

## Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/메탈폼 촉매를 이용한 친환경 액체추진제 분해

유달산, 전종기\*

공주대학교 화학공학과

충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2019년 8월 16일 접수; 2019년 8월 28일 수정본 접수; 2019년 9월 2일 채택)

## Decomposition of Eco-friendly Liquid Propellants over Ruthenium/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/metal foam Catalysts

Dalsan Yoo, and Jong-Ki Jeon\*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University

1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, Korea

(Received for review August 16, 2019; Revision received August 28, 2019; Accepted September 2, 2019)

### 요 약

Hydroxylammonium nitrate (HAN) 기반 액상 추진제는 발암물질이 아니며 연소가스 또한 독성이 거의 없어서 환경 친화적인 추진제로 주목을 받고 있다. 추력기에서 HAN 기반 액체추진제를 분해하는데 사용되는 촉매는 저온 활성 및 고내열성을 동시에 보유하고 있어야 한다. 본 연구의 목적은 metal foam 표면에 alumina slurry를 wash coating 방법으로 담지한 후, 루테늄(ruthenium) 전구체를 그 위에 담지하여 Ru/alumina/metal foam 촉매를 제조하고, 이 촉매의 HAN 수용액 분해 활성을 평가하는 것이다. Wash coating 방법으로 metal foam 지지체에 알루미나를 담지시키는 과정에서 wash coating 반복 횟수가 alumina/metal foam의 물리적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 알루미나 wash coating 횟수가 증가할수록 약 7 nm의 직경을 갖는 메조기공이 지속적으로 발달하여 표면적과 기공 부피가 증가하는데, metal foam에 알루미나를 코팅하는 과정을 12 회 반복하는 것이 최적이라고 판단하였다. 이 지지체에 Ru를 담지한 Ru/alumina/metal foam 촉매의 표면에도 메조기공이 잘 발달하였다. 활성금속과 알루미나를 담지하지 않은 metal foam 자체만으로도 HAN 수용액의 분해반응을 촉진할 수 있음을 알 수 있었다. Ru/alumina/metal foam-550 촉매의 경우는 열분해 반응에 비해서 분해개시온도를 큰 폭으로 낮추었고, ΔP를 크게 증가시킬 수 있어서, HAN 수용액 분해 반응에서 우수한 활성을 보였다. 그러나 이 촉매를 1,200 °C에서 소성하면 반응 활성이 저하되는데 이는 촉매의 표면적과 기공 부피가 급격하게 감소하고 Ru이 소결되기 때문이다. 추가적인 연구를 통해서 Ru/alumina/metal foam의 내열성을 개선할 필요성이 있다.

**주제어 :** 친환경 액상추진제, 히드록실암모늄나이트레이트, 접촉 분해, 워시코팅, 루테늄/알루미나/메탈폼 촉매

**Abstract :** Hydroxylammonium nitrate (HAN)-based liquid propellants are attracting attention as environmentally friendly propellants because they are not carcinogens and the combustion gases have little toxicity. The catalyst used to decompose the HAN-based liquid propellant in a thruster must have both low temperature activity and high heat resistance. The objective of this study is to prepare an Ru/alumina/metal foam catalyst by supporting alumina slurry on the surface of NiCrAl metal foam using a washing coating method and then to support a ruthenium precursor thereon. The decomposition activity of a HAN aqueous solution of the Ru/alumina/metal foam catalyst was evaluated. The effect of the number of repetitive coatings of alumina slurry on the physical properties of the alumina/metal foam was analyzed. As the number of alumina wash coatings increased, mesopores with a diameter of about 7 nm were well-developed, thereby increasing the surface area and pore volume. It was optimal to repeat the wash coating alumina on the metal foam 12 times to maximize the surface area and pore volume of the alumina/metal foam. Mesopores were also well developed on the surface of the Ru/alumina/metal foam catalyst. It was found that the metal form itself without the active metal and alumina can promote the decomposition reaction of the HAN aqueous solution. In the case of the Ru/alumina/metal foam-550 catalyst, the decomposition onset temperature was significantly lowered compared

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr; Tel: +82-41-521-9363; Fax: +82-41-554-2640

doi: 10.7464/ksct.2019.25.3.256 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

with that of the thermal decomposition reaction, and  $\Delta P$  could be greatly increased in the decomposition of the HAN aqueous solution. However, when the catalyst was calcined at 1,200 °C, the catalytic activity was lowered inevitably because the surface area and pore volume of the catalyst were drastically reduced and Ru was sintered. Further research is needed to improve the heat resistance of Ru/alumina/metal foam catalysts.

