

过氧化氢催化剂及其催化剂床技术综述

雷娟萍

(陕西动力机械设计研究所, 陕西 西安 710100)

摘要: 介绍了过氧化氢催化剂及其催化剂床技术的发展过程, 包括从最初的液体喷注催化技术到发展较为成熟的银网催化剂床直到新型结构的整体式催化剂床。当前过氧化氢催化剂床的发展趋势是: 高床载荷、床长短且装配简单、起动性能好、工作寿命长; 催化剂床结构也不断从传统结构向新型结构发展。

关键词: 过氧化氢; 催化分解; 银网催化剂床; 层板催化剂床

中图分类号: V434

文献标识码: B

文章编号: (2005)06-0030-05

Review of the catalyst decomposition technique of hydrogen peroxide

Lei Juanping

(Shaanxi Power Machine Design and Research Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The development of the catalyst decomposition technique of hydrogen peroxide will be discussed here, from the primitive liquid catalyst decomposition technique, and the pellet catalyst beds to the silver screen catalyst beds and the newest platelet catalyst beds. At present, the development trend of hydrogen peroxide catalyst bed is high bed flux, short bed length and easy to assemble, good start capability, long work life. The configuration of catalyst beds also keep changing from traditional form to new configuration.

Key words: hydrogen peroxide; catalyst decomposition; catalyst bed

1 引言

过氧化氢作为航天推进剂, 具有密度比冲高、贮存方便、冷却性能好且分解产物对环境无污染,

是一种绿色推进剂, 在注重环境保护的今天, 越来越受到人们的关注。近十年来, 各国先后开展了对过氧化氢的研究工作, 并取得了显著的成果。过氧化氢催化分解技术是其作为航天推进剂的关键技术之一, 因此, 引起了更为广泛的关注。

收稿日期: 2005-06-03; 修回日期: 2005-08-29。

作者简介: 雷娟萍 (1980—), 女, 硕士研究生, 研究领域为液体火箭发动机。

作为航天推进剂,过氧化氢可以作为双组元推进剂的氧化剂使用,也可以直接作为单组元推进剂使用。在任何过氧化氢推进系统中,过氧化氢的催化分解是一个十分重要过程,要为推进系统提供燃气,很明显要求分解十分迅速,那么,在推进系统中,过氧化氢催化剂床的作用就显得尤为重要了。

2 液态催化剂

从20世纪40年代到70年代,人们对许多不同的过氧化氢催化剂系统进行了试验。早期的系统装置中大部分采用的是液态催化剂喷注技术,而其中多数是使用高锰酸盐溶液作为催化剂。

1936年,德国进行了过氧化氢的研制工作,促进了以过氧化氢为动力的潜艇研制,并研制出一种用过氧化氢和高锰酸盐溶液作为催化剂驱动功率为29.8千瓦的涡轮。V-1飞机的引射器和V-2导弹也采用了液态催化剂喷注催化分解技术来分解80%的过氧化氢,其中V-2导弹使用的催化剂是高锰酸钾溶液。1937年,Helmuth Walter设计的

Heinkel-He52飞行器,使用高锰酸钙溶液为推进剂催化分解80%过氧化氢。

液体催化剂催化分解技术的缺点主要有:液体催化剂所含有的水分会稀释过氧化氢,会导致比冲较低;催化分解时,液体催化剂会被消耗掉,最后从喷管排出,这样分解效率也不高。

3 颗粒状催化剂

由于液体催化剂催化分解比冲较低,且系统复杂,随后人们研制了固态催化剂床催化分解技术。颗粒状催化剂床就是其中之一,它是用多孔颗粒状物质作为催化剂载体。载体颗粒一般为18-24目,载体上涂有催化剂,当过氧化氢流过催化剂床时,与颗粒载体上的催化剂发生化学反应,从而使过氧化氢得到催化分解。

二战期间,德国的过氧化氢/煤油潜艇发动机使用颗粒催化剂催化分解过氧化氢。二战后,美国和英国开始使用颗粒催化剂床。美国红石导弹涡轮泵气体发生器使用的催化剂就是充满高锰酸钙的碳化硅颗粒。

表1 催化剂特性(工业反应器获得)

