

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2024.435543.1388



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Comparing and Investigating the Performance of Iridium-Substituted Nickel Catalyst Gamma-Alumina Base in the Heterogeneous Decomposition Reaction of Hydrazine and Ammonia with the Application of Space Propulsion Systems

H. Ebrahim¹, S. A. Alavi^{1*}, Sh. Ghanbari Pakdehi²

1- Department of Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Department of Chemical Engineering Malek Ashtar University of Technology

Email: seidebulhasan@gmail.com

Abstract

In this research, the heterogeneous decomposition reaction of hydrazine and ammonia in a space propulsion system of hydrazine monopropellant type with an adiabatic fixed bed reactor and 30% iridium catalyst $\text{Ir}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ is used to create a thrust force of 5 newtons and a specific impulse of 220 seconds and the application of position change or orbital motion. This process is created by two heterogeneous reactions and turning into hot light gases of hydrogen and nitrogen leaving the reactor bed and then the nozzle of the thrust force in the opposite direction of the gas flow. Considering that the iridium 30% $\text{Ir}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ is a reference and main catalyst that has suitable mechanical, physical, and thermal properties but is very rare and expensive, the purpose of using nickel replacement catalyst 15% is $\text{Ni}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Compared to iridium, this catalyst is very abundant and cheap, and has functional characteristics, suitable and close to iridium. Regarding the correctness and accuracy of the performance results of two catalysts in a space propulsion system and vacuum conditions and the same static and operational test in a stable and uniform flow of hydrazine to the reactor bed for 30 seconds were measured and evaluated by evaluation indicators such as creating force Thrust (5 newtons), special impulse (about 230 seconds), bed pressure drop (less than 1 bar), minimum amount of ammonia decomposition are compared. Finally, due to the compatibility of nickel catalysts with iridium, a suitable alternative is approved.

Received: 13 January 2024

Accepted: 18 April 2024

Page Number: 79-96

Keywords:

Heterogeneous
Decomposition Reaction,
Propulsion System of
Hydrazine
Monopropellant Type,
Hydrazine, Steady Flow,
Kinetics,
Nickel and Iridium Based
on Gamma Alumina
Catalysts

Please Cite this Article Using:

Ebrahim, H., Alavi, S. A., & Ghanbari Pakdehi, Sh. (2025). Comparing and Investigating the Performance of Iridium-Substituted Nickel Catalyst Gamma-Alumina Base in the Heterogeneous Decomposition Reaction of Hydrazine and Ammonia with the Application of Space Propulsion Systems. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(138), 79-96, [In Persian].



مقایسه و بررسی عملکرد کاتالیست نیکل جایگزین ایریدیوم بر پایه گاما- آلومینا در واکنش تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک با کاربرد سامانه‌های پیشرانش فضایی

حسین ابراهیم^۱، سید ابوالحسن علوی^{۱*}، شهرام قنبری پاکدهی^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

پیام نگار: seideabulhasan@gmail.com

چکیده

در این تحقیق، از واکنش تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک در یک سامانه پیشرانش فضایی نوع تک پیشرانده هیدرازینی با یک راکتور بستر ثابت آدیباتیک و کاتالیزور ایریدیوم ۳۰ درصد $Al_2O_3 - Ir/\gamma$ برای ایجاد یک نیروی رانش ۵ نیوتنی و ضربه ویژه ۲۲۰ ثانیه و کاربرد تغییر موقعیت یا حرکت مداری استفاده می‌شود. این فرایند با انجام دو واکنش تجزیه ناهمگن هیدرازین و سپس آمونیاک و تبدیل به گازهای سبک و گرم در بستر راکتور و بعد نازل همگرا-واگرا، نیروی رانش در جهت خلاف جریان گاز ایجاد می‌کند. با توجه به این‌که کاتالیست ایریدیوم ۳۰ درصد $Al_2O_3 - Ir/\gamma$ یک کاتالیست مرجع و اصلی و دارای خواص مکانیکی، فیزیکی و حرارتی مناسب اما بسیار کمیاب و گران است، لذا هدف استفاده از کاتالیزور جایگزین نیکل ۱۵ درصد $Al_2O_3 - Ni/\gamma$ است. این کاتالیست در مقایسه با ایریدیوم، بسیار فراوان و ارزان و دارای مشخصات کاربردی، مناسب و نزدیک به ایریدیوم است. در خصوص درستی و دقت نتایج عملکرد دو کاتالیزور در یک سامانه پیشرانش فضایی نوع تک پیشرانده هیدرازینی و آزمایش استاتیک در شرایط محفظه خلأ و عملیاتی یکسان در یک جریان پایدار و یک نواخت هیدرازین به بستر راکتور به مدت ۳۰ ثانیه اندازه‌گیری می‌شود و با شاخص‌های ارزیابی مانند ایجاد نیروی رانش (۵ نیوتن)، ضربه ویژه (حدود ۲۳۰ ثانیه)، افت فشار بستر (کمتر از ۱ بار)، حداقل میزان تجزیه آمونیاک مقایسه می‌شود. در نهایت، به دلیل تطابق نتایج کاتالیزور نیکل با ایریدیوم بر پایه گاما- آلومینا به عنوان کاتالیست جایگزین مناسب است و تأیید می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۳۰

شماره صفحات: ۷۹ تا ۹۶

کلیدواژه‌ها:

واکنش تجزیه ناهمگن،

سامانه پیشرانش نوع تک پیشرانده،

هیدرازین،

جریان پایدار،

سینتیک،

کاتالیست‌های ایریدیوم و نیکل

بر پایه گاما- آلومینا

* تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

ابراهیم، حسین، علوی، سید ابوالحسن، و قنبری پاکدهی، شهرام. (۱۴۰۴). مقایسه و بررسی عملکرد کاتالیست نیکل جایگزین ایریدیوم بر پایه گاما- آلومینا در واکنش تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک با کاربرد سامانه‌های پیشرانش فضایی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۳۸)، ۷۹-۹۶.

۱. مقدمه

به طور کلی، برای تصحیح حرکت یا تغییر وضعیت مداری یک رانشگر فضایی نیاز به یک سامانه پیشراننده فضایی برای ایجاد نیروی رانش و ضربه ویژه است. از این رو، باتوجه به مقادیر نیروی رانش و ضربه ویژه از انواع سامانه پیشراننده فضایی هم چون هیبریدی، گاز سرد و تک پیشراننده استفاده می شود. از سامانه پیشراننده نوع تک پیشراننده برای نیروی رانش تا ۵۰۰ نیوتن و ضربه ویژه ۱۳۰ تا ۲۸۰ ثانیه به کار می رود [۱]. در ادامه به طور مختصر، موضوعات کاربردی و مؤثر در خصوص این رانشگر معرفی می شود:

سامانه پیشراننده فضایی نوعی تک پیشراننده شامل تجهیزات اصلی هم چون راکتور کاتالیستی، مخزن خوراک و نازل است. یکی از مهم ترین بخش های آن انتخاب کاتالیست مناسب بوده و پژوهش های زیادی در زمینه ساخت و استفاده از انواع کاتالیست ها در این نوع سامانه پیشراننده انجام گرفته است [۲ و ۱]، در این تحقیق عملکرد دو کاتالیست بررسی و مقایسه می شود.

در حال حاضر، بهترین کاتالیست کاربردی $Ir/\gamma - Al_2O_3$ است و طبق جدول (۱) دارای خواص و ویژگی های مناسبی برای واکنش تجزیه ناهمگن و خود احیایی است [۳]. این کاتالیست، خصوصیات هم چون دمای نقطه جوش و ذوب بالا، هدایت حرارتی و ظرفیت گرمایی ویژه بالا، انبساط حرارتی کم و خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب و مقاومت در برابر تغییر شکل، اکسایش و خوردگی دارد [۴]. برای کاتالیست ایریدیوم شرایط متفاوت است؛ برای مثال، عملکرد سامانه پیشراننده فضایی نوع تک پیشراننده هیدرازینی با کاتالیست ایریدیوم ۳۲ درصد وزنی $Ir/\gamma - Al_2O_3$ ضربه ویژه حدود ۲۲۱-۲۰۲ ثانیه و نیروی رانش، حدود یک تا پنج نیوتن است [۵]. در شرایط دیگر عملیاتی و خوراک برای یک رانشگر هیدرازینی با کاتالیست $Ir/\gamma - Al_2O_3$ نیروی رانش ۲۰ نیوتنی حاصل می شود [۶].

در خصوص پوشش سطح کاتالیست تحقیقات و مطالعات زیادی انجام گرفته است که شامل استفاده از عناصر یا فلزات نجیب هم چون ایریدیوم، پلاتینیم و نقره و فلزات غیر نجیب مثل نیکل و آهن و ترکیباتی مثل کربن یا نیتريد مولیبدن است [۷ و ۸].

برای پایه کاتالیست استفاده از گاما-آلومینا و نانوفیبر کربن، به دلیل ویژگی مناسب متداول است. البته استفاده از گاما-آلومینا به دلیل

مشخصات فیزیکی مناسب (طبق جدول (۱)) و ساختار شبکه ای و متخلخل با مقاومت دمایی بالا و سطح مقطع زیاد و ایجاد ساختاری تک فاز با پوشش ها کاربرد زیادی دارد. هم چنین، آلومینا در چند فاز موجود است که پایدارترین نوعش، فاز آلفا و ناپایدارترین آن فاز گاما است. آلفا-آلومینا غیر فعال است و در واکنش های ناهمگن فعالیت نمی کند. گاما-آلومینا به دلیل فعالیت زیاد، سطح ویژه و اندازه بسیار ریز برای واکنش های ناهمگن بسیار مناسب است و در این تحقیق از آن استفاده می شود.