**Keywords :** Eco-friendly liquid propellant, Hydroxylammonium nitrate, Catalytic decomposition, Wash coating, Ru/alumina/metal foam catalyst

## 1. 서론

인공위성의 자세제어용 추력기의 추진제로 사용되고 있는 히드라진(hydrazine, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)은 Registration Evaluation Authorization and Restriction of Chemicals (REACH)에 Annex XIV 등급으로 분류된 맹독성 물질이기 때문에 보관, 취급 및 운용 단계에서 막대한 비용이 소요되고 있다[1-3]. 따라서, 맹독성 추진제인 히드라진 대신에 녹색 추진제(Green Propellants)라 불리는 친환경 저독성 추진제가 주목받고 있다. 친환경 저독성 추진제로는 ammonium dinitramide (ADN, NH<sub>4</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) 그리고 hydroxylammonium nitrate (HAN, NH<sub>2</sub>OHNO<sub>3</sub>) 등이 있다. HAN 계열 추진제는 기존의 히드라진 추진제에 비해 분해시 발암물질의 발생이 적으며, 연소가스 또한 독성이 거의 없어서 환경 친화적이다. 그리고 비추력 특성이 우수하고, 히드라진에 비해 빙점이 낮고 밀도가 높다는 장점을 지니고 있다[4,5]. 또한, 물에 대한 용해도가 높아서 수용액 상으로 제조하여 안정성이 높은 단일계 추진제(monopropellant)로 사용이 가능하다[1-3,6,7].

그러나, HAN을 주성분으로 하여 액상추진제로 만들게 되면, 수분의 함량이 높아져서 점화가 어렵게 되는 단점을 가지게 된다[8]. HAN 기반의 액체추진제가 추력기 내에서 ‘분해개시온도(decomposition onset temperature)’로 알려진 특정 온도 이상으로 충분히 가열해주면 폭발적 분해가 일어난다. 그러나 인공위성 내에는 에너지원의 저장 공간이 제한되어 있기 때문에 에너지 소비를 최소화해야 한다. 이 문제를 해결하기 위해서는 촉매 분해를 통해서 분해개시온도를 가능한 한 낮추어야 한다. 따라서 저온에서 HAN 기반 액체추진제 분해를 촉진할 수 있는 효과적인 촉매를 개발하는 것은 필수적이다. 한편, 액체추진제가 인공위성 추력기에서 분해되기 시작하면 촉매층의 온도는 1200 °C 이상으로 상승한다[9,10]. 즉, 인공위성 추력기에서 HAN 기반 액체추진제를 분해하는데 사용되는 촉매는 저온 활성 및 고내열성을 동시에 보유하고 있어야 한다.

추력기에서 사용되는 촉매 베드에는 펠렛, 비드, 그레놀, 허니콤, metal foam 등의 성형체 촉매를 사용하여 압력 손실을 최소화해야 한다. 촉매 성형체 중에서 모노리스 지지체인 Ni-Cr-Al의 혼합물로 형성된 metal foam은 낮은 밀도, 낮은 압력 강하 및 높은 열전도도를 갖고 있다[11,12]. 이 발포체는 직선 채널(straight channels) 이외에 빈 공간(void space) 또한 갖고 있어, 다른 형태의 성형체에 비해서 더 나은 흐름 특성을 유지할 수 있다는 장점을 갖고 있다[13-15]. Metal foam 지지체에 귀금속

이 담지 될 수 있는 기공이 존재하지 않는다는 단점을 갖고 있다[16,17]. 이러한 단점을 극복하기 위하여 metal foam 표면에 alumina를 wash coating 방법으로 담지하여 비표면적을 증가시키고, 그 위에 금속이 잘 분산된 촉매의 제조가 가능하다는 보고가 있다[14,16-20]. HAN 기반 액상추진제의 분해에는 백금과 이리듐 등의 고가의 귀금속을 담지한 촉매가 주로 연구되고 있다[21,22]. 따라서 상대적으로 가격이 낮은 루테늄을 활성금속으로 적용하려는 시도는 의미가 있는 연구가 될 수 있다. 아직까지 Ru/alumina/metal foam 형태의 촉매를 HAN 수용액 분해용으로 적용한 연구 결과는 찾을 수 없다.

본 연구의 목적은 metal foam 표면에 alumina slurry를 wash coating 방법으로 담지한 후, 루테늄(ruthenium) 전구체를 그 위에 담지하여 Ru/alumina/metal foam 촉매를 제조하고, 이 촉매의 HAN 수용액 분해 활성을 평가하는 것이다. Metal foam 형태의 촉매를 제조하는 과정이 촉매의 특성과 HAN 수용액 분해 특성에 미치는 영향을 고찰하는데 초점을 두었다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조

