

# 一氧化二氮无毒推进剂催化分解研究

贾月, 张浩, 李亚

(北京航天试验技术研究所, 北京 100074)

**摘要:** 为研究一氧化二氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 推进剂, 建立了  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解装置, 对  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解条件进行了研究, 使用电阻丝外加热方式, 将催化床外壁加热到  $400^\circ\text{C}$  后切断电源, 贮箱压力维持在  $0.4\text{MPa}$  的条件下, 纯  $\text{N}_2\text{O}$  流经催化剂发生分解, 并能维持反应持续进行, 最终催化床外壁温度可达到  $500^\circ\text{C}\sim 760^\circ\text{C}$ 。选择性能优良的催化剂 C-2 和添加剂 T-B, 可使  $\text{N}_2\text{O}$  催化床外壁的催化分解温度达到  $980^\circ\text{C}$ , 具备了与燃料着火的条件。

**关键词:** 推进剂; 一氧化二氮; 催化分解

**中图分类号:** V51

**文献标识码:** A

**文章编号:** (2008) 03-0058-05

## Research on catalytic decomposition of green propellant $\text{N}_2\text{O}$

Jia Yue, Zhang Hao, Li Ya

(Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

**Abstract:** The equipment for  $\text{N}_2\text{O}$  catalytic decomposition was built for research on the  $\text{N}_2\text{O}$  propellant. Cut off power supply after the outer catalyst bed was heated to  $400^\circ\text{C}$ . Using outer heating method, the pressure keeping  $0.4\text{MPa}$  within the tank, pure  $\text{N}_2\text{O}$  was decomposed and this reaction can be kept. The outer temperature of catalyst bed can reach  $500^\circ\text{C}\sim 760^\circ\text{C}$ . The C-2 and additive T-B can improve the outer temperature up to  $980^\circ\text{C}$ . This temperature provides the fuel ignition condition.

**Key words:** propellant;  $\text{N}_2\text{O}$ ; catalytic decomposition

### 1 引言

目前, 我国所使用的液体推进剂大都是硝基

氧化剂/肼类燃料自燃双组元推进剂, 这类推进剂属于剧毒化学品, 因此研制无毒推进剂取代有毒推进剂已势在必行, 这也是当今火箭推进剂研究领域的发展方向。

收稿日期: 2007-11-01; 修回日期: 2008-03-28。

作者简介: 贾月 (1978—), 女, 工程师, 研究领域为液体推进剂。

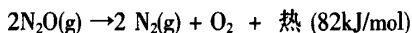
以往研制无毒推进剂都首选过氧化氢<sup>[1]</sup>,但过氧化氢化学稳定性较差、遇热或杂质易于分解,贮存及使用过程中都存在安全隐患,从安全的角度来讲不是最理想。本课题所选用的一氧化二氮不仅弥补了过氧化氢的不足,还具有其本身特有的优势。一氧化二氮又名氧化亚氮,俗称笑气。它具有以下优点:(1)无毒。作为吸入麻醉剂,不以工业毒物论<sup>[2]</sup>。(2)安全。一氧化二氮属于高压液化气体,它只能助燃,本身不会燃烧。(3)材料相容性比较好。一氧化二氮与发动机常用结构材料都能相容,对材料没有特殊要求。(4)成本低。(5)可自身增压。(6)贮存密度(液态密度)比较高,液态密度 1200kg/m<sup>3</sup>左右。(7)可以在空间长期贮存。

国外在一氧化二氮无毒推进剂方面已进行了很深入的研究,并取得突破性进展,而我国在这方面的研究则刚刚起步。一氧化二氮无毒推进剂不管是在军用导弹还是民用小型卫星上都有用武之地,有助于轨姿控推进系统的无毒化,在国防及航天事业上是极具发展前途的一种推进剂。

## 2 催化分解装置

### 2.1 原理

一氧化二氮催化分解主要原理如下:



在标准状态下,每摩尔一氧化二氮分解约产生 82kJ 热量,但是要先对其输入热量,来引发这个反应。激发一氧化二氮热分解的活化能约为 250kJ/mol。为了保持所需要的反应热,必须将气体加热到 1000℃以上。催化剂可以降低活化能,使一氧化二氮在 200℃左右分解。

### 2.2 催化分解装置的设计

催化分解试验装置分为贮箱、催化分解室、管路及连接件、数据采集系统等几大部分。

由于一氧化二氮是在催化分解室中的催化剂床上发生分解反应,因此,催化剂床的设计决定了推力室的性能。催化分解室采用不锈钢材质,长度、直径和外形设计参考国外的研究参数。