انتخاب کاتالیست ایریدیوم حدود ۳۰ تا ۳۲ درصد $Ir/\gamma - Al_2O_3$ در بین همه کاتالیست ها یک ترکیب بهینه است و علاوه بر عملکرد مناسب در واکنش تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک، دارای پایداری کاتالیستی، خواص مکانیکی و حرارتی زیادی است که استفاده از آن، رایج است و به عنوان کاتالیست اصلی و متداول به کار می رود [۹ و ۱۰].

در خصوص سازوکار واکنش های تجزیه ناهمگن با خوراک هیدرازین، باتوجه به نوع کاتالیست، شرایط دمایی و محصولات واکنش ها متفاوت است. برای مثال، واکنش با کاتالیست ایریدیوم حدود ۳۰ درصد $Ir/\gamma - Al_2O_3$ در شرایط دمای محیطی تا دمای حدود ۱۰۰ درجه سلسیوس طبق روابط (۱) و (۲) است [۹]. مقدار گرمای واکنش گرمای ۱ برابر $141/5 \text{ KJ/mole}$ - و واکنش گرماگیر ۲ برابر $82/5 \text{ KJ/mole}$ + است.



کاتالیست دیگر نیکل ۱۵ درصد $Ni/\gamma - Al_2O_3$ است که به دلیل مشخصات فیزیکی مناسب (طبق جدول (۱)) یک ترکیب بهینه در تجزیه ناهمگن است [۱۱]. در این تحقیق، عملکرد کاتالیست نیکل و ایریدیوم در یک رانشگر فضایی تک پیشراننده، بررسی و مقایسه شده است و کاتالیست نیکل ۱۵ درصد $Ni/\gamma - Al_2O_3$ دارای خواص حرارتی و مکانیکی مناسب و رفتار فیزیکی و شیمیایی نزدیک به ایریدیوم است.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی اجزای کاتالیست (ایریدیوم، نیکل و گاما-آلومینا).

Table 1. Physical characteristics of catalyst components (iridium, nickel and gamma-alumina).

Row	Title	Unit of measurement	Gamma alumina	Characteristic Ni	Characteristic Ir
1	Atomic number	-	-	28	77
2	atomic mass	gr/gmol	101.96	58.71	192.22
3	Atomic radius	pm	-	124	136
4	Density	g/ml	3.987	8.9	22.65
5	melting point	°c	2072	1453	2410
6	Boiling point	°c	2977	2913	4130
7	Molar heat capacity	j/mol.K	12.2	26.07	25.1
8	heat of vaporization	kJ/mol	185	377.5	563
9	heat of fusion	kJ/mol	9.4	17.8	41.12
10	Thermal conductivity	w/m.K	30	90.9	147
11	Thermal expansion	μm/m.K	8.9	13.4	6.4
12	Tensile strength	mPa	150	450	630
13	Shear modulus	Gpa	39	70	210
14	Young's modulus	Gpa	138	200	528
15	hardness	Shore D	56	97	99
16	Electronegativity	-	-	1.8	2.2
17	Magnetic mode	-	-	ferromagnetism	paramagnetic

همگن به آمونیاک و نیتروژن و هیدروژن تبدیل می‌شود و در فاز گاز سینتیک تجزیه ناهمگن خواهیم داشت [۱۲].

باتوجه به این که واکنش تجزیه ناهمگن هیدرازین یک واکنش گرمازا و واکنش تجزیه ناهمگن آمونیاک واکنش گرماگیر است، از این رو مباحثی هم چون انتخاب دبی جرمی، دمای جریان گاز ورودی به راکتور، نوع کاتالیست، دمای اولیه و نهایی و پایداری کاتالیست، انتقال جرم و حرارت در واکنش تجزیه ناهمگن واکنشگرها به محصولات از سطح کاتالیست به جریان گاز، اثرات دما بر ترکیب محصولات و عملکرد کاتالیست، کنترل سرعت واکنش‌ها و مقدار فشار اولیه و افت فشار در بستر کاتالیست در یک رانشگر فضایی تک پیشرانه برای رسیدن به نیروی رانش و ضربه ویژه مشخص بسیار مهم است و تحقیقات دیگری نیز انجام پذیرفته است؛ هم چون تعیین انتقال جرم در کاتالیست‌ها با چیدمان و اندازه‌های متفاوت [۱۳].

در مورد تجزیه و تحلیل واکنش‌های تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک تحقیقی دیگری انجام شده است، این تحقیق در مورد محاسبات و روش‌های تحلیلی برای اندازه‌گیری مشخصه‌های بستر راکتورهای کاتالیستی در تجزیه هیدرازین است. در این تحقیق، سینتیک واکنش‌های ناهمگن هیدرازین و آمونیاک براساس غلظت

این کاتالیست در شرایط دمایی خوراک هیدرازین از ۱۰۰ تا حدود ۲۳۰ درجه سلسیوس طبق روابط (۳) و (۴) عمل می‌کند، در هر دو کاتالیست ابتدا هیدرازین به آمونیاک و نیتروژن تبدیل می‌شود (درخصوص ایریدیوم کمی هیدروژن هم حاصل می‌شود)، سپس آمونیاک طی یک واکنش ناهمگن به نیتروژن و هیدروژن تبدیل می‌شود [۱۱]. مقدار گرمای واکنش گرمای ۳ برابر 157 KJ/mole و واکنش گرماگیر ۴ برابر $83/5 \text{ KJ/mole}$ است.



درخصوص شرایط عملیاتی فرایند در راکتور بستر ثابت، سینتیک واکنش‌های تجزیه ناهمگن و خصوصیات کاتالیست‌ها برای رسیدن به نیروی رانش و ضربه ویژه و دیگر تغییرات، تحقیقات زیادی انجام گرفته است. هم چون شرایطی که دمای هیدرازین ورودی به بستر راکتور کاتالیست خیلی بالا باشد؛ که در این صورت، بخشی از هیدرازین در جریان گاز به صورت تجزیه حرارتی و در یک واکنش

کاتالیست ایریدیوم است.

در اینجا، هدف ابتدا سنتز کاتالیست نیکل ۱۵ درصد بر پایه گاما-آلومینا به عنوان کاتالیست جایگزین برای کاتالیست اصلی و مرجع ایریدیوم ۳۰ درصد بر پایه گاما-آلومینا و سپس، کاربرد این کاتالیست‌ها در یک سامانه پیشرانش فضایی نوع تک‌پیشراندهیدرازینی در شرایط عملکردی و اولیه یکسان است. در نهایت، نتایج حاصل از تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک با این دو کاتالیست برای ایجاد یک ضربه ویژه حدود ۲۲۰ ثانیه و نیروی رانش ۵ نیوتنی، بررسی و مقایسه شد و استفاده از کاتالیست جایگزین و ترکیب نیکل بر پایه گاما-آلومینا در ارزیابی با کاتالیست ایریدیوم در یک سامانه پیشرانش فضایی به عنوان یک نوآوری و کاربردی معرفی می‌شود.

۲. توصیف فرایند واکنش تجزیه کاتالیستی هیدرازین

در این پژوهش، از یک سامانه پیشرانش فضایی نوع تک‌پیشراندهیدرازینی و یک راکتور کاتالیستی، بستر ثابت و آدیباتیک با کاربرد دو کاتالیست نیکل ۱۵ درصد $Ni/\gamma - Al_2O_3$ و ایریدیوم ۳۰ درصد $Ir/\gamma - Al_2O_3$ برای ایجاد نیروی رانش ۵ نیوتنی و ضربه ویژه حدود ۲۲۰ ثانیه و آزمایش در شرایط اتمسفری و استاتیک در محفظه خلأ استفاده می‌شود و نتایج آن، بررسی و مقایسه خواهد شد.

اجزای واکنشگر و شعاع کاتالیست و ضرایب انتقال جرم و حرارت در بستر راکتور کاتالیست حساب می‌شود. هم‌چنین، روابط تجربی برای تعیین ضرایب نفوذ و انتقال پدیده‌ها ارائه می‌کند [۱۴].

تحقیق دیگری در خصوص واکنش تجزیه ناهمگن هیدرازین بر روی کاتالیست‌هایی با پوشش نیتريد مولیبدن در یک رانشگر شیمیایی مایع تک‌پیشرانده انجام شده است. در این تحقیق، برای نیروی رانش ۱۰ نیوتنی از کاتالیست نیتريد مولیبدن با درصد‌های متفاوت استفاده شده، که در درصد وزنی حدود ۲۳ درصد نتایج بهتری داشته و داری یک ترکیب بهینه است. هم‌چنین، تغییرات فشار در بستر ناچیز بوده و از این‌رو، فشار در بستر کاتالیست ثابت فرض شده است. یکی از موضوعات مطرح برای این کاتالیست، تشکیل لایه اکسید نیتريد در ابتدای مرحله تجزیه هیدرازین است که باعث کاهش فعالیت و عملکرد مناسب کاتالیست می‌شود [۸].

در مجموع، بررسی‌های انجام‌شده از پژوهش‌های مطالعاتی و آزمایشگاهی نشان می‌دهد که بیشتر تحقیقات در خصوص عملکرد فرایند برای اهداف طراحی مورد نظر بوده و کمتر به مقایسه عملکردی و سنتز کاتالیست پرداخته شده است و در مواردی هم که مقایسه شده مربوط به دو عنصر با خواص نزدیک به هم در یک گروه مثل ایریدیوم و روتیوم است و با توجه به کیفیت مناسب و شرایط خاص کاتالیست ایریدیوم و کاربرد ویژه و محدود سامانه پیشرانش فضایی تحقیقات گسترده‌ای انجام نشده و در موارد مشخص مربوط به

جدول ۲. مقادیر اولیه راکتور و کاتالیست‌های نیکل و ایریدیوم بر پایه گاما-آلومینا.

Table 2. Initial amounts of reactor and nickel and iridium catalysts based on gamma alumina.