NiCrAl 성분의 metal foam (직경 10 mm × 두께 2 mm, cell size 800 μm)을 Alatum으로 부터 구입하여 사용하였다. 활성금속을 담지하기 이전에 표면 세척을 위해서 산, 알카리, 유기 용매 및 계면활성제 순으로 순차적으로 전처리를 시행하였다. NaOH (Samchun, 98%) 1 M, HCl (Samchun, 35%~37%) 0.5 M, H<sub>2</sub>O 및 toluene (Samchun, 99%) 1 M 용액 순으로 metal foam을 담고 각각 30 min간 초음파를 가하였다. 상온에서 건조한 후에 900 °C에서 12 h 동안 소성한 후, cetyltrimethylammonium bromide (Sigma, 98%)에 5 h 동안 담가 표면처리를 하였다. Pseudoboehemite sol을 metal foam 표면에 wash coating 방법으로 수 차례 담지 한 후 100 °C에서 2 h 동안 건조하고 550 °C에서 3 h 소성하였다. 이렇게 제조된 지지체를 alumina/metal foam으로 명명하였다. 루테늄의 담지량이 2 wt%가 되도록 Ruthenium(III)nitrosyl nitrate (Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Alfa Aesar, 1.5 % w v<sup>-1</sup>)을 과량용액 함침법을 이용하여 alumina/metal foam 표면에 담지하였다. 100 °C에서 6 h 건조하여 수분을 제거하고, 각각 550 °C와 1200 °C에서 3 h 소성하여 각각 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매의 명칭을 ‘Ru/alumina/metal foam-소성온도’로 명명하였다. Metal foam 지지체와 최종적으로 제조된 촉매의 사진을 Figure 1에 나타냈다.

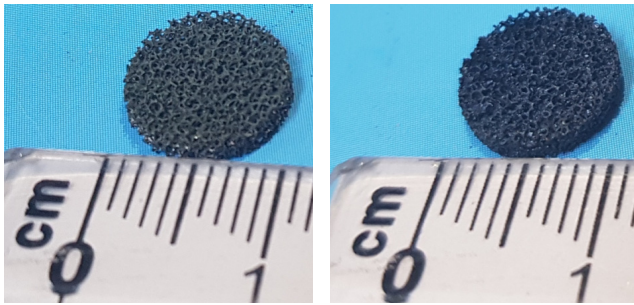


Figure 1. Pictures of metal foam before (left) and after (right) wash coating.

### 2.2. 촉매 특성 분석

질소흡착 등온선은 BEL JAPAN의 BELSORP-mini II를 이용하여 -196 °C에서 측정되었다. 촉매 시료를 200 °C에서 6 h 동안 진공 처리를 한 후에, -196 °C 온도에서 흡착 기체로 질소를 흘려서 흡착량을 측정하였다. 비표면적은 BET 식을 이용하여 계산하였고, 기공 전체의 부피와 평균 직경은 BJH 식을 이용하여 계산하였다.

촉매의 결정성은 X-ray diffractometer (XRD)를 이용하여 조사하였다. 사용한 XRD는 Rigaku사의 MiniFlex600이며, 측정각은 3~90°, 각속도는 5 ° min<sup>-1</sup>으로 분석하였다. Cu tube와 graphite-monochromator가 부착된 Rigaku D/tex ultra diffractometer를 사용하여 XRD patterns data를 수집하였다.

촉매의 조성을 확인하기 위하여 X-ray fluorescence (XRF)를 측정하였다. Rigaku/ZSX Primus II를 사용하였으며, X선 발생용 target 물질은 Rh이고, 진공 상태에서 silicon 반도체 검출기를 사용하였으며, 분해능은 약 165 eV이다.

### 2.3. HAN 수용액 분해반응

HAN 기반 액체추진제의 모델반응물로서 경희대학교 환경 공학과에서 제공받은 HAN 70% 수용액을 사용하였다. 분해 반응 실험은 자체 제작한 회분식 반응 시스템에서 진행하였다(Figure 2). Metal foam 촉매 0.185 g을 반응기 내부의 샘플 홀더에 장착하고 마이크로 피펫을 이용하여 HAN 수용액 100 µL를 첨가하였다. 샘플 홀더의 온도를 1 °C min<sup>-1</sup>의 속도로 200 °C까지 승온하며 분해반응 실험을 진행하였다. 이때, 기체 상에 대하여 압력과 온도를 초당 10회씩 기록하였다. 온도 곡선의 변곡점에 의해 주어진 분해개시온도 및 발생하는 압력 차에 의해 반응활성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1. 촉매 특성 분석 결과

Metal foam 지지체에 알루미나를 담지시키는 과정의 wash coating 횟수가 alumina/metal foam 질소흡착 등온선에 미치는 영향을 Figure 3에 나타내었다. 알루미나가 1회 코팅된 alumina/metal foam 샘플의 질소흡착 등온선은 IUPAC 기공 분류 I형에 해당되며, 기공이 거의 존재하지 않는 물질의 물

