

# N<sub>2</sub>O 추진제 분해 촉매의 고온 내열 특성 연구

백진오\* · 김태규\*\*

## Study on the Characteristics of Thermal-resistance Catalyst for N<sub>2</sub>O Propellant Decomposition

Jinoh Baek\* · Taegu Kim\*\*

### ABSTRACT

The characteristics of thermal-resistance catalyst for N<sub>2</sub>O propellant decomposition were studied in the present study. Si was added to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support to stabilize its surface area at high temperature (>1000 °C). Ru was used as a catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition. The prepared catalysts were characterized using SEM, EDS and XRD analysis, and N<sub>2</sub>O conversion was measured as reaction temperatures. The Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si catalyst showed better performance than Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

### 초 록

아산화질소를 추진제로 사용하기 위해 아산화질소의 촉매 분해 특성과 고온 하에서 내열성을 연구하였다. 기존의 Ru 촉매의 내열성을 개선하기 위해 추가적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체에 Si를 담지시킨 후 Ru를 담지하였다. 관형 반응기를 이용하여 반응온도에 따른 아산화질소의 전환율을 측정하고, Si 첨가에 의한 분해특성에 대해서 연구하였다. 반응온도가 높을수록 전환율이 우수했고, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si 촉매가 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 높은 전환율을 보였다.

Key Words: N<sub>2</sub>O(아산화질소), Propellant(추진제), Catalyst(촉매), Catalytic decomposition(촉매분해), Reactor(반응기)

### 1. 서 론

웃음가스로 널리 알려진 아산화질소(N<sub>2</sub>O)는 현재 주로 사용되고 있는 맹독성의 하이드라진(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)을 대체하기 위한 단일 추진제로써 연구가 활발히 이루어지고 있다[1]. N<sub>2</sub>O는 상온 52기압 이상에서 액화되기 때문에 저장성이 용이하

고 자체 가압 특성으로 인해 추가적인 추진제 공급 시스템이 필요 없으므로 낮은 저장 밀도를 보완할 수 있다[1]. 또한 제조 인프라 구축이 잘 되어 있고 상온에서 충분히 안정하기 때문에 취급이 용이하여 비용을 절감할 수 있다.

N<sub>2</sub>O는 기화열이 낮기 때문에 전기저항제트 추력기의 추진제로 사용할 경우 낮은 전력으로도 높은 비추력을 얻을 수 있으며, 냉-가스 추력기의 추진제로써 질소와 비슷한 비추력을 갖는다[1]. 그리고 식 (1)과 같은 화학 반응을 통해

\* 조선대학교 항공우주공학과 대학원

\*\* 조선대학교 항공우주공학과

연락처, E-mail: taegu@chosun.ac.kr

질소와 산소로 분해되고, 82 kJ/mol의 열을 발생한다. 이와 같은 반응으로 고온의 가스를 발생하기 때문에 다양한 추진 장치에 응용할 수 있다[1].



위와 같은 화학반응식을 통해 분해되면 생성물로 고온 고압의 질소와 산소를 발생하게 된다. 고온의 산소를 생성하기 때문에 로켓의 점화기, 동력발생장치, 이중 추진체 및 하이브리드 로켓의 자연 점화 장치로도 이용될 수 있다.

$N_2O$ 는 520 °C 이상에서 열분해가 가능하지만, 100%의 전환율을 얻기 위해서는 매우 높은 온도가 필요하다[1]. 그러나 촉매를 사용하면 분해 온도를 200 °C 까지 낮출 수 있고 480 °C 이상에서는 100%의 전환율을 얻을 수 있다[2]. 촉매를 이용한 분해반응이 시작된 이후에는 반응열에 의해 분해반응이 유지되어 추가적인 열 공급이 필요가 없기 때문에 추진 장치의 에너지 사용을 크게 줄일 수 있다. 그러나  $N_2O$  분해 반응에서 단일 분해 온도가 1640 °C이기 때문에 고온에서 내열성이 있는 촉매 개발이 필수적이다[1]. 따라서 본 연구에서는 고온에서 내열성이 우수한 촉매를 개발하기 위해 Ru 촉매를 이용하여 다양한 조건에서 촉매 분해 반응 실험을 수행하였다.