Row	Title	Unit	15 % Nickel catalyst on gamma alumina	30 % Iridium catalyst on gamma alumina
1	Feed Temperature	°C	110	27
2	Initial bed Temperature	°C	50	100
3	Reactor Diameter	mm	14.0	14.0
4	Reactor Length	mm	50	50
5	Bed Pressure	bar	5.0	5.0
6	Percentage of Empty Bed Space	%	55.78	53.6
7	Intensity of Feed Mass flow	gr/Sec	2.3	2.27
8	Spherical Catalyst Diameter	mm	2,4	2,4
9	Catalyst Porosity Percentage	%	36.3	35
10	Catalyst hole Diameter	nm	10.044	9.95
11	Catalyst Density	Kg/m ³	1530	7355
12	Reactor Body Thickness	mm	1.30	1.30

به طور کلی سامانه پیشرانش فضایی شامل یک راکتور کاتالیستی بستر ثابت، نازل همگرا-واگرا، مخزن فشارسازی خوراک و تزریق کننده است و با ۱۰ مرحله کلی، طبق جدول (۳) و شرح زیر با ورود خوراک هیدرازین به بستر راکتور و در نهایت، خروج گازهای سبک و گرم نیروی رانش و ضربه ویژه حاصل می شود:

جدول ۳. مراحل انجام آزمایش در سامانه پیشرانش فضایی نوع تکپیشرانه.

Table 3. Test steps in the space propulsion system of monopropellant type.

Propulsion system test steps	Title of the steps
1	Preparing the hydrazine feed tank
2	Catalyst loading in the reactor bed
3	Preheating the bed catalyst
4	Preparation of measuring equipment including software and hardware
5	Placing the equipment in the vacuum pressure chamber
6	Inhibiting the propulsion system to stand
7	Closing the force measuring load cell to the propulsion system and stand
8	The order of the test by entering the feed into the reactor
9	Transmission of light and hot gases to the nozzle
10	Record the measured data

در این سامانه پیشرانش فضایی، ابتدا خوراک هیدرازینی (N_2H_4) از مخزن تحت فشار وارد راکتور کاتالیستی بستر ثابت می شود و با کاهش فشار از حالت مایع تبدیل به گاز می شود. سپس، طی دو مرحله هیدرازین برای ایجاد نیروی رانش در سامانه پیشرانش، طبق مراحل زیر تبدیل به گازهای سبک و دمابالا می شود:

مرحله اول - ابتدا هیدرازین در سطح کاتالیست (و کمی داخل کاتالیست) طی یک واکنش تجزیه ناهمگن گرمازا (-152 kJ/mole) تجزیه و تبدیل به آمونیاک و نیتروژن می شود.

مرحله دوم - در این مرحله آمونیاک در یک واکنش تجزیه ناهمگن گرماگیر ($+83.5 \text{ kJ/mole}$) به گازهای سبک هیدروژن و نیتروژن تبدیل می شود [۱۳]. انرژی لازم برای تجزیه ناهمگن آمونیاک در مرحله دوم به وسیله انرژی حاصل از تجزیه ناهمگن هیدرازین مرحله اول که یک واکنش گرمازا بوده، با فرض سامانه آدیاباتیک تهیه می شود.

در این فرایند، مخلوط گازهای سبک به دلیل دمای بالا و جرم مولکولی پایین و سرعت بالا از بستر کاتالیستی عبور می کند و وارد نازل در انتهای بستر می شود و نیروی رانش به طرف جلو حاصل می شود. در راکتور بستر ثابت کاتالیستی نوع جریان سیال به صورت حالت پایدار، یک بعدی (در جهت محوری)، با واکنش های ناهمگن و بدون اتلاف حرارت (آدیاباتیک) است؛ به طوری که گرادیان غلظت با سرعت زیاد در سطح و مقداری جزئی درون کاتالیست های کروی متخلخل در فاز جامد (به ویژه در سطح کاتالیست) انجام می شود. در این حالت، غلظت هیدرازین در سطح کاتالیست بسیار ناچیز است [۱۴].

لذا، کنترل کننده سرعت ابتدا میزان نرخ تجزیه هیدرازین است که خیلی سریع است، سپس با انجام واکنش ناهمگن تجزیه آمونیاک در کاتالیست، براساس نرخ تجزیه آمونیاک و انتقال محصولات به جریان گاز است [۱۵]. در این فرایند شار انتقال حرارت در راکتور باتوجه به همزمانی انتقال جرم و حرارت بر روی بستر کاتالیستی از مجموع انتقال حرارت به وسیله اختلاف دمای کاتالیست از راه هدایت و جابه جایی با جریان گاز و انتقال حرارت به وسیله آزاد شدن (یا انحلال) حرارتی در اثر انتقال جرم از فازها است [۱۶ و ۱۷].

در خصوص شار انتقال جرم (طبق نظریه فیلم) انتقال جرم در این راکتور در یک ضخامت فیلمی بسیار نازک اطراف کاتالیست انجام شده و مقدار ماده تجزیه شده در مقایسه با عبور از لایه بسیار کمتر است [۱۸].

سینتیک تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک و شار مولی اجزای گاز در بستر کاتالیستی راکتور، به وسیله موازنه انتقال جرم در سطح و درون کاتالیست با متغیرهای ضریب انتقال جرم، ضریب نفوذ درون کاتالیست و سطح ویژه کاتالیست حاصل می شود [۱۹ و ۲۰].

نفوذ در کاتالیست به صورت های مؤثر مولکولی، حفره ای یا مؤثر ترکیبی است که اثر و مقدارشان وابسته به قطر حفره کاتالیست به

است [۲۶] و میزان نفوذ محصولات به درون کاتالیست وابسته به مقدار تخلخل کاتالیست و شعاع حفره‌ها است [۲۷].

۳. مدل سینتیک واکنش‌های تجزیه ناهمگن

در باره تجزیه انتخابی هیدرازین در واکنش تجزیه ناهمگن و میزان تولید محصولات، کاربردها و شرایط عملکردی در فرایند، بررسی زیادی انجام گرفته است [۳۰-۲۸]. در اینجا، سینتیک واکنش‌های تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک بر روی کاتالیست نیکل ۱۵ درصد $Ni/\gamma - Al_2O_3$ با توجه به دمای خوراک هیدرازین در ۱۱۰ درجه سلسیوس و دمای اولیه کاتالیست ۵۰ درجه سلسیوس و طبق مقادیر و مشخصات کاتالیست، خوراک و راکتور در جدول (۱) و واکنش‌های تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک (واکنش‌های ۳ و ۴) با موازنه انتقال جرم از جریان سیال به سطح و درون کاتالیست طبق روابط زیر به دست می‌آید [۲۲]:

$$r_{het,N_2H_4} = \frac{3 \times K_{C,N_2H_4}}{r_C \times \rho_S} \times (C_{N_2H_4,gas} - C_{N_2H_4,Solid}) \quad (9)$$

$$r_{het,NH_3} = \frac{3}{r_C \times \rho_S} \times \left[\left(\frac{K_{C,N_2H_4}}{M_{NH_3}/M_{N_2H_4}} \times (C_{N_2H_4,gas} - C_{N_2H_4,Solid}) \right) + (K_{C,NH_3} \times (C_{NH_3,gas} - C_{NH_3,Solid})) \right] \quad (10)$$

در روابط سینتیکی (۹) و (۱۰)، $r_{het,i}$ سرعت واکنشگرها بر حسب $mol.kg_{cat}^{-1}.S^{-1}$ و $C_{i,gas}$ و $C_{i,solid}$ غلظت‌های اجزای گاز در جریان سیال و کاتالیست بر حسب $mol.mg^{-3}.S^{-1}$ $K_{C,i}$ ضریب انتقال جرم اجزای گاز از جریان سیال به کاتالیست بر حسب $kg_{(cat)}.m_p^{-3}.S^{-1}$ وزن مولکولی واکنشگرها، r_C شعاع کاتالیست بر حسب m و ρ_S چگالی کاتالیست بر حسب $kg_{(cat)}.m_p^{-3}$ برای کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ است.

در این روابط، مقدار سینتیک‌ها وابسته به اختلاف غلظت واکنشگرها در فاز گاز در جریان سیال و کاتالیست، ضریب انتقال جرم، شعاع و چگالی کاتالیست است، به طوری که با افزایش اختلاف غلظت واکنشگرها در دو فاز و ضریب انتقال جرم سرعت واکنش‌ها زیاد می‌شود.

سینتیک واکنش‌های تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک بر روی کاتالیست ایریدیوم ۳۰ درصد $Ir/\gamma - Al_2O_3$ با توجه به مشخصات

مقدار نسبت طول مسیر آزاد متوسط مولکولی، اختلاف غلظت اجزا در سطح کاتالیست و دمای کاتالیست متغیر است و ضریب نفوذ مؤثر مولکولی در جریان گاز و کاتالیست [۲۱ و ۱۰] و ضرایب نفوذ حفره‌ای و مؤثر ترکیبی در دمای متوسط و با استفاده از روابط مخلوط گازها حاصل می‌شود [۲۳ و ۲۲].

دمای بیشینه کاتالیست با مشتق‌گیری از معادله انرژی در فاز جامد، نسبت به طول محوری راکتور، ضرایب نفوذ از معادله استفان-ماکسول^۱ و نفوذ در کاتالیست به وسیله قوانین فیک^۲ پیروی می‌کند.

برای محاسبه افت فشار بستر از رابطه ارگان^۳ و توان سامانه رانش به وسیله دبی جرمی جریان سیال و فشارهای بستر راکتور در خروجی نازل استفاده شده است. در خصوص تعیین ضربه ویژه، نیروی رانش و توان رانشگر با استفاده از متغیرهای سرعت جریان سیال در بستر راکتور کاتالیستی، چگالی و جرم مولکولی متوسط اجزای گاز و با استفاده از روابط (۵)، (۶)، (۷) و (۸) حساب شده و برای محاسبه افت فشار بستر از رابطه ارگان استفاده می‌شود [۲۴ و ۲۵].

$$U_1 = \frac{m_0}{A_r \times \rho_g} \quad (5)$$

$$Isp = g^{-1} \times \sqrt{\frac{2 \times K \times T_g}{(K-1) \times M_t}} \quad (6)$$

$$F = Isp \times m_0 \times g \quad (7)$$

$$POW = \frac{m_0 \times U_1^2}{2} \quad (8)$$

فشار بستر راکتور از اختلاف فشار ورودی به افت فشار بستر و فشار خروجی نازل در حالت جریان سیال ایزنتروپیک و سرعت خروجی از نازل حاصل می‌شود. در این روابط، هر اندازه مقدار متوسط جرم مولکولی مخلوط گازهای بستر کمتر و دمای جریان گاز بیشتر باشد، در نتیجه ضربه ویژه و نیروی رانش بیشتر و این شرایط برای هر دو کاتالیست یکسان است.