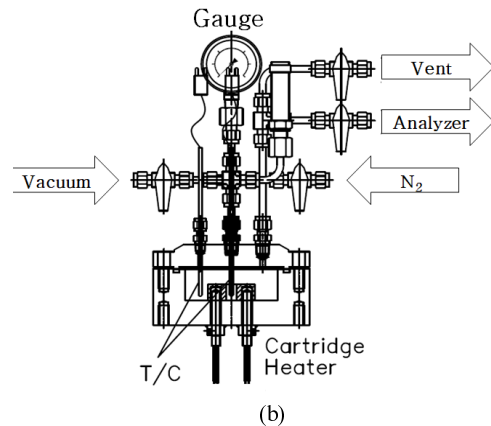
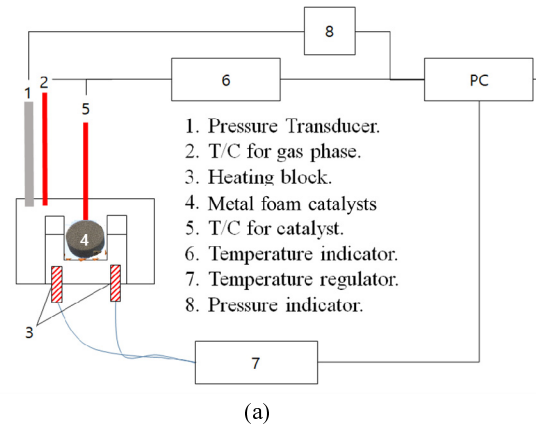


Figure 2. (a) Schematic diagram of apparatus and (b) reactor for decomposition of HAN solution.

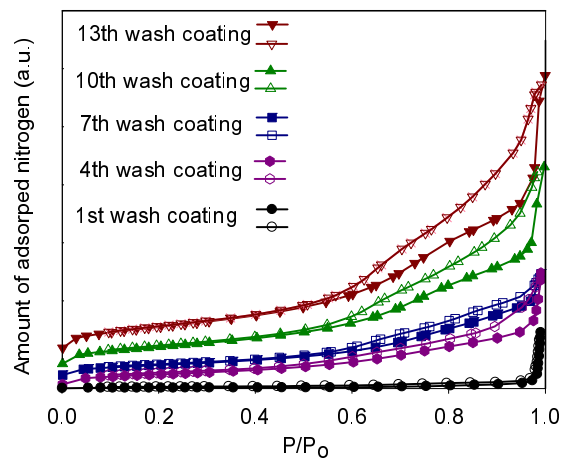


Figure 3. Effect of washing coating times on nitrogen absorption-desorption isotherms of alumina/metal foam samples.

리흡착등온선에 해당한다[23]. 알루미나 wash coating횟수가 증가하면 질소흡착 등온선에 히스테레시스(hysteresis)가 나타나면서 IUPAC 기공 분류 IV형 또는 III형으로 바뀌는데 이는 메조 기공이 점점 발달하였다는 것을 의미한다[23]. 이러한 경향은 Figure 4의 기공 크기 분포(pore size distribution)에

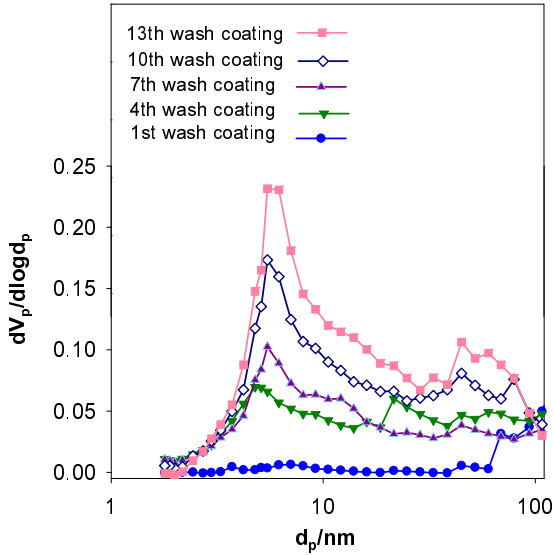


Figure 4. Pore size distribution of alumina coating of metal foam.

서도 확인할 수 있는데, 알루미나 wash coating 횟수가 증가할수록 약 7 nm의 직경을 갖는 메조기공이 지속적으로 발달하는 것을 알 수 있다.

