

روش‌های تولید کاتالیزور برای تجزیه هیدرازین در رانسگرهای تک‌مؤلفه‌ای کم‌پیشران

رانسگرهای تک‌مؤلفه‌ای سیستم کنترل وضعیت، یک نیاز برای توسعه و کاربردی‌سازی ماهواره‌ها در فضا هستند که از فناوری بالا و گران‌قیمتی نیز برخوردارند. هم‌اکنون رانسگرهای هیدرازینی، پرکاربردترین رانسگرهای سامانه‌های هدایت و کنترل محموله‌های بازگشتی و محموله‌های سرنشین‌دار محسوب می‌شوند. در این مقاله، ایجاد کاتالیزور و بستر کاتالیزوری برای تجزیه هیدرازین در رانسگرهای تک‌مؤلفه‌ای کم‌پیشران بحث شده است. محفظه احتراق این نوع رانسگرها حاوی گرانول‌های کاتالیزور است که حجم آن به مقدار بهینه انتخاب می‌شود. همچنین، مواد تشکیل‌دهنده کاتالیزور، روش‌های ساخت کاتالیزور و بستر کاتالیزوری، ملاحظات ساخت و الزامات و همچنین جانمایی آن معرفی و به تفصیل مورد بررسی قرار می‌گیرد. تحقیق حاضر کاربردی بوده و در حال حاضر در پژوهشگاه هوافضا تهیه کاتالیزور برای استفاده در تراسترهای ۱۰ نیوتنی هیدرازینی در کاوشگرهای فضایی در دست تهیه است و در مرحله اول به اندازه ۵۰ سانتی‌متر مکعب تهیه خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: رانسگر تک‌مؤلفه‌ای، محفظه احتراق، کاتالیزور، بستر کاتالیزوری، انرژی فعال‌سازی

Making Catalyst and Preparing Catalyst Bed for Hydrazine Decomposition in Low-Thrust Monopropellant Thrusters

Monopropellant thruster of attitude control system is a requirement for the development and functionalization of satellites in space, which have expensive and high-tech technology. Hydrazine thrusters are currently the most widely used thrusters for guidance and control systems of re-entry and manned spacecraft. In this paper, making catalyst and preparing catalyst bed for hydrazine decomposition in low-thrust monopropellant thrusters are discussed. The combustion chamber contains catalyst granules. The catalyst volume is selected in an optimum level. Also, catalyst materials, construction techniques of the catalyst and catalyst bed, constructional considerations and requirements, and its configuration are introduced and discussed in detail. The present study is applicable. At present, the aerospace research institute is preparing the catalyst granules for use in 10 N hydrazine thrusters of a space probe, and in the first stage it will be prepared at 50 cm³.

Keywords: Monopropellant thruster, Combustion chamber, Catalyst, Catalyst Bed, Activation Energy.

محمد رضا سلیمی^{۱*}، استادیار، پژوهشگاه هوافضا، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

حدیثه کریمایی^۲، استادیار، پژوهشگاه هوافضا، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

*نویسنده مخاطب، آدرس: ایران، تهران، کدپستی: ۱۴۶۵۷۷۴۱۱۱

mohammadsalimi@ari.ac.ir

M. Salimi^{1*}, Assistant Professor, Aerospace Research Institute, Ministry of Science, Research and Technology

H. Karimaei², Assistant Professor, Aerospace Research Institute, Ministry of Science, Research and Technology

*Corresponding Author, Postal Code: 814143131, Najafabad, IRAN

mehdi.salehi@pmc.iaun.ac.ir

مقدمه

موتورهای تک‌مؤلفه بیشتر به عنوان زیرسیستم تعیین وضعیت و تثبیت مداری در ماهواره‌ها و فضاپیماها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در رانشگرهای تک‌مؤلفه‌ای، واکنش احتراق با عبور جریان پیشران از محفظه کاتالیزور صورت می‌پذیرد. رانشگرهای تک‌مؤلفه‌ای در سیستم‌های پیشران ماهواره‌ها با هدف انجام مأموریت‌هایی نظیر کنترل ارتفاع و وضعیت ماهواره لازم بوده و بسیار استفاده می‌شود [۱]. در داخل کشور این نوع رانشگر طراحی و ساخته نشده است و نیز به دلیل استراتژیک بودن این المان و مشکلات تحریم، کشورهای دیگر در اختیار ما قرار نمی‌دهند. رانشگر تک‌مؤلفه‌ای شامل شیرکنترل جریانی، سیستم پاشش، کاتالیزور، محفظه یا بستر کاتالیزور، گرم‌کن و نازل است. در این رانشگرها، سوخت با عبور از شیرکنترل جریان و پاشش به کمک انژکتور روی سطح کاتالیزور پیش‌گرم، طی یک فرآیند گرمازا تبخیر و تجزیه شده و با عبور از خروجی نازل، نیروی رانش تولید می‌کند [۲]. از این‌رو، کاتالیزور به عنوان یک المان مهم در این تکنولوژی برای تجزیه سوخت عمل می‌کند.

در گذشته برای آغاز کردن تجزیه هیدرازین، از ترکیب آن با یک اکسیدکننده مانند اسید نیتریک^۱ یا پروکسید هیدروژن^۲ در فاز مایع استفاده می‌کردند. چراکه، هیدرازین در مواجهه با این مواد به سرعت محترق می‌شود. به واکنش‌های آبی از این دست که در دمای بسیار پایین (۲۰ درجه سانتی‌گراد) نیز انجام می‌شوند، هایپرگولیک^۳ گفته می‌شود. مهمترین مزیت این روش امکان راه‌اندازی مجدد واکنش در فواصل زمانی کوتاه می‌باشد. رانشگرهای اولیه از این دست دویا به بودند، اما با گذشت زمان از اکسندة فقط برای شروع واکنش استفاده می‌شد و بعد از افزایش دمای محفظه احتراق اکسندة حذف و تنها هیدرازین تزریق می‌شد [۳].

با ظهور کاتالیزورهای تجزیه هیدرازین، از این ماده در رانشگرهای تک‌پایه نیز استفاده شد. در اولین رانشگرها، کاتالیزور گرم می‌شد تا واکنش شیمیایی تسریع شود، برای این کار از گرم‌کننده‌های الکتریکی استفاده می‌شد. در بعضی موارد نیز از جرقه الکتریکی برای کمک به آغاز واکنش استفاده می‌شد. اضافه کردن سامانه آغازگر واکنش، علاوه بر افزایش حجم و وزن مجموعه به پیچیدگی‌های آن می‌افزود. بنابراین، همواره تلاش می‌شد که با بهبود عملکرد کاتالیزور این قطعات اضافی حذف شوند [۴].