Tab.1 Characteristics of catalysts obtained in an industrial reactor

催化剂	过氧化氢浓度 (wt%)	反应器特性					
		床载		室压	能力		
		g/(cm ² ·s)	kg/(kg·s)	MPa	寿命/s	kg/kg	脉冲数/Hz
K-83+K-85 (混装)	75~95.5	4~6	0.7	0.6~1.5	2000	1200	40000
		20	2.5	4	2400	6000	4~6
		26	3.0	4	940	2500	4~6
K-86	75~95.5	2.5	0.20	0.6~1.5	6.0·10 ⁴	12000	10000
		3.0	0.24		1.9·10 ⁴	4500	
		5.0	0.40		0.5·10 ⁴	2000	
		8.0	0.60		0.3·10 ⁴	1000	
K-87	75~100	4~6	1.0~2.0	0.6~1.5	2000	—	40000
K-88	75~100	3~6	0.5~0.6	0.6~1.5	2000	—	2000
		48	6	12	12000	48000	120
		90	11	12	1000	11000	—
		110	14	12	500	7000	—
K-90	75~100	4~6	0.5~0.7	0.6~1.5	2000	—	20000
K-95	75~100	4~6	0.5~0.7	0.6~1.5	2000	—	20000

Armstrong et al 在 US5, 711, 146 中发明了上量为 0.1wt%~35wt% 的负载型贵金属催化剂, 用以分解浓度大于 90% 的过氧化氢。其活性组分是 Ru 含量为 20%~70% 的 Ru/Ir 和 Ru/Pt 体系, 选用表面积为 $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.3\sim 0.5\text{ml}/\text{g}$ 的 Al_2O_3 、 SiO_2 等载体, 催化剂采用七次浸渍七次焙烧的方法制备。此新型催化剂具有高活性和高的低温分解效率, 可以作为头部催化剂或单独使用。

俄罗斯科学中心应用化学所从 1996 年起已陆续研制出了 K-83、K-85、K-86、K-87 系列催化剂, 用于浓度低于 95% 的过氧化氢分解。催化剂 K-88、K-90、K-95 也已通过研制试验, 计划用于浓度高达 100% 的过氧化氢进行分解。其中 K-87 催化剂颗粒是通过将多孔镍块浸渍在高锰酸钾溶液中制备而成, 并制备成大小 $4\sim 5\text{mm}$ 的块状颗粒, 催化剂床的孔隙率控制在 40%~50% 范围内; 它可在温度低于 -40°C 的情况下启动。表 1 为催化剂的一些特性参数。

目前颗粒状催化剂床存在的主要问题为: 床载较低、寿命短、起动性能差; 而且很容易破碎, 这样会造成床流阻过大或流量降低, 影响催化剂床性能。

4 银网催化剂床

20 世纪 60 年代中期, 人们发明了更轻巧且寿命更长的银网催化剂床, 在美国和英国颗粒催化剂床逐渐被其取代。目前, 它是最常用于分解过氧化氢的催化剂床。其结构由镀银金属丝网构成, 对镀层的厚度加以控制; 也可以采用纯银丝网。图 1 为典型的银网催化剂床。金属丝网一层层叠放; 网的目数或开口面积沿催化剂床是变化的, 一般银网的目数为 20~40 目, 前端(入口端)的开口面积小于后端(出口端); 将摞起的网层压紧, 典型的压紧力为几兆帕或更高, 以减少催化剂床的空隙并增加流道的曲折性。银网催化剂床的原理与颗粒催化剂床的原理类似。过氧化氢流经催化剂床银网时, 在催化剂银的作用下, 过氧化氢分解为气态氧和水蒸汽, 并产生热。产生的热导致银网和过氧化氢温度升高, 促使化学反应速度加速。在几毫秒内过氧化氢分解反应速度迅速提高,

并达到分解的绝热温度。反应速度可以无限地持续, 直至外来物使银网失效。

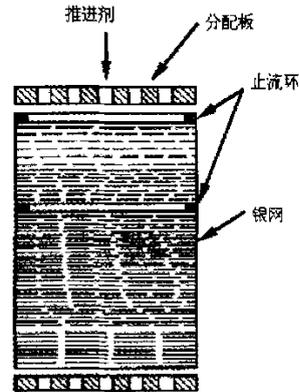


图 1 传统的银网催化剂床

Fig.1 Traditional screen bed design

银网催化剂床被应用于诸多装置, 如 Centaur、Viking、X-1、X-15、Mercury、BlackArrow 等。

在英国的 BLACK KNIGHT 计划中, Gamma 火箭发动机镀银镍网催化剂床分解过氧化氢, 从 1958 至 1965 年, 该计划用这种催化剂成功地进行了 22 次飞行。