两个压力传感器分别用于监测贮箱压力及催化床出口处压力。热电偶分别安装在催化床的外

壁上和出口处,用以测量催化床外壁加热温度和 N<sub>2</sub>O 分解后喷出气体的温度。

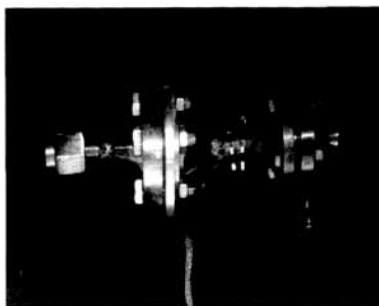


图1 催化分解室实物图

Fig.1 Catalytic decomposition cell



图2 催化分解装置实物图

Fig.2 Catalytic decomposition equipment

## 3 N<sub>2</sub>O 催化分解研究

### 3.1 催化剂与催化床组合的单独传热试验

催化床在催化分解试验前,对其加温性能进行测试,找到在预热过程中,催化床材质的热损耗与催化剂实际被加热的温度,以便找到最佳预热时间和加热功率。

根据催化分解的原理,理论上只需将催化剂加热到活化温度,就已经满足点火的条件。但试验中,加热器提供的热量,除了部分通过对流方式散失外,主要用于加热金属外壳和催化剂。试验中金属外壳吸收的热量 and 通过表面散失的热量都是不必要的热量浪费<sup>[3]</sup>。

从图3可以看出,催化床外壁温度与中心温度存在一定的温差,温差范围在 125℃~170℃之

间, 加热过程中, 催化床内温度随着外热源温度的升高也平稳上升, 其中主要的热量损失为金属外壳吸收的热量和通过表面散失的热量。

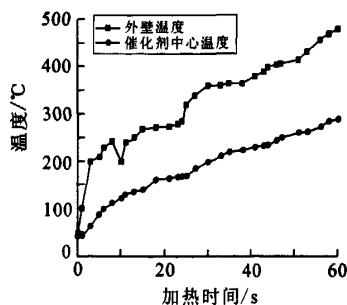


图3 催化床预热内外壁实测温度

Fig.3 Measured inner and outer wall temperatures of heated catalytic bed

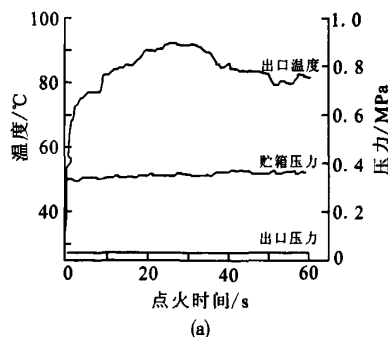
### 3.2 催化剂的选择

亚拉巴马大学 (UAH) 在多种催化剂材料中, 包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、铱(Ir)等进行催化剂的筛选<sup>[4]</sup>。实验研究结果表明, 铱基催化剂 Shell-405 (一种广泛应用于空间飞行的肼催化剂) 对于  $N_2O$  分解具有最高的活性和选择性。

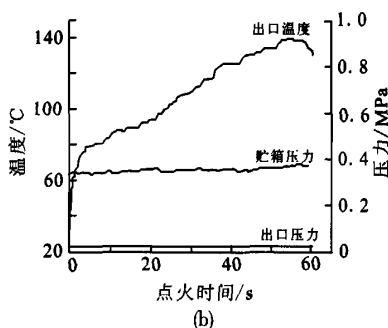
国外在催化剂方面的大量研究对我们的催化剂选择有着有益的影响。我们直接选择了肼类催化剂用于  $N_2O$  催化分解研究。对于建立的催化分解装置, 催化剂性能的评价有几个重要方面, 如预热温度、反应后催化床温度、催化床出口温度、催化床出口压力等。对于这几个重要因素, 试验装置分别设计并安装了测量点。已经进行试验的催化剂有两种分别为不同粒径的催化剂 C-1 和 C-2, 其中 C-1 的粒径大于 C-2 的粒径。

图 4 (a) 中  $N_2O$  持续供应压力 0.4MPa, 催化床外壁加热到 400℃后切断电源, 点火时间 60 秒, 催化床点火中最高温度为 400℃。图 4 (b) 中  $N_2O$  持续供应压力 0.4MPa, 催化床外壁加热到 400℃后切断电源, 点火时间 60 秒, 催化床点火中最高温度为 520℃。图 5 (a) 中  $N_2O$  持续供应压力 0.4MPa, 催化床外壁加热到 400℃后切断电源, 点火时间 180 秒, 催化床点火中最高温度为 761℃, 催化剂为第一次使用。图 5 (b) 中  $N_2O$  持续供应

压力 0.4MPa, 催化床外壁加热到 400℃后切断电源, 点火时间 200 秒, 催化床点火中最高温度为 605℃, 催化剂为第一次使用。



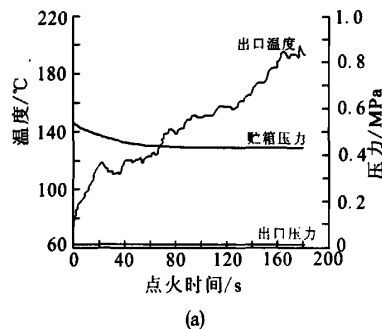
(a)