در کاتالیزورهای اولیه، بستر توسط یک ماده اکسیدکننده

هیدرازین پوشش داده می‌شد. با تزریق هیدرازین روی بستر، واکنش‌های شیمیایی آغاز شده و دمای کاتالیزور افزایش می‌یافت. با افزایش دمای کاتالیزور به بیش از دمای خود اشتعالی هیدرازین^۴، واکنش‌های شیمیایی تا زمان تزریق هیدرازین ادامه می‌یافت. مشکل اصلی این رانشگرها در عدم قابلیت استارت مجدد آنها بود. به این معنی که در فرآیند احتراق، اکسیدکننده روی بستر کاتالیزور از بین می‌رفت و بعد کاهش دما (کمتر از دمای خوداشتعالی)، امکان استارت مجدد وجود نداشت [۵].

بعد از استفاده از فلز فعال ایریدیم در ساختمان کاتالیزورهای تجزیه هیدرازین، عملکرد این بخش به نحو قابل توجهی افزایش یافت. با استفاده از ایریدیم با درصد وزنی حدود ۳۴٪ روی بستر آلومینا، توان راه‌اندازی واکنش تجزیه هیدرازین در دمای بسیار پایین (در حدود ۵۰- درجه سانتی‌گراد) وجود دارد. همچنین، امکان استارت‌های متعدد برای رانشگر فراهم می‌آید. عملکرد بسیار خوب فلز فعال ایریدیم در کاتالیزورهای تجزیه هیدرازین سبب شده که با وجود قیمت بالا و محدودیت‌های استراتژیک برای تهیه آن، همچنان عنصر اصلی در ساختمان کاتالیزورهای تجزیه هیدرازین محسوب شود [۶].

در مقاله حاضر، ایجاد کاتالیزور و بستر کاتالیزوری برای تجزیه هیدرازین در رانشگرهای تک‌مؤلفه‌ای کم‌پیشران بحث و بررسی شده است. سامانه پیشران تک‌مؤلفه‌ای از دو بخش اصلی تشکیل شده که عبارت است از مجموعه تجهیزات فشارساز یا فشارگذاری و مجموعه اجزای رانش‌ساز که به عبارت دقیق‌تر همان رانشگر می‌باشد. کاتالیزور در واقع یکی از المان‌های اصلی محفظه احتراق رانشگر می‌باشد که برای تجزیه سوخت (در اینجا هیدرازین) به کار گرفته می‌شود. در حال حاضر، تلاش برای دست‌یابی به کاتالیزور برای رانشگر تک‌مؤلفه‌ای ۱۰ نیوتنی هیدرازینی در پژوهشگاه هوافضا در دست انجام می‌باشد. دست‌یابی به این فناوری برای اولین بار در ایران است که دنبال می‌شود و در صورت موفقیت، کمک شایانی به توسعه فناوری‌های فضایی در ایران خواهد نمود.

سامانه تزریق سوخت به محفظه کاتالیزور

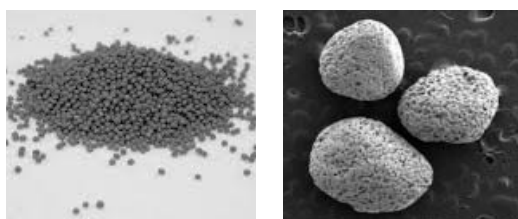
برای رانشگر تک‌مؤلفه‌ای می‌توان از یک نوع انژکتور جریان پیچشی با دو ورودی مماسی استفاده کرد. این انژکتور از نوعی است که به دلیل ایجاد لایه نازک سیال، سوخت هیدرازین را با درجه بالای ریزی قطراتی‌تواند پودر کند. همچنین، لازم به ذکر است که انتخاب نوع انژکتور به نوعی متأثر از محدودیت تکنولوژیکی ساخت است. زیرا، دبی جرمی تزریق پایین منجر به

1. Nitric Acid
2. Hydrogen Peroxide
3. Hypergolic

4. Auto-Decomposition

روش‌های تولید کاتالیزور برای تجزیه هیدرازین در رانشگرهای تک‌مؤلفه‌ای کم‌پیشران

می‌دهند. هریک از ذرات کاتالیزور نیز متخلخل و دارای خلل و فرج می‌باشند. ساختار متخلخل ذرات کاتالیزور سطح مؤثر آنها را افزایش داده و کارایی واکنش‌های شیمیایی در حضور آنها را شدیداً بهبود می‌دهد.



شکل ۲- کاتالیزور ایریدیم و جانمایی آن در رانشگر تک‌مؤلفه‌ای [۸]

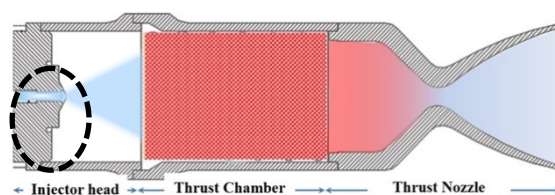
کاتالیزور حاصل از رسوب‌گذاری فلز فعال ایریدیم روی بستر آلومینا معمولاً برای سامانه‌های پیشران تک‌مؤلفه‌ای ماهواره‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاتالیزور ایریدیم توان واکنش آبی با هیدرازین در دبی‌های جرمی بالا را داشته که این موضوع امکان استفاده از آن در راکت‌ها و حتی توربین‌های گاز را فراهم می‌سازد. این نوع کاتالیزور الزامات اصلی استفاده در ماهواره (سامانه انتقال مدار یا کنترل وضعیت) را دارد. مهمترین این الزامات به صورت زیر هستند [۹]:

- کاتالیزور مورد استفاده باید توانایی آغاز واکنش در دماهای بسیار پایین (در حدود -18°C) را داشته باشد.
- کاتالیزور باید توانایی شروع واکنش با هیدرازین در فاز مایع و دمای تقریبی 0°C را داشته باشد.
- کاتالیزور باید توانایی حداقل ۱۰ بار استارت در یک دقیقه با فاصله زمانی کمتر از ۱۰ms را داشته باشد.
- کاتالیزور باید توانایی مقاومت در مقابل افزایش دما تا 1100°C را داشته باشد.
- کاتالیزور باید در مقابل تنش‌های ناشی از افزایش ناگهانی فشار محفظه احتراق را داشته باشد.
- کاتالیزور باید توانایی حفظ ماهیت خود برای مدت حداقل یک سال در فضا را داشته باشد.