2004 年美国通用动力公司研制了一种新型高性能过氧化氢催化剂床, 床载最高可达到 $98\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$, 试验中发现燃烧室压力的粗糙度 $< 3\%$ 。

这种网状催化剂床的实际流道是不规则的。虽然在催化剂床中液流存在一个总的流动方向, 但实际上催化剂床的局部流向是不均匀的。这种局部流向不均导致流动不均, 催化剂床的液体区域特别不希望存在这种流动不均, 它会导致流动的“汇集”, 将催化剂床“淹没”。设置止流环和将床压紧可以在某种程度上减轻这种状态, 但无法根除。

在使用过程中, 银网催化剂床中的银会快速流失而失活; 当高浓度过氧化氢浓度大于 93% 时, 银网就会失去应有的机械强度, FMC 公司的研究报告认为, 银网是 90% 过氧化氢的优良催化剂, 但 98% 过氧化氢的分解温度为 948.8°C , 超过了银的熔点 843°C 而使银熔化。

另外, 一般银网催化剂床的结构尺寸较大而

笨重，压降大，床载较低；而且价格昂贵。

5 新型高性能整体式催化剂床

5.1 过氧化氢堇青石催化剂床

2002 年，美国普渡大学航空航天学院研制出了一种新型的堇青石催化剂床，它是把高锰酸钠加载到堇青石基陶瓷材料上。堇青石是一种新型高孔密度试验性材料，成本较低，可被挤压成不同尺寸、形状和孔密度的多孔结构。每个孔都在长度方向上贯穿整块堇青石，给过氧化氢部分分解所形成的两相混合物提供一个确定的流道。

试验时，将堇青石圆柱锯成了很多薄片，每片厚度大约 8.5mm，一层一层摞起来，相邻两层薄片流道偏离。装载在分解室上，试验结果发现特征速度效率稳定状态值达到 95%，点火过程中没有出现可见白烟，证明分解比较完全，催化剂床性能较好。后来对试验结果进行分析，液体过氧化氢在流道壁上化学反应转化成气相，在流道壁产生的气体可能会阻止液体与流道壁的接触，所以直流通堇青石催化剂床性能较差。而薄片基催化剂床上两相邻薄片的流道相偏离，这就使已形成的管流在两薄片相交处分裂成不同的管流。当流体分离时，被迫与其它催化剂表面接触，促

使其进一步分解，从而提高催化剂床性能。

5.2 层板式催化剂床

2003 年，Aerojet 公司将层板技术应用于催化剂床设计，研制出一种高床载、高性能的催化剂床，此种催化剂床流道示意图见图 2。它是用化学刻蚀的方法在每层薄板上刻蚀出等距离的通孔（板上镀有催化剂），板片背面刻出一定深度的盲孔，然后在板上镀银催化剂；最后把板片叠放在一起并用扩散焊连接成单块整体式结构。这样液体可以侧向流动，而且可以直接和下一层板片进行撞击，可以提高过氧化氢与催化剂的接触面积，促进过氧化氢催化分解的效果，从而大幅提高床载，减少结构尺寸与重量。这种催化剂床流道设计具有高度的灵活性和准确性，可通过流动控制参数在催化剂床的流阻和分解性能二者之间进行优化，得出流阻低、分解性能高的最佳方案。

经扩散焊为单块整体式结构后，用电子束焊将单个整体式催化剂床与不锈钢法兰焊在一起（如图 3、图 4）。然后安装在推力室上用过氧化氢浓度为 90% 对催化剂床性能进行测试，试验结果见表 2。催化剂床在床载为 $43.4\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ 下工作 678s，在 $46.9\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ 下工作 238s，经历了 55 次启动（完整的热循环），其性能没有出现可测的下降，结果表明其性能较高。