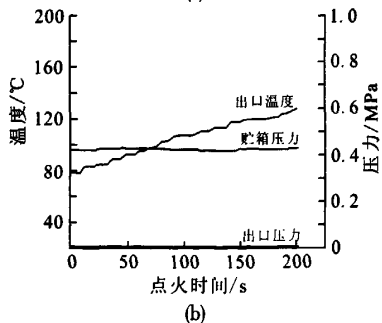
(b)

图4 C-1 催化分解试验参数曲线

Fig.4 Curves for C-1 catalytic decomposition test



(a)



(b)

图5 C-2 催化分解试验参数曲线

Fig.5 Curves for C-2 catalytic decomposition test

图 4 和图 5 是催化剂 C-1 和 C-2 在基本相同的条件下进行的点火试验, 从图中可以看出: 在进行催化分解试验过程中, 出口压力的检测不是很理想, 分析原因认为是催化分解产生的气体较少, 压力变化很小, 压力传感器不能灵敏地检测; 出口温度虽然可检测, 但是与催化床外壁温度传感器显示的温度有着很大的差别, 分析原因认为是虽然催化分解反应时放出的热量很高, 但是在出口的热损失也很严重, 热量大部分被散失到环境中。因此在试验过程中, 对我们有着重要帮助的数据就是催化床外壁传感器检测到的温度, 它能够较直观地反映催化分解试验情况。

C-1 在点火试验中, 出口温度在  $90^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$  之间, 点火过程中, 催化床的最高温度为  $520^{\circ}\text{C}$ 。而 C-2 的出口温度在  $120^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$  之间, 催化床的最高温度达到  $761^{\circ}\text{C}$ 。虽然两种催化剂的点火时间不同, 但从催化床外壁的升温情况来看, C-2 催化剂的升温速度较快, 升温幅度较大, 在一分钟内, C-2 可以使催化床外壁的温度上升到  $600^{\circ}\text{C}$  左右, 而 C-1 只能达到  $520^{\circ}\text{C}$ 。在我们将催化床外壁的温度传感器连接到数据采集系统上后 (见图 4), 可以明显地看到这一现象。

通过试验证明, C-2 的催化性能要优于 C-1, 从理论上解释, C-2 的粒径小于 C-1, 与  $\text{N}_2\text{O}$  接触的表面积要大, 因此催化分解反应较充分。

### 3.3 催化剂的使用寿命

在  $\text{N}_2\text{O}$  催化分解试验过程中发现, 两种催化剂在使用过最多 6 次以上 (累计时间 1200 秒) 后, 均会出现部分催化剂颗粒发白的现象, 这时催化分解温度降低或者不再发生催化分解反应, 分析原因认为, C-1 和 C-2 均由分子筛上附载有高浓度的贵金属制成,  $\text{N}_2\text{O}$  被催化分解后, 产生的热氧会使催化剂氧化变白, 因而活性降低或失去活性。

在分解温度高于  $700^{\circ}\text{C}$  时, 催化床出口的催化剂会被烧结 (图 6), 结成小块, 导致催化剂的失活, 甚至堵塞催化床。美国的研究人员在进行此项研究时<sup>[9]</sup>, 也出现过类似现象, 他们还经过试验得出结论, 催化剂长时间暴露在反应气中也会使其活性降低。



图 6 被高温烧结的 C-2

Fig.6 High temperature sintered C-2

这说明目前催化剂的耐氧化和耐高温性能还不能满足使用的需要。

### 3.4 催化分解条件试验

催化分解条件的试验是在催化剂评价与选择的试验过程中同步进行的, 催化分解试验的条件除了催化剂的性能以外, 还包括入口压力、催化床预热温度、预热时间、外电源压力调节等。

入口压力即贮箱压力由  $\text{N}_2\text{O}$  瓶口的减压阀控制。贮箱压力与  $\text{N}_2\text{O}$  的流速相关联, 影响  $\text{N}_2\text{O}$  流经催化床的速度, 促进或阻碍催化反应的发生。

经过多次不同压力的试验得出结论, 课题组设计的催化分解装置在出口压力为  $0.4\text{MPa}$  左右且持续供压时可以正常进行催化分解反应, 分析原因认为, 压力过高,  $\text{N}_2\text{O}$  流经催化床速度过快, 来不及经过充分接触后就从出口流出, 压力过低时, 进入催化床的气量不够, 催化反应不能自维持。