Table 1. Preparation parameter of catalysts prepared in the present study

Sample	Catalyst	Ru (mol%)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub> Si loading(g)
S1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-
S2	Si-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.33
S3	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	-
S4	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Si	5	0.33
S5	Ru-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Si	5	0.33

\* S1, S2 catalysts were calcined at 1200 °C S3, S4, S5 were calcined at 700 °C for 2 hours in the air atmosphere.

## 2. 촉매합성 및 반응실험

### 2.1 촉매합성

현재까지  $N_2O$  분해를 위한 연구는 낮은 농도에서 이루어져 왔으나  $N_2O$ 를 추진제로써 사용하기 위해서는 100%의 촉매 분해가 이루어져야 하며, 고온에서 내구성 있는 촉매 개발이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 촉매활동이 우수한 것으로 알려진 Ru 촉매를 사용하였으며, 지지체로는 열적 안정성을 보완할 수 있고 표면적이 넓은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용하였다[1]. 또한 촉매 내열성을 향상시키기 위해 Si를 지지체에 담지하였다. Ru 전구체로는 RuCl<sub>3</sub>를 사용하였고, Si 전구체로는 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si를 사용하였으며, 함침법을 이용하여 지지체에 담지하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 분해 반응 실험 전 전기로(furnace)에서 1200 °C로 가열하였으며, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si 촉매는 Ru을 담지하기 전에 Si를 담지하고 1200 °C로 가열하였고, Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si는 전처리 과정이 없는 지지체에 Ru과 Si를 동시에 담지하였다. 각각의 촉매는 합성 이후 전기로를 이용하여 700 °C로 하소하였다. 모든 가열과정은 공기상태에서 10 °C/min 속도로 온도를 상승시킨 후 2시간동안 유지하였다. Table 1은 최종 합성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si, Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si (S1-S5) 촉매의 합성조건을 나열하였다. 각 촉매의 특성을 파악하기 위해 SEM, EDS, XRD 분석을 각각 수행하였다.

### 2.2 분해반응실험

합성된 촉매는 쿼츠 관형 반응기에 삽입하였고, MFC를 이용하여  $N_2O$  유량을 조절하였다. 전기로를 이용하여 온도를 제어하였고,  $N_2O$  분해 반응 과정 동안 열전대(Thermocouple)를 이용하여 온도를 측정하였다. 가스 크로마토그래피(gas chromatography)를 이용하여  $N_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ 를 분석하였고, Lab-view 프로그램을 이용하여 모든 데이터를 수신하였으며, 각 기체의 조성비를 통해  $N_2O$  전환율을 계산하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 지지체의 비표면적(Specific surface area)

본 연구에서 사용된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 비표면적이  $100\text{ m}^2/\text{g}$  이상이지만,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 가열을 하면 표면 구조가 단계적으로  $\beta$  phase,  $\alpha$  phase로 전환되면서 비표면적이  $5\text{ m}^2/\text{g}$  이하로 급감한다고 알려져 있다. 그러나 Si를 담지한 촉매는 고온에서 가열된 후에도 표면 구조가 유지될 수 있었으며, 그 원인으로 지지체를 고온 가열시 Si가 지지체의 내열성을 향상시킨 것으로 판단된다.