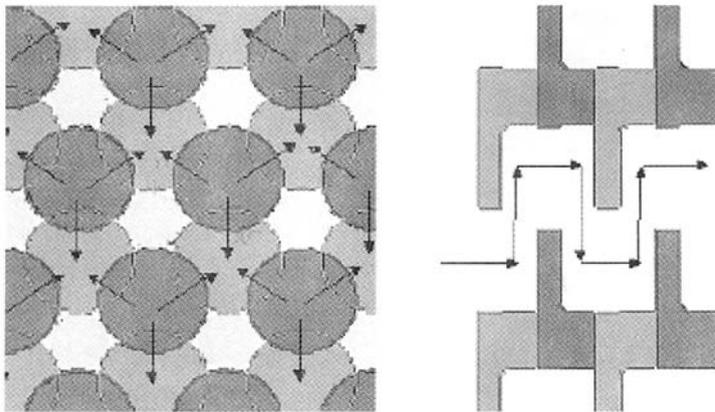


图 2 层板式催化剂床流道示意图

Fig.2 Platelet catalyst bed flow path

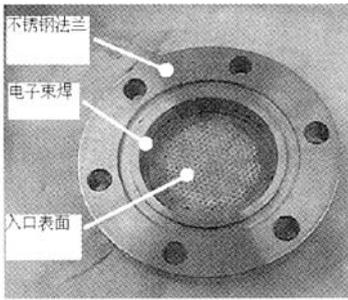


图3 催化剂床组合件的进口端

Fig.3 Inlet of catalyst bed assembly

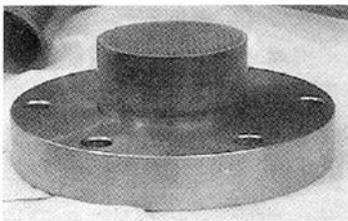


图4 催化剂床组合件的出口端

Fig.4 Exit of catalyst bed assembly

表2 试验结果一览表(90%过氧化氢)

Tab.2 Summarized test results: 90% H₂O₂

方案: 床长/mm	p_f / MPa	Δp / MPa	$G/(g/cm^2s)$
001/14.2	12.08	1.23	42
002/13.0	14.43	1.23	42
	10.57	1.40	42
	2.10	3.33	42.7
	1.75	3.5	42
003/13.0	12.08	1.58	42

6 结论

近年来,随着航天界过氧化氢应用的复苏,对过氧化氢催化分解技术的研究也随之变火。从最初的液体催化剂发展到颗粒状催化剂床,到银网催化剂床,直至现在的新型催化剂床,性能不断提高。这将为过氧化氢单双组元点火技术奠定更为坚实的基础。

参考文献:

- [1] James Ponzio. Small Envelope; High flux 90% hydrogen peroxide catalyst bed[R]. AIAA 2003-4622.
- [2] Curtis I, Mc Neal Jr, William E Anderson. The peroxide pathway[R]. NASA 00-11682.
- [3] Trisha R Beutien. Cordierite-based catalytic bed for 98% hydrogen peroxide[R]. AIAA2002-3853.
- [4] Oarchenko N, Vedic. Hydrogen peroxide as monopropellant catalysts and catalyst beds experience from more than thirty years of exploitation[R]. Russia; St.Petersburg; 14; Dobrolubov av; 197198.
- [5] M Ventura, P Mullens. The use of hydrogen peroxide for propulsion and power[R]. AIAA99-2880.
- [6] J JRusek. Future of hydrogen peroxide for space propulsion and power application[R]. First international conference on green propellant for space propulsion.
- [7] 杨黄河. 过氧化氢分解反应及其催化剂的研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2001, 5.
- [8] Eric J Wernimont, Dick Durant. State of art high performance hydrogen peroxide catalyst beds[R]. AIAA 2004-4147.
- [9] E Wernimont, P Mullens. Capability of hydrogen peroxide catalyst beds[R]. General Kinetics; LLC Aliso Viejo; CA; AIAA-00-3555.
- [10] Eric J Wernimont, Dick Durant. Development of a 250 lbv kerosene-90%hydrogen peroxide truster[R]. AIAA 2004-4148.
- [11] M Ventura, E Wernimont. Advancements in high concentration hydrogen peroxide catalyst beds[R]. AIAA-01-3250.
- [12] Annamaria Russo Sorge, Maria Turco, Giuseppe, et al. Decomposition of hydrogen peroxide on MnO₂/TiO₂ catalysts[J]. University of Naples"Federico II;" 80125 Naples; Italy. Journal of Propulsion and Power; Vol.20; No.6; November- December 2004.

(编辑: 侯 早)