Metal foam 지지체에 알루미나를 담지시키는 과정의 wash coating 횟수가 alumina/metal foam 촉매의 BET 표면적과 기공 부피에 미치는 영향을 Table 1에 나타내었다. 1회 코팅한 alumina/metal foam 샘플의 표면적과 기공의 크기는 각각 0.8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 및 0.03 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>이다. 알루미나의 wash coating을 4회 반복하면 alumina/metal foam 샘플의 표면적과 기공의 크기는 각각 16.5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 및 0.06 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>으로 급격하게 증가하였다. 이는 비표면적이 큰 알루미나가 metal foam 지지체의 외부표면에 담지되어 alumina/metal foam 샘플의 비표면적과 기공 부피를 증가시키기 때문이다. Wash coating 횟수가 증가할수록 담지되는 알루미나의 양이 증가하여 alumina/metal foam 샘플의 표면적과 기공 부피가 지속적으로 증가하였다. 그러나, wash coating 횟수를 12회 이상 증가시켜도 alumina/metal foam 샘플의 표면적과 기공부피가 더 이상 증가하지 않는다. 따라서 metal foam에 알루미나를 코팅하는 과정은 12회 반복하는 것이 최적이라고 판단하고, 이후에 언급하는 alumina/metal foam은 알루미나를 12회 wash coating하여 제조한 샘플임을 의미한다.

Table 1. Effect of washing coating times on BET surface area and total pore volume of alumina/metal foam samples

Number of wash coating	S <sub>bet</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
1	0.8	0.03	-
4	16.5	0.06	4.78
7	17.9	0.06	5.11
10	29.1	0.11	5.46
12	39.1	0.16	5.46
13	40.2	0.15	5.46

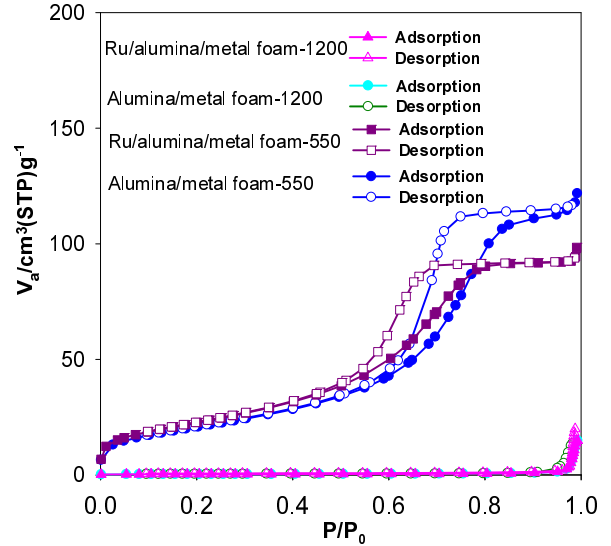


Figure 5. N<sub>2</sub>-absorption isotherms of various catalysts.

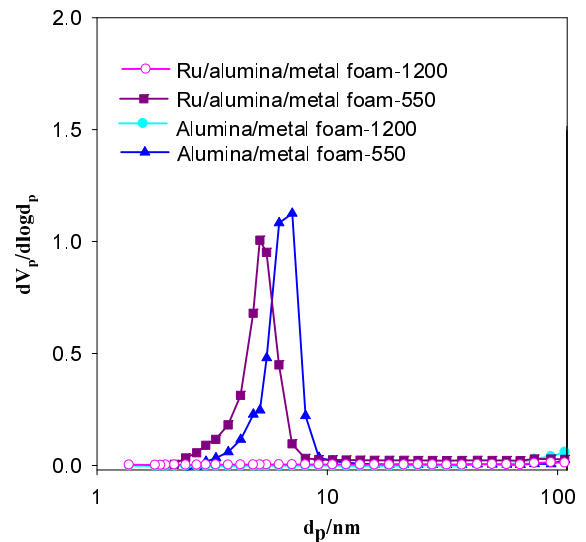
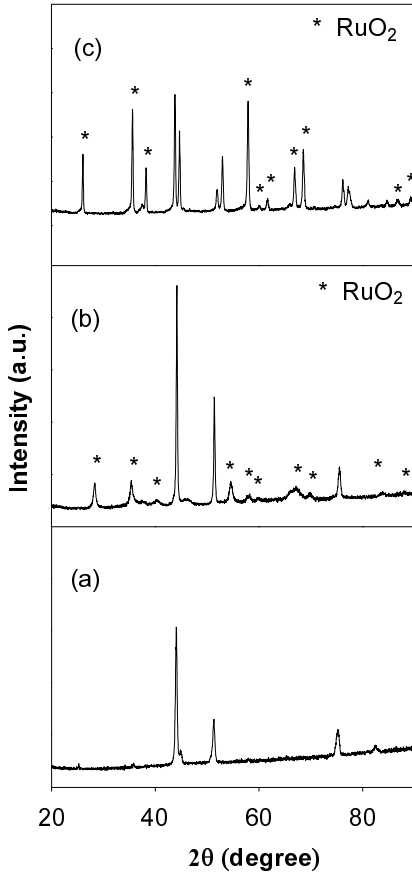


Figure 6. Pore size distribution of various catalysts.