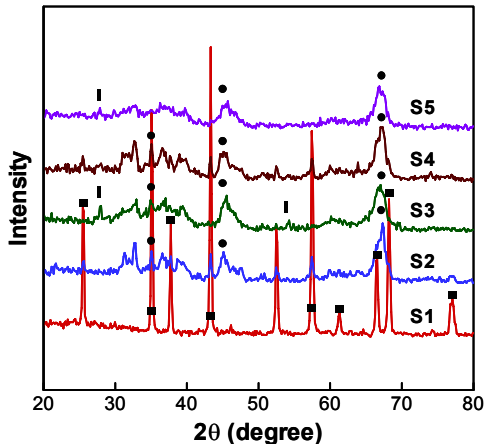


Fig. 1 XRD patterns of the S1-S5 catalysts. (▪)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (●)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (◻)  $\text{RuO}_2$  [3, 4]

Figure 1은 XRD(X-Ray Diffraction)를 이용한 S1-S5의 성분 분석 그래프이다. S1과 S2의 피크를 통해 고온으로 가열시  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 phase 전환이 되는 것을 확인할 수 있으며, Si에 의해  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 phase 전환을 지연시킨다는 것을 알 수 있다. 또한 촉매의 피크 크기를 통해 각 촉매들의 개략적인 결정구조를 판단할 수 있으며, 피크의 크기가 큰 S1 촉매는 지지체의 표면에 결정이 형성되었다는 것을 확인하였다. S4 촉매는 Ru를 담지 했음에도 불구하고 Ru 피크를 확인할 수가 없었으며, 그 원인으로 다공성이 우수한 지지체의 표면 구조로 인해 Ru이 충분히 분산되어 있기 때문으로 판단된다.

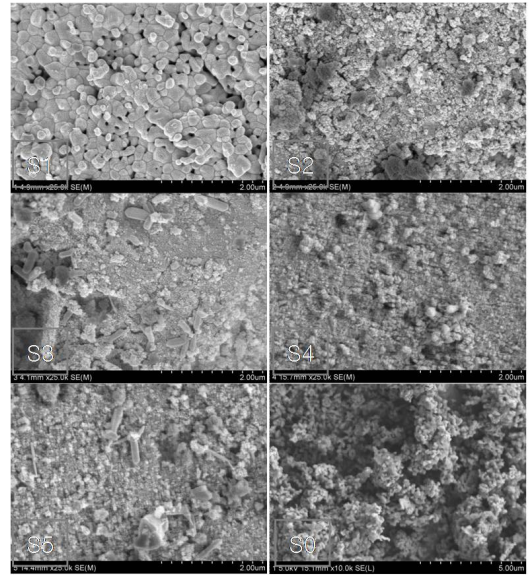


Fig. 2 SEM images of the S1-S5 catalysts. The S0 is a bare  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  support

### 3.2 지지체의 표면 구조 분석

Figure 2는 촉매의 표면 구조를 SEM(Scanning electron micrographs)을 이용하여 확대 촬영한 사진이다. S1과 S2를 비교했을 때 S1 촉매의 표면 구조가 더욱 평평해 보이는 것을 볼 수 있다. 그리고 촉매 S3은 지지체 표면에 뚜렷한 결정을 관찰할 수 있는 반면, S1과 S4는 S3에 비해 결정 형태가 작거나 거의 관찰할 수 없으며, S5는 S3과 S4의 중간 정도의 형태를 나타내고 있다. 위 결과를 통해 Si는 고온에서 가열 시에 지지체의 표면 구조에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 물질의 열적 변화에도 영향을 주는 것으로 판단된다. 그리고 S4와 S5의 비교를 통해 Si와 Ru을 함께 담지 하는 것보다 Si를 담지 후에 Ru을 담지 하는 것이 더욱 효과적이라는 것을 알 수 있다.

Figure 3은 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 촉매에 합성된 주요 원소를 분석한 결과이다. 촉매 S3에는 Al과 Ru이 표시되어 있으며, S4에는 Al과 Ru, Si가 표시되어 있다. XRD, SEM 분석 결과와 종합하여 고려해 볼 때 S4에는 Ru이 존재하지만 결정 형태로 형성되지 않았으며, S3에 나타나 있는 결정은 Ru으로 판단할 수 있다.

