

BADANIE KATALITYCZNEGO ROZKŁADU 98% NADTLENKU WODORU Z WYKORZYSTANIEM KATALIZATORÓW Al_2O_3/Mn_xO_y , PROMOWANYCH TLENKAMI METALI PRZEJŚCIOWYCH

PAWEŁ SURMACZ, GRZEGORZ RARATA

Institut Lotnictwa, Centrum Technologii Kosmicznych

Streszczenie

Nadtlenek wodoru w różnych stężeniach był i jest stosowany chemicznych w napędach rakiety. Im wyższe stężenie wodnego roztworu, tym wyższe, możliwe do uzyskania, osiągi silnika. Jednak stosowanie nadtlenu wodoru o wysokim stężeniu (powyżej 90%) wymaga użycia specjalnych katalizatorów rozkładu, odpornych na udar termiczny i mechaniczny (wiele cykli szybkiego nagrzewania i chłodzenia) a także na długotrwałe przebywanie w temperaturze ponad 900°C w środowisku bogatym w tlen.

Prezentowana praca ma na celu zbadanie grupy katalizatorów na nośnikach ceramicznych (różne odmiany polimorficzne tlenku glinu), z fazą aktywną w postaci tlenków manganu, domieszkowanych tlenkami: żelaza, chromu, kobaltu oraz promowanych samarem lub lantanem. Badania będą realizowane w specjalnie do tego celu zaprojektowanych komorach katalitycznych, w warunkach zbliżonych do tych, jakie panują w silnikach rakiety. Wyniki badań pozwolą na ocenę przydatności zastosowania różnych katalizatorów do rozkładu nadtlenu wodoru klasy HTP w silnikach rakiety na jedno- i dwuskładnikowy materiał pędny.

Słowa kluczowe: Nadtlenek wodoru, heterogeniczne katalizatory rozkładu H_2O_2 , napędy rakiety

WPROWADZENIE

Od lat sześćdziesiątych dwudziestego wieku segment napędów kosmicznych był zdominowany przez hydrazynę i jej pochodne (Wernimont, Ventura, Garboden, & Mullens, 1999) a także tlenki azotu – jako podstawowe materiały pędne dla satelitów. Obecnie coraz większy udział w przemyśle kosmicznym na świecie, w tym w dziedzinie silników rakiety, przejmują małe i średnie przedsiębiorstwa. Ze względu na charakter substancji, jakimi są hydrazyna i jej pochodne, możliwość ich pozyskania jak również bezpieczne obchodzenie się z nimi, wymaga spełnienia rygorystycznych wymagań związanych z bezpieczeństwem. Koszty, związane z odpowiednią infrastrukturą, skutecznie zniechęcają małe i średnie firmy a także ośrodki badawczo-rozwojowe do zajmowania się tymi substancjami (Whitehead, 1998). Ponadto w Europie

kwestią czasu jest wydanie przez Komisję Europejską dyrektywy, całkowicie zakazującej stosowanie hydrazyny i jej pochodnych, jako substancji szczególnie niebezpiecznych dla zdrowia i środowiska. Już teraz substancje te występują na europejskiej liście REACH - regulacja o substancjach szczególnie niebezpiecznych (European Chemicals Agency, 2011).

Mając na uwadze konieczność zrezygnowania ze stosowania materiałów pędnych, na których obecnie opiera się segment napędów kosmicznych, również duże przedsiębiorstwa w Europie, działające w tym obszarze, prowadzą prace nad zastosowaniem nowych materiałów pędnych do napędu satelitów. Jednym z najpoważniejszych kandydatów do zastąpienia hydrazyny jest nadtlenek wodoru klasy HTP (Palmer & Musker, 2011).

