

热分析法研究硝酸羟铵水溶液的分解

申连华, 项 锴, 鲍世国, 蒋榕培, 孙海云, 方 涛

(北京航天试验技术研究所 航天绿色推进剂研究与应用北京市重点实验室, 北京 100074)

摘 要: 为了获得硝酸羟铵水体系的分解性能, 利用 TG-DSC 技术测试和研究了硝酸羟铵 (HAN) 水溶液的热分解和催化分解特性, 通过测试不同升温速率下的分解曲线, 对 HAN 水溶液的热分解动力学进行了研究, 在此基础上, 通过傅里叶红外 (FTIR) 和在线质谱 (MS) 对硝酸羟铵水溶液的催化分解气体产物进行分析。研究表明: HAN 水溶液的催化分解放热峰是 109.8 °C, 比热分解放热峰 155.6 °C 提前了 45.8 °C; 利用 Kissinger 和 Fly-Wall-Ozawa 方程得出 HAN 水溶液热分解活化能和催化分解活化能分别是 110.6 kJ/mol 和 87.8 kJ/mol; 催化剂的加入能降低 HAN 的活化能, 使其分解温度提前; 硝酸羟铵水溶液催化分解的气体产物主要是 NO, N₂ 和 N₂O, 并提出了其可能的催化分解机理。

关键词: 硝酸羟铵; 热分解; 催化分解; 动力学

中图分类号: V312 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374(2020)05-0066-07

Investigation on the decomposition process of hydroxyl ammonium nitrate solution by thermal analysis

SHEN Lianhua, XIANG Kai, BAO Shiguo, JIANG Rongpei, SUN Haiyun, FANG Tao

(Beijing Key Laboratory of Research and Application for Aerospace Green Propellant,
Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: In order to study the decomposition performance of hydroxyl ammonium nitrate, the thermal decomposition and catalytic decomposition of the hydroxyl ammonium nitrate (HAN) solution were investigated by using the TG-DSC technology. The decomposition kinetic of HAN solution was researched by testing at different heating rate and the major gas phase products were measured by MS and FTIR. The results showed that the peak temperature of catalytic decomposition and thermal decomposition were 109.8 °C and 155.6 °C respectively. The peak temperature of catalytic decomposition was decreased by 45.8 °C compared to the peak temperature of thermal decomposition. The activation energy of the thermal decomposition and catalytic decomposition were 110.6 kJ/mol and 87.8 kJ/mol respectively by Kissinger and Fly-Wall-Ozawa equation. The addition of catalyst could reduce decomposition activation energy of HAN-water solution and make the decomposition temperature reduced. The major gas phase products were NO, N₂ and N₂O. A possible mechanism of catalytic decomposition was proposed.

收稿日期: 2019-10-12; 修回日期: 2020-03-19

基金项目: 航天科技联合基金 (6141B06260103)

作者简介: 申连华 (1988—), 男, 硕士, 研究领域为液体推进剂

Keywords: hydroxyl ammonium nitrate; thermal decomposition; catalytic; kinetics

0 引言

单组元推进系统由于具有结构简单、可靠性高、容易控制等特点而广泛应用于卫星、运载火箭和货运飞船等航天器的姿控动力系统和高性能战斗机的应急动力装置。目前,世界各国航天器单组元动力系统上使用的推进剂以肼类推进剂为主。肼类推进剂有剧毒,且易燃易爆,不但严重污染环境,而且危害操作人员生命健康和航天发射的安全。发展无毒单组元液体推进技术替代有毒的肼类推进技术,实现航天器的无毒化是世界各国的必然选择^[1-2]。与传统的肼类推进剂相比,硝酸羟铵(HAN)基推进剂具有高比冲、高密度、低冰点以及无毒无污染的特点,这使其成为世界航天领域最为关注、研究最为活跃的单组元无毒推进剂^[3-4]。HAN基单组元推进剂作为未来替代肼的无毒绿色推进剂,对其研究始终都是世界各国学者关注的焦点。