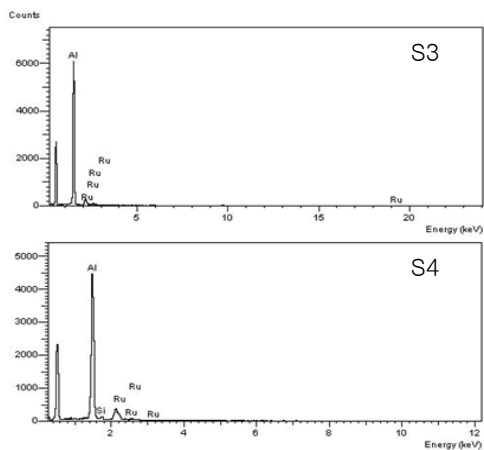


Fig. 3 EDS analysis of the S3, S4 catalysts

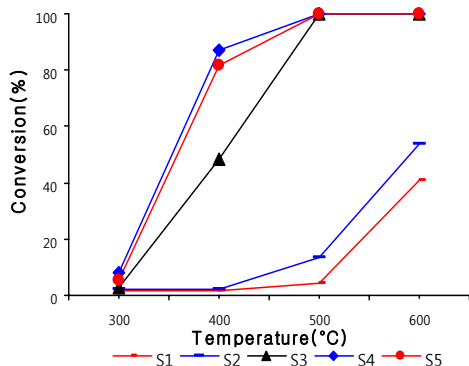


Fig. 4 N<sub>2</sub>O conversion as a function of temperature on each catalyst

### 3.3 반응 온도에 따른 촉매분해특성

Figure 4는 S1-S5의 온도에 따른 N<sub>2</sub>O 전환율을 나타내고 있다. 온도가 높을수록 전환율은 증가하였고, Ru이 함침된 촉매는 500°C 에서 100% 전환율을 보였으나, 400°C 에서는 Si의 담지 여부에 따라 전환율에서 상당한 차이를 보였다. 그리고 S5에 비해 S4가 더 높은 전환율을 보였으며, Ru이 함침되지 않은 N<sub>2</sub>O 분해 과정에서는 500 °C에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 전환율은 4.5%로 Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 전환율 13.18%에 비해 상당히 낮은 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과는 지지체에 담지된 Si가 N<sub>2</sub>O 분해반응에 있어서 아래와 같은 긍정적인 작용을 한 것으로 판단된다.

첫 번째는 S1과 S2를 통해 Si가 N<sub>2</sub>O분해 반응에서 Ru과 함께 촉매로 작용하여 반응성을 증대

시킬 수 있다는 점과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면 구조를  $\gamma$ 상태로 유지시킴으로써 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 자체로서의 촉매 성능을 개선할 수 있으며, 두 번째는 지지체의 표면 구조 전환을 지연시킴으로써 촉매의 표면적을 증가시켜 분해반응을 향상시킨 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

N<sub>2</sub>O 촉매 분해 특성에 대한 연구를 수행하였다. 반응온도가 높을수록 N<sub>2</sub>O 전환율은 증가하였으며, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si 촉매가 낮은 온도에서 더 높은 전환율을 나타냄으로 Si는 N<sub>2</sub>O 분해 반응에서 긍정적인 요소로 작용하였다. SEM과 XRD 분석을 통해 Si에 의해  $\gamma$ 에서  $\alpha$ 로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 phase 전환이 지연되는 것을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

1. 김태규, 용승주, 박대일, "추진제 응용을 위한 아산화질소의 촉매 분해 특성연구" 한국항공우주학회 논문집, 제38권, 4호, 2010, pp. 369~375.
2. H.C. Zeng, X.Y. Pang, "Catalytic decomposition of nitrous oxide on alumina-supported ruthenium catalysts Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Vol. 13, No. 2, 1996, pp. 4
3. P. Siva Sankar Reddy, Nayeem Pasha, M.G.V. Chalapathi Rao, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, "Direct decomposition of nitrous oxide over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by deposition-precipitation method", Vol. 8, No. 9, 2006, pp. 1408
4. Shaomin Zhu, Xiaodong Wang, Aiqin Wang, Tao Zhang, "Superior performance of Ir-substituted hexaaluminate catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition", Vol. 131, No. 1-4 2007, pp. 341