Ze względu na własności substancji chemicznej, jaką jest nadtlenek wodoru, istnieje możliwość jego zastosowania zarówno jako wysoko wydajnego utleniacza (drugi po ciekłym tlenie pod względem wydajności) jak również wysokoenergetycznego jednoskładnikowego materiału pędnego (bowiem w procesie rozkładu H_2O_2 wydziela się energia w postaci ciepła, w wyniku czego produkty rozkładu osiągają temperaturę nawet ponad $950^\circ C$). Impuls właściwy, możliwy do uzyskania z rozkładu HTP jest o 20% niższy od hydrazyny (Wernimont, 2006). Mimo to, uniwersalność jego zastosowania jest dodatkową cechą, dzięki której nadtlenek wodoru zyskuje coraz większą popularność.

Wiedza i doświadczenie w zakresie obchodzenia się z wodnymi roztworami nadtlenku wodoru znacznie wyewoluowała od lat pięćdziesiątych dwudziestego wieku, kiedy H_2O_2 był jeszcze używany w napędach satelitarnych. Jednym z najistotniejszych faktów jest, że nadtlenek wodoru, oczyszczony z substancji, promujących jego rozkład, a także odpowiednio przechowywany, jest całkowicie stabilną cieczą. Co więcej, im wyższe stężenie (przy zachowaniu odpowiedniej czystości), tym niższe tempo powolnego, samoczynnego rozkładu (Ventura, 2005), dające się sprowadzić nawet do poziomu 0,01%/rok. Dodając do tego zależność osiągową od stężenia (Gordon & McBride, 1994), to właśnie produkt o najwyższym stężeniu, ultra czysty, jest najatrakcyjniejszy do zastosowania w napędach kosmicznych.

Zasadniczym celem pracy jest wykonanie i przeprowadzenie badań nowego, kompozytowego łoża katalitycznego do zastosowania w silnikach raketowych na jednoskładnikowy oraz dwuskładnikowy materiał pędny. Ponadto drugim równie istotnym celem jest przygotowanie zbioru wytycznych do projektowania łoż katalitycznych (w tym określenie, jakie grupy katalizatorów są najaktywniejsze do rozkładu nadtlenku wodoru) dla różnych zastosowań.

KATALIZATORY ROZKŁADU NADTLENKU WODORU

Rola katalizatora rozkładu nadtlenku wodoru w systemach napędowych

Podobnie jak hydrazyna, nadtlenek wodoru, zastosowany w silnikach raketowych na jednoskładnikowy materiał pędny, wymaga użycia katalizatora dla jego efektywnego rozkładu. Dobór skutecznego katalizatora jest szczególnie istotny ze względu na to, że silniki korekcyjne wykonują tysiące krótkotrwałych cykli pracy w czasie całego „życia” satelity. Oznacza to, że są one wielokrotnie uruchamiane na krótki czas, przechodząc za każdym razem cykl rozgrzewania (ułamek sekundy od chwili uruchomienia) i chłodzenia (po wyłączeniu silnika). Faza rozgrzewania jest krytyczna dla silnika korekcyjnego: im dłuższa w czasie, tym wolniej osiągnane są optymalne warunki pracy silnika. Tym samym maleje sprawność systemu napędowego.

Powszechnie stosowanym rozwiązaniem w systemach napędowych satelitów, opartych na wykorzystaniu hydrazyny, jest rozgrzewanie katalizatora. Pomimo swojej skuteczności, układ grzewczy komplikuje konstrukcję silnika raketowego oraz zwiększa zapotrzebowanie na energię elektryczną w czasie działania podgrzewacza. Kamieniem milowym rozwoju napędów kosmicznych będzie opracowanie takiego katalizatora rozkładu jednoskładnikowego materiału

pędnego, który (bez wyraźnego wpływu na osiągi) nie będzie wymagał układu podgrzewania (Cervone, Torre, d'Agostino, Musker, & Roberts, 2006).