Ru/alumina/metal foam의 질소흡착 등온선을 Figure 5에 나타냈는데, Ru를 담지하지 않은 alumina/metal foam 샘플의 질소흡착 등온선과 크게 다르지 않다. 즉, Ru를 담지하는 과정에서 alumina/metal foam의 기공특성이 크게 변하지 않음을 의미한다. 그러나, 소성 온도를 550 °C에서 1200 °C로 증가시키면, Ru/alumina/metal foam 샘플의 질소흡착량이 큰폭으로 감소하여 질소흡착 등온선이 IUPAC 기공 분류 I형으로 바뀌는데 이는 기공이 거의 존재하지 않는 샘플임을 의미한다. Figure 6의 기공크기 분포를 살펴보면, 550 °C에서 소성한 Ru/alumina/metal foam 샘플의 기공 크기가 alumina/metal foam 샘플의 경우보다 약간 작지만, 메조기공이 잘 발달되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 소성온도를 1200 °C로 증가시키면, Ru/alumina/metal foam 샘플의 메조기공은 거의 무너진다는 것을 알 수 있다. Ru/alumina/metal foam의 소성은

**Table 2.** Effect of calcination temperature on BET surface area and total pore volume

Catalysts	$S_{bet}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
alumina/metal foam-550	76.0	0.20	7.05
alumina/metal foam-1200	39.1	0.16	5.46
Ru/alumina/metal foam-550	71.0	0.50	7.01
Ru/alumina/metal foam-1200	29.1	0.11	5.46



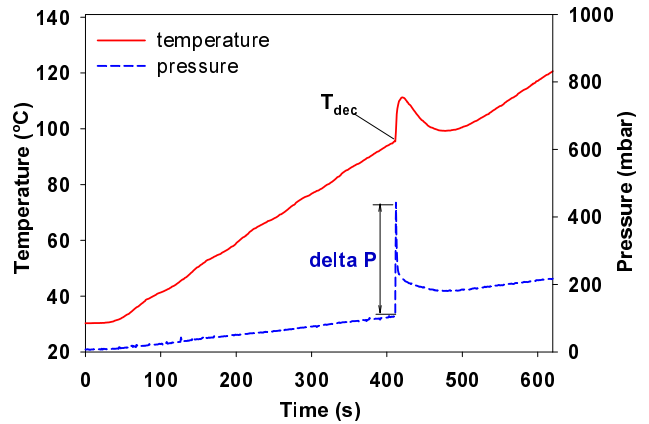
**Figure 7.** XRD patterns of (a) metal foam, (b) Ru/alumina/metal foam-550, and (c) Ru/alumina/metal foam-1200.

도를 550 °C에서 1200 °C로 증가시키면, BET 표면적은 71.0  $m^2 g^{-1}$ 에서 29.1  $m^2 g^{-1}$ 으로 대폭 감소했으며, 기공 부피도 0.50  $cm^3 g^{-1}$ 에서 0.11  $cm^3 g^{-1}$ 으로 감소하였다(Table 2).

Figure 7에 Ru/alumina/metal foam 샘플의 XRD 결과를 나타냈다. 550 °C에서 소성한 Ru/alumina/metal foam 샘플에서 RuO<sub>2</sub>에 해당하는 특성 peak를 확인 할 수 있는데, 소성 온도를 1200 °C로 증가시키면 RuO<sub>2</sub>에 해당하는 peak의 크기가 커지는 것을 알 수 있다. 이는 1200 °C에서의 소성과정에서 Ru이 소결되어 입자크기가 증가하였음을 의미한다.

### 3.2. HAN 수용액 분해 실험 결과

Figure 8에 Ru/alumina/metal foam-550 촉매를 사용하여 HAN 수용액 분해 반응을 수행한 결과를 대표적인 예로 보았다. HAN 수용액은 one-step으로 분해하며, 분해 반응 시



**Figure 8.**  $T_{dec}$  and  $\Delta P$  in decomposition of HAN solution over Ru/alumina/metal foam-550 catalyst.

강한 발열로 인하여 촉매의 급격한 온도 상승을 야기하는데, 온도 상승이 시작되는 지점을 분해개시온도( $T_{dec}$ , decomposition on-set temperature)라 한다. 또한 분해 반응이 시작되면 기체 생성물이 급격하게 형성되기 때문에 급격한 압력 증가를 수반한다. 이때, 분해 반응 직전의 압력과 최대 압력의 차를 P로 표현한다. 분해개시온도가 낮을수록 저온 분해 활성이 우수하다고 평가한다. 또한 P가 클수록 더 큰 추력을 얻을 수 있어서 분해반응에 더 유리하다고 할 수 있다.