در خصوص اثرات واکنش‌های گرماگیر و گرم‌زای تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک در یک سامانه پیش‌رانش فضایی نوع تک‌پیش‌رانه وابسته به شرایطی عملکردی هم‌چون دمای کاتالیست و خوراک

1. Stefan Maxwell
2. Fick rules
3. Ergun

محلول آبدار $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در دمای محیط اشباع سازی می شود تا در این فرایند ترکیب کاتالیست $\gamma - Al_2O_3/Ni$ تشکیل شود.

مرحله دوم - این مرحله برای خشک کردن کاتالیست $\gamma - Al_2O_3/Ni$ است؛ باید کاتالیست به مدت حداقل ۱۲ ساعت در آن در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گیرد.

مرحله سوم - در این مرحله برای آهکینه کردن (کلسینه کردن) کاتالیست $\gamma - Al_2O_3/Ni$ باید کاتالیست در هوا به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس قرار گیرد. فرایند آهکینگی، یک تصفیه حرارتی است که مواد آمورف و یا سایر مواد جامد درون کاتالیست در دمای زیر نقطه ذوب و در فشار اتمسفر حرارت می بیند؛ در نتیجه با ایجاد تجزیه گرمایی و حذف فازهای ناپایدار یا انتقال فاز، عملکرد آن زیاد می شود. در فرایند آهکینگی کاتالیست با حرارت دادن ترکیبات میانی که به حالت جامد و یا بلورین مانع کارایی مناسب بوده، حذف می شود؛ به عبارتی یک تصفیه حرارتی برای عاری شدن از ترکیبات بلوری و یا ناخالصی انجام می شود.

مرحله چهارم - در این مرحله، هیدروژناسیون^۲ کاتالیست انجام می شود. حداقل زمان لازم برای هیدروژنه کردن ۲ ساعت است. این فرایند باعث بهبود عملکرد و اثربخشی بیشتر کاتالیست در سینتیک واکنش های ناهمگن و تسریع واکنش است. در واقع، این فرایند شیمیایی با گاز هیدروژن باعث عاری سازی از ترکیبات آلی موجود است.

برای تعیین مشخصات کیفی کاتالیست از آزمون های کیفی و آنالیز حرارتی استفاده می شود. برای شناسایی فازی و تطابق ساختار کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ و $Ir/\gamma - Al_2O_3$ از آزمون XRD (شکل های (۱) و (۲)) استفاده شد. در آزمون XRD از تابش امواج الکترومغناطیس X و پراکندگی پرتو در جهات مختلف به کاتالیست براساس قانون براگ انجام شده و بالاترین شدت نسبی برحسب زاویه ۲θ حداقل در ۳ پیک در قله های در زوایای ۳۷ و ۴۶ و ۶۷ درجه با توجه به مرجع JCPDS بررسی شده است که در هر دو کاتالیست، یکسان و نشان دهنده ساختار بلورین نزدیک و مطلوب کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ به $Ir/\gamma - Al_2O_3$ است.

کاتالیست، خوراک و راکتور در جدول (۱) و واکنش های تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک (واکنش های ۳ و ۴) طبق روابط سینتیکی زیر به دست می آید [۲۳]:

$$r_{het, N_2H_4} = 1.5 \times 10^4 \times \exp\left(-\frac{2777.78}{T_s}\right) \times Y_{N_2H_4} \quad (11)$$

$$r_{het, NH_3} = 2.53 \times 10^{10} \times \exp\left(-\frac{2777.78}{T_s}\right) \times Y_{NH_3} \quad (12)$$

در روابط سینتیکی (۱۱) و (۱۲)، $r_{het,i}$ سرعت واکنشگرها برحسب $mol.kg_{cat}^{-1}.S^{-1}$ کسر مولی اجزای گاز در فاز گاز برحسب $mol.mol^{-1}$ دمای کاتالیست و T_g دمای جریان گاز برحسب °C برای کاتالیست $Ir/\gamma - Al_2O_3$ است. در این روابط، مقدار سینتیک به صورت نمایی^۱ تغییر کرده و وابسته به غلظت واکنشگرها و دمای کاتالیست است. نیز، با افزایش دمای کاتالیست سرعت واکنش ها زیاد می شود.

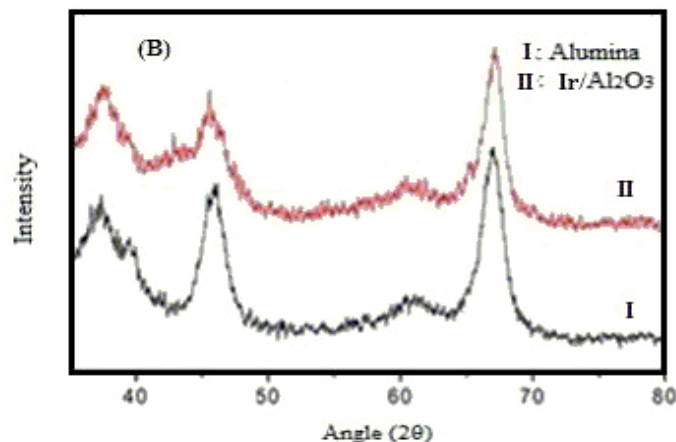
۴. سنتز و مشخصات کاتالیست

در این تحقیق از کاتالیست های ایریدیوم ۳۰ درصد $Ir/\gamma - Al_2O_3$ و نیکل ۱۵ درصد $Ni/\gamma - Al_2O_3$ استفاده می شود. کاتالیست ایریدیوم یک کاتالیست اصلی و مرجع است؛ اما چون بسیار گران و کمیاب است، از نیکل به عنوان جایگزین مناسب و مؤثر آن (به خصوص در پروژه های تحقیقاتی و صنعتی) برای واکنش تجزیه ناهمگن هیدرازین در تبدیل به گازهای سبک هیدروژن و نیتروژن استفاده می شود. برای تهیه کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ از سنتز کاتالیست به روش اشباع سازی مرطوب با استفاده از مواد اولیه گرانول های گاما- آلومینا Al_2O_3 و محلول آبدار $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [۲۲] و برای کاتالیست ایریدیوم $Ir/\gamma - Al_2O_3$ از کاتالیست شل ۴۰۵ استفاده شده است. برای سنتز کاتالیست نیکل برپایه گاما- آلومینا $Ni/\gamma - Al_2O_3$ از روش اشباع سازی مرطوب استفاده می شود [۳۱]. این روش سنتز شامل چهار مرحله اصلی به شرح زیر است:

مرحله اول - در این مرحله گرانول های گاما- آلومینا Al_2O_3 با

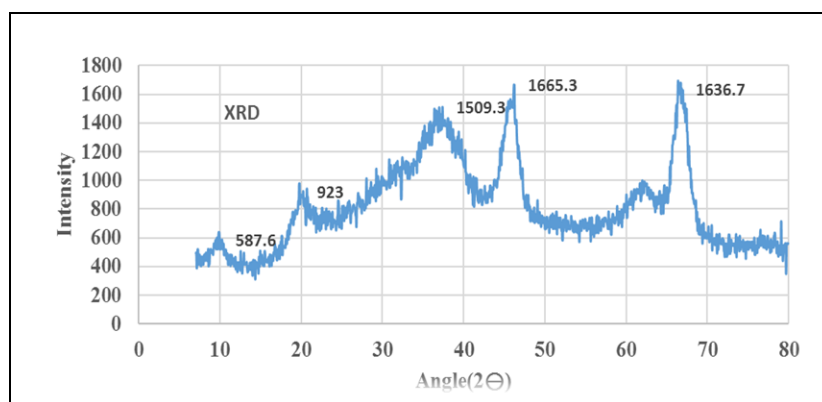
2. Calcination
3. Hydrogenation

1. Exptional



شکل ۱. ساختار بلوری کاتالیست $Ir/\gamma - AL_2O_3$ با استفاده از آزمون XRD [۱۱].

Figure 1. Crystal structure of $Ir/\gamma - AL_2O_3$ catalyst using XRD test [11].

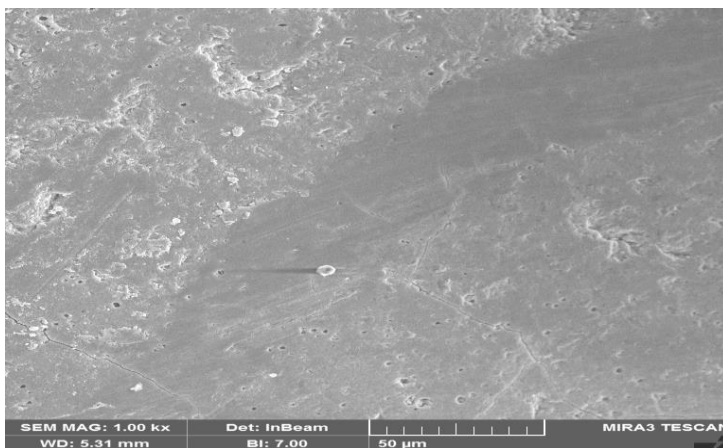


شکل ۲. ساختار بلوری کاتالیست $Ni/\gamma - AL_2O_3$ با استفاده از آزمون XRD [۲۲].

Figure 2. Crystal structure of catalyst $Ni/\gamma - AL_2O_3$ using XRD test [22].