محفظه احتراق کاتالیزوری

کاتالیزورها عموماً از دو بخش تشکیل می‌شوند. بخش اول،

کوچک شدن ابعاد انژکتور و مشکل شدن ساخت آن می‌شود. اما، انژکتور جریان پیچشی با دو ورودی ماسیموانع ساختار تا حدود زیادی برطرف می‌سازد. این انژکتور برای پودر کردن سوخت و پاشیدن آن بر روی گرانول‌های کاتالیزور در محفظه احتراق به کار می‌رود. مسئله حائز اهمیت این است که ما می‌توانیم محفظه کاتالیزور را تا حد ممکن به صفحه انژکتور نزدیک نماییم تا تماس کاتالیزور و اسپری در لحظه اول حتی قبل از اتمیزاسیون اولیه و در مرحله تشکیل لیگامنت‌ها صورت گیرد. جانمایی سامانه پاشش درون رانشگر تک‌پیشران کاتالیزوری کم‌پیشران و موقعیت آن نسبت به محفظه کاتالیزور به صورت شکل ۱ می‌باشد.



شکل ۱- طرح‌واره‌ای از یک رانشگر تک مؤلفه‌ای کاتالیزوری [۳].

کاتالیزور و بستر کاتالیزوری

بستر کاتالیزور مهمترین بخش از یک سامانه پیشران تک مؤلفه‌ای محسوب می‌شود. در این بخش توضیحاتی در رابطه با خصوصیات بستر کاتالیزور و چگونگی ساخت آن ارائه می‌شود.

ملاحظات کاتالیزور و بستر کاتالیزوری

دلیل استفاده از کاتالیزور در رانشگر تک‌مؤلفه‌ای، پایین آوردن انرژی فعال‌سازی تجزیه سوخت و تضمین آغاز واکنش‌های شیمیایی در دمایی بسیار پایین‌تر از دمای آغاز واکنش‌ها به صورت طبیعی می‌باشد. به کاتالیزورهایی که دمای تجزیه هیدرازین را تا کمتر از 35°C کاهش دهند، کاتالیزورهای آبی^۵ می‌گویند که برای تجزیه هیدرازین در رانشگرهای فضایی معمولاً ساخت چنین نمونه‌ای مد نظر قرار داده می‌شود. عمدتاً، تجزیه سوخت در مجاورت کاتالیزور تحت عنوان واکنش ناهمگن^۶ شناخته شده است و واکنش طبیعی آن در اثر افزایش دما واکنش همگن^۷ نامیده می‌شود [۷].

شکل ۲، بخش کاتالیزور یک رانشگر تک‌مؤلفه‌ای را نمایش می‌دهد [۸]. معمولاً کاتالیزورها در دو شکل شبه-استوانه و شبه-کره تهیه می‌شوند. ذرات کاتالیزور بسته به کاربردها در ابعاد مختلف تولید و در کنار هم تشکیل یک محیط متخلخل

5. Spontaneous
6. Heterogeneous
7. Homogeneous

مختلف تولید می‌شود، استفاده می‌کنند. ذرات آلومینا در هر گرم دارای ۱۵۶ متر مربع سطح تماس می‌باشد. از آنجا که ظرفیت گرمایی ویژه این ماده در دمای 20°C برابر $0.18 \text{ (Cal/g}^{\circ}\text{C)}$ بوده و حجم خفیه‌های آن $0.34 \text{ (ml}^3/\text{g)}$ می‌باشد، الزام‌های معادلات (۱) و (۲) به‌راحتی توسط بستر آلومینا برآورده می‌شوند. بسترهای کاتالیزور در شکل‌های مختلفی نظیر استوانه، کره، گرانول^۸، لانه زنبوری^۹، قرص^{۱۰}، توری^{۱۱}، فوم‌های فلزی یا سرامیکی^{۱۲} و محیط‌های متخلخل^{۱۳} تولید می‌شوند [۶].

غربالگریکاتالیزور

ذرات تشکیل‌دهنده بستر کاتالیزور قبل از رسوب‌گذاری فلز فعال ابتدا باید غربالگری شوند. به این معنی که بعد از شسته شدن باید استحکام مکانیکی، ابعاد و شکل هندسی آنها بررسی شود. معمولاً گرانول‌های آلومینا با ذرات گرد و غبار، سیلیکا و اکسید آهن همراه هستند. بنابراین پیش از رسوب‌گذاری، باید این ذرات از روی گرانول‌ها خوب شسته شوند. در ادامه با عبور دادن گرانول‌ها از توری مناسب، ابعاد و شکل هندسی آنها بررسی می‌شود. همچنین، با استفاده از روش‌هایی مثل صیقل‌دادن با ذرات^{۱۴} علاوه بر اصلاح هندسی ذرات، استحکام مکانیکی آنها بررسی می‌شود. به این معنی که ذرات ضعیف شکسته شده و حذف می‌شوند [۴]. روش صیقل‌دادن با ذرات از طریق تزریق ذرات بستر داخل یک لوله بسته مربع شکل انجام می‌شود. جریان هوا ذرات کاتالیزور را با سرعت در این لوله به حرکت در می‌آورد. این ذرات حین حرکت با هم برخورد کرده و ضمن اصلاح هندسی یکدیگر منجر به شکستن ذرات ضعیف‌تر می‌شود. در انتها نیز با عبور دادن ذرات از توری، گرانول‌های هم شکل و هم اندازه جداسازی می‌شوند. توجه شود که ذرات کاتالیزور هم شکل و هم اندازه تشکیل یک کاتالیزور همگن می‌دهند که نقش بسزایی در احتراق همگن هیدرازین داخل محفظه احتراق دارد [۴].