预热温度也是一个重要条件, 经过反复试验后, 最低预热温度为  $400^{\circ}\text{C}$ , 加热时间不超过 60 秒。在试验中, 催化床外壁在 60 秒内预热到  $400^{\circ}\text{C}$ , 催化床中心温度应该在  $230^{\circ}\text{C}\sim 270^{\circ}\text{C}$  左右, 较短的加热时间可以有效防止热量的散失。

通过试验条件优化, 使用电阻丝加热, 电压控制在  $20\sim 40$  伏之间, 对催化床外壁加热到  $400^{\circ}\text{C}$  后切断电源, 储箱压力维持在  $0.4\text{MPa}$  的条件下, 纯  $\text{N}_2\text{O}$  流经两种不同粒径催化剂均能发生部分分解, 并能维持反应持续进行。点火后, 出口和催化床温度迅速上升, 在整个点火时间内不

断升高, 出口温度和催化床外壁温度呈线形增长, 点火时间 180s, 催化床外壁温度可达到 500℃~760℃, 催化床的中心温度达到 650℃~900℃左右 (见图 7), 这与国内外研究者的研究结论相符合。

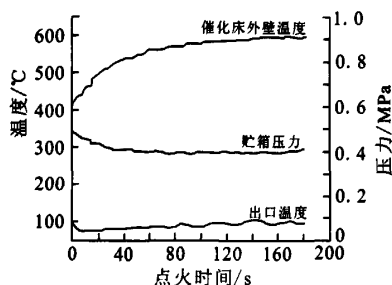


图 7  $N_2O$  催化分解情况 (C-2)

Fig.7  $N_2O$  catalytic decomposition (C-2)

### 3.5 添加剂的选择

对催化分解条件的研究基础上, 对几种气态添加剂进行了筛选。其中添加剂 T-B 具有较好的效果。先在贮箱中添加少量 T-B 后, 加  $N_2O$  持续供压至 0.4MPa, 催化床外壁加热到 400℃后切断电源, 维持 3 分钟, 点火时间 180 秒。

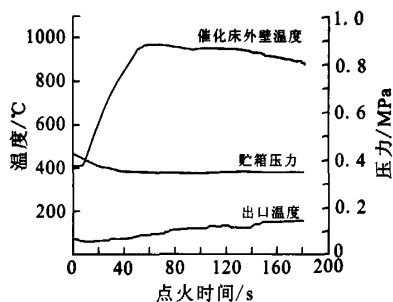


图 8 加入添加剂 T-B 后  $N_2O$  的催化分解情况 (C-2)

Fig.8  $N_2O$  catalytic decomposition adding T-B (C-2)

从试验可知, 在上述条件下, 点火 180s,  $N_2O$  催化分解反应放热更高。在添加少量添加剂 T-B 后, 进一步促进一氧化二氮催化分解, 其催化床外壁分解温度最高达到 980℃ (图 8), 如考虑到催化床内外壁存在着 125℃~170℃温差, 那么推测催化床的实际温度至少应有 1100℃, 清华大学的研究人员在使用纯  $N_2O$  进行催化分解试验时,

反应室的温度可以稳定在 900℃左右, 这说明在加入添加剂 T-B 后, 会提高反应温度。

## 4 结论

(1) 确定了催化分解试验的条件。使用电阻丝加热, 电压控制在 20~40 伏之间, 将催化床外壁加热到 400℃后切断电源, 储箱压力维持在 0.4MPa 的条件下, 纯  $N_2O$  流经两种不同粒径催化剂均能发生部分分解, 并能维持反应持续进行。点火后, 出口和催化床温度迅速上升, 在整个点火时间内不断升高, 出口温度和催化床外壁温度呈线形增长, 催化床外壁温度可达到 500℃~760℃。

(2) 选择出了性能优良的催化剂 C-2, 可使催化床外壁温度达到 700℃。

(3) 通过筛选, 得到性能良好的添加剂 T-B, 使一氧化二氮催化床外壁的催化分解温度达到 980℃, 具备了与燃料着火的条件。

添加剂可以降低初始预热温度, 这方面还有待于在以后的工作中继续探索研究, 在添加剂的优化工作中可以考虑使用复合添加剂, 以达到更好的催化分解效果。

## 参考文献:

- [1] 王万军, 唐松青. 绿色过氧化氢双组元自燃推进剂[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(5): 30.
- [2] 石青, 刘天化, 周景文, 等. 化学品毒性法规 环境数据手册(第一版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [3] 霍雪亮, 韦迪, 李路明.  $N_2O$  单组元推进剂器预热过程的建模[J]. 推进技术, 2005, 26(1): 80-83.
- [4] 冯耀辉 编译.  $N_2O$ /丙烷火箭发动机研制 [J]. 火箭推进, 2003, 29(6): 30-39.
- [5] Jason S, Roger Herdy. The Nitrous Oxide-Propane Rocket Engine A Final Report For BAA 99-22 [R]. GASL TR NO.387, 2001.

(编辑: 陈红霞)