Jednym z celów bieżącej pracy jest opracowanie takiego łoża katalitycznego, które będzie zdolne do osiągania nominalnych warunków pracy w czasie poniżej 0,1 sekundy, przy zachowaniu umiarkowanego spadku ciśnienia. Prace badawcze będą prowadzone w warunkach otoczenia (ciśnienie atmosferyczne), co znacznie odbiega od warunków próżni, panujących w przestrzeni kosmicznej. Niewykluczone, że w przyszłości, jeżeli pozwolą na to warunki infrastrukturalne, zostaną przeprowadzone badania środowiskowe w komorze próżniowej.

Innowacją, zastosowaną w pracy, będzie kompozytowe łoże katalityczne. Słowo „kompozytowe” oznacza, że katalizatory (kilka rodzajów jednocześnie w jednym łożu), w formie granulki o rozmiarach 2 – 6mm i różnorodnych kształtach, będą rozmieszczone strefowo w łożu katalitycznym. Strefy będą mechanicznie oddzielone za pomocą siatek o średnicy takiej, jak wewnętrzna średnica łoża. Zastosowane będą specjalne siatki stalowo-ceramiczne, nasycone cienką warstwą platyny, będące również katalizatorem rozkładu nadtlenu wodoru.

Nośniki

Bardzo istotnym elementem heterogenicznych katalizatorów rozkładu nadtlenu wodoru klasy HTP, zwłaszcza tego o stężeniu 98%, jest odpowiednio wytrzymały termicznie i mechanicznie nośnik. Podstawowym zadaniem takiego nośnika jest zwiększenie powierzchni fazy aktywnej i zwiększenie wytrzymałości mechanicznej i termicznej całego katalizatora. Dodatkowo, może on być źródłem centrów aktywnych innego typu niż sama faza aktywna, albo modyfikować jej strukturę elektronową. Nośniki użyte w badaniach to SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

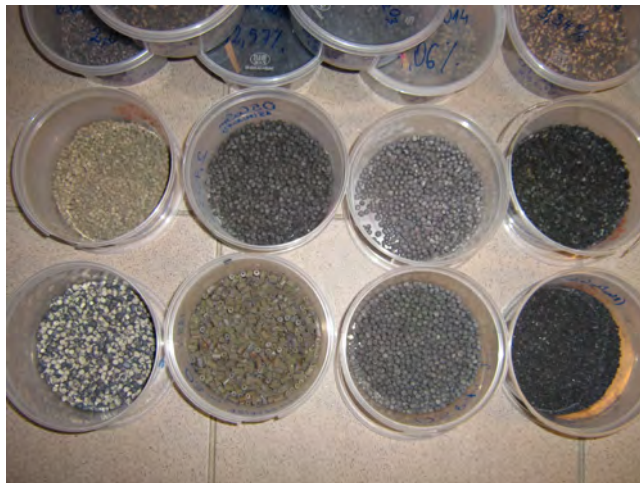
Faza aktywna i promotory

Generalnie, faza aktywna złożona z tlenków manganu jest źródłem centrów aktywnych jednego bądź różnych typów, na których powstają kompleksy przejściowe podczas rozkładu cząsteczek nadtlenu wodoru wchodzących w kontakt z tą fazą. Ważną jej cechą jest wielkość rozwinięcia powierzchni – im większa, tym lepiej. Dodatkowo, faza aktywna jest domieszko- wana innymi tlenkami metali przejściowych oraz w niektórych przypadkach promowana tlenkiem samaru lub lantanu, co ma na celu zwiększenie aktywności całego katalizatora.