بعد از جداسازی ذرات هم اندازه و هم شکل، آنها وارد مرحله تمیزسازی شیمیایی^{۱۵} می‌شوند. در این مرحله ذرات ابتدا توسط آب و در ادامه توسط محلول نیترات آلومینیوم یا کلرید آلومینیوم شستشو می‌شوند. سپس، ذرات دوباره در آب شسته شده و توسط هوای 120°C خشک می‌شوند. پس از آن، این ذرات در جریان کاهنده گاز هیدروژن در دمای 500°C به مدت

بستر که ماده فعال یا کاتالیزور روی آن نشانده می‌شود. این بخش عملاً به عنوان یک پایه برای حفظ ماده فعال مورد استفاده قرار می‌گیرد. بخش دوم، ماده فعال یا کاتالیزور است که مسئولیت تسریع واکنش‌های شیمیایی را برعهده دارد. بستر کاتالیزوری باید بتواند سطح مؤثر کافی برای رسوب‌گذاری فلز فعال را فراهم کرده و همچنین بتواند این سطح مؤثر را در دما و فشار بالا حفظ کند [۹].

الزامات بستر کاتالیزور

برای بستر کاتالیزوری توان الزامات زیر را در نظر گرفت [۴]:

- بستر باید از سطح مخصوص خوبی برخوردار باشد تا بتواند بیشترین میزان از ماده فعال را روی سطح خود جای دهد.
- بستر باید متخلخل بوده و از تخلخل کافی برای بیشینه کردن سطح مخصوص برخوردار باشد.
- بستر باید استحکام مکانیکی کافی برای مواجهه با شوک‌های مکانیکی و حرارتی را داشته باشد (تنش گسیختگی $2/4 \text{ MPa}$ در مراجع به عنوان یک معیار مناسب عنوان شده است).
- بستر باید توانایی حفظ خواص مکانیکی خود در دماهای بالا (حدود 1100°C) را داشته باشد.
- تخلخل بستر کاتالیزور تا حد امکان باید همگن باشد.
- بستر کاتالیزور نباید با محصولات واکنش تجزیه هیدرازین، واکنش دهد.
- همان‌طور که اشاره شد، بستر فلزی یا سرامیکی مورد استفاده برای رسوب دادن فلز فعال بهتر است از تخلخل و سطح مؤثر قابل قبولی برخوردار باشد. این موضوع امکان رسوب‌گذاری فلز فعال کافی روی بستر برای واکنش با هیدرازین را فراهم می‌کند. برای بستر کاتالیزور ایریدیم می‌توانه کمک نامساوی‌های زیر مشخصات مناسب کاتالیزور را استخراج کرد [۶]:

$$V_p > 0.1 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) \quad (1)$$

$$S_s \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) \geq 195 (C_p + 0.013 + 0.736V_p) \quad (2)$$

که در آن، V_p حجم خفیه‌ها، S_s سطح مؤثر بستر، C_p ظرفیت حرارتی بستر بر مبنای $(\text{Cal/g}^{\circ}\text{C})$ در 25 درجه سانتی‌گراد است. علاوه بر این، سطح تماس بالا امکان افزایش دمای سریع بستر در مرحله استارت که هیدرازین مایع درون خلل و فرج کاتالیزور قرار می‌گیرد را فراهم می‌کند. برای ساخت کاتالیزور ایریدیم، معمولاً از بستر آلومینا که سفید رنگ بوده و در ابعاد

8. Granules
9. Honeycomb
10. Tablets
11. Screen
12. Metal/Ceramic Foam
13. Porous Media
14. Particle Polishing Process
15. Chemical Cleaning

این روش تهیه کاتالیزور معمولاً تحت عنوان اشباع فلزی^{۱۷} چند مرحله‌ای شناخته می‌شود. در این حالت محلول رقیق شده نمک ایریدیوم (یا ترکیب ایریدیوم-راتنیوم) در مجاورت بستر کاتالیزور قرار داده می‌شود تا یون‌های حامل فلز فعال جذب بستر شوند. لازم به ذکر است که غلظت محلول نمک از اهمیت بالایی برخوردار است. چراکه، غلظت محلول در فواصل ذرات فلزی روی بستر و یا اتصال آنها به هم تأثیر دارد. نمک‌های متعددی برای تولید محلول حاوی ایریدیوم مورد استفاده قرار می‌گیرند که از میان آنها می‌توان به H_3IrCl_6 ، H_2IrCl_6 ، $(NH_4)_2IrCl_5(H_2O)$ ، $(NH_4)_3IrCl_6$ ، $H_2IrCl_2(OH)_2$ ، $[Ir(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$ [9] و $[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl$ از آب به تنهایی یا ترکیب آن با الکل‌های حلال در آب مانند متانول^{۱۸}، اتانول^{۱۹}، ایزوپروپیل الکل^{۲۰} یا تریسیریل بوتیل الکل^{۲۱} می‌توان به عنوان نمک استفاده کرد. الکل‌های فوق دارای دمای جوش پایین بوده و نمک‌های ایریدیوم را به خوبی در خود حل می‌کنند. در این تحقیق از آب به همراه ایزوپروپیل الکل به عنوان حلال استفاده می‌شود. نسبت نمک حل شده در حلال نیز باید به گونه‌ای باشد که در هر لیتر از حلال از ۰/۲ تا ۱ گرم از فلز فعال ایریدیوم یافت شود. محدوده مناسب‌تر براساس مراجع از ۰/۱ تا ۰/۶ گرم در هر لیتر حلال گزارش شده است. برای ساخت حلال، نمک ایریدیوم به تدریج به محلول الکل خالص در دمای $50-60^\circ C$ اضافه می‌شود. بعد از حل شدن کامل نمک، الکل یا آب برای تنظیم غلظت نمک ایریدیوم به آن اضافه می‌شود. محلول نهایی از نظر وزنی، باید شامل ۵٪ تا ۱۰٪ از فلز فعال باشد. به‌طور کلی، محلول رقیق‌تر ترجیح داده می‌شود، دلیل این موضوع نیز تشکیل ذرات فلزی کوچک‌تر و یکنواخت‌تر است. تعداد مراحل رسوب‌گذاری با کاهش غلظت محلول افزایش می‌یابد [۶].

براساس مراجع موجود [۴-۶]، پیشنهاد شده است که حلال شامل الکل، قبل از محلول کردن نمک در آن مدتی استراحت کند. به این معنی که بلافاصله بعد از تولید محلول نمک در آن حل نشود. این کار نه تنها محلول همگن‌تری برای توزیع یکنواخت‌تر کریستال‌های فلز فعال ایجاد می‌کند، بلکه امکان نفوذ بیشتر فلز فعال در پالت‌های^{۲۲} کاتالیزور را ممکن می‌سازد. بنابراین، لایه ضخیم از فلز فعال روی سطح بستر تشکیل نشده و کیفیت محصول نهایی افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، حلال کهنه‌ترین‌های فلز فعال را سخت‌تر از دست می‌دهد، در نتیجه

نیم ساعت قرار داده می‌شوند. در انتها نیز ذرات خنک شده و دوباره از توری عبور داده می‌شوند [۴].