催化分解是液体单组元推进系统实现动力转换的主要方式,液体推进剂通过与催化剂作用,能够在极短的时间内发生分解燃烧,生成大量燃气从喷管高速排出而产生推力^[5]。HAN作为硝酸羟铵基单组元推进剂的主要成分,其分解过程和分解机理等特性对硝酸羟铵推进剂的性能具有重要影响。对HAN分解过程的研究,有助于获得HAN分解的机理,分解机理决定了硝酸羟铵基推进剂配方组成的合理性,这对推进剂的配方设计起到指导性作用,也对推力器的启动和产生稳定推力起着至关重要的作用^[6-9]。

目前,国外学者对HAN分解进行了多方面的研究,并取得了一定的成果。韩国先进科技学院Chang Hwan Hwang等^[10]在室压氮气氛围下,利用DSC对HAN-水-甲醇体系进行了研究,获得了水、甲醇、HAN和催化剂之间的作用机理。Amariei等^[11]研究了铂作为催化剂对HAN水溶液的分解研究,通过拉曼光谱测试HAN水溶液分解产物的种类和浓度,对不同温度下Pt催化剂的催化能力进行评估。COURTHÉOUX等^[12]研究了硅掺杂氧化铝气凝胶和干凝胶载体负载催化剂对79% HAN基推进剂

的催化分解性能。研究结果表明,气凝胶具有更好的热稳定性(耐温达到1 200 ℃),且活性金属分散更加均匀。干凝胶的催化分解性能更优,分解温度低于40℃,点火延迟期小于1 s。Chambreau等^[13]利用可调真空紫外电离气溶胶飞行时间质谱仪(VUV-TOF-PIAMS)研究HAN气溶胶在受热的Cu和Ir催化剂上的反应活性,利用荷质比和电离能的差异鉴别分解产物。研究结果表明,分解产物为NH₃, H₂O, NO, HA (Hydroxyl Amine), HNO₃和高温下出现的一小部分NO₂。而国内对HAN分解机理等研究文献相对较少。

本文利用TG-DSC热分析技术并结合红外和在线质谱对HAN水溶液的催化分解和热分解进行研究,对其热分解动力学进行了研究,获得了气体产物的动态分布面,提出了其可能的分解机理。

1 实验

1.1 实验试剂

实验所用的HAN水溶液采用复分解法制备^[14-15],经浓缩后含量达到73%;实验所用的催化剂为铈负载型氧化铝催化剂,外观为颗粒状,平均粒径20~30目,铈含量为30%。

1.2 实验设备及条件

综合热分析仪:北京恒久科学仪器厂,DTA-TGA-DSC联用仪。

采用三氧化二铝坩埚;样品量:小于10 mg;载气:高纯氩气;吹扫气流量:50 mL/min;温度范围:25~400 ℃;样品升温速率分别为2.5、5、10 K/min。

质谱仪:英国海德Hiden HPR20在线质谱分析仪,质谱范围:1~90 amu;质量分辨率≤0.2 amu,连接管温度150 ℃,接口温度150 ℃。

红外光谱仪:日本岛津的FTIR-8300傅里叶红外光谱仪。傅里叶红外光谱仪:气体池,温度150 ℃,波数精度:0.05 cm⁻¹。

操作过程:首先在氧化铝坩埚中加入铈基催化剂,然后用注射器加入一定量的硝酸羟铵水溶液,放入热分析仪器中,并利用在线质谱和红外检测其分解产物。其中将不加催化剂的热分解样品作为对照。

2 结果讨论

2.1 HAN 水溶液的分解过程研究

在高纯氩气氛围下,升温速率为 5 K/min 下,测试研究了 HAN 水溶液的催化分解和热分解的性能,得到的 TG 曲线如图 1 所示,DSC 曲线如图 2 所示。