Metoda preparatyki katalizatorów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}_x\text{O}_y$, zastosowana w projekcie

Preparatyka katalizatorów rozkładu nadtlenu wodoru odbywa się na specjalnym stanowisku. Porcja nośników, w postaci polimorficznych odmian tlenków glinu oraz tlenku krzemu, uformowanych w granulki o różnych kształtach (kulki, walce, pierścienie), rozmiarach (2 – 6mm) oraz o różnorodnej strukturze powierzchni (krystaliczne, porowate) jest wstępnie ważona. Następnie odbywa się proces kalcynacji nośnika w wysokiej temperaturze 600°C lub 700°C przez 2 godziny oraz ponowne ważenie próbki. Nośniki są impregnowane wodnym roztworem nadmanganianu potasu w podwyższonej temperaturze przez co najmniej godzinę (niektóre pod obniżonym ciśnieniem). W trakcie procesu impregnacji odbywa się mieszanie, w celu poprawy równomierności rozprowadzenia wodnego roztworu KMnO_4 na powierzchni granulki. Kolejna faza procesu preparatyki katalizatorów polega na kalcynacji zaimpregnowanych nośników w temperaturze 600°C lub 700°C przez 2 godziny. W wyniku kalcynacji na powierzchni nośnika powstają krystality tlenków manganu, tworzące strukturę fazy aktywnej

katalizatora. Po wysuszeniu i ochłodzeniu do temperatury otoczenia, gotowa porcja katalizatora jest ponownie ważona, w celu określenia przyrostu masy, związanego z wprowadzeniem fazy aktywnej. Na podstawie przyrostu masy, w stosunku do początkowej masy nośnika, obliczany jest udział fazy aktywnej. Zestaw próbek gotowych do badań katalizatorów został pokazany na Rys. 1.



Rys. 1. Próbkki katalizatorów, przeznaczone do badań rozkładu nadtlenuku wodoru

APARATURA BADAWCZA

W celu realizacji zaplanowanych prac, została zaprojektowana i wykonana specjalna aparatura badawcza. W jej skład wchodzi następujące elementy: naciśnieniowy układ zasilania dla nadtlenuku wodoru, komory katalityczne (wyposażone w punkty pomiarowe), zestaw termopar i czujników ciśnienia, przepływomierz, czujnik siły do pomiaru ciągu (komory katalitycznej w układzie silnika raketowego), elektroniczny układ sterowania pracą zaworów elektromagnetycznych (oparty na komputerze PC) oraz aplikacja, przeznaczona do zapisu danych z czujników.

Naciśnieniowy układ zasilania nadtlenuku wodoru, przedstawiony na Rys. 2, został w całości wykonany ze stali nierdzewnej (gatunki AISI 304 oraz 316). Połączenia poszczególnych elementów są uszczelnione PTFE. Również uszczelki wewnętrzne zaworów elektromagnetycznych są wykonane z materiałów, w pełni kompatybilnych z nadtlentkiem wodoru. W celu dalszej poprawy kompatybilności oraz dla zapewnienia bezpieczeństwa obsługi, wszystkie elementy układu zasilania przeszły procedurę mycia i pasywacji chemicznej.

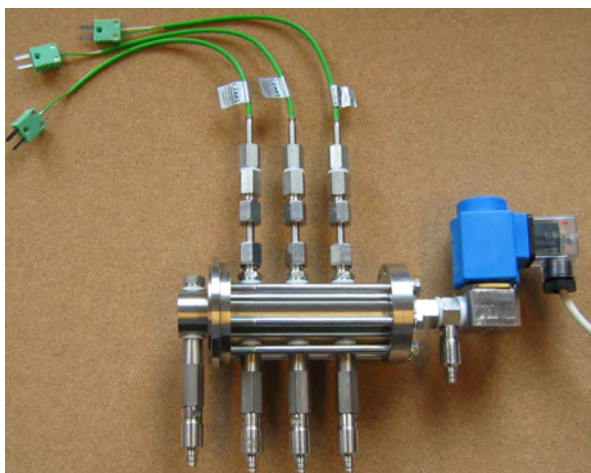
Komory katalityczne zostały zaprojektowane w układzie modułowym. Każdy z elementów: zwężka Ventouri'ego, płytka rozpraszająca, obudowa komory, płytka podtrzymująca oraz dysza może być zastąpiony innym zespołem, o tej samej geometrii zewnętrznej (wymaganej do zapewnienia standaryzacji połączeń) oraz różnej geometrii wewnętrznej (dobrej w zależności od potrzeb w zakresie parametrów przepływu materiału pędnego). Dzięki tak zaprojektowanemu zestawowi komponentów istnieje możliwość badania różnych konfiguracji łoża katalitycznego. Zestaw wykonanych komponentów został przedstawiony na Rys. 3. Na Rys. 4 pokazano pełną konfigurację komory wraz z elementami pomiarowymi, oraz zaworem elektromagnetycznym.



