

POLINITRÓGENOS, LÍMITES DE LA PROPULSION TERMOQUÍMICA

CARRERAS PLANELLS, Ramon

carreras@mmt.upc.edu

Jubilado de: UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA Departamento de Máquinas y Motores
Térmicos

RESUMEN

Los límites energéticos de la propulsión química vienen fijados por la energía liberada en la combinación de especies atómicas en especies moleculares dotadas de fuertes energías de enlace. En esta línea, un hipotético propulsante basado en la recombinación del nitrógeno atómico (N) en nitrógeno molecular (N_2) liberaría una energía específica estándar de 33,7 MJ/kg. Ante la dificultad en conseguir una forma metaestable del nitrógeno monoatómico, como alternativa se está investigando el uso de polinitrógenos, hipotéticas formas alotrópicas metaestables del nitrógeno tales como N_4 , N_8 e incluso N_{60} caracterizadas todas ellas por tener los átomos de nitrógeno que las integran unidos por los relativamente débiles enlaces N-N. Los polinitrógenos N_n al descomponerse en $n/2$ moléculas de N_2 dotadas de triple enlace $N\equiv N$ desprenden una energía específica del orden de 16,3 MJ/kg. A pesar de la dificultad inherente a su síntesis, diferentes autores han apuntado el potencial que tendrían estas sustancias altamente energéticas como futuros explosivos o propulsores para coetes. Sin embargo, un problema tecnológico inherente a su hipotética utilización y que raramente se menciona, es la elevada temperatura adiabática de la reacción que alcanza casi los 8000K y en consecuencia la dificultad de contenerla en una cámara dotada de la correspondiente tobera. Por ello sería recomendable el uso de un fluido diluyente/propulsante idóneo que al mismo tiempo que reduce la temperatura adiabática, reduzca la masa molar media de los gases. Análogamente a lo que ocurre en la propulsión térmica el mejor candidato es el hidrógeno.

En este trabajo, ante la disparidad en los valores de las entalpías de formación utilizados en producciones publicadas por diferentes autores, se justifica la adopción de un valor invariante de la entalpía de formación estándar de los polinitrógenos poliédricos con enlaces sencillos de 16,3 MJ/kg. En base a dicho valor se analiza el comportamiento teórico de un propulsor que calienta un fluido motor (H_2) con el aporte de la energía liberada en la reacción genérica $cN_n \rightarrow n/2 N_2$ ($n > 2$). Se establecen unas condiciones de referencia: Reactivos y productos gases a 298 K, combustión adiabática en equilibrio a 7 MPa. Expansión isoentrópica en equilibrio hasta 0,1 MPa y/o 0,1 kPa. Dadas las elevadas temperaturas alcanzadas se considera la presencia de especies ionizadas.

Se presentan los resultados obtenidos (temperatura en cámara y velocidad teórica de eyección) a diferentes relaciones de mezcla de los polinitrógenos con hidrógeno molecular. En el caso de que se utilizase como propulsante polinitrógeno puro, se obtiene una temperatura de cámara de 7982K y una velocidad de eyección bajo las citadas condiciones de 5709 ms^{-1} , lo que corresponde a un $I_{sp} = 582$ s. Con una dilución molar $nN/nH = 1/3$ la temperatura de cámara desciende a unos aceptables 3608K, mientras que la velocidad de eyección tan solo disminuye a 5135 ms^{-1} ($I_{sp} = 523$ s). En conclusión un sistema de propulsión basado en este principio superaría en casi un 20 % los impulsos específicos de los actuales sistemas de propulsión termoquímica.

Palabras clave: Polinitrógenos, propulsores altamente energéticos, cohetes termoquímicos.

1. Introducción

Las tendencias de la navegación interplanetaria se caracterizan por el objetivo de llevar mayores masas a mayor distancia en menor tiempo y al menor coste posible. Según el tipo de misión adquiere más importancia uno u otro de estos parámetros [1]. Pero al fin y al cabo toda misión queda caracterizada por la llamada “delta v” necesaria, es decir el incremento de velocidad que se debe imprimir al vehículo para que desempeñe su misión. Desde los albores de la astronáutica, Tsiolkovski ya estableció su llamada ecuación fundamental, que indica que en un campo libre de fuerzas el incremento de velocidad que puede adquirir un hipotético cohete ideal es función de dos parámetros, la velocidad de eyección c_e de los gases propulsores y de la razón de masas \mathcal{R} del vehículo, es decir el cociente entre su masa inicial y su masa final.

$$\Delta v = c_e \ln \mathcal{R} \quad \text{siendo} \quad \mathcal{R} = \frac{m_0}{m_f} = \frac{m_U + m_S + m_P}{m_U + m_S}$$