تجزیه هیدرازین

فلز فعال ایریدیوم با درصد وزنی بین ۲۰ تا ۴۰ درصد، توان تجزیه آبی هیدرازین در دمای ۲۹۵K را داراست. بنابراین، در اکثر کاتالیزورهای ارائه شده در مراجع برای تجزیه هیدرازین، حد وسط این بازه یعنی ۳۰ درصد به عنوان نقطه پهنه انتخاب شده است. لازم به ذکر است که ذرات فلز فعال باید به گونه‌ای روی سطح بستر پراکنده شوند که در دمای بالا امکان ترکیب شدن باهم را نداشته باشند. برای مثال، در مورد ذرات فلزی با قطرهای (A) ۱۰ و (A) ۲۰ به ترتیب فواصل (A) ۲۰ و (A) ۲۰۰ پیشنهاد می‌شوند [۶]. با توجه به قابلیت‌های فلز فعال راتنیوم^{۱۶} معمولاً برای بهبود عملکرد کاتالیزور، از ترکیب ایریدیوم-راتنیوم به عنوان فلز فعال استفاده می‌شود. همچنین، معیار کیفیت یک کاتالیزور، وابسته به نفوذ فلز فعال (ایریدیوم یا راتنیوم) به داخل خلل و فرج بستر است. هرچه این نفوذ بیشتر باشد امکان استارت‌های بیشتری فراهم می‌آید. چراکه، فلز فعال قشر بیرونی در فرایند احتراق بیشتر مصرف شده و در استارت‌های مجدد، نهایتاً این فلز انباشته شده در خلل و فرج بستر است که مصرف می‌شود. البته در بهترین توزیع، تراکم فلز فعال به سمت سطح بیرونی کاتالیزور افزایش می‌یابد. علاوه بر این، نفوذ فلز فعال به سطح کاتالیزور به انتقال حرارت سریع در سطح کاتالیزور کمک کرده و از طریق یکنواخت کردن دمای سطح، از تنش‌های حرارتی وارد بر بستر کاسته می‌شود [۶].

روش تولید کاتالیزور

روش تولید کاتالیزور ایریدیوم عموماً از دو مرحله تشکیل می‌شود، مرحله رسوب‌گذاری و مرحله خالص‌سازی. این مراحل تا رسیدن به درصد وزنی مناسب فلز روی بستر تکرار می‌شوند. در مرحله اول، یک بستر نگاه‌دارندهٔ سرامیکی در محلول حاوی نمک ایریدیوم قرار داده شده و فلز فعال روی بستر رسوب می‌کند. در مرحله بعد، توسط یک گاز کاهنده، فلز ایریدیوم رسوب کرده خالص‌سازی می‌شود. بین این دو مرحله، برای اکسید کردن فلز فعال رسوب کرده روی بستر، عملیات حرارتی انجام می‌شود. قبل انجام عملیات حرارتی لازم است که کاتالیزور کاملاً خشک شده و الکل موجود در آن تخلیه شود. دلیل این کار جلوگیری از خرد شدن بستر حین عملیات حرارتی می‌باشد [۹].

17. Metallic Impregnation
18. Methanol
19. Ethanol
20. Isopropylalcohol
21. Tertiary Butylalcohol
22. Pellet

16. Ruthenium

بعد از انجام مراحل فوق، پوششی از اکسید فلز فعال روی سطح بستر شکل می‌گیرد. برای تبدیل اکسید فلز فعال به فلز خالص، ذرات کاتالیزور در مجاورت یک گاز کاهنده مانند هیدروژن یا هلیوم قرار داده می‌شود. دمای گاز بین 250°C تا 600°C بوده و مدت فرایند حدود ۳۰ دقیقه می‌باشد. همچنین، می‌توان ابتدا هیدروژن را با نیتروژن رقیق کرده و دمای گاز را 300°C انتخاب کرد و در ادامه با کاستن از میزان گاز نیتروژن دمای گاز را تا 550°C افزایش داد. همچنین، می‌توان از ترکیب ۹۰٪ هیدروژن در کنار ۱۰٪ هلیوم استفاده کرد. فرایند کاهنده شدن معمولاً داخل تجهیزاتی مانند لوله وایکور^{۲۶} انجام می‌شود. این لوله از موادی ساخته شده که مقاومت بالایی در محیط‌های کاهنده دارند. این لوله معمولاً داخل کوره با دمای 500°C قرار داده می‌شود [۶]. در انتها نیز برای ممانعت از اکسید شدن مجدد فلز فعال پوشش داده شده، لوله وایکور را از کوره خارج کرده و با سرد شدن آن دبی گاز کاهنده از روی ذرات کاتالیزور را کاهش می‌دهند. سپس، کاتالیزورها را وارد ظرف نیتروژن کرده و اجازه می‌دهند تا دمای آنها کاهش یابد. کاتالیزورهای خنک‌شده می‌توانند در هوا نگهداری شوند. چراکه، شدت اکسید شدن آنها در دمای اتاق بسیار کم است [۴]. دلیل استفاده از گاز نیتروژن بعد از آزمایش مجموعه پیشران روی زمین نیز ممانعت از اکسید شدن سریع فلز ایریدیوم بعد از خاموش شدن سیستم است. زیرا، دمای بالای کاتالیزور سبب ترکیب شدن سریع آن با هوای موجود می‌شود. عبور دادن گاز نیتروژن، فرایند اکسیداسیون کاتالیزور را کند می‌کند. همچنین، عبور دادن گاز هیدروژن از روی کاتالیزور گرم شده (توسط گرم‌کن الکتریکی) قبل از استارت مجدد سبب کاهنده شدن^{۲۷} اکسید ایریدیوم به فلز خالص می‌شود. با توجه به نبود هوا در فضا، کاتالیزور داغ در فضا اکسید نشده و در نتیجه نیاز به انجام مرحله کاهنده شدن قبل از استارت مجدد وجود ندارد.