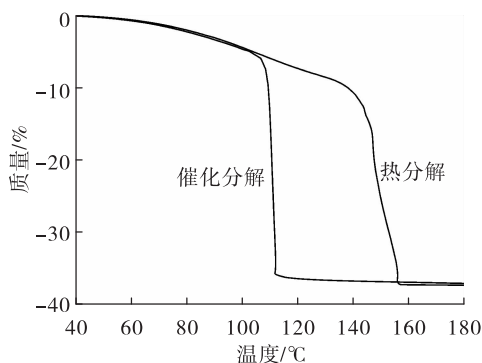


图 1 HAN 水溶液的 TG 曲线

Fig. 1 The TG curve of the HAN aqueous solution

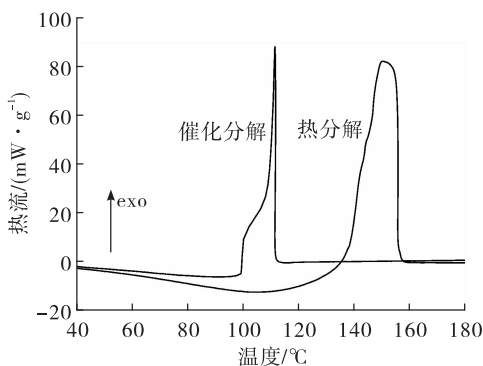


图 2 HAN 水溶液的 DSC 曲线

Fig. 2 The DSC curve of the HAN aqueous solution

由图 1 中 TG 曲线可以看出, HAN 水溶液的催化分解过程包括如下两个阶段:第一阶段温度范围是 50 ~ 106.9 °C, 为缓慢失重阶段, 对应于水分的挥发;第二阶段为急剧失重阶段, 温度范围是 106.9 ~ 111.8 °C, 对应于 HAN 的催化分解, 催化分解的结束温度为 111.8 °C。HAN 水溶液热分解曲线也包括两个阶段, 从 30 ~ 140.5 °C, 为缓慢失重阶段, 对应于水分的挥发, 从 140.5 ~ 156.2 °C 对应于 HAN 的热分解, 热分解的结束温度为 156.2 °C。可以看出, 催化分解的结束温度要比热分解的结束温度提前了 44.4 °C。

由图 2 中 DSC 曲线可以看出, HAN 水溶液的催化分解和热分解的曲线均在 100 °C 左右有小的吸热峰, 对应于 HAN 水溶液中水分的挥发。同时两曲线分别在 109.8 °C 和 155.6 °C 都存在一个明显放热峰, 分别对应于 HAN 的催化分解和热分解, 可以看出, HAN 水溶液的催化分解放热峰比 HAN 水溶液的热分解峰提前 45.8 °C, 这是由于催化剂的存在降低了 HAN 的活化能, 使 HAN 分解更容易进行, 所以使 HAN 水溶液的分解放热峰提前。对两个曲线放热峰进行积分, 得出催化分解和热分解的放热量分别为 1 150.3 J/g 和 894.2 J/g。HAN 催化分解的放热量要明显高于热分解, 可能原因是催化剂的加入能使 HAN 的分解更加完全, 从而使催化分解的放热量增加。

2.2 HAN 水溶液分解的动力学研究

利用非等温 DSC 可以测得不同升温 (2.5、5、10 K/min) 下 HAN 水溶液的反应放热峰, 通过 Kissinger 法和 Fly-Wall-Ozawa 法对 HAN 水溶液分解曲线进行处理, 可得热分解和催化分解公式为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T_p}$$

$$\lg \beta = \lg\left(\frac{AE}{RG(a)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$$

式中: β 为升温速率, K/min; T_p 为 HAN 水溶液分解放热峰, K; E 为分解反应活化能, J/mol; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为气体常数, 8.314 J/(mol · K)。图 3 为不同升温速率下的 HAN 水溶液的催化分解和热分解曲线。

由图 3 可以看出, 随着升温速率增加, HAN 水溶液的分解放热峰有向高温方向移动的趋势, 这是因为当升温速率较小时, HAN 分解释放的热量跟不上温度的变化, 表现在较低的温度下就开始分解放热; 当升温速率增加时, 反应释放的热量跟不上温度的变化, 表现为 HAN 分解的放热峰后移。对不同升温速率下的 HAN 水溶液分解的 DSC 曲线进行处理, 得到的放热峰温值数据如表 1 所示。可以看出在相同升温速率下, 催化分解的放热量也要明显高于热分解, 而在不同升温速率下的 HAN 水溶液的总的放热量基本上差别不大。根据表 1 峰温和 Kissinger、Ozawa 方程, 利用最小二乘法分别以 $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1000/T_p$ 作图和以 $\lg \beta \sim 1000/T_p$ 作图得到曲线如图 4 和图 5 所示。