Resulta evidente que para lograr una delta v idónea a la misión planeada convendrá eyectar los gases a la mayor velocidad posible, y ésta en el caso de la propulsión termoquímica, depende a su vez de la energía específica liberada en el propulsor. El valor que puede llegar a alcanzar la velocidad de eyección en unas condiciones de referencia es perfectamente predecible termodinámicamente:

$$c_e = \sqrt{2(h_0 - h_s)} \quad \text{Con} \quad \begin{aligned} h_0 &= h_{\text{Reactivos a la temperatura de inyección (cámara)}} \quad [\text{J/kg}] \\ h_s &= h_{\text{Productos a la temperatura de eyección (salida tobera)}} \quad [\text{J/kg}] \end{aligned}$$

El límite de la propulsión termoquímica, esto es que únicamente haga uso de la energía liberada en una reacción química, lo hallaríamos en un hipotético propulsor que explotase la reacción de combinación del hidrógeno atómico en hidrógeno molecular de acuerdo con:



Si esta energía específica liberada se consiguiese convertirla íntegramente en energía cinética mediante un proceso de expansión isoentrópica ideal que llevase los productos hasta las condiciones estándar de referencia, la velocidad teórica de eyección sería de 20780 ms^{-1} . O en notación técnica, de un impulso específico en el vacío de unos 2120 s, que vendría a ser más de cuatro veces el de los mejores propulsores cohete químicos actuales. El valor real siempre resulta inferior al citado, dada la inviabilidad de una tobera sin pérdidas dotada de una relación de expansión tal que llevase el hidrógeno eyectado a la temperatura de referencia. Dado que el hidrógeno atómico no es estable se está investigando con este propósito [2] [3] la posibilidad de sintetizar, con fines propulsivos, hidrógeno metálico hipotéticamente metaestable. Boatz et al. [4] concluyen que un 10% de aumento en el impulso específico (es decir en la velocidad de eyección) posibilita un aumento de un 70% de la masa útil.

La ecuación de Tsiolkovski indica otra característica deseable en el propulsante, especialmente cuando es necesario vencer fuerzas gravitatorias: que éste tenga una elevada densidad, puesto que ella es determinante en el volumen de los tanques necesarios y por tanto de la masa estructural y por ende de la relación de masas. En este sentido los citados autores [4] indican que un aumento del 10% de la densidad del propulsante permite aumentar en un 25% la masa útil.

Otra vía en el aprovechamiento de las energías de enlace molecular sería explotar la combinación del nitrógeno atómico en las normales moléculas biatómicas, según:



Pero aquí, a parte de tener una menor energía específica que con el hidrógeno atómico, nos hallamos con una análoga limitación, la inestabilidad del nitrógeno atómico y la sola teórica posibilidad de existencia de nitrógeno metálico metaestable a presiones del orden de los 500 GPa [5].

2. Polinitrógenos

Una alternativa al empleo de nitrógeno atómico radicaría en el uso de algunas de las posibles formas alotrópicas de dicho elemento, ya sean lineales, poliédricas o poliméricas y que van desde el N_4 tetraédrico a moléculas semejantes al fullereno N_{60} , o a estructuras extendidas como las estructuras ramificadas tipo “cubic gauche” (Cg-N). En todas ellas se trata de explotar la posibilidad que ofrece la debilidad del enlace simple N-N (161 kJ/mol) frente al fuerte enlace triple $N\equiv N$ (946 kJ/mol).

El uso de polinitrógenos como posibles futuros materiales de alta energía en el campo de los explosivos y los propulsores ha sido objeto de varios estudios recientes. Destacan los de la escuela rusa Smirnov [6], Glukhovtsev [7] y los de la escuela norteamericana Christie [8], Vich [9] y Bartlett [10], entre otros autores que realizan publicaciones basadas en revisiones como Zarko [11] o predicciones computacionales como Haskins [12].

Cabe señalar la discrepancia de los valores de las propiedades termodinámicas empleadas por los diferentes autores para predecir las performances de un hipotético propulsor cohete que emplease estas sustancias como propulsante y en consecuencia los valores de posibles impulsos específicos alcanzables. Debido a ello, y dado el carácter estimativo del presente trabajo, se ha optado por justificar el empleo de un valor invariante de las entalpías específicas estándar de los reactivos de tipo polinitrógeno con estructura poliédrica, fundamentado en las energías medias de enlace.

2.1. Entalpía de formación de un polinitrógeno genérico

La reacción de formación estándar de un polinitrógeno queda definida de acuerdo con la reacción en condiciones estándar de referencia:



En el transcurso de esta reacción se han roto $(n/2)$ enlaces triples y se han formado los correspondientes enlaces sencillos que conforman la molécula del polinitrógeno.