با توجه به گران قیمت بودن فلز ایریدیوم، تلاش‌های بسیاری برای جانشین کردن آن صورت گرفته است. اما، کیفیت بالای محصول حاوی ایریدیوم، این فلز را همچنان به عنوان گزینه اصلی حفظ کرده است. بنابراین، یکی از روش‌های کاستن از هزینه‌های تولید، پوشش دادن لایه بیرونی ذرات کاتالیزور با ایریدیوم و استفاده از فلزات جانشین برای پوشش بخش داخلی آنهاست. از آنجاکه نتایج تجربی نشان می‌دهد نقش پوشش بیرونی ذرات در تجزیه هیدرازین به مراتب بیشتر از نواحی داخلی آنها است، این کار می‌تواند درصد فلز ایریدیوم استفاده شده در ازای کارکرد یکسان

امکان نفوذ بیشتر فلز فعال به داخل بستر فراهم می‌شود. زمان استراحت حلال قبل از اضافه کردن نمک نیز در مراجع حداقل ۱۵ ساعت ذکر شده است [۴]. یکی از موارد تأثیرگذار در کیفیت رسوب‌گذاری فلز فعال ایریدیوم روی بستر، PH محلول نمک ایریدیوم می‌باشد. برای نمونه برای نمک‌هایی مانند ایریدیوم تریکلوراید هایدريت^{۲۳}، هگزاکلو ایریدیت^{۲۴} یا ایریدیوم تتراکلراید^{۲۵}، PH در محدوده اسیدی بین ۰/۵ تا ۴ مطلوب است، اما بهترین انتخاب در محدوده ۲ تا ۳ گزارش شده است [۴].

مراحل انجام یکی از روش‌های گزارش شده برای رسوب‌گذاری به صورت زیر می‌باشد [۶]:

۱. بستر آلومینا در محلول نمک ایریدیوم به مدت ۱۰ تا ۶۰ دقیقه قرار داده می‌شود تا سیال به خوبی به داخل آن نفوذ کند. برای نفوذ بهتر سیال می‌توان ترکیب گرانول‌ها و حلال را داخل شیشه تکان داده و به طور ملایم حرارت داد. این مرحله زمانی کامل می‌شود که گرانول‌ها به اندازه سه چهارم حجم خود محلول جذب کنند.

۲. با خارج کردن پالت‌ها از محلول اجازه داده می‌شود که محلول نمک باقیمانده از آنها خارج شود. زمان این مرحله از یک تا ۲۰ دقیقه متفاوت می‌باشد.

۳. در این مرحله پالت‌ها خشک می‌شوند. شیوه کار به این صورت است که ابتدا پالت‌ها در مسیر هوای گرم با دمای 150°C - 120°C قرار داده شده و در ادامه دمای آنها به تدریج تا 450°C - 250°C افزایش می‌یابد. زمان این مرحله بین ۱۰ تا ۶۰ دقیقه می‌باشد.

۴. در این مرحله روی پالت‌ها عملیات حرارتی انجام می‌شود. به این شکل که پالت‌های خشک شده در دمای 350°C تا 650°C (بسته به نوع نمک) گرم می‌شوند. این کار باعث می‌شود که نمک فلز فعال رسوب کرده اکسید شود. اکسید شدن نمک دو مزیت مهم دارد. اول اینکه، باندهای بین نمک فلز فعال با بستر محکم‌تر می‌شود و دوم اینکه، نمک اکسید شده دوباره در محلول حل نمی‌شود. در حین فرایند عملیات حرارتی، پالت‌ها باید سه تا چهار بار مخلوط شوند تا گاز خارج شده از آنها تخلیه شده و گرادیان دما بین آنها ایجاد نشود. در حین فرایند نیز باید دمای مخزن تا حد امکان ثابت حفظ شود.

۵. در این مرحله به پالت‌ها اجازه داده می‌شود تا بتدریج تا دمای اتاق خنک شوند. فرایند فوق تا زمان رسیدن به غلظت مطلوب فلز فعال روی بستر تکرار می‌شود. این فرایند حداقل باید هفت بار تکرار شود.

26. Vycor Tube
27. Reduction

23. IridiumTrichlorideHydrate
24. Hexachloroiridate
25. IridiumTetrachloride

داده شده و هوای داغ از روی آن عبور داده می‌شود تا دمای آنها به 380°C برسد.

۴. سپس پالت‌ها خنک شده و وزن می‌شوند تا میزان فلز رسوب یافته روی آنها مشخص شود. این فرایند برای شش بار تکرار شده و در انتها با استفاده از جریان گاز نیتروژن تا 300°C گرم می‌شوند. سپس، توسط ترکیب هیدروژن با نیتروژن با درصد جرمی $\text{N}_2\text{-H}_2=1:10$ برای مدت نیم ساعت دما کاهش می‌یابد. در ادامه، گاز نیتروژن حذف شده و پالت‌ها به مدت نیم ساعت در جریان گاز هیدروژن با دمای 550°C قرار می‌گیرند. در انتهای این فاز بخش اعظم کلر موجود در پالت‌ها از بین می‌رود.

۵. پالت‌ها در مجاورت گاز نیتروژن خنک شده و سپس در معرض هوا اکسید می‌شوند. در انتها نیز پالت‌ها توسط آب شسته می‌شوند و روی صفحه داغ خشک می‌شوند.

بعد از پایان مراحل فوق، محلول تازه ایریدیم تریکلوراید همان‌طور که پیشتر ذکر شد دوباره تهیه شده و مراحل پنجگانه فوق برای شش مرتبه دیگر روی آنها اجرا می‌شوند. در انتها کاتالیزور ایریدیم با درصد وزنی ۳۲٪ آماده می‌شود.

روش دوم: در این روش نمک هگزاکلروایریدیت در

حلال برای یک شب استراحت کرده و در ادامه برای رسوب‌گذاری فلز ایریدیم مورد استفاده قرار می‌گیرد. محلول حاصل شامل $0/29\text{g}$ فلز ایریدیم در هر لیتر و $0/3\text{N}$ اسید کلریدریک می‌باشد. همچنین، بستر کاتالیزور آلومینا قبل از رسوب‌گذاری برای مدت یک ساعت در دمای 700°C نگه داشته می‌شود. مراحل تهیه کاتالیزور مشابه روش قبل است با این تفاوت که مراحل ۵ گانه برای ۲۰ بار تکرار می‌شوند. زمان خیساندن پالت‌ها بسته به مرحله رسوب‌گذاری از ۵-۱۰ دقیقه تا ۱۶ ساعت متغیر است. درصد جرمی کاتالیزور بعد از کاهیده شدن با گاز هیدروژن ۳۵٪ می‌باشد.