Rys. 2. Nadciśnieniowy układ zasilania nadtlenku wodoru



Rys. 3. Komponenty komór katalitycznych

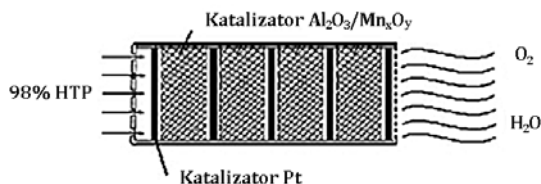


Rys. 4. Komora katalityczna wraz z zestawem termopar i czujników ciśnienia

W pracach badawczych do pomiaru siły ciągu zostanie wykorzystany tensometryczny czujnik siły Wobit KMM20, o zakresie pomiarowym 0 – 100 N. Do pomiaru ciśnienia posłużą czujniki Keller PA-21PY o zakresie 0 – 20 bar, umieszczone w układzie zasilania, na wlocie do kolektora, wzdłuż komory katalitycznej oraz w przekroju krytycznym dyszy. Do pomiaru temperatury posłużą termopary Czaki TP-216 typu K, o zakresie pomiarowym do 1100°C. W układzie zasilania zostały wykorzystane zawory elektromagnetyczne Danfoss EV210B o średnicy gniazda 3mm. Badania zostaną przeprowadzone w Laboratorium Testowym Silników Raketowych Instytutu Lotnictwa.

METODYKA POMIARÓW I INTERPRETACJI WYNIKÓW

W założeniu, badania katalitycznego rozkładu nadtlenuku wodoru, prowadzone w ramach bieżącego projektu, będą podzielona na dwa zasadnicze etapy. Pierwszym z nich jest zbadanie aktywności oraz innych cech (trwałość, podatność na udar termiczny, dezaktywacja) różnych katalizatorów (różne nośniki, udział fazy aktywnej, domieszkowanie i promowanie). Badania będą prowadzone w układzie przepływowych komór katalitycznych, wzdłuż których zostaną umieszczone elementy pomiarowe: 3 czujniki ciśnienia i 3 termopary w komorze o długości 100mm oraz po 2 egzemplarze w komorze o długości 50mm. Spodziewanymi wynikami badań będą dane o temperaturze i ciśnieniu w zdefiniowanych punktach pomiarowych, wykonywane w czasie przepływu 98% nadtlenuku wodoru przez łoża katalityczne. Umieszczenie kilku termopar wzdłuż łoża pozwoli na uzyskanie danych o tempie przyrostu temperatury wzdłuż komory katalitycznej. Dane te pozwolą na ocenę minimalnej długości łoża (dla konkretnego katalizatora), niezbędnej do spełnienia określonych wymagań.



Rys. 5. Schemat kompozytowego łoża katalitycznego

Na podstawie wyników wstępnych badań zostanie wybrana grupa katalizatorów, które najlepiej spełniają postawione wymagania. Posłużą one do skomponowania wielu różnych konfiguracji kompozytowych (strefowych) łoż katalitycznych (Rys. 5), które następnie zostaną zbadane w sposób analogiczny do badań wstępnych.