Table 3에 본 연구에서 제조한 촉매들을 사용하여 HAN 수용액 분해 반응 실험을 수행한 결과를 정리하였다. HAN 수용액 분해 반응에서 무촉매 분해의 경우 분해개시온도( $T_{dec}$ )는 124 °C이지만, 촉매를 사용한 분해 반응에서는 훨씬 낮은 온도에서 분해개시온도를 얻을 수 있다. 활성금속과 알루미늄을 담지하지 않은 metal foam 촉매상에서 분해개시온도는 109.7 °C까지 내릴 수 있었다. 즉, metal foam의 구성 성분인 Ni, Cr 및 Al이 활성금속으로서의 역할을 수행하여

**Table 3.** Catalytic decomposition of HAN-based liquid propellant

Catalysts	$T_{dec}$ (°C)	$\Delta P$ (mbar)
thermal	124.	115
metal foam	109.7	106.3
alumina/metal foam-550	99.1	256.7
alumina/metal foam-1200	125.0	172.5
Ru/alumina/metal foam-550	95.5	336.8
Ru/alumina/metal foam-1200	110.9	127.2

HAN 수용액의 분해반응을 촉진할 수 있음을 알 수 있다. Alumina/metal foam-550의 경우는  $T_{dec}$ 와 P가 각각 99.1 °C와 256.7 mbar로 나타나서 열분해 반응은 물론이고 metal foam 만 사용한 반응보다 우수한 성능을 보임을 알 수 있다. 더 나아가서 Ru/alumina/metal foam-550의 경우는  $T_{dec}$ 와 P가 각각 95.5 °C와 336.8 mbar로 나타나서 alumina/metal foam-550에 비해서 더 우수한 활성을 보였다. 즉, Ru이 HAN 수용액의 분해반응에서 활성금속으로서의 역할을 할 수 있음이 확인되었다. 즉, wash coating 방법으로 제조한 Ru/alumina/metal foam 촉매는 HAN 수용액 분해반응용 촉매로서의 역할을 할 수 있음을 확인하였다.

Ru/alumina/metal foam 촉매의 내열성을 분석하기 위하여 이 촉매를 1,200 °C에서 소성한 후 HAN 분해 반응실험을 수행하였다. Ru/alumina/metal foam-1200 촉매의  $T_{dec}$ 는 110.9 °C로 상승하여 Ru/alumina/metal foam-550 촉매에 비해서 저온 분해 활성이 저하되었다(Table 3). 이러한 원인으로는 첫째, 질소흡착실험 결과에서 확인한 바와 같이 Ru/alumina/metal foam을 1,200 °C에서 소성하면 기공이 거의 사라져서 표면적과 기공 부피가 급격하게 감소하기 때문이다. 두 번째 원인은 Ru의 소결을 들 수 있는데, XRD 분석 결과에서 확인한 바와 같이 Ru/alumina/metal foam을 1,200 °C에서 소성하면 Ru의 입자 크기가 증가하여 촉매 표면에서의 Ru 활성점의 수가 감소하기 때문이다. 따라서, 추가적인 연구를 통해서 Ru/alumina/metal foam의 내열성을 개선할 필요성이 있다.

#### 4. 결론

Wash coating 방법으로 metal foam 지지체에 알루미나를 담지시키는 과정의 최적 조건을 선정하였다. 알루미나 wash coating 횟수가 증가할수록 약 7 nm의 직경을 갖는 메조기공이 지속적으로 발달하여 표면적과 기공 부피가 증가하는데, metal foam에 알루미나를 코팅하는 과정을 12회 반복하는 것이 최적이라고 판단하였다. 이 지지체에 Ru을 담지한 Ru/alumina/metal foam 촉매의 표면에도 메조기공이 잘 발달하였다. 활성금속과 알루미나를 담지하지 않은 metal foam 자체만으로도 HAN 수용액의 분해반응을 촉진할 수 있음을 알 수 있었다. Ru/alumina/metal foam-550촉매의 경우는 열분해 반응에 비해서 분해개시온도를 큰 폭으로 낮추었고,  $\Delta P$ 를 크게 증가시킬 수 있어서, HAN 수용액 분해 반응에서 우수한 활성을 보였다. 그러나 이 촉매를 1,200 °C에서 소성하면 반응 활성이 저하되는데 이는 촉매의 표면적과 기공 부피가 급격하게 감소하고 Ru이 소결되기 때문이다. 추가적인 연구를 통해서 Ru/alumina/metal foam의 내열성을 개선할 필요성이 있다.

#### 감사

본 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(과제번호 NRF-2017M1A3A3A02016209).