کاتالیزورهای تهیه شده با این روش علاوه بر هیدرازین توانایی واکنش با مشتقات آن نظیر مونومتیل هیدرازین^{۳۶}، دی متیل هیدرازین متقارن^{۳۷} و دی متیل هیدرازین نامتقارن^{۳۸} را دارا هستند.

پارامترهای مربوط به بستر کاتالیزور

مهمترین پارامترهای کاتالیزور عبارتند از قطر گرانول‌ها، طول بستر کاتالیزور، پارامتر بارگذاری بستر و افت فشار بستر کاتالیزور که تحت تأثیر خصوصیات گازهای حاصل از تجزیه هیدرازین

کاتالیزورها را کاهش دهد [۱۰]. فلزهای مورد استفاده برای پوشش بخش داخلی عموماً شامل مولیبدنیوم^{۲۸}، نیکل^{۲۹}، کبالت^{۳۰}، آهن^{۳۱} یا راتنیوم^{۳۲} هستند. شیوه کار نیز کاملاً مشابه پوشش دهی بیرونی توسط ایریدیم است. به این صورت که ابتدا نمک فلز فعال تهیه شده، در آب یا الکل حل می‌شود. ذرات کاتالیزور پوشش داده شده با ایریدیم وارد محلول شده و با صرف زمان مناسب محلول به داخل آنها نفوذ می‌کند. سپس، کاتالیزوراز محلول خارج شده و توسط هوای گرم خشک می‌شود و عملیات حرارتی روی آن اجرا می‌شود. این مراحل تا رسیدن به درصد جرمی مناسب تکرار می‌شوند [۱۱].

همان‌طور که اشاره شد، بین هر دو مرحله پارامترهایی نظیر درصد وزنی فلز، سطح ویژه و ضریب تخلخل گرانول‌ها اندازه‌گیری می‌شوند تا میزان انطباق آنها با محصول نهایی بررسی شود. معمولاً از روش گرانی‌سنجی^{۳۳} برای اندازه‌گیری میزان فلز موجود در بستر کاتالیزور، از روش برجذبش فیزیکی نیتروژن^{۳۴} برای اندازه‌گیری سطح ویژه کاتالیزور و از روش جذب نیتروژن^{۳۵} برای اندازه‌گیری ابعاد و پراکندگی حفره‌ها استفاده می‌شود. همچنین، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی توزیع مناسب ذرات فلزی روی بستر کاتالیزور بررسی می‌شود [۹].

در ادامه چند نمونه از روش‌های تهیه کاتالیزور ایریدیم تشریح می‌شود [۶]:

روش اول: در این حالت بستر از جنس آلومینا بوده و

محلول حاوی نمک ایریدیم تریکلوراید IrCl_3 می‌باشد. محلول در نتیجه حل کردن 25g نمک ایریدیم تریکلوراید در 80ml آب در دمای 50°C به دست می‌آید. لازم به ذکر است که $54/6\%$ از نمک ایریدیم تریکلوراید را فلز فعال ایریدیم تشکیل داده است. بعد از حل کردن نمک، محلول را خنک کرده و 60ml از $3\text{NNH}_4\text{OH}$ به آن اضافه می‌شود. بستر آلومینا به صورت پالت‌هایی با قطر $0/125\text{in}$ می‌باشد. مراحل کار به صورت زیر می‌باشند:

۱. ابتدا 55g از بستر به مدت 10 دقیقه در محلول خیسانده شده و سپس به مدت 5 دقیقه استراحت داده می‌شود تا باقیمانده محلول از آن خارج شود.

۲. پالت‌ها به مدت $2-5$ دقیقه توسط جریان هوای داغ خشک می‌شوند.

۳. در ادامه پالت‌ها روی یک ظرف چنان توزیع می‌شوند که تنها یک لایه را تشکیل دهند. سپس، ظرف روی صفحه داغ قرار

28. Molybdenum

29. Nickel

30. Cobalt

31. Iron

32. Ruthenium

33. Gravimetry

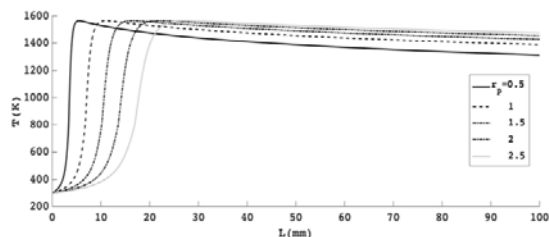
34. Nitrogen Fysisorption

35. Nitrogen adsorption

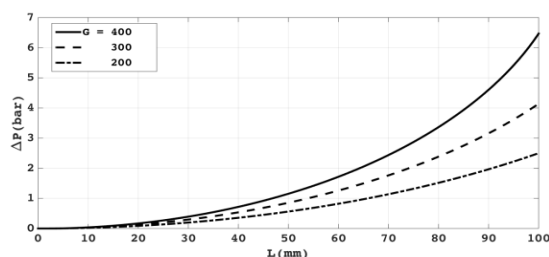
36. Monomethyl Hydrazine

37. Symmetrical Dimethyl Hydrazine

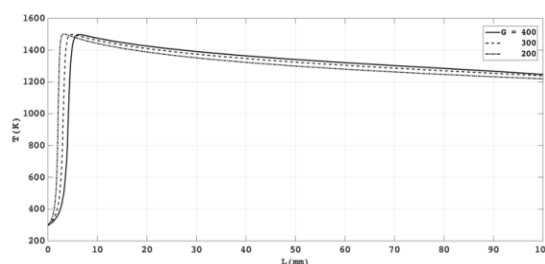
38. Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine



شکل ۴- اثر تغییرات قطر گرانول روی دما در بارگذاری ثابت



شکل ۵- اثر تغییرات بارگذاری پیشران روی افت فشار



شکل ۶- اثر تغییرات بارگذاری روی دما

نتیجه گیری

در این تحقیق، روش‌های ساخت گرانول‌های کاتالیزور برای واکنش با هیدرازین در کمترین دمای ممکن و فاز مایع بحث شد. این نوع کاتالیزور برای رانشگرهای تک‌مؤلفه‌ای کم‌پیشران برای استفاده در ماهواره‌ها و کاوشگرها کاربرد دارد. با توجه به نوع مأموریت تعیین شده، سامانه رانشگر باید توان استارت‌های متعددا داشته باشد. بنابراین، محصول نهایی باید بتواند کارایی خود را برای چندین مرتبه استارت حفظ کند. از آنجا که، کاتالیزورهای مبتنی بر فلز فعال ایریدیم توان واکنش با مونمتیل هیدرازین و یا دی متیل هیدرازین غیرمتقارن را دارند، بسیار مطلوب‌تر هستند. تحقیق حاضر به صورت کاربردی بوده و مبتنی بر پروژه‌ای است که هم‌اکنون در پژوهشگاه هوافضا برای ساخت رانشگرهای تک مؤلفه‌ای هیدرازینی در دست اجراست.