WNIOSKI

Realizacja prac badawczych, obejmujących doświadczenia katalitycznego rozkładu nadtlenuku wodoru w specjalnych, kompozytowych łożach katalitycznych, jest przewidziana na okres maj – grudzień 2014 roku. Wszystkie prace, poprzedzające rozpoczęcie testów, zostały dotychczas wykonane. Należą do nich: przygotowanie odpowiedniej ilości 98% nadtlenuku wodoru, projekty i wykonanie aparatury oraz wytworzenie próbek katalizatorów. Wstępnym wynikiem przeprowadzonych badań będzie klasyfikacja przygotowanych katalizatorów pod względem przydatności ich zastosowania do rozkładu nadtlenuku wodoru. Ostatecznie zostaną zdefiniowane i doświadczalnie zbadane konfiguracje strefowe katalizatorów (kompozytowe łoża katalityczne). Dzięki danym, uzyskanym w czasie prac doświadczalnych, możliwe będzie

w przyszłości projektowanie zoptymalizowanych – pod względem wymiarów, masy, osiągnięć – komór katalitycznych do zastosowania w napędach kosmicznych.

LITERATURA

- [1] Cervone, A., Torre, L., d'Agostino, L., Musker, A. J., & Roberts, G. T. (2006). Development of Hydrogen Peroxide Monopropellant Rockets.
- [2] European Chemicals Agency. (2011, May 26). Agreement of the Member State Committee on the Identification of Hydrazine as a Substance of Very High Concern.
- [3] Gordon, S., & McBride, B. (1994). Chemical Equilibrium with Applications. Cleveland: NASA Glenn Research Center.
- [4] Palmer, M. J., & Musker, A. J. (2011). Experimental Assessment of Heterogeneous Catalysts for the Decomposition of Hydrogen Peroxide. *47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. San Diego, California: AIAA.
- [5] Ventura, M. (2005). Long Term Storability of Hydrogen Peroxide. *41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. Tuscon: AIAA.
- [6] Wernimont, E. J. (2006). System Trade Parameter Comparison of Monopropellants: Hydrogen Peroxide vs Hydrazine and Others. *42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. Sacramento, CA: AIAA.
- [7] Wernimont, E. J., Ventura, M., Garboden, G., & Mullens, P. (1999). Past and Present Uses of Rocket Grade. *2nd International Hydrogen Peroxide Propulsion Conference*. West Lafayette.
- [8] Whitehead, J. C. (1998). Hydrogen Peroxide Propulsion for Smaller Satellites. *12th AIAA/USU Conference on Small Satellites*. Utah State University.

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF 98% HYDROGEN PEROXIDE WITH THE USE OF Al_2O_3/Mn_xO_y CATALYSTS, PROMOTED BY TRANSITION METAL OXIDES

Abstract

Hydrogen Peroxide in various concentrations has been and still is used in chemical rocket propulsion. The higher concentration of HP water solution the higher, possible to obtain, performance of an engine. However, the use of highly concentrated hydrogen peroxide (above 90%) requires to use special catalysts for its decomposition. These catalysts should withstand thermal and mechanical stress for a lot of cycles as well as long stay-time in very hot – above 900°C – oxygen-rich environment.

The project, presented in this paper, is to investigate a specific group of catalyst, consisted of ceramic aluminum oxide pellets, acting as support, with the active phase, containing manganese oxides. The active phase is doped with iron, chromium and cobalt oxides and promoted with samarium and lanthanum oxides. The investigation will be made using special catalyst chambers. Internal chamber conditions – flow, pressure, temperature – will be similar to those, which are in rocket engines. The result of this work will serve as a reference to assess the usefulness of various catalysts for HTP decomposition and its utilization in rocket propulsion.

Keywords: hydrogen peroxide, heterogeneous catalysts for H_2O_2 decomposition, rocket propulsion

Pracę wykonano w ramach realizacji kontraktu No. 4000107738/13/NL/KML, finansowanego przez Europejską Agencję Kosmiczną.