촉매 상에 N₂O의 잔존시간이 감소하면서 열 및 물질 전달의 한계로 인한 것으로 판단된다[11].

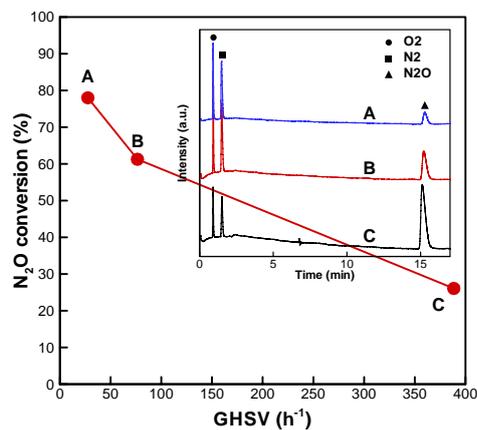


Fig. 3. N₂O conversion and gas chromatogram as a function of GHSV on Ru/Al₂O₃ catalyst

3.2 반응온도에 따른 촉매분해특성

Fig. 4는 Ru/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ 촉매의 반응온도에 따른 N₂O 전환율을 보여주고 있다. N₂O 전환율은 반응온도가 높을수록 급격히 증가하였다. Fig. 5에서보면 20% 이상의 N₂O 전환율을 얻기 위해 필요한 최소 온도는 Ru/Al₂O₃ 촉매가 217 °C로 Ir/Al₂O₃ 촉매의 302 °C와 Pt/Al₂O₃ 촉매의 408 °C에 비해 낮았고, 300 °C에서 N₂O 전환율은 Ru/Al₂O₃ 촉매가 78%로 Ir/Al₂O₃ 촉매의 17%, Pt/Al₂O₃ 촉매의 6.2%보다 월등히 높았다. Ru/Al₂O₃ 촉매의 경우 132 °C에서도 3.87%의 전환율을 보였으나, 실제 추진 장치에 적용할 경우, N₂O의 현열(sensible heat)과 열손실로 인해 초기에 반응시작을 위한 열량이 더욱 많이 필요하므로 초기에 더욱 높은 N₂O 전환율이 요구된다. 따라서 초기 촉매 온도는 더욱 높게 설정해야할 것으로 판단된다.

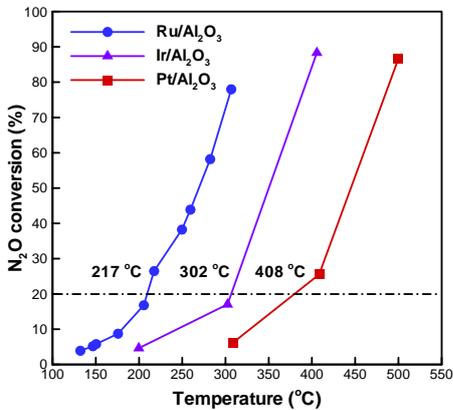


Fig. 4. N₂O conversion as a function of temperature on Pt, Ir and Ru/Al₂O₃ catalyst

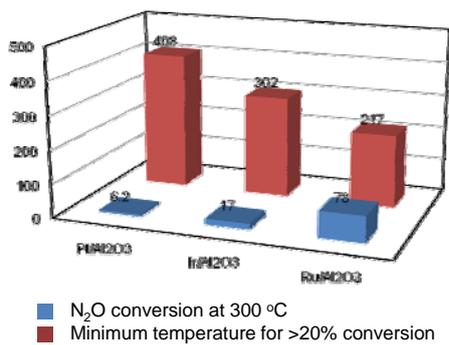


Fig. 5. N₂O conversion at 300 °C and minimum temperature for conversion higher than 20%

3.3 자립 분해 시험

Fig. 6은 Ru/Al₂O₃ 촉매를 이용한 N₂O의 자립(self-sustaining) 분해 시험 결과를 보여주고 있다. 초기 촉매 온도를 420 °C로 유지한 상태에서 N₂O를 1000 ml/min으로 공급하였다. 이 유량에서 GHSV는 12500 h⁻¹로 Fig. 3의 결과에 의하면 매우 낮은 N₂O 전환율을 보여야 한다. 하지만 초기 촉매 온도가 높고 N₂O가 전환되면서 발생하는 열량이 촉매를 가열하면서 반응온도가 계속 상승하여 반응온도가 735 °C에서 정상상태에 도달하였다. 반응이 시작된 후 열공급을 중단하였지만 N₂O 분해반응이 유지되는 것을 알 수 있다. 이후 N₂O 공급유량을 증가시킨 결과, 반응온도는 N₂O 공급유량의 변화에 따라 매우 민감하게 변하였다. N₂O 공급유량을 증가시킬수록 반응온도는 급격히 상승하였다. N₂O 공급유량이 2000 ml/min(GHSV=25000 h⁻¹)일 때 반응 온도는 930 °C에 도달하였고, 여전히 분해반응은 스