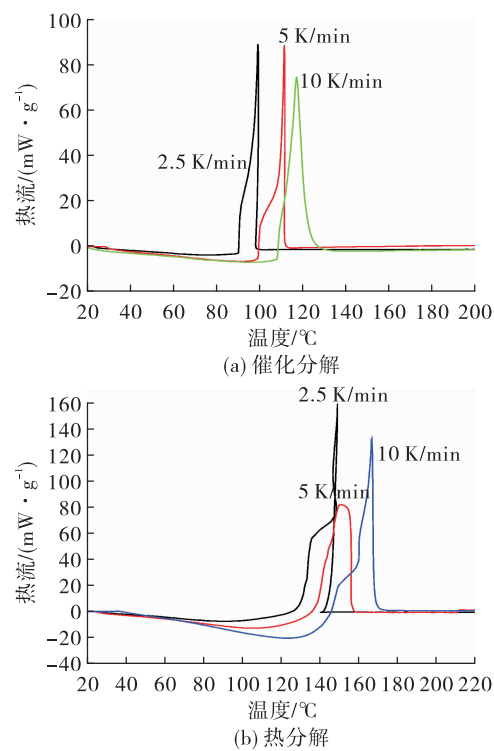


图 3 不同升温速率下 HAN 水溶液的分解曲线

Fig. 3 DSC curves of HAN aqueous solution at different heating rates

$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	催化分解		热分解	
	T_p/K	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	T_p/K	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
2.5	99.6	1 065.8	148.5	753.5
5	109.8	1 150.2	155.6	894.2
10	117.2	1 189.5	166.4	911.7

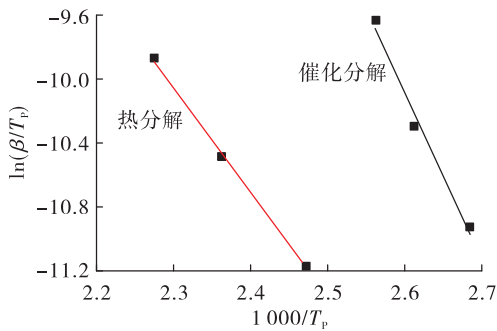


图 4 $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1\,000/T_p$ 关系曲线

Fig. 4 The curve of $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1\,000/T_p$

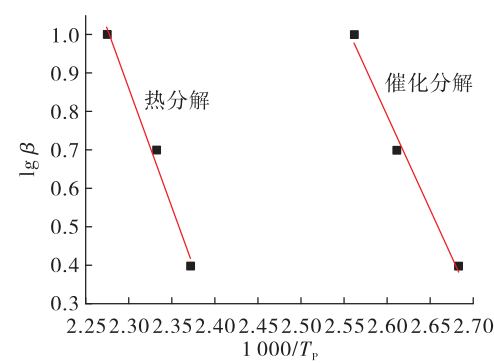


图 5 $\lg \beta \sim 1\,000/T_p$ 关系曲线

Fig. 5 The curve of $\lg \beta \sim 1\,000/T_p$

由图 4 和图 5 可以看出,通过拟合得到的 $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1\,000/T_p$ 呈良好的线性关系,相关系数 r 达到了 0.998 9;通过拟合得到 $\lg \beta \sim 1\,000/T_p$ 呈良好线性关系,相关系数 r 达到了 0.997 9。利用拟合得到直线斜率计算出 HAN 水溶液的分解的活化能如表 2 所示。

表 2 HAN 水溶液的分解活化能数据			
Tab. 2 Activation energy of HAN aqueous solution by different methods			
分解方式	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\ln A/\text{s}^{-1}$
	Kissinger 法	Ozawa 法	
热分解	110. 6	112. 2	29. 94
催化分解	87. 8	89. 5	26. 63