#### References

- Amrousse, R., Katsumi, T., Azuma, N., and Hori, K., "Hydroxylammonium nitrate (HAN)-based green propellant as alternative energy resource for potential hydrazine substitution: From lab scale to pilot plant scale-up," *Combust. Flame*, **176**, 334-348 (2017).
- Oommen, C., Rajaraman, S., Chandru, R. A., and Rajeev, R., "Catalytic Decomposition of Hydroxylammonium Nitrate Monopropellant," *Proc. Int. Conf. Chem. Chem. Process (ICCCP 2011)*, **10**, 205-209 (2011).
- Amrousse, R., Katsumi, T., Itouyama, N., Azuma, N., Kagawa, H., Hatai, K., Ikeda, H., and Hori, K., "New HAN-based Mixtures for Reaction Control System and Low Toxic Spacecraft Propulsion Subsystem: Thermal Decomposition and Possible Thruster Applications," *Combust. Flame*, **162**(2), 2686-2692 (2015).
- Tanaka, N., Matsuo, T., Furukawa, K., Nishida, M., Suemori, S., and Yasutake, A., "The "Greening" of Spacecraft Reaction Control Systems," *Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.*, **48**(4), 44-50 (2011).
- Katsumi, T., Kodama, H., Matsuo, T., Ogawa, H., Tsuboi, N., and Hori, K., "Combustion characteristics of HAN-based liquid propellant," *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **45**(4), 442-453 (2009).
- Amrousse, R., Katsumi, T., Bachar, A., Brahmi, R., Bensitel, M., and Hori, K., "Chemical engineering study for hydroxylammonium nitrate monopropellant decomposition over monolith and grain metal-based catalysts," *React. Kinet. Mech. Catal.*, **111**(1), 71-88, (2014).
- Amrousse, R., Katsumi, T., Sulaiman, T., Das, B. R., Kumagai, H., Maeda, K., and Hori, K., "Hydroxylammonium nitrate as green propellant: Decomposition and stability," *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propuls.*, **11**(3), 241-257 (2012).
- Courthéoux, L., Amariei, D., Rossignol, S., and Kappenstein, C., "Thermal and Catalytic Decomposition of HNF and HAN Liquid Ionic as Propellants," *Appl. Catal. B: Environ.*, **62**(3-4), 217-225 (2006).
- Vyazovkin, S., and Wight, C. A., "Ammonium Dinitramide: Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition," *J. Phys. Chem. A*, **101**(31), 5653-5658 (1997).
- Gronland, T.-A., Westerberg, B., Bergman, G., Anflo, K., Brandt, J., Lyckfeldt, O., Agrell, J., Ersson, A., Jaras, S., Boutonnet, M., and Wingborg, N., "Reactor for Decomposition of Ammonium Dinitramide-based Liquid Monopropellants and Process for the Decomposition," US7137244B2 (2006).
- Giani, L., Groppi, G., and Tronconi, E., "Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(14) 4993-5002 (2005).
- Bhattacharya, A., Calmidi, V. V., and Mahajan, R. L., "Thermophysical properties of high porosity metal foams," *Int. J. Heat Mass Transf.*, **45**(5), 1017-1031 (2002).

13. Sirijaruphan, A., Goodwin, Jr, J. G., Rice, R. W., Wei, D., Butcher, K. R., Roberts, G. W., and Spivey, J. J., "Metal foam supported Pt catalysts for the selective oxidation of CO in hydrogen," *Appl. Catal. A Gen.*, **281**(1-2), 1-9 (2005).
14. Roy, P. S., Park, N-K., and Kim, K., "Metal foam-supported Pd-Rh catalyst for steam methane reforming and its application to SOFC fuel processing," *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(9), 4299-4310 (2014).
15. Jee, C. S. Y., Özgüven, N., Guo, Z. X., and Evans, J. R. G., "Preparation of high porosity metal foams," *Metall. Mater. Trans. B*, **31**(6), 1345-1352 (2000).
16. Kim, D., Yu, B., Cha, P., Yoon, W., Byun, J., and Kim, S., "A study on FeCrAl foam as effective catalyst support under thermal and mechanical stresses," *Surf. Coatings Technol.*, **209**, 169-176 (2012).
17. Samad, J. E., Nychka, J. A., and Semagina, N. V., "Structured catalysts via multiple stage thermal oxidation synthesis of FeCrAl alloy sintered microfibers," *Chem. Eng. J.*, **168**(1), 470-476 (2011).
18. Giani, L., Cristiani, C., Groppi, G., and Tronconi, E., "Washcoating method for Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition on metallic foams," *Appl. Catal. B Environ.*, **62**(1-2), 121-131 (2006).
19. Meille, V., "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces," *Applied Catalysis A: General*, **315**, 1-17 (2006).
20. Cheekatamarla, P. K., and Finnerty, C. M., "Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications," *J. Power Sources*, **160**(1), 490-499 (2006).
21. Hong, S., Heo, S., Kim, W., Jo, Y. M., Park, Y.-K. and Jeon, J.-K., "Catalytic decomposition of an energetic ionic liquid solution over hexaaluminate catalysts," *Catalysts*, **9**(80), 1-15 (2019).
22. Heo, S., Kim, M., Lee, J., Park, Y. C., and Jeon, J.-K., "Decomposition of ammonium dinitramide-based liquid propellant over Cu/hexaaluminate pellet catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **36**, 660-668 (2019).
23. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., "Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, **87**(9-10), 1051-1069 (2015).