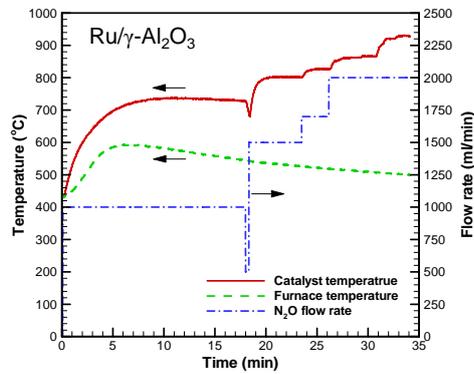


Fig. 6. Test result of N₂O self-sustaining decomposition reaction on Ru/Al₂O₃ catalyst

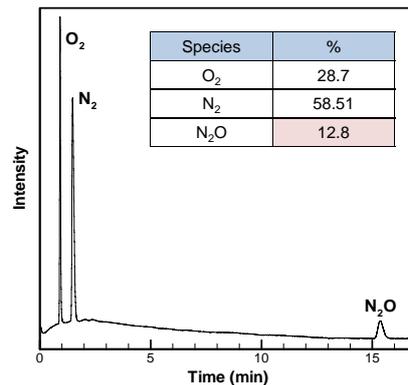


Fig. 7. Gas chromatogram and gas composition of the product gas

스로 유지되었다. 이때 반응 후 생성가스의 조성을 분석한 가스크로마토그램을 Fig. 7에서 보여주고 있다. N₂O 전환율은 87.2%로 높은 유량에서도 높은 전환율을 유지하였는데, 이는 고온에서 촉매분해뿐만 아니라 열분해가 함께 일어나기 때문이다.

3.4 N₂O 분해 반응 속도론

Fig. 4의 온도에 따른 N₂O 전환율의 결과로부터 Fig. 8과 같이 1/T와 ln k에 대한 아레니우스(Arrhenius) 그래프를 얻을 수 있고, 이로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다[12]. Ru/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ 촉매의 활성화 에너지는 각각 35.5 kJ/mol, 36.6 kJ/mol, 48.5 kJ/mol로 계산되었다. Ru/Al₂O₃과 Ir/Al₂O₃ 촉매의 활성화 에너지는 큰 차이가 없었고, Pt/Al₂O₃ 촉매의 활성화 에너지가 가장 높았다. Fig. 9와 같이 열분해에 필요한 활성화 에너지인 250 kJ/mol과 비교할 때 촉매를 사용하게 되면 활성화 에너지를 크게 낮출 수 있으므로 반응에 필요한 공급 에너지를 크게 줄일 수 있음을 알 수 있다.

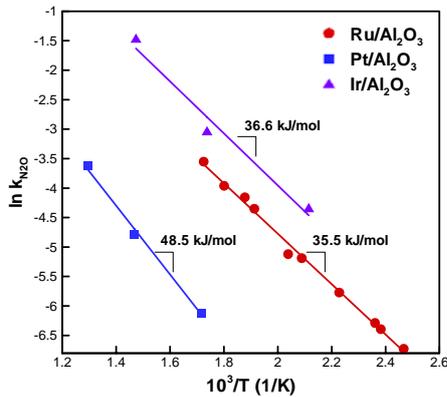


Fig. 8. Arrhenius plot (ln k vs. 1/T) of N₂O catalytic decomposition reaction

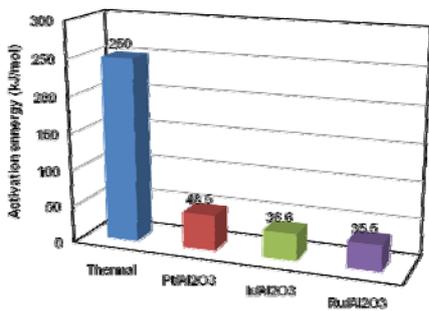
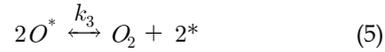


Fig. 9. Comparison of activation energy of thermal and catalytic decomposition reaction on Pt, Ir and Ru/Al₂O₃ catalyst

N₂O 촉매 분해반응기구는 아래와 같은 식으로부터 이루어지는 것으로 알려져 있다[10].



식 (4)가 N₂O 분해반응속도를 결정하는 속도 결정단계(RDS, rate-determining step)가 이다. 식 (3)과 (5)를 준평형(quasi-equilibrium) 상태로 가정하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다[10,12].

$$r = \frac{k_2 K_1 N_T p_{N_2O}}{1 + K_1 p_{N_2O} + \sqrt{p_{O_2}/K_3}} \quad (6)$$

위 식으로부터 N₂O 분해반응은 N₂O와 O₂의 분압에 영향을 받음을 알 수 있다. 실험을 통해 반응속도 k₂를 측정하였으므로 N₂O 분해반응속도를 정확히 예측할 수 있다. 따라서 위 반응모델을 N₂O 분해 반응기 및 추력기 설계에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

3.5 촉매 내구성

촉매의 내구성을 예측하기 위해 각각의 촉매에 대하여 내구성 평가를 위한 실험을 수행하였다. Fig. 10은 Ir/Al₂O₃ 촉매의 내구성 실험을 수행하는 동안 온도의 변화를 보여주고 있다. 반응 시작 후 유량을 증가시켜 800 °C 이상의 온도를 2시간 이상 유지시켰다. 실험 전후의 촉매

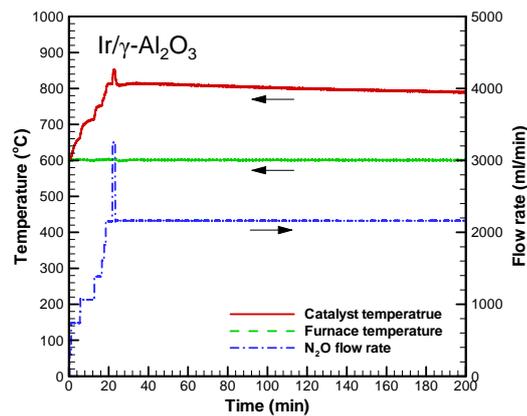


Fig. 10. Temperature variation during the durability test of Ir/Al₂O₃ catalyst

Table 2. Durability of the catalysts

Catalyst	Test time (min)	T_{max} ($^{\circ}C$)	Weight loss (wt%)	Weight loss rate (wt%/h)
Pt/Al ₂ O ₃	135	603.9	1.83	0.814
Ir/Al ₂ O ₃	136	852.9	10.27	4.529
Ru/Al ₂ O ₃	125	978.5	6.05	2.904

Fig. 11. Ru/Al₂O₃ catalyst after the durability test for 2 hours

무게를 측정하여 촉매 유실율을 계산하였다. 실제 2시간의 반응으로부터 촉매 내구성을 판단하기에는 무리가 있으나, 각 촉매의 상대적인 내구성을 비교해 볼 수는 있을 것으로 생각된다.

Table 2에 촉매 내구성 실험 결과를 나타내었다. Pt/Al₂O₃ 촉매가 단위 시간당 촉매 유실율이 가장 적은 것으로 나타났다. 하지만 촉매 반응성이 낮아 반응 온도를 600 $^{\circ}C$ 이상 올리지 못했기 때문에 다른 촉매와의 상대적인 비교는 어려울 것으로 판단된다. Ir/Al₂O₃와 Ru/Al₂O₃ 촉매의 경우 Ru/Al₂O₃ 촉매가 최대 반응온도가 120 $^{\circ}C$ 더 높음에 불구하고 Ir/Al₂O₃ 촉매에 비해 촉매 유실율이 낮은 것을 알 수 있다. 두 촉매간의 상대적인 차이는 있으나 모두 촉매 유실율이 큰 것을 알 수 있다. 이것은 촉매가 고온에서 N₂O 분해반응을 통해 발생하는 산소와 결합하면서 기체 상태로 휘발되기 때문으로 판단된다. Fig. 11은 내구성 실험 후 Ru/Al₂O₃의 사진이다. 촉매가 휘발된 모습을 확인할 수 있다.

또한 촉매 지지체로 사용한 Al₂O₃는 1100 $^{\circ}C$ 이상 온도에서 gamma에서 alpha로 상변화(phase transformation)가 발생되면서 표면적이 급격히 감소하게 된다[13]. N₂O 단일분해온도가 1640 $^{\circ}C$ 이기 때문에 고온에서 산화가 일어나지 않고 상변화에 의한 표면적 감소가 없는 촉매 및 지지체 조합의 개발이 필요할 것으로 판단된다[14].

IV. 결 론

추진제 활용을 위한 N₂O 촉매 분해 특성을 알아보기 위해 Pt/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ 촉매를 함침법을 이용하여 합성하였고 공급유량 및 반응온도에 대한 반응 특성을 연구 및 자립 분해 반응 시험과 내구성 시험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

동일한 온도조건에서 N₂O 공급유량이 증가할수록 잔존시간이 감소하여 N₂O 전환율은 감소하였으나, 초기에 반응에 필요한 최소 온도가 유지된 경우 N₂O 분해 반응을 통해 발생하는 열로 인해 반응 온도가 상승되면서 추가적인 열공급이 없어도 분해 반응이 유지되었다.

Ru/Al₂O₃ 촉매가 가능 낮은 온도에서 가장 높은 반응성을 보였고 활성화 에너지도 가장 낮았기 때문에 초기 반응시작에 필요한 에너지가 가장 낮을 것으로 판단된다. 내구성 측면에서도 Ir/Al₂O₃ 촉매에 비해 Ru/Al₂O₃ 촉매가 우수하였으나 고온에서 촉매가 휘발되는 문제가 발생하였다. 따라서 고온 산소 분위기에서 촉매 산화 및 지지체 변형이 없는 촉매 및 지지체의 개발이 필요한 것으로 판단된다.

N₂O 분해반응의 속도결정단계는 촉매 활성점에 흡착된 N₂O가 N₂와 O^{*}로 분해되는 과정으로 실험을 통해 측정된 반응속도상수를 통해 N₂O 분해 반응속도를 구할 수 있고 N₂O 분해 반응기 및 추력기 설계에 활용할 수 있다.

참고문헌

- 1) Zakirov, V. and Sweeting, M., "Nitrous as a Rocket Propellant", *Acta Astronautica* Vol. 48, No. 5-12, 2001, pp. 353~362.
- 2) Zakirov, V., Sweeting, M., Goeman, V., Park, W. and Lawrence, T., "Surrey Research on Nitrous oxide Catalytic Decomposition for Space Applications", *19th AIAA/USE Conference on Small Satellite*, 2006, SSC00-XI06.
- 3) 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.
- 4) Zakirov, V., Li, L. and Ke, G., "N₂O Propulsion Research at Tsinghua: 2003", *2nd*

Int. Conference on Green Propellant for Space Propulsion", June 2004.

5) 진정근, Kosdaulefov, A., 안성용, 권세진, "N₂O 단일 추진제 추력기 개발을 위한 촉매 분해 시험", 한국추진공학회 2009년도 추계학술대회, 2007, pp. 269~272.

6) 김태규, 용승주, "단일 추진제 추력기를 위한 아산화질소 분해 특성 연구", 한국항공우주학회 2009년도 추계학술대회, 2007, pp. 517~520.

7) 용승주, 박대일, 김태규, "아산화질소 촉매 분해 특성 연구", 한국추진공학회 2009년도 추계학술대회, 2007, pp. 58~61.

8) Lohner, K., Dyer, J., Doran, E., Dunn, Z. and Zilliac, G., "Fuel Regression Rate Characterization Using a Laboratory Scale Nitrous Oxide Hybrid Propulsion System", *42rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, July 2006.

9) 유우준, 김수중, 김진곤, 장석필, "다공성 매질 접근법을 적용한 하이브리드 로켓 N₂O 촉매

접화기의 열적 현상", 한국항공우주학회지 제34권 제9호, 2006, pp. 89~96.

10) 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.

11) Hill, C. G., "An Introduction to chemical Engineering Kinetics & Reactor Design", John Wiley & Sons, New York, 1977.

12) 전학제, 서곤, "촉매개론", 제4판, 한림원, 2002.

13) Arai, H. and Machida, M., "Recent Progress in High-Temperature Catalytic Combustion", *Catalysis Today*, Vol. 10, 1991, pp. 81~94.

14) Zhu, S., Wang, X., Wang, A., Cong, Y. and Zhang, T., "A Novel Ir-hexaaluminate Catalyst for N₂O as a Propellant", *Chem. Commun*, 2007, pp. 1695~1697.