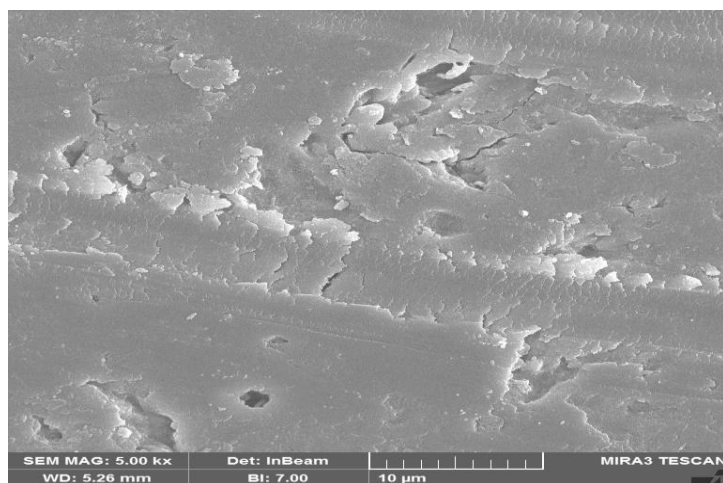
درجه سلسیوس در دو حالت با هوا و نیتروژن آزمون آنالیز ترموگراویمتری TGA (شکل (۵)) انجام شده است. کاتالیست، ابتدا تا دمای حدود ۵۲۰ درجه سلسیوس کلسینه می شود و کاهش وزنی حدود ۴/۵ درصدی دارد که این کاهش وزن در دمای ۱۳۵۰ درجه سلسیوس، بدون تخریب کاتالیست به حدود ۵/۵ درصد می رسد. از این رو، باتوجه به حداکثر دمای اندازه گیری شده کاتالیست در فرایند (۹۸۷ درجه سلسیوس) فاقد تخریب و دارای مقاومت حرارتی و پایداری دمایی است، هم چنین از شکل (۵) پیدا است که منحنی تغییرات حاصل در هر دو حالت آزمایش نزدیک است و شیب تند منحنی در حضور هوا و محدوده دمایی ۱۵۰ تا ۳۵۰ درجه سلسیوس به دلیل واکنش کاتالیست با هوا کمی بیشتر است [۲۲].

برای بررسی شکل ظاهری و ویژگی های ساختاری سطح کاتالیست ها (شکل های (۳) و (۴)) از آزمون SEM استفاده شده است. شکل (۳) با دقت ۱۰ میکرومتر و شکل (۴) با دقت ۵۰ میکرومتر و به صورت سه بعدی به ترتیب برای کاتالیست $Ni/\gamma - AL_2O_3$ و $Ir/\gamma - AL_2O_3$ است و سطح و لایه های سطحی کاتالیست را نشان می دهد. وجود سطوحی ناهموار و غیر یک نواخت (در کاتالیست نیکل بیشتر است) در کاتالیست ها، بیانگر ساختاری ظاهری و سایت پذیری مناسب است که برای انجام واکنش های تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک است. سایت پذیری محل انجام یا سطح فعال کاتالیست برای واکنش تجزیه ناهمگن است که میزان تجزیه گاز ورودی به کاتالیست را تعیین می کند. در زمینه پایداری دمایی کاتالیست از دمای محیطی تا دمای ۱۳۵۰



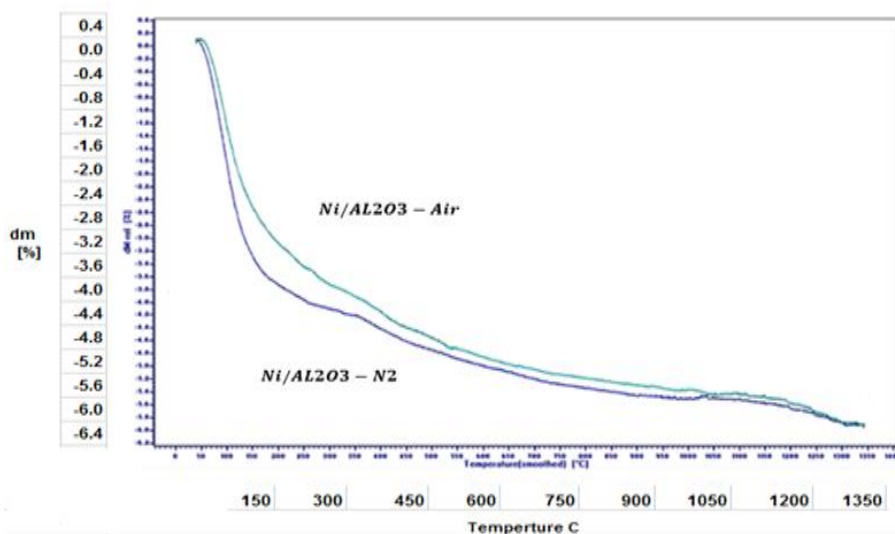
شکل ۳. ساختار ظاهری کاتالیست $Ir/\gamma - Al_2O_3$ به روش SEM.

Figure 3. Appearance structure of $Ir/\gamma - Al_2O_3$ catalysts by SEM method.



شکل ۴. ساختار ظاهری کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ به روش SEM.

Figure 4. Appearance structure of $Ni/\gamma - Al_2O_3$ catalysts by SEM method.



شکل ۵. تغییرات وزنی کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ با آنالیز حرارتی TGA [۲۲].

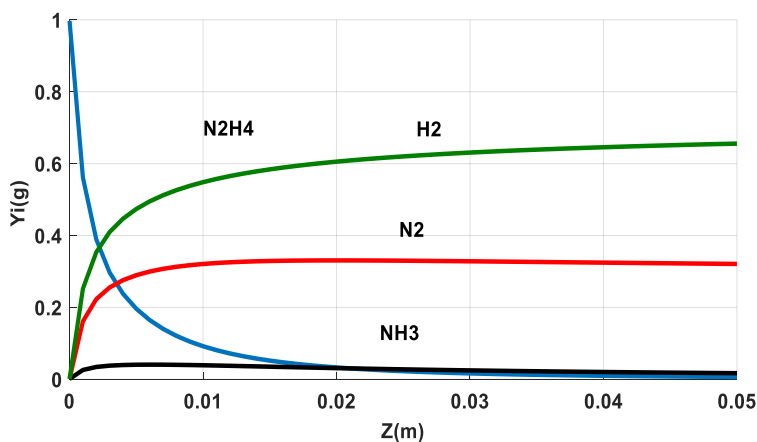
Figure 5. Weight changes of $Ni/\gamma - Al_2O_3$ catalysts with TGA thermal analysis [22].

رانش فضایی با راکتور کاتالیستی بستر ثابت (با کاتالیست نیکل ۱۵ درصد $Ni/\gamma - Al_2O_3$ و ایریدیوم ۳۰ درصد $Ir/\gamma - Al_2O_3$)، آدیاباتیک، جریان پایدار و مقادیر اولیه و مشخصات خوراک و کاتالیست (طبق جدول (۲)) با محصولات سبک و داغ نیتروژن و هیدروژن برای ایجاد نیروی رانش ۵ نیوتنی و ضربه ویژه ۲۲۰ ثانیه حاصل شده [۲۲] و در شکل‌های (۶) تا (۱۰) نشان داده شده است. شکل (۶) منحنی تغییرات کسر مولی اجزای واکنشگر و محصولات را در جریان سیال نسبت به طول بستر راکتور نشان می‌دهد و بیانگر کاهش شدید خوراک در ابتدای بستر و افزایش محصولات تا انتهای بستر با افزایش سینتیک واکنش تجزیه آمونیاک و تجزیه حداکثر به نیتروژن و هیدروژن است که برای هر دو کاتالیست یکسان است.

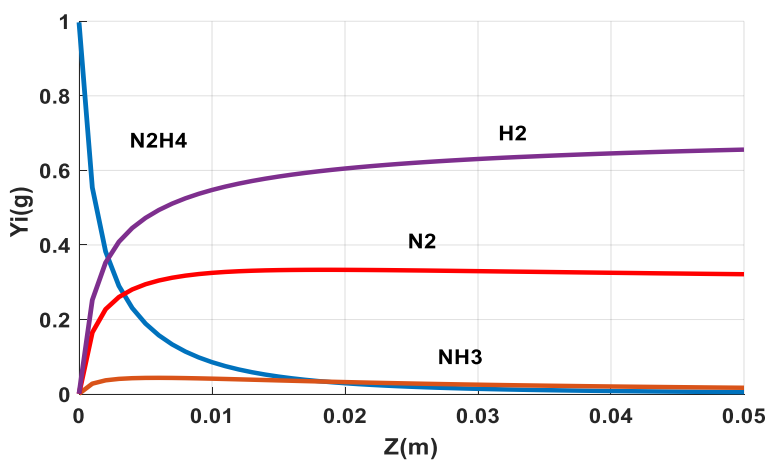
در نتیجه، کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ بر پایه گاما-آلومینا برتری‌هایی چون استحکام و خواص مکانیکی و حرارتی از جمله نقطه ذوب بالا، هدایت حرارتی و ظرفیت گرمایی ویژه مناسب و بهای ارزان و دسترسی مطلوب نسبت به ایریدیوم دارد. نیز، استفاده از گاما-آلومینا به عنوان پایه کاتالیست به دلیل ساختار بلوری تک‌فاز و متخلخل با ذرات بسیار ریز، سطح ویژه و مقاومت دمایی بالا و حفاظت کاتالیستی مناسب با سطح مقطع و فعالیت مناسب و ایجاد ساختاری تک‌فاز با ایریدیوم و نیکل است [۳۲ و ۳۳].

۵. بررسی نتایج واکنش‌های تجزیه ناهمگن هیدرازین

نتایج واکنش‌های تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک در یک سامانه



(a)



(b)

شکل ۶. تغییرات کسر مولی اجزای گاز بر حسب طول بستر (a) تغییرات با کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ (b) تغییرات با کاتالیست $Ir/\gamma - Al_2O_3$

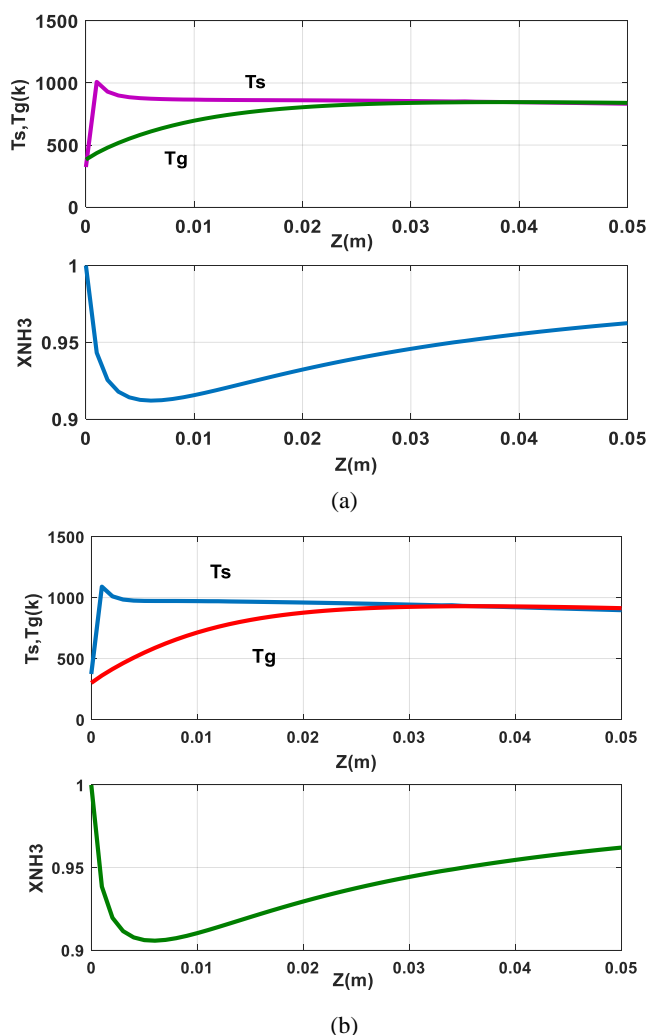
Figure 6- Changes in mole fraction of gas components according to bed length (a) Changes with $Ni/\gamma - Al_2O_3$ catalyst, (b) Changes with $Ir/\gamma - Al_2O_3$ catalyst

است. هم‌چنین، در مورد کاتالیست ایریدیوم نسبت به استفاده از کاتالیست نیکل در شرایط عملکردی یکسان، مقدار نیتروژن حدود ۲ درصد بیشتر و هیدروژن حدود ۲ درصد کمتر است؛ البته با تعیین شرایط متفاوت این ترکیب درصدها تغییر خواهد کرد، اما نسبت ترکیب درصدها تفاوت چندانی نخواهد داشت.

برای تغییرات دمایی جریان سیال و کاتالیست در بستر راکتور طبق شکل (۷)، دمای کاتالیست در ابتدای بستر با یک شیب زیاد- که حاصل واکنش بسیار سریع گرمای تجزیه نا همگن هیدرازین است- افزایش می‌یابد و به یک نقطه دمایی حداکثر می‌رسد، سپس با افزایش تولید آمونیاک و واکنش نا همگن آمونیاک که یک واکنش گرماگیر است، شیب تغییرات دمایی نسبت به طول بستر کاهش

تفاوت عملکردی کاتالیست‌ها در مقدار تجزیه واکنشگرها و محصولات به عواملی مثل فشار و دمای خوراک و بستر کاتالیستی راکتور، دبی جرمی خوراک، سینتیک تجزیه نا همگن واکنشگرها، طول بستر، شعاع کاتالیست، سازوکار واکنش‌های نا همگن تجزیه هیدرازین و آمونیاک و ویژگی کاتالیست‌ها وابسته هستند. البته محدوده‌های مشخصی برای درصد نهایی مقدار هیدرازین و آمونیاک و دما و افت فشار بستر تعیین می‌شود.

در خصوص ویژگی کاتالیست‌ها و طبق شکل (۶)، در صورت استفاده از کاتالیست ایریدیوم $Ir/\gamma - Al_2O_3$ مقدار تجزیه آمونیاک حدود ۱ درصد بیشتر است؛ به عبارتی دیگر، میزان تبدیل آمونیاک در بستر نسبت به استفاده از کاتالیست نیکل $Ni/\gamma - Al_2O_3$ یک درصد کمتر

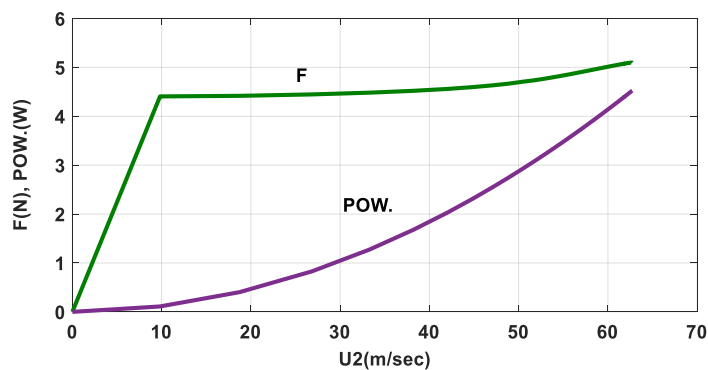


شکل ۷. تغییرات دمایی گاز و کاتالیست و میزان تجزیه آمونیاک برحسب طول بستر راکتور (a) تغییرات با کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ ، (b) تغییرات با کاتالیست $Ir/\gamma - Al_2O_3$.

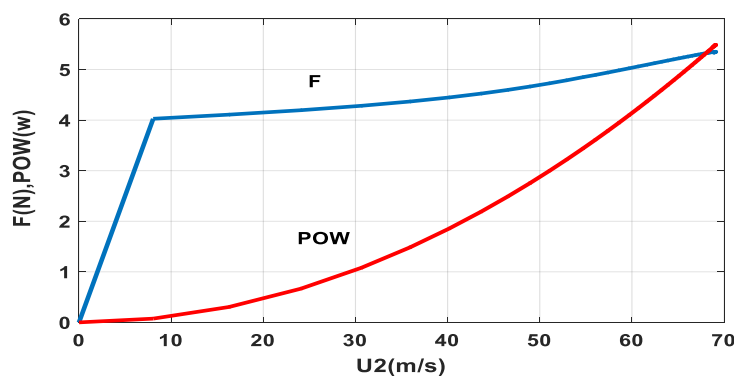
Figure 7. Gas and catalyst temperature changes and ammonia decomposition rate according to the length of the reactor (a) Changes with $Ni/\gamma - Al_2O_3$ catalyst, (b) Changes with $Ir/\gamma - Al_2O_3$ catalyst.

می‌یابد. هم‌چنین، دمای جریان گاز در شروع تا انتهای بستر - به دلیل افزایش دمای کاتالیست و گرمای واکنش هیدرازین - با یک شیب ملایم زیاد می‌شود و در انتهای بستر به دمای کاتالیست نزدیک است و به دمای تعادلی می‌رسد. هم‌چنین، باتوجه به شکل (۷) درخصوص میزان تجزیه آمونیاک کاربرد کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ ، ابتدا با شروع تولید آمونیاک حاصل تجزیه هیدرازین، باعث کاهش شیب منحنی درصد تجزیه آمونیاک تا طول ۱۰ میلی‌متر بستر می‌شود تا به مقدار حدود ۹۰ درصد برسد، سپس با از بین رفتن هیدرازین نسبت به طول بستر، تجزیه آمونیاک به مقدار حدود ۹۵ درصد می‌رسد. درصد میزان تجزیه آمونیاک با کاتالیست $Ir/\gamma - Al_2O_3$ ، هم‌چون نیکل است و در انتهای بستر به مقدار حدود ۹۴ درصد می‌رسد. درخصوص تغییرات نیروی رانش در هر دو کاتالیست

با افزایش سرعت در خروجی نازل و افزایش طول بستر راکتور، با یک شیب تند افزایش می‌یابد، سپس با یک شیب ملایم تا رسیدن به نیروی رانش ۵ نیوتنی زیاد می‌شود. هم‌چنین، توان رانشگر با یک روند صعودی با افزایش سرعت گازها در خروجی نازل تا انتها زیاد می‌شود. توان رانشگر با کاتالیست ایریدیوم بیشتر از نیکل در انتهای بستر است و دلیل آن، سرعت بیشتر گازهای خروجی از نازل و اگر با کاتالیست ایریدیوم و ارتباط مستقیم سرعت خروجی با مقدار توان رانشگر طبق رابطه (۸) است. تغییرات ضربه ویژه با طول بستر راکتور همانند نیروی رانش در هر دو کاتالیست، به صورت افزایشی است و شکل (۹) این روند را به خوبی نشان می‌دهد. در نهایت، ضربه ویژه به بیش از ۲۲۰ ثانیه می‌رسد.



(a)



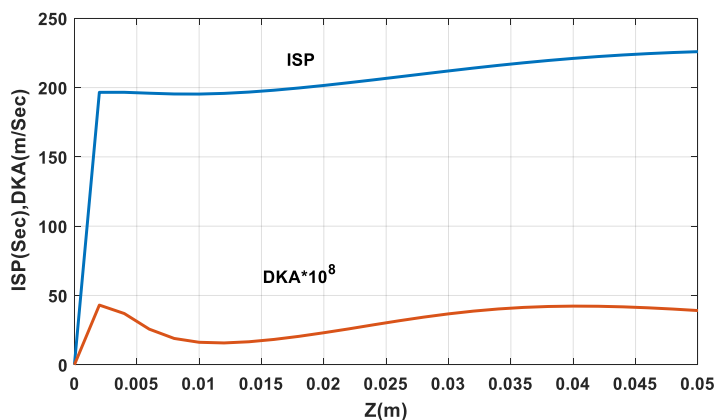
(b)

شکل ۸. تغییرات نیروی رانش و توان رانشگر فضایی بر حسب طول بستر راکتور (a) تغییرات با کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ ، (b) تغییرات کسر با کاتالیست $Ir/\gamma - Al_2O_3$

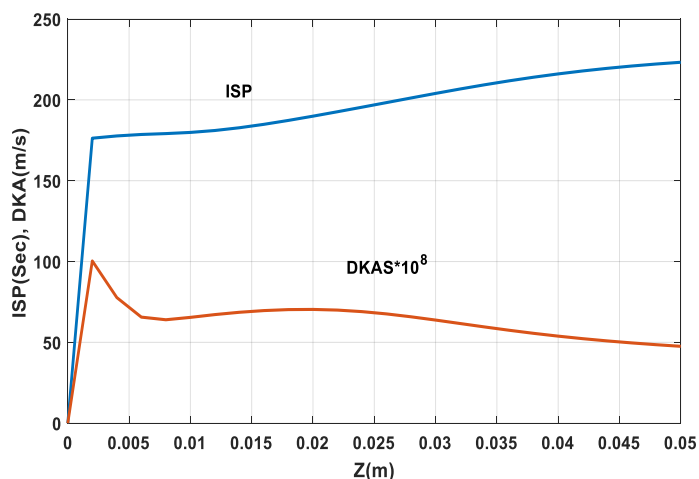
Figure 8. Changes in the thrust force and power of the space thruster according to the length of the reactor bed (a) Changes with $Ni/\gamma - Al_2O_3$ catalyst, (b) Changes with $Ir/\gamma - Al_2O_3$ catalyst.

باتوجه به شکل (۹) برای تعیین ضریب نفوذ (برحسب $m_g^{+3} \times m_p^{+1} \times S^{-1}$) در کاتالیست‌ها (نفوذ به صورت‌های مؤثر مولکولی، حفره‌ای یا مؤثر ترکیبی است و مقدارشان باتوجه به قطر حفره کاتالیست متخلخل به مقدار نسبت طول مسیر آزاد متوسط مولکولی و اختلاف غلظت اجزا در سطح کاتالیست متغیر است). در ابتدای بستر، به دلیل افزایش نفوذ تجزیه کاتالیستی هیدرازین در سطح و داخل کاتالیست صعودی است، سپس ضریب نفوذ مؤثر به دلیل کاهش هیدرازین و افزایش آمونیاک اطراف کاتالیست کم می‌شود. در این مرحله با تجزیه آمونیاک، بر ضریب نفوذ مؤثر فزوده و باعث افزایش سینتیک آمونیاک می‌شود. در کاتالیست $Ir/\gamma - AL_2O_3$ نفوذ حداکثری بیش از $Ni/\gamma - AL_2O_3$ به دلیل

ساختار کاتالیست و قطر حفره است. در زمینه تغییرات سینتیک واکنش تجزیه ناهمگن هیدرازین باید گفت که در هر دو کاتالیست طبق شکل (۱۰)، سرعت واکنش تجزیه هیدرازین در ابتدای بستر زیاد بوده که با کاهش خوراک در انتهای بستر به حداقل می‌رسد. برای سرعت واکنش تجزیه ناهمگن آمونیاک با کاتالیست $Ni/\gamma - AL_2O_3$ ، در ابتدای بستر با تشکیل آمونیاک زیاد می‌شود، سپس با تجزیه آمونیاک به نیتروژن و هیدروژن سرعت واکنش نسبت به طول بستر کاهش می‌یابد؛ اما در کاتالیست $Ir/\gamma - AL_2O_3$ باتوجه به مقدار بیشتر آمونیاک سرعت تجزیه تا انتهای بستر با یک شیب ملایم صعودی همراه است.



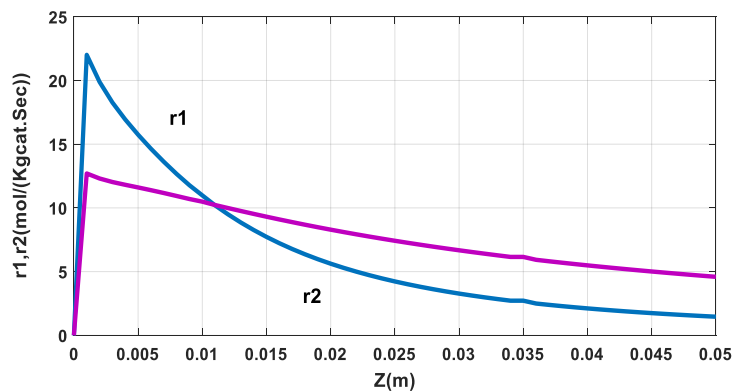
(a)



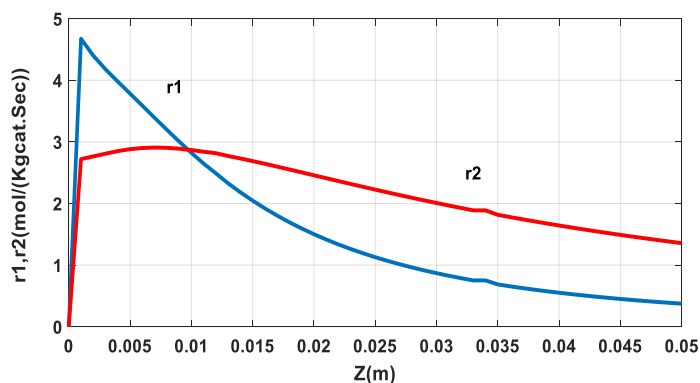
(b)

شکل ۹. تغییرات ضریب ویژه و ضریب نفوذ مؤثر در کاتالیست برحسب طول بستر راکتور (a) تغییرات با کاتالیست $Ni/\gamma - AL_2O_3$ ، (b) تغییرات کسر با کاتالیست $Ir/\gamma - AL_2O_3$

Figure 9. Changes in specific impact and effective diffusion coefficient in the catalyst according to the length of the reactor bed (a) Changes with $Ni/\gamma - AL_2O_3$ catalyst, (b) Changes with $Ir/\gamma - AL_2O_3$ catalyst.



(a)



(b)

شکل ۱۰. تغییرات سرعت واکنش‌های تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک برحسب طول بستر راکتور
 (a) تغییرات با کاتالیست $Ni/\gamma - AL_2O_3$ ، (b) تغییرات با کاتالیست $Ir/\gamma - AL_2O_3$

Figure 10. Changes in the speed of heterogeneous decomposition reactions of hydrazine and ammonia according to the length of the reactor bed (a) Changes with $Ni/\gamma - AL_2O_3$ catalyst, (b) Changes with $Ir/\gamma - AL_2O_3$ catalyst.

گازهای سبک و گرم هیدروژن و نیتروژن برای ایجاد نیروی رانش است.

نتایج اندازه‌گیری هم‌چون حداقل میزان درصد تجزیه آمونیاک، حداکثر کسر مولی هیدرازین در خروجی بستر راکتور (یک درصد)، دمای حداکثر کاتالیست کمتر از دمای تخریب کاتالیست (مقاومت دمایی و پایداری کاتالیست در برابر تخریب تا دمای حداقل ۱۳۵۰ سلسیوس طبق آزمایش TGA در شکل (۶)) مقدار حداکثر افت فشار (نیم‌بار) برای ایجاد نیروی رانش ۵ نیوتنی، ضربه ویژه حدود ۲۳۰ ثانیه مناسب است و باتوجه به مشخصات فیزیکی و خواص مکانیکی مناسب و نزدیک کاتالیست نیکل نسبت به ایریدیوم برپایه گاما-آلومینا (طبق جدول (۱)) هم‌چون دماهای نقطه ذوب و جوش بالا، ظرفیت گرمایی مولی و گرمای تبخیر و دیگر خصوصیات کاربردی تطابق لازم را دارد و مورد تأیید است.

هم‌چنین، برای تعیین درستی (شامل صحت و دقت) نتایج نیروی

۶. نتیجه‌گیری

نتایج حاصل برای دو کاتالیست ایریدیوم ۳۰ درصد $Ir/\gamma - AL_2O_3$ و کاتالیست جایگزین نیکل ۱۵ درصد $Ni/\gamma - AL_2O_3$ در یک راکتور کاتالیستی، بستر ثابت، آدیاباتیک با واکنش‌های ناهمگن هیدرازین و آمونیاک به دست آمده است. آزمایش‌ها در حالت استاتیک و شرایط محفظه خلا بوده، به طوری که شرایط عملیاتی و سینتیکی برای هر دو کاتالیست یکسان است.

در جدول (۴) برخی از مقادیر اندازه‌گیری شده در جریان سیال (فاز گاز) و کاتالیست (فاز جامد) نشان داده شده است، ترکیب درصد گازهای خروجی از بستر راکتور با استفاده از آنالیز GC با گاز هلیوم اندازه‌گیری شده است.

ارزیابی نتایج آزمایش حاصل از عملکرد کاتالیست نیکل ۱۵ درصد برپایه گاما-آلومینا در یک جریان پایدار هیدرازین به مدت ۳۰ ثانیه برای انجام واکنش‌های تجزیه ناهمگن هیدرازین و آمونیاک و تولید

در نتیجه، باتوجه به شرایط ویژه و کاربردی کاتالیست $Ir/\gamma - Al_2O_3$ - هم چون بهای گزاف و دسترسی بسیار اندک - می توان به عنوان جایگزین از کاتالیست $Ni/\gamma - Al_2O_3$ به دلیل شرایط عملکردی مناسب از نظر کیفیت مانند پایین تر بودن دمای گاز خروجی (۵۶۰ به ۶۳۲ درجه سلسیوس) و دمای کاتالیست (۵۶۷ به ۶۴۰ درجه سلسیوس) و دمای حداکثر کاتالیست (۷۳۶ به ۸۱۷ درجه سلسیوس) نسبت به ایریدیوم و نیز برتری هایی - هم چون هزینه تهیه اندک (نسبت به کاتالیست ایریدیوم) و دسترسی مطلوب (به خصوص در پروژه های علمی و تحقیقاتی) با احتساب مجموع شرایط طراحی و کاربردی - استفاده کرد.

رانش و ضربه ویژه در یک راکتور کاتالیستی بستر ثابت در یک سامانه پیش رانش فضایی تک پیش رانه با خوراک هیدرازین تقریباً خالص و کاتالیست نیکل بر پایه گاما- آلومینا (طبق داده های جدول (۱)) آزمایش در حالت استاتیک، شرایط محفظه خلأ و تعداد ۴ مرتبه تکرار شد. طبق جدول های ۵ و ۶ آزمون صحت استاندارد گرابس و انحراف استاندارد نتایج با سطح اطمینان ۹۵ یا سطح احتمال ۵ درصد در محدوده مجاز است (حداکثر مقدار گرابس ۱/۴۶ برای ۴ آزمایش) و باتوجه به نزدیکی میانگین نتایج مدل سینتیکی و آزمایشی دقت نیز مناسب است؛ لذا نتایج حاصل بیانگر تأیید صحت و دقت نتایج است.

جدول ۴. مقایسه نتایج کاتالیست ها در خروجی سامانه پیش رانش فضایی.

Table 4. Comparison of the results of the catalysts in the output of the space propulsion system.

ROW	Measuring parameters	UNIT	30 % Iridium catalyst on gamma alumina	15 % Nickel catalyst on gamma alumina
1	The amount of ammonia decomposition	%	92.8	94.1
2	The amount of hydrazine output	%	0.30	0.7
3	Amount of ammonia output	%	3.70	2.7
4	The amount of hydrogen output	%	63.30	65.6
5	The amount of nitrogen output	%	32.70	31.1
6	Exhaust gas temperature	°C	632	560
7	Catalyst bed temperature	°C	640	567
8	Maximum catalyst temperature	°C	817	736
9	Bed outlet pressure	bar	4.62	4.44
10	thrust force	N	5.30	5.1
11	special impulse	Sec	228	225
12	Bed pressure drop	bar	0.38	0.46
13	thrust power	j/Sec	2.77	4.48

جدول ۵. نتایج آزمایش گرابس نیروی رانش با سطح اطمینان ۹۵ درصد با کاتالیست نیکل ۱۵ درصد بر پایه گاما-آلومینا.

Table 5. Results of Grubbs test of thrust force with 95% confidence level with 15% nickel catalyst based on gamma alumina.

Row	Thrust Force(N)	Average Results	Standard Deviation	Grubbs Test
1	4.97	5.07	0.0768	1.270
2	5.05			0.228
3	5.15			1.075
4	5.10			0.423

جدول ۶. نتایج آزمایش گرابس ضربه ویژه با سطح اطمینان ۹۵ درصد با کاتالیست نیکل ۱۵ درصد بر پایه گاما-آلومینا.

Table 6. The results of Grubbs special impact test with 95% confidence level with 15% nickel catalyst based on gamma alumina.

Row	Special Impulse(Sec)	Average Results	Standard Deviation	Grubbs Test
1	221	225.00	3.1623	1.265
2	227			0.632
3	224			0.316
4	228			0.949

مراجع

- [1] Wernimont, J. (2006). System trade Parameter comparison of monopropellants hydrogen peroxide vs hydrazine and others. *Joint Propulsion Conference & Exhibit*, 9-12.
- [2] Price, T.W. & Evans, D. D. (1968). The status of monopropellant hydrazine technology. *National Aeronautics and Space Administration (NAS)*, Contract No.15, NAS 7-100.
- [3] Schmidt, M. & Zeitschrift. (2013). The decomposition of hydrazine in the Gas phase and over an iridium catalyst. *Journal of Physikalische Chemie*, 227.
- [4] Escard, J., Ircha, J., Leclbre, C. & Contour J. P. (1973). The state of supported iridium in a hydrazine decomposition catalyst. *Journal of Catalysis*, 29, 31-39.
- [5] Han, D. I., Han C. Y. & Dong H. S. (2009). Empirical and Co-mutational performance prediction for monopropellant hydrazine thruster employed for satellite. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 46, 6-9.
- [6] Gunter, S. E. & Deppner, H. G. (1989). Modelling and simulation of monopropellant hydrazine thrusters for spacecraft position control. *Journal of Chem. Eng. Techno*, 8, 426-432.
- [7] Xiaowei, C., Zhang, T., Pinliang, Y., Ming, Z., Weicheng, W., Liangen, X., Xuedong, T. L., Wang, L. & Can, L. (2002). A novel catalyst for hydrazine decomposition: molybdenum carbide supported on. *Journal of Chinese Academy of Sciences*, P.O. Box 110, Dalian 116023.
- [8] Xiaowei, C. & Zhang, T. (2002). Catalytic decomposition of hydrazine over supported molybdenum nitride catalysts in a monopropellant thruster. *Journal of Catalysis letters*, 79 Nos.
- [9] Oliae, S. N. (2016). Catalyst development and the structure dependent properties for hydrazine decomposition. PhD Thesis, A Dissertation Presented to The Graduate Faculty of the University of Akron, United States of America.
- [10] Vieira, R., Bastos, D. T., Netto, M., Ledouxa, J. & Hua, C. P. (2005). Hydrazine decomposition over iridium supported on carbon nanofibers composite for space applications. *Journal of Chinese Academy of Sciences*, P.O. Box 110, Dalian 116023
- [11] Pakdehi, S. G. & Rasoolzadeh, M. (2015). Comparison of catalytic behavior of iridium and nickel nano catalysts for decomposition of hydrazine. *Journal of Procedia Materials*, Science 11, 749-753
- [12] Mackled, A. E. & Belal, H. (2009). Modeling of hydrazine decomposition for monopropellant thrusters. *Journal of Aerospace Sciences & Aviation Technology (ASAT)*, 13, 26 - 28
- [13] Tan, A. Y., Prushen, B. D. & Guin, J. A. (1975). Mass transfer in non-uniform packaging. *ALChE J.*, 21, 396
- [14] Satterfield, C.N. (1970). Mass transfer in heterogeneous catalysis, M.I.T. Press Cambridge.
- [15] Shain, S. S. (1961). A note on multi-component publishing. *ALChE J.*, 7, 17.

- [16] Colburn, A. P., & Drew, T. B. (1937). Mass transfer in the catalytic bed. *ALChE J.*, Vol. 33 p.197.
- [17] Ackerman, G. Ver. & Dtsch. (1937). Determination of the heat transfer flux of the fluid flow in the catalyst bed. *Eng. Forschungs*, 382 ,1-8.
- [18] Lewis, W. K., & Whitman, W. (1924). Mass transfer with chemical reactions. *Journal of Ind. Eng. Chem.*, 16 ,12-15.
- [19] Scott, D. S. & Dullien, F. A. L. (1962). Transient and steady state, free and natural convection, numerical solutions: part II. the area inside a horizontal cylinder. *AICHE J.*, 8, 713.
- [20] Rothfield, L. B. (1963). Concentration fluctuations in a stirred baffled vessel. *AICHE J.*, 9, 19.
- [21] Evans, R. B., Watson B. M. & Mason E. A. (1961). Gaseous diffusion in porous media at uniform pressure. *Journal of Chem. Phys.*, 33, 2076.
- [22] Ebrahim, H., Ghanbari Pakdehi, SH., Alavi, S.A. (2023). Modeling, Design and Testing of Space Thruster Type Hydrazine Monopropellant for the Low Propulsion and the Application of Satellite Status Change. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(124), 84-106, [In Persian].
- [23] Kesten, A. S. (1968). Analytical study of catalytic reactors for hydrazine decomposition, Second Annual Progress Report NASA, UARL G910461-24, Contract NAS., 7, 458
- [24] Sanchez, M. M. & Lozano, P. (2015). Monopropellant thrusters: Session12, Aeronautics and Astronautics, 16.522 Space Propulsion Spring.
- [25] Baek, S. W. & Han C. Y. (2012). Effects of catalyst bed failure on thermochemical phenomena for a hydrazine monopropellant thruster using Ir/Al₂O₃ catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research (I&EC)*, 51, 5382–5393.
- [26] Wilke, C. R., & Chang, P. (1955). Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform reassure. *AICHE J.*, 1, 264.
- [27] George, P. Sutton, & Oscar, Biblarz. (2017). Rocket Propulsion Elements, Ninth Edition, WILEY, Inc. All rights reserved.
- [28] Panayiota, A., & Silvio, B. (2023). Recent progress for hydrogen production from ammonia and hydrous hydrazine decomposition. *Journal of Catalyst Today*, 423(1) 114022.
- [29] Zhipeng Zhang, & Baole li. (2022). Catalytic decomposition of hydroxylamine nitrate and hydrazine nitrate using Ru/ZSM-5 catalyst under mild reaction conditions. *Journal of RSC Advances*, 12(8), 4469–4474.
- [30] Ilaria B., Silvio B., Simone T., & Patricia F. (2022). Selective decomposition of hydrazine over metal free carbonaceous materials. *Journal of Phys. Chem. Phys.*, 24, 3017.
- [31] Barbara Miranda Morales. (2017). Effect of preparation method on catalytic activity of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Ingenieria*, 27 (1), 21-38
- [32] Sungsik, L., Chaoyang, F., Tianpin, W. & Scott, L. A. (2005). Hydrazine decomposition over Irn/Al₂O₃ model catalysts prepared by size-selected cluster deposition. *Journal Phys. Chem.*, 109, 381-388.
- [33] Wucherer E. J., Timothy C. & Stiefel, M. (2013). Hydrazine catalyst production-sustaining S-405 technology NTRS, 39th Joint AIAA, Document ID 20030066232.