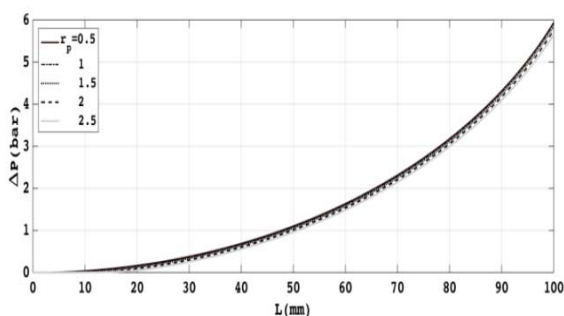
مراجع

- [1] Yang, A.S., "Satellite Hydrazine Propulsion System Design Trades," *Journal of Da-Yeh University*, Vol. 10, No. 1, 2001, pp. 41-50.

قابل تعیین می‌باشند. پارامتر بارگذاری بستر کاتالیزور و فشار محفظه از جمله پارامترهای مؤثر بر عملکرد کاتالیزور هستند. در این بخش تلاش شده است اثرات قطر گرانول روی افت فشار بستر کاتالیزور و تغییرات دمایی مورد بررسی قرار گیرد که در شکل‌های زیر نشان داده شده‌اند.

اثرات ابعاد گرانول‌های بستر کاتالیزور روی افت فشار و تغییرات دما در شکل ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است. این نمودارها مربوط به کاتالیزور ایریدیم مبنای شناخته شده Shell 405 می‌باشد که برای تجزیه هیدرازین مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش ابعاد گرانول‌ها نرخ واکنش‌های شیمیایی کاهش یافته و رسیدن به دمای بیشینه با تأخیر همراه می‌شود. این موضوع به علت کاهش سطح مؤثر برای شروع واکنش‌ها با افزایش ابعاد گرانول‌ها می‌باشد. همچنین، مشاهده می‌شود که تأثیرات ابعاد گرانول‌ها در شرایط بررسی شده در این مرجع روی افت فشار بسیار ناچیز است. اگرچه، انتظار می‌رود که با افزایش ابعاد گرانول‌ها میزان افت فشار در بستر کاهش یابد.

اثر پارامتر بارگذاری بستر کاتالیزور روی افت فشار و دما در شکل ۵ و شکل ۶ نشان داده شده‌اند. شایان ذکر است که بارگذاری بستر معرف متوسط سرعت سوخت داخل کاتالیزور است. شکل ۵ به وضوح نشان می‌دهد که با افزایش بارگذاری، افت فشار افزایش یافته و این افزایش با بیشتر شدن طول بستر بیشتر مشهود است. همچنین، در شکل ۶ می‌توان مشاهده نمود که فاصله رخداد دمای حداکثری با افزایش پارامتر بارگذاری بستر کاتالیزور افزایش می‌یابد. این موضوع به دلیل تقویت شدن اثرات جابجایی جرم و انرژی با افزایش سرعت جریان قابل پیش‌بینی بود. اما، تقویت انتقال جرم و انرژی به گرانول‌ها و از آنها با افزایش سرعت جریان (افزایش ضریب انتقال جرم و انرژی جابجایی) سبب شده که تأثیرات افزایش سرعت کمتر مشهود باشد.



شکل ۳- اثر تغییرات قطر گرانول کاتالیزور روی افت فشار در بارگذاری ثابت

- No. 6, United Aircraft Research Laboratories, Contract NAS 7-458, 1968.
- [8] Makled, A.E., Belal, H., "Modeling of Hydrazine Decomposition for Monopropellant Thrusters," *13th International Conference on Aerospace Sciences & Aviation Technology*, ASAT-13, May 26 – 28, 2009.
- [9] Kesten, A.S., *Analytical Study of Catalytic Reactors for Hydrazine Decomposition*, Quarterly Progress Report No 2 Report E910461-6 United Aircraft Research laboratories, 1966.
- [10] Shankar, V., and Anantha Ram, K., "Experimental Investigations of the 10 N Eatalytic Hydrazine Thruster," *Acta Astronautica*, Vol. 12, No. 4, 1985, pp. 237-249.
- [11] Estes, R H, "Development and Implementation of a Process for Producing a Highly Wettable Aluminum PMD for the GPM Hydrazine Tank," *48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit* (Atlanta, Georgia, 30 July-01 Aug 2012).
- [12] Meibody, M.N.P., Naseh, H. and Ommi, F., "Hydrazine Monopropellant Catalyst Bed Optimization Methodology", *International Confrence of Iranian Aerospace Society*, 2017.
- [2] Karimaei, H., "Design and Simulation of Fuel Injector of a 10N Monopropellant Hydrazine Thruster", *Journal of Space Science and Technology*, Vol. 10, 2018, pp. 59-65 (in Persian).
- [3] Meibody, M.N.P., Naseh and Ommi, H.F., Hydrazine, Monopropellant Catalyst Bed Optimization Methodology, the *16th International Conference of Iranian Aerospace Society*, Tehran, 21-23, Feb 2017.
- [4] Birbara, P.J. and Conn, W.L., Catalyst for Hydrazine Decomposition and the Method of Producing the Catalyst, US Patent 4324819, 1980.
- [5] Soares Netoa, T.G., Cobob, A.J.G. and Cruz, G.M. "Evolution of Morphologic Properties on the Preparation of Ir/Al₂O₃ Catalysts with High Metallic Contents," *Applied Surface Science*, Vol. 240, 2005, pp. 355–365.
- [6] Armstrong, W.E., Ryland, L.B. and Voge, H.H., Catalyst for hydrazine decomposition and method for preparing such catalyst, US Patent 4124538, 1978.
- [7] Kesten, A.S., *Analytical Study of Catalytic Reactors for Hydrazine Decomposition*, Quarterly Progress Report,