可以看出,利用 Kissinger 和 Ozawa 法计算得出活化能基本一致,同时可以看出,HAN 水溶液热分解的活化能要明显低于催化分解的活化能,这是由于催化剂的加入降低了 HAN 水溶液的分解活化能,因此使 HAN 水溶液的热分解温度提前。

利用不同升温速率下的 TG 曲线,获得 HAN 水溶液的不同转化率 α 下的热分解动力学参数如表 3 所示。从表 2 和表 3 可以看出,从 TG 曲线得到的 HAN 水溶液的分解活化能与利用 DSC 法计算得到的活化能基本一致。

表 3 从 TG 曲线获得不同转化率下 HAN 水溶液的分解的动力学参数

Tab. 3 Arrhenius parameters for the thermal decomposition of HAN aqueous solution on TG

$\alpha/\%$	催化分解			热分解		
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A/\text{s}^{-1}$	r	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A/\text{s}^{-1}$	r
10	90.35	27.73	0.998 3	118.63	32.57	0.992 2
30	95.27	29.46	0.995 2	115.44	30.39	0.994 1
50	86.42	25.33	0.996 7	120.72	33.62	0.998 5
70	88.39	26.52	0.996 1	106.81	25.48	0.996 7
100	92.05	28.25	0.999 2	109.35	26.93	0.997 4
平均值	90.49	27.45	0.997 1	114.19	29.78	0.995 8

2.3 HAN 水溶液催化分解产物分析

将 HAN 水溶液催化分解气体分解产物进行傅里叶红外分析和在线质谱分析,红外图谱如图 6 所示,质谱图谱如图 7 所示。

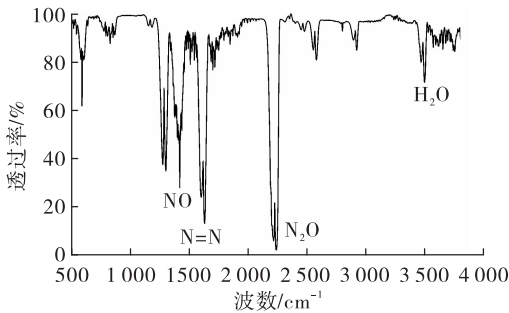


图 6 HAN 水溶液催化分解产物的红外图谱

Fig. 6 The infrared spectrum of catalytic decomposition products of HAN aqueous solution

从图 6 红外谱图上可以看出,在红外谱图中 2 201 cm^{-1} 处,对应的是 N_2O 的特征吸收峰,在 1 630 cm^{-1} 处,属于 $\text{N}=\text{N}$ 的特征吸收峰,在红外谱图中 1 306 cm^{-1} 处,对应于 NO 的特征吸收峰^[13],在 3 580 cm^{-1} 处,对应的是 H_2O 的特征吸收峰。

从图 7(a) 可以看出,纯氩气作为载气时,在质荷比 $M/Z=40$ 和 $M/Z=20$ 出现明显峰。在 $M/Z=40$ 处为其主要原子峰和在 $M/Z=20$ 时出现其次要峰,两个峰强度之比为 6/1;从图 7(b) 可以看出,氩气作为载气情况下,气体在质荷比为 14、20、28、30、40、44 处出现明显峰,其中 $M/Z=40$ 和 $M/Z=20$ 处的峰的强度之比为 6/1,与纯氩气时峰比例接近,属于载气氩气的峰,其中在质荷比 $M/Z=14$ 、16、18、28、30、44 出现的峰属于 HAN 水溶液的分解产物及

离子碎片,其中主要产物为 $M/Z=44$ 、30、28 的气体产物及离子碎片相对浓度如图 8 所示。由图 8 可知,各峰离子流强度 44/30/28 之比为 9/4/3。

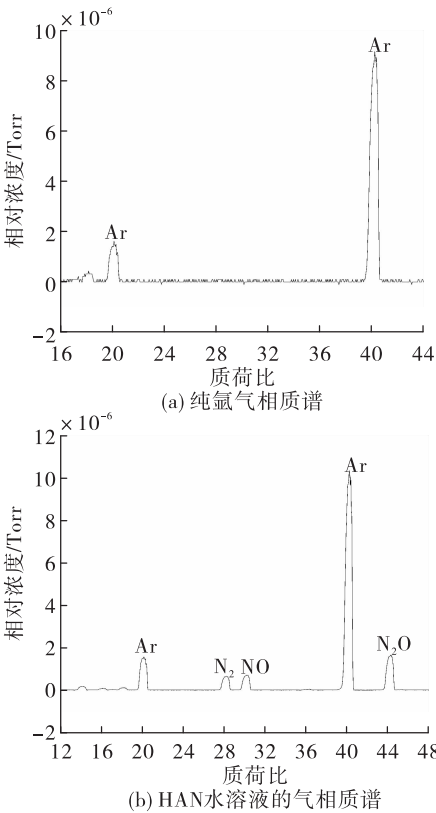


图 7 样品的催化分解产物气相质谱

Fig. 7 The mass spectrometry of catalytic decomposition

质荷比 $M/Z=44$ 处的峰应仅属于 N_2O ,其主要质谱离子峰为 44,而在 30、28、16、14 属于其次要的离子峰,各峰离子流强度 44/30/28/16/14 之比为 100/31/11/5/13,因此可认为 $M/Z=30$ 质谱离子峰处由 NO 和 N_2O 组成, $M/Z=28$ 质谱离子峰由 N_2 和

N_2O 组成,其中 $M/Z = 30$ 属于 NO 的主要离子峰,在 $M/Z = 14$ 属于次要的离子峰, $M/Z = 28$ 是 N_2 的主要离子峰。而 $M/Z = 18$ 处应为 H_2O 。因此 HAN 水溶液主要分解产物为 N_2O , NO 和 N_2 , 由于 N_2 没有红外活性所以无法用傅里叶红外检出,这与红外谱图的结果基本一致^[16]。

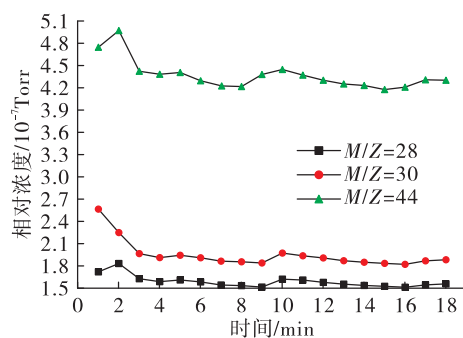
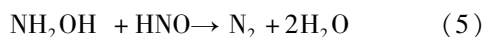


图8 主要气体产物及离子碎片的相对浓度

Fig. 8 The relative concentration of main gas production and ionic fragments

根据上述热分析及气体产物分析数据并结合文献[17-21],铈负载型催化剂催化 HAN 水溶液分解可能的机理为



3 结论

利用 TG-DSC 热分析技术并结合 IR, MS 等手段对 HAN 水溶液的分解进行研究,结果如下:

1) 采用铈负载型氧化铝催化剂, HAN 水溶液的催化分解放热峰是 109.8°C ; 不采用催化剂时, HAN 水溶液的热分解放热峰为 155.6°C , 催化分解放热峰要比热分解放热峰提前了 45.8°C ; HAN 水溶液的分解首先是水分的挥发, 然后是 HAN 的分解。

2) 通过利用 Kissinger 和 Ozawa 方程得出 HAN 水溶液热分解和催化分解活化能为 110.6 kJ/mol 和 87.8 kJ/mol , 铈负载型催化剂的加入能明显降低 HAN 水溶液的分解活化能, 使其分解温度明显提前。

3) HAN 催化分解的气体产物主要是 NO , N_2 和 N_2O , 并结合文献提出了其可能的催化分解机理。

参考文献:

- [1] 周悦, 公绪滨, 方涛. 硝酸羟胺基无毒单组元推进剂应用探讨[J]. 导弹与航天运载技术, 2015(4): 32-35.
- [2] 贺芳, 方涛, 李亚裕, 等. 新型绿色液体推进剂研究进展[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 54-57.
- [3] 陈兴强, 张志勇, 滕奕刚, 等. 可用于替代肼的 2 种绿色单组元液体推进剂 HAN、ADN[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(4): 63-66.
- [4] 王宏伟, 王建伟. AF-315 液体单元推进剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(5): 6-9.
- [5] LEE H, LITZINGER T A. Thermal decomposition of HAN-based liquid propellants[J]. Combustion and Flame, 2001, 127(4): 2205-2222.
- [6] AMROUSSE R, KATSUMI T, ITOUYAMA N, et al. New HAN-based mixtures for reaction control system and low toxic spacecraft propulsion subsystem: thermal decomposition and possible thruster applications[J]. Combustion and Flame, 2015, 162(6): 2686-2692.
- [7] LEE H, LITZINGER T A. Chemical kinetic study of HAN decomposition[J]. Combustion and Flame, 2003, 135(1/2): 151-169.
- [8] 禹天福. 空间化学推进技术的发展[J]. 火箭推进, 2005, 31(6): 23-29.
YU T F. Development of space chemical propulsion technology[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2005, 31(6): 23-29.
- [9] 刘俊, 潘一力, 李伟, 等. C/SiC 复合材料在 HAN 发动机上应用研究[J]. 火箭推进, 2017, 43(5): 63-68.
LIU J, PAN Y L, LI W, et al. Research on application of C/SiC composite in high-energy HAN-based thruster[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2017, 43(5): 63-68.
- [10] HWANG C H, BAEK S W, CHO S J. Experimental investigation of decomposition and evaporation characteristics of HAN-based monopropellants[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(4): 1109-1116.
- [11] AMARIEI D, COURTHÉOUX L, ROSSIGNOL S, et al. Catalytic and thermal decomposition of ionic liquid monopropellants using a dynamic reactor[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46

- (2): 165-174.
- [12] COURTHÉOUX L, ROSSIGNOL S, KAPPENSTEIN C, et al. Improvement of catalysts for the decomposition of HAN-based monopropellant - comparison between aerogels and xerogels [C]//39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Reston, Virginia: AIAA, 2003.
- [13] CHAMBREAU S D, POPOLAN-VAIDA D M, VAGHJIANI G L, et al. Catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate ionic liquid: enhancement of NO formation [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(10): 2126-2130.
- [14] 桂林, 周劲松. 硝酸羟胺的制备[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2001(4): 13-14.
- [15] 汪洪涛, 周集义. 硝酸羟胺 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$ 制备及其稳定剂综述[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(2): 18-23.
- [16] 王晓红, 张皋, 赵凤起, 等. DSC/TG-FTIR-MS 联用技术研究 ADN 热分解动力学和机理[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(5): 554-559.
- [17] KIDD F G, TAYLOR N R, LEMMER K M. Decomposition of hydroxylammonium nitrate in a low pressure flowing thermal capillary system [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 262: 396-404.
- [18] LIU J G, AN Z T, ZHANG Q, et al. Effects of doping of Fe^{3+} on the thermal stability of hydroxylamine nitrate and its mechanism [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2017, 40(1): 53-58.
- [19] KATSUMI T, AMROUSSE R, NIBOSHI Y, et al. A study on the combustion mechanism of hydroxylammonium nitrate [J]. International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2015, 14(4): 307-319.
- [20] 鲍世国, 公绪滨, 陈艺, 等. 一种 HAN 基单组元推进剂及催化分解性能研究 [J]. 火箭推进, 2018, 44(2): 39-45.
- BAO S G, GONG X B, CHEN Y, et al. Investigation of a novel HAN-based monopropellant and its catalytic decomposition performance [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2018, 44(2): 39-45.
- [21] 王新强, 邓康清, 李洪旭, 等. HAN 基绿色推进剂点火技术研究进展 [J]. 火箭推进, 2017, 43(2): 72-76.
- WANG X Q, DENG K Q, LI H X, et al. Research progress on ignition of HAN-based green propellant [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2017, 43(2): 72-76.