Research Paper

Journal of Aerospace System Engineering
Vol.10, No.1, pp.66-73 (2016)

ISSN 1976-6300
http://dx.doi.org/10.20910/JASE.2016.10.1.66

우주추진용 모노메틸하이드라진 반응에 대한 주요 해외연구 동향 조사 Part Ⅰ : 모노메틸하이드라진의 열분해 반응

장요한[1] · 이균호[2,†]

[1]국방과학연구소
[2]세종대학교 항공우주공학과

A Review on Major Foreign Research Trend of Monomethylhydrazine Reaction for Space Propulsion Part I : Thermal Decomposition Reaction of Monomethylhydrazine

Yohan Jang[1] and Kyun Ho Lee[2,†]

[1]Agency for Defense Development
[2]Dept. of Aerospace Engineering, Sejong University

Abstract : Space propulsion system produces required thrust for satellites and space launch vehicles by using chemical reactions of a liquid fuel and a liquid oxidizer typically. For example, monomethylhydrazine-dinitrogen tetroxide, liquid hydrogen-liquid oxygen and RP-1-liquid oxygen are conventional combinations of liquid propellants used for the liquid propulsion system. Among several liquid propellants, the monomethylhydrazine is expecially preferred for a satellite fuel due to its better storability in liquid phase during a relatively long mission period under a space environment. Thus, a development importance of a bipropellant system using the monomethylhydrazine fuel is recognized recently as the national space program proceeds on a large scale. The objective of the present study is to review a foreign research trend of a thermal decomposition reaction of monomethyhydrazine to understand a fundamental basis of its chemical reaction to prepare for domestic development in future.

Key Words : Space Propulsion, Monomethylhydrazine, Thermal Decomposition

1. 서 론

우주추진 시스템은 우주발사체와 인공위성이 임무궤도에 도달할 수 있도록 궤도전이에 필요한 추력을 제공하기 위해 사용된다. 이때, 추력을 발생하는 에너지원에 따라 연료와 산화제의 화학반응을 이용하는 화학식 추진시스템과 그 외에 전기, 핵에너지 및 태양에너지 등으로 추력을 발생시키는 비화학식 추진시스템으로 구분할 수 있다[1,2,4]. 일반적으로 화학식 추진시스템은 액체 연료와 액체 산화제 간의 화학반응을 통해 고온고압의 연소가스를 발생시킨 후, 이를 노즐을 통해 초음속으로 외부공간으로 배출시킴으로써 추력을 발생시키는 원리로서, 모노메틸하이드라진(monomethylhydrazine, MMH, $CH_3N_2H_3$)-사산화이질소(dinitrogen tetroxide, NTO, N_2O_4), 액체수소(LH_2)-액체산소(LOX) 및 RP-1(Rocket Propellant-1)-산소와 같은 추진제들의 조합이 다양한 우주 추진시스템에 전형적으로 사용되고 있다[2,4]. 특히 모노메틸하이드라진-

Received: Dec. 10, 2015 Revised: Jan. 12, 2016 Accepted: Jan. 13, 2016
† Corresponding Author
Tel: +82-02-3408-4384, E-mail: khlee0406@sejong.ac.kr
Copyright Ⓒ The Society for Aerospace System Engineering

사산화이질소 추진제의 경우 비추력은 최대 330초 정도로 상대적으로 비추력이 높기 때문에 추진제 무게 절감 효과가 크며 우주와 같이 극저온 및 상온에서도 액체 상태로 유지되는 특성을 가지므로, 해외 우주선진국에서는 발사체 상단 엔진, 인공위성용 궤도 진입 및 자세제어 추력기, 전략무기용 자세제어 추진시스템 등의 주 추진제로 광범위하게 사용 중이다[3,4]. 그러나 해외 우주선진국으로부터 기술이전이 극도로 제한되는 분야일 뿐만 아니라, 추진제의 유독성과 복잡한 시스템 구성 및 운영 등으로 인해 아직까지 국내에서는 모노메틸하이드라진-사산화이질소 추진제를 사용한 추진시스템의 개발이 요원한 실정이다[3,4]. 하지만, 근래에 국내에서도 현재 정지궤도 복합위성, 달탐사선 및 달착륙선 개발이 진행됨에 따라 모노메틸하이드라진-사산화이질소를 사용하는 추진시스템의 필요성이 점차 확산되고 있다[4]. 이러한 추세에 맞춰 본 논문에서는 사전연구로서 모노메틸하이드라진의 기본적인 화학반응을 이해하고 그로인한 추진제의 성능특성을 파악하기 위해 모노메틸하이드라진의 열분해 반응에 초점을 맞추어 주요 해외 연구동향을 조사하였다. 본 논문에선 기존 발표문헌[5]의 내용을 추가 및 보완하였으며, 이를 토대로 향후에 국내 기술로 모노메틸하이드라진을 사용하는 우주추진 시스템의 개발을 대비해 밑바탕이 되는 기초자료로 활용되는데 의의를 두고자 한다.

2. 모노메틸하이드라진 특징

모노메틸하이드라진은 우주추진용 액체 연료로서 산화제인 사산화이질소와 함께 미국을 포함한 대부분의 우주선진국에서 사용하고 있다. 모노메틸하이드라진은 Table 1처럼 비교적 높은 비등점 특징을 갖고 있어 넓은 온도범위에서도 액체 상태를 유지하므로 저장성이 우수해 극저온의 우주 환경에서 장기간동안 사용하기에 적합하다는 특징을 가지고 있다[2,4]. 특히 정지궤도 위성과 같이 지구 저궤도를 선회하는 동안에 수차례 액체원지점 엔진을 점화하여 큰 속도증분을 얻어 정지궤도로 전이하기 위해서는 수 백 kg의 연료가 소모된다. 따라서, 한정된 위성체 공간 내에서 가급적 많은 추진제를 저장하고 있어야하기 때문에 최대 330초의 비추력(specific impulse)을 갖는 모노메틸하이드라진의 경우 최대 220초의 비추력을 갖는 단일추진제 연료보다 상대적으로 비추력이 높으므로 추진제 무게 절감 효과가 매우 크다고 할 수 있다. 반면에 인체에 대한 독성이 강하므로 취급시 안전에 대한 상당한 주의가 필요하다는 단점도 있다[2,4].

Table 1 Physical Properties of Monomethylhydrazine [2]

Propellant	Molecular mass	Melting point (K)	Boiling point (K)	Heat of vaporization (kJ/kg)
MMH ($CH_3N_2H_3$)	46.072	220.7	360.6	875

3. 모노메틸하이드라진 열분해 반응 연구

모노메틸하이드라진을 포함한 하이드라진 계열 연료와 사산화이질소 산화제 간의 화학반응을 간략하게 살펴보면 두 추진제가 연소실 내부로 분사된 후 충돌하면서 별도의 점화장치 없이 상호 접촉점화(hypergolic ignition)에 의한 모노메틸하이드라진의 열분해 반응이 최우선적으로 발생한다[4]. 그 결과 연소실 내부를 순식간에 3,000 K 이상의 고온으로 상승시키게 되며, 각 추진제의 열분해 반응의 생성물로부터 연쇄적으로 추가적인 화학반응이 촉진되면서 최종적으로 CO_2, N_2, H_2O 등을 주성분으로 하는 고온, 고압의 연소가스가 최종적으로 얻어진다[2~4]. 이렇게 모노메틸하이드라진 연료와 사산화이질소 산화제 간의 화학반응에서 모노메틸하이드라진의 열분해 반응이 초기 고온을 발생하는데 중요한 역할을 수행하므로 접촉점화 특성을 갖는 모노메틸하이드라진 연료의 추진제 특성과 화학반응을 이해하고, 이를 토대로 모노메틸하이드라진 로켓엔진의 설계와 내부 열유동 현상 해석을 포함한 다양한 연구를 진행하기 위해서는 기본적으로 모노메틸하이드라진 열분해 반응에 대한 연구가 반드시 선행되어야 한다. 이를 위해 본 절에서는 모노메틸하이드라진의 열분해 반응에 관하여 기존에 수행된 해외 연구 중

에서 주요한 동향을 조사하여 정리하였다.

3.1 초기 연구 동향

모노메틸하이드라진 열분해 반응에 대한 연구는 1960년대에 들어서 Kerr 등[6]이 톨루엔을 이용하면서 시작되었으며, 이어서 Eberstein 등[7]은 기존에 하이드라진 계열(하이드라진, 모노메틸하이드라진, 비대칭메틸하이드라진) 분해 메커니즘에 대한 연구가 부족함을 인지하여 Princeton 대학교에서 개발한 단열유동식 반응기(adiabatic flow reactor)를 이용해 하이드라진 및 그 계열의 연료 분해 관련 화학 반응속도상수를 계산하는 연구를 진행한 바 있다. 하이드라진 계열 연료 분해 관련 반응속도상수 계산 과정을 거쳐 온도와 반응속도상수 관련 그래프를 산출하여 실험 데이터와 비교연구를 진행하였으며, 그 결과 상기 3가지 연료의 반응 차수가 1차에 가까운 결과를 얻었다. 최종적으로 얻은 실험 데이터를 통해 750 ~ 1,000 K 온도 범위에서의 하이드라진 화학반응 메커니즘을 추론하였다. 주요 결과로서 모노메틸하이드라진 열분해 반응속도와 온도 관계를 나타낸 그래프를 Fig. 1에 제시하였다. 기존에 모노메틸하이드라진에 대한 연구가 부족한 환경 조건에서도 Eberstein 등[7]은 지속적 연구를 진행하였으며, 결과적으로 모노메틸하이드라진 열분해 반응에 대한 고찰을 수행했다는데 그 의의를 둘 수 있다.

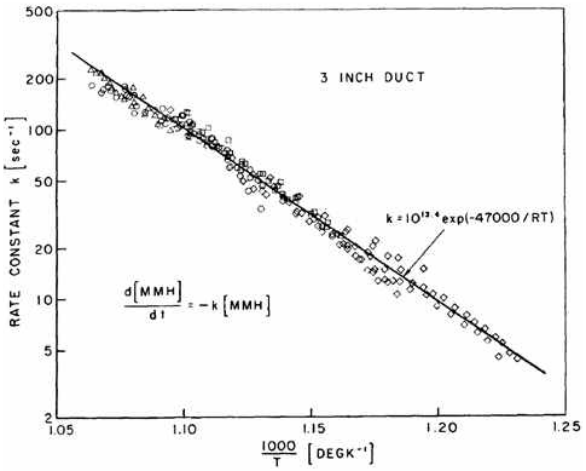

Fig. 1 Rate Data of MMH Thermal Decomposition [7]

3.2 충격파관을 이용한 실험적 접근

1990년 대 중반에 Catoire 등[8]은 기존에 수행된 선행 연구결과들을 검토한 결과 고온 조건에서 모노메틸하이드라진의 열분해 특성에 대한 연구가 충분하지 않는다는 점을 깨달았으며, 이를 보완하기 위해 직접 모노메틸하이드라진 연소실험을 통해 고온에서의 해리과정과 폭발성 분해에 관한 연구를 수행하였다. 이를 위해 충격파관(shock tube)에서 크게 희석된 모노메틸하이드라진 혼합물의 분해에 대한 실험적 연구를 수행함으로써 모노메틸하이드라진은 폭발 형태로 분해될 수 있다는 가정을 실험적으로 보여주었다. 이를 토대로 기체 상태의 모노메틸하이드라진에 대한 폭굉 감도(detonation sensitivity)의 분석을 위해 99개의 화학반응과 39가지 화학종으로 구성된 전체 연소반응 모델을 구성한 후 민감도 분석을 수행하여 최종 14개의 반응식과 15가지 화학종으로 구성된 모노메틸하이드라진 열분해 축소 반응모델을 제안하였다. 본 연구로부터 얻은 모노메틸하이드라진 열분해의 축소 반응모델을 Table 2에 제시하였다[8].

Table 2 Reduced Kinetic Model for MMH Thermal Decomposition[8]

	Reactions (cm, mol, s, K units)	k
1	$CH_6N_2+M = CH_3NH+NH_2+M$	$2.5\ 10^{14}\ e^{-20\,600/T}$
2	$CH_6N_2+H = CH_3NNH_2+H_2$	$1.3\ 10^{13}\ e^{-1260/T}$
3	$CH_6N_2+CH_3 = CH_3NNH_2+CH_4$	$10^{13}\ e^{-3520/T}$
4	$CH_6N_2+NH_2 = CH_3NNH_2+NH_3$	$10^{11}T^{0.5}\ e^{-1000/T}$
5	$CH_3NNH_2+M = CH_3NNH+H+M$	$10^{17}\ e^{-18\,000/T}$
8	$CH_3NH+M = CH_2NH+H+M$	$10^{16}\ e^{-12\,000/T}$
9	$CH_3NH+H = CH_2NH+H_2$	10^8T^2
11	$CH_3NNH+CH_3 = CH_3N_2+CH_4$	$4.6\ 10^{13}\ e^{-2440/T}$
12	$CH_3NNH+NH_2 = CH_3N_2+NH_3$	$4.6\ 10^{13}\ e^{-2440/T}$
13	$CH_3N_2 = CH_3+N_2$	$3\ 10^6$
16	$CH_2NH+M = HCN+H_2+M$	$10^{14}\ e^{-5032/T}$
17	$CH_4 = CH_3+H$	
18	$CH_4+H = CH_3+H_2$	$1.3\ 10^4T^3\ e^{-4045/T}$
24	$CH_3+CH_3 = C_2H_6$	

이러한 축소 반응모델을 사용하여 모노메틸하이드라진의 열분해 반응을 해석한 결과 N-N 결합이 균일분해(homolysis)가 일어난 직후에 기체 온도가 급격하게 상승하는 반면에 기체상태 모노메틸하이드라진 몰농도는 크게 감소하는 것으로 예측되었다. 이와 관련된 결과로서 시간에 따른 모노메틸하이드라진 농도와 온도

관계를 나타낸 그래프를 Fig. 2에 자세하게 제시하였다. 앞서 언급한 바와 같이 그래프를 통해 모노메틸하이드라진의 단위 체적당 몰농도가 약 0.35 msec 동안 열분해 반응을 거치면서 약 60 mol/m^{3}에서 10^{-13} mol/m^{3}로 순간적으로 감소하였고 이와 동시에 추진제 온도는 약 1,000 K에서 2,200 K로 급격하게 증가하고 있는 것으로 확인되었다. 따라서 이를 통해 모노메틸하이드라진의 열분해 반응에 걸리는 시간은 약 0.35 msec 였으며, 이를 통해 매우 짧은 시간 내에 모노메틸하이드라진의 열분해 반응이 급격하게 발생하는 것을 파악할 수 있었다[8]. 또한, 온도 1097 K, 압력 284.6 kPa 조건에서 시간에 따른 모노메틸하이드라진의 몰분율 감소를 실험적으로 관찰하였으며, 반응모델을 통해 계산한 열분해 결과를 측정 결과와 함께 비교한 그래프를 Fig. 3과 같이 제시하였다[8].

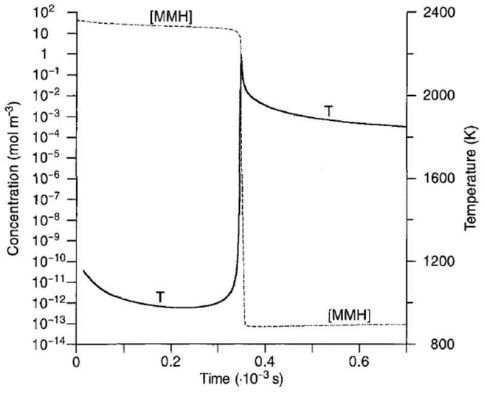

Fig. 2 Concentration and Temperature of MMH as a Function of Time[8]

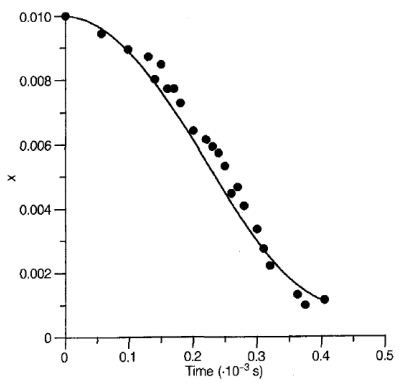

Fig. 3 Computed(full line) and Experimental(points) MMH Decomposition Profiles at T=1097 K, P=284.6 kPa[8]

Fig. 3으로 부터 열분해 반응으로 인해 시간에 따른 모노메틸하이드라진의 몰분율이 감소되는 측정 결과와 반응모델을 통한 예측한 결과가 서로 유사한 경향성을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었다[8]. 본 연구를 토대로 모노메틸하이드라진의 열분해 반응을 이론적으로 고찰할 수 있는 기반이 수립되었다고 사료된다.

3.3 MMH 열분해 화학반응모델의 개발

한편, 하이드라진 계열의 열분해 반응은 분자간의 N-N 결합으로부터 화학적 결합 에너지(chemical bond energy)가 방출되거나 억제되는 특성을 가지고 있는 반면에 하이드라진 화합물들의 결합해리에너지(bond dissociation energy)에 관해서는 알려진 내용이 극히 드물며 추진제 연소 과정동안 발생하는 다수의 기본 화학반응(elementary reaction)도 명확하게 규정되지 못한 상태였다. 이를 보완하기 위해 2000년 중반 이후에 Sun 등[9]은 제1원리 및 밀도 함수 방법(ab initio and density functional method)을 사용하여 모노메틸하이드라진 열분해 반응에 대한 열화학적 물성치와 결합 에너지를 정확하게 결정하고자 하였다. 또한 모노메틸하이드라진 열분해 반응에 대해 주요 해리 및 추출반응(dissociation and abstraction reaction)과 관련된 반응속도 파라미터(rate parameter)를 결정함으로써 차후에 추진제 연소 시스템의 이론적 모델링에 적용할 수 있도록 모노메틸하이드라진 열분해에 대한 기본 화학반응 메커니즘을 개발하고자 하였다. 결과적으로 총 160개의 화학반응과 43가지 화학종으로 구성된 완전 반응모델을 구성한 후 실험 측정값들과 비교한 결과 일부 조건에 대해 일치하는 것을 확인하였다. Table 3에 Sun 등[9]이 제시한 모노메틸하이드라진 열분해 축소반응모델의 일부를 나타내었으며, 300 K ~ 2,000 K 온도범위에서 반응속도를 Arrhenius 경험식으로 나타냈을 때의 활성화 에너지, 선지수 함수 등 반응속도상수 값 들을 제시하였다. 또한 이를 이용하여 모노메틸하이드라진 열분해 반응속도 상수들을 비교한 그래프를 Fig. 4에 제시했다. 기존에 수행된 실험 연구 데이터와 함께 비교하였으며, 서로 다른 압력 및 실험 조건에서 연구가 수행되었기 때문에 비록 일부 조건에 대해서지만 상당히 일치하는 것을 확인하였다[9].

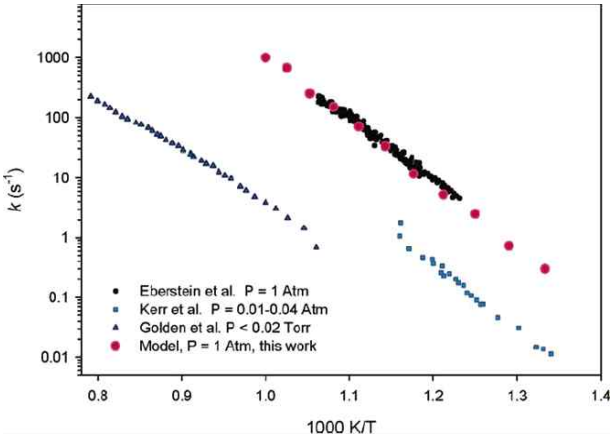

Fig. 4 Comparison of Rate Constants for MMH Thermal Decomposition[9]

그밖에 민감도 해석(sensitivity analysis)을 통해 1기압에서 모노메틸하이드라진 열분해 반응을 모델링할 경우 N-N과 C-N 결합 절단이 가장 주요한 반응들인 것으로 판단되었으며, 그 밖에 모노메틸하이드라진으로부터 활성 라디칼의 추출 및 자유 라디칼 중간체의 열분해 반응들도 역시 중요한 과정으로 파악되었다.

결과적으로 본 연구를 통해 계산된 이론 반응속도 상수 등을 이용하여 모노메틸하이드라진의 열분해 반응에 대해 실험결과와 상당히 근접하게 예측할 수 있는 기본 화학반응 메커니즘을 구축했다는 점이 주요한 의의라고 사료된다.

3.4 MMH 열분해 화학반응 모델의 개선

후속연구로서 Sun 등[10]은 2000년 후반 경에 다양한 온도 및 압력 조건에서 크게 희석된 모노메틸하이드라진 기체 혼합물의 열분해 반응을 충격파관을 이용해 실험적으로 관찰을 시도하였다. 또한 연소시스템에서는 단분자 반응이 온도와 압력에 복잡하게 의존하므로 확장된 온도와 압력 범위에 대해 단분자 반응속도 상수의 결정 및 보정을 수행함으로써 실질적인 반응현상을 고려하고자 하였다. 이를 통해 최종적으로 다양한 실험조건에 대해 기체상태 모노메틸하이드라진의 열분해 반응을 모델링하기 위해 총 204개의 화학반응과 52가지 화학종으로 구성된 상세반응 메커니즘을 제안하였다[10]. 제안된 상세반응 메커니즘을 검증

Table 3 Energy Barriers and High Pressure Limit Rate Constants for MMH Decomposition System[9]

($k = AT^n \exp(E_a/RT)$, [a] units: $kcal\ mol^{-1}$, [b] units: $cm^3 \cdot mol \cdot s \cdot cal \cdot K$)

no.	reaction	ΔE^a	$(A$	n	$E_a)^b$
1	$CH_3NHNH_2 \rightarrow TS1 \rightarrow CH_3N + NH_3$	63.1	1.38×10^9	1.360	61.96
2	$CH_3NHNH_2 \rightarrow TS2 \rightarrow NNH_2 + CH_4$	68.2	3.26×10^8	1.809	66.83
3	$CH_3NHNH_2 \rightarrow TS3 \rightarrow CH_2{=}NH + NH_3$	69.5	1.48×10^8	1.503	68.20
4	$CH_3NHNH_2 \rightarrow TS4 \rightarrow CH_2{=}NNH_2 + H_2$	106.9	7.16×10^8	1.374	105.20
5	$CH_3NHNH_2 \rightarrow TS5 \rightarrow CH_3N{=}NH + H_2$	108.7	2.91×10^8	1.477	107.30
6	$CH_3NHNH_2 \rightarrow TS6 \rightarrow NH{=}NH + CH_4$	110.0	3.43×10^9	1.363	108.60
7	$CH_3NHNH_2 + CH_3 \rightarrow TS7 \rightarrow CH_3N^{\bullet}NH_2 + CH_4$	5.4	4.79×10^1	3.385	3.58
8	$CH_3NHNH_2 + NH_2 \rightarrow TS8 \rightarrow CH_3N^{\bullet}NH_2 + NH_3$	1.8	1.65×10^2	3.009	0.87
9	$CH_3NHNH_2 + NH \rightarrow TS9 \rightarrow CH_3N^{\bullet}NH_2 + NH_2$	6.1	1.45×10^2	3.301	4.44
10	$CH_3NHNH_2 + H \rightarrow TS10 \rightarrow CH_3N^{\bullet}NH_2 + H_2$	5.9	2.08×10^7	1.781	4.49
11	$CH_3NHNH_2 + CH_3 \rightarrow TS11 \rightarrow C^{\bullet}H_2NHNH_2 + CH_4$	9.7	2.27×10^1	3.527	7.67
12	$CH_3NHNH_2 + NH_2 \rightarrow TS12 \rightarrow C^{\bullet}H_2NHNH_2 + NH_3$	3.8	1.04	3.603	1.89
13	$CH_3NHNH_2 + NH \rightarrow TS13 \rightarrow C^{\bullet}H_2NHNH_2 + NH_2$	13.1	3.93×10^1	3.567	10.91
14	$CH_3NHNH_2 + H \rightarrow TS14 \rightarrow C^{\bullet}H_2NHNH_2 + H_2$	12.8	7.88×10^7	1.716	11.62
15	$CH_3NHNH_2 + CH_3 \rightarrow TS15 \rightarrow CH_3NHN^{\bullet}H + CH_4$	7.6	3.21×10^2	3.123	5.75
16	$CH_3NHNH_2 + NH_2 \rightarrow TS16 \rightarrow CH_3NHN^{\bullet}H + NH_3$	3.4	5.98×10^1	3.064	2.11
17	$CH_3NHNH_2 + NH \rightarrow TS17 \rightarrow CH_3NHN^{\bullet}H + NH_2$	8.8	6.20×10^2	3.072	7.06
18	$CH_3NHNH_2 + H \rightarrow TS18 \rightarrow CH_3NHN^{\bullet}H + H_2$	8.3	1.68×10^9	1.104	7.29
19	$C^{\bullet}H_2NHNH_2 \rightarrow TS19 \rightarrow CH_2{=}NH + NH_2$	12.0	5.72×10^{12}	0.127	12.24
20	$C^{\bullet}H_2NHNH_2 \rightarrow TS20 \rightarrow CH_2{=}NNH_2 + H$	37.2	9.56×10^{11}	0.303	36.40
21	$CH_3NHN^{\bullet}H \rightarrow TS21 \rightarrow CH_3 + NH{=}NH$	35.6	7.21×10^9	1.507	35.50
22	$CH_3NHN^{\bullet}H \rightarrow TS22 \rightarrow CH_3N{=}NH + H$	45.1	2.43×10^7	1.952	44.60
23	$CH_3N^{\bullet}NH_2 \rightarrow TS20 \rightarrow CH_2{=}NNH_2 + H$	51.5	1.70×10^9	1.176	50.28
24	$CH_3N^{\bullet}NH_2 \rightarrow TS22 \rightarrow CH_3N{=}NH + H$	47.6	1.74×10^8	1.676	47.19
25	$CH_3NHNH_2 + H \rightarrow TS23 \rightarrow CH_3NH + NH_3$	6.1	1.37×10^9	1.120	5.53
26	$CH_2{=}NNH_2 + H \rightarrow TS24 \rightarrow CH_2N + NH_3$	9.3	1.76×10^8	1.309	8.80
27	$CH_3N^{\bullet}H \rightarrow TS25 \rightarrow CH_2{=}NH + H$	36.4	4.81×10^{10}	0.674	35.42
28	$CH_2NH_2 \rightarrow TS25 \rightarrow CH_2{=}NH + H$	43.1	9.32×10^{11}	0.413	42.57
29	$CH_3N \rightarrow TS26 \rightarrow CH_2{=}NH$	43.8	7.97×10^{12}	0.285	43.26
30	$CH_3N \rightarrow TS27 \rightarrow CH_2N + H$	34.6	3.69×10^{11}	0.990	34.78
31	$CH_3NH_2 \rightarrow TS28 \rightarrow CH_2{=}NH + H_2$	103.8	2.31×10^8	1.414	102.24

하기 위해 다양한 온도 및 압력 조건에서 시간에 따른 모노메틸하이드라진 몰분율의 감소량에 대해 실험으로부터 얻은 결과와 본 연구에서 확립한 열분해 반응 모델링으로부터 예측한 결과를 Fig. 5와 같이 비교하였다. 그 결과, 실험결과와 상당히 일치하는 분포를 나타내었으며, 주어진 반응 조건에 따라 반응시간이 0.1 msec ~ 0.35 msec 사이에서 열분해 반응에 의해 모노메틸하이드라진이 모두 소모되는 것을 확인할 수 있었다. 그 결과 모노메틸하이드라진의 온도가 1,100 K 이상일 경우 열분해 반응시간이 0.5 msec 내인 것으로 예측되었다. 이를 통해 기존 연구에서 확립된 모노메틸하이드라진 열분해 반응 모델보다 정확도가 상당히 향상된 모델을 확립하였다고 사료된다.

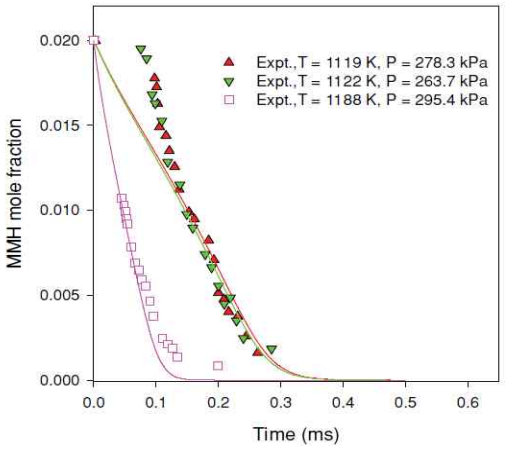

Fig. 5 Comparison of MMH Thermal Decomposition Results in Various Condition[10]

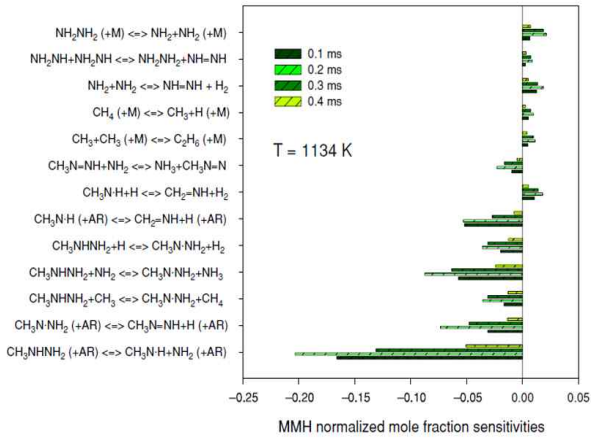

Fig. 6 Sensitivity Analysis of Thermal Decomposition for MMH at 1134 K[10]

또한, Sun 등[10]은 수립된 열분해 반응 모델에 대해 민감도 해석을 수행하였다. Fig. 6의 민감도 해석 결과에 나타난 바와 같이 온도가 1134 K인 경우 N-N 결합의 해리가 모노메틸하이드라진의 열분해 반응에 가장 큰 민감도를 보였으며, 그 밖에 다양한 중간 라디칼의 생성 반응들이 열분해 반응에 전반적으로 미치는 중요도를 파악할 수 있었다.

그 밖에 Sun 등[11]은 앞서 설명한 충격파관을 이용한 열분해 실험 데이터로부터 모노메틸하이드라진의 초기 열분해 반응시 N-N 결합과 C-N 결합의 분열(bond fission)이 가장 지배적인 역할을 하는 반응이며, 이를 통해 $CH_3N \cdot H$와 NH_2 라디칼이 생성되는 것을 확인했다. 또한, 이 라디칼은 모노메틸하이드라진과 반응시 수소추출반응(H-abstraction reaction)에 의해 추가적으로 $CH_3N \cdot NH_2$, $CH_3NHN \cdot H$, $C \cdot H_2NHNH_2$ 라디칼로 열분해 되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 라디컬들의 열분해 반응 과정들의 반응속도상수를 이론적으로 모델링하기 위해 전이상태 이론(transition state theory)과 마스터 방정식 해석(master equation analysis)을 적용하였으며, 대표 결과를 Fig. 7과 같이 제시하였다[11].

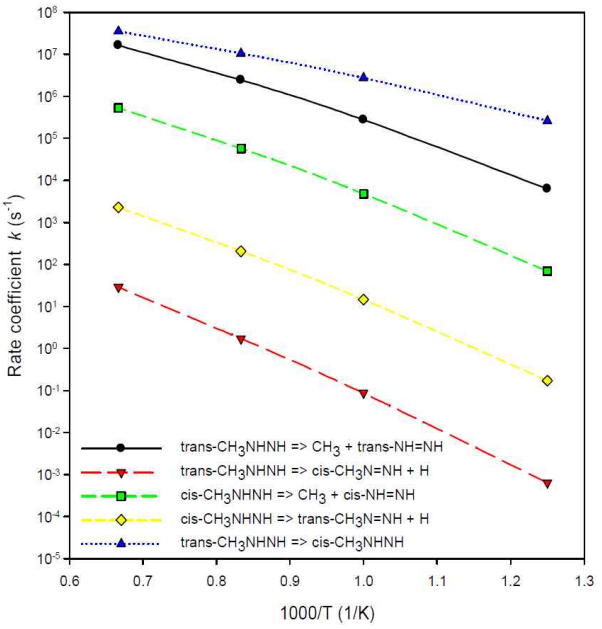

Fig. 7 Rate Coefficients for the $CH_3NHN \cdot H$ Radical Dissociation and Isomerization at 800 K~1,250 K and Pressure of 1 atm[11]

4. 결 론

모노메틸하이드라진-사산화이질소 추진제 조합은 접촉점화 특성을 가지고 있기 때문에 작동 신뢰성이 높으며, 넓은 온도범위에서도 액체 상태로 존재하기 때문에 극저온의 우주공간에서 장기간 보관이 쉽다는 안정성을 가지고 있다. 또한 단일추진제보다 비추력이 높기 때문에 우주비행체의 무게절감 효과가 크다는 장점을 가지고 있다. 따라서, 해외 우주선진국에서는 발사체 상단 엔진, 인공위성용 궤도 진입 및 자세제어 추력기, 전략무기용 자세제어 추진시스템 등에 광범위하게 활용하고 있다. 최근에는 국내에서도 정지궤도 복합위성, 달탐사선과 같이 원거리 위성체의 개발이 진행됨에 따라 모노메틸하이드라진-사산화이질소에 기반한 우주추진 시스템의 필요성이 점차 인식되어가고 있다. 이러한 추세에 맞춰 본 논문에서는 사전연구로서 모노메틸하이드라진의 열분해 반응에 초점을 맞추어 기존에 수행된 해외 연구의 주요 동향을 조사하여 정리하였다. 조사 결과, 해외 우주선진국에서는 1960년대부터 시작을 하였으며, 다양한 온도 및 압력 조건에서의 실험을 통해 모노메틸하이드라진의 열분해 반응의 주요 반응 메커니즘을 파악한 것으로 확인되었다. 이후 1990년대 중반부터 실험결과를 바탕으로 열분해 반응속도 상수를 예측하였으며, 2000년대 이후에는 축소반응모델들을 도입한 후에 실험결과와 비교를 통해 검증함으로써 상세한 이론모델을 한 단계씩 정립해 나가는 것으로 조사되었다.

향후 국내 기술로 모노메틸하이드라진을 사용하는 우주추진 시스템 개발시 모노메틸하이드라진 로켓엔진의 설계와 내부 열유동 현상 해석을 포함한 다양한 연구를 진행하기 위해서는 기본적으로 모노메틸하이드라진 열분해 반응에 대한 연구가 반드시 선행되어야 한다. 따라서, 본 연구의 결과가 모노메틸하이드라진의 열분해 반응을 이해하는데 밑바탕이 되는 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부 한국연구재단의 우주핵심기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. (과제번호 : NRF-2013M1A3A3A02042426)

참 고 문 헌

[1] 장요한, 이균호, “인공위성 궤도전이 및 자세제어용 이원추진제 로켓엔진의 개발현황,” 한국추진공학회지, 19권 1호, pp.50-60, 2015.

[2] Sutton, G. P., Rocket Propulsion Elements, 8th ed., John Wiley & Sons Inc., 2010.

[3] 한조영, “영국산 화학추진시스템의 기술이력과 통신해양기상위성 이원추진제 추진시스템”, 항공우주시스템공학회지, 2권 1호, pp.28-36, 2008.

[4] 장요한, 이균호, “우주추진용 모노메틸하이드라진 반응에 대한 주요 해외연구 동향 조사 Part II : 모노메틸하이드라진-사산화이질소의 화학반응”, 항공우주시스템공학회지, 10권 1호, 2016.

[5] 장요한, 이균호, “MMH 열분해 반응의 해외연구 동향,” 한국추진공학회 춘계학술대회 논문집, pp.466-469, 2014.

[6] Kerr, J. A., Sekhar, R. C., Trotman-Dickenson, A. F., “The Pyrolysis of Hydrazines and Benzylamines. C-C and N-N Bond Dissociation Energies,” Journal of the Chemical Society, pp.3217-3225, 1963.

[7] Eberstein, I. J., and I. Glassman, “The Gas-phase Decomposition of Hydrazine and Its Methyl Derivatives,” International Symposium on Combustion, vol. 10, no. 1, 1965.

[8] Catoire, L., Bassin X., Dupre G., Paillard, C., “Experimental Study and Kinetic Modeling of the Thermal Decomposition of Gaseous Monomethyl-hydrazine. Application to Detonation Sensitivity,” Shock Waves vol. 6, pp.139-146, 1996.

[9] Sun, H. and Law, C. K., “Thermochemical and Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Monomethylhydrazine: An Elementary Reaction Mechanism,” Journal of Physical Chemistry A, vol. 111, pp.3748-3760, 2007.

[10] Sun, H., Catoire, L., Law, C. K., “Thermal Decomposition of Monomethylhydrazine: Shock Tube Experiments and Kinetic Modeling,” International

Journal of Chemical Kinetics, vol. 41, issue 3, pp.176-186, 2009.

[11] Sun, H., Zhang, P., Law, C. K., "Thermal Decomposition of Monomethylhydrazine: Reaction Mechanism and Kinetic Modeling," 7th US National Technical Meeting of the Combustion Institute, March 20-23, 2011.

저 자 소 개

장 요 한

2013년 세종대 항공우주공학과 졸업. 2015년 동 대학원 석사. 2015년~현재 국방과학연구소 연구원. 관심분야는 열유체, 항공기 시험평가 등

이 균 호

1998년 연세대 기계공학과 졸업. 2000년 동 대학원 석사. 2009년 KAIST 박사. 2013년~현재 세종대학교 항공우주공학전공 교수. 관심분야는 인공위성 및 발사체, 추진/연소시스템, 열유체 등