Como polinitrógenos de referencia se incluyen en este trabajo el N_4 tetraédrico, el N_8 cúbico y el N_{60} fullereno, todos en estructura poliédrica y que desde un punto de vista energético, se vislumbran como los más idóneos.

Geoméricamente se deduce que si la molécula está formada por n nitrógenos situados en los V vértices, la molécula tendrá $(3/2)V$ enlaces N-N.

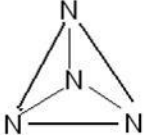
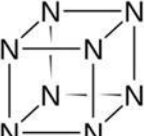
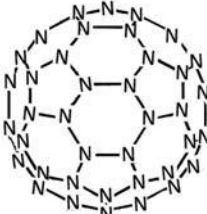
Para el cálculo se han empleado las energías medias de enlace publicadas por Fox y Whitesell [13], y que en el presente caso las que son de aplicación:

N-N	161 kJ/mol
N=N	456 kJ/mol
$N\equiv N$	946 kJ/mol

Con estos valores, se obtienen las entalpías estándar de formación tal como se muestra en la Tabla 1, es de notar que las entalpías estándar específicas de formación resultan ser invariablemente de 16,3 MJ/kg.

Este valor, que concuerda en orden de magnitud con los publicados por diferentes autores, es el que se toma aquí como dato para el cálculo de las performances.

Tabla 1 Estructura y propiedades adoptadas de los polinitrógenos analizados

	Estructura	M [kg/mol]	V	E	ΔH_f° [kJ/mol]	Δh_f° [kJ/kg]
N ₄		0,0560	4	6	912,8	16292
N ₈		0,11205	8	12	1825,6	16292
N ₆₀		0,8404	60	90	13692	16292

3. Actuación de polinitrógeno como propulsante para cohete.

Con el fin de hacer un análisis predictivo del comportamiento del polinitrógeno como propulsante de cohete se ha efectuado el cálculo de la velocidad teórica de eyección, unidimensional en equilibrio químico desplazante “shifting” bajo los siguientes supuestos: Reacción adiabática en equilibrio químico a una presión en cámara de 7 MPa (proceso a entalpía constante), seguida de una expansión isoentrópica en una tobera ideal hasta una presión de salida de 0,01 MPa. Con las condiciones de entalpía de los gases a la salida se determina la velocidad teórica de eyección. Dadas las elevadas temperaturas alcanzadas, entre las especies generadas en el transcurso del proceso de reacción-expansión se ha considerado eventualmente la presencia de especies ionizadas. Los cálculos se han efectuado utilizando el programa informático IVTANTHERMO vs. 2.0 del Glushko Thermocenter, Moscú 1998.

2.2. Resultados preliminares

El polinitrógeno cíclico genérico caracterizado por una entalpía específica en las condiciones de referencia (298K) de 16,3 MJ/kg proporciona las performances incluidas en la tabla 2.

Tabla 2 Actuación en propulsor de referencia

Propulsante	Entalpía cámara [MJ/kg]	T cámara [K]	T salida [K]	Entalpía salida [MJ/kg]	Velocidad eyección [m/s]	Impulso específico [s]
Polinitrógeno cíclico	16,3	7982	2182	2,238	5709	582

Tal como se puede observar, el impulso específico que proporciona es bastante superior al habitual alcanzado con la tecnología actual, por ejemplo con la combinación oxígeno e hidrógenos líquidos el motor principal del Space Shuttle proporcionaba un impulso específico de 350s a 470s según

condiciones de descarga. Sin embargo la temperatura de cámara utilizando polinitrógeno alcanzaría unos tecnológicamente inadmisibles 7982K.

2.3. Solución propuesta

La realización de un propulsor accionado con la energía liberada en la reacción de recombinación de un polinitrógeno en nitrógeno biatómico debe ser contemplada como un caso de propulsión termoquímica, en el que la energía liberada se utiliza en gran medida en calentar un fluido motor inerte. El fluido de elección, si se desea optimizar la velocidad de eyección manteniendo un nivel de temperatura soportable por la tecnología de materiales y técnicas de refrigeración actuales, sería el hidrógeno almacenado en estado líquido (LH2) tal como se había propuesto en los cohetes termonucleares. Con este procedimiento de dilución se consigue rebajar la temperatura de los gases pero al mismo tiempo también se reduce la masa molar media de los productos propulsivos y con ello no queda tan afectada la velocidad de eyección.

En este trabajo no se ha entrado en plantear cual sería el diseño de una planta propulsora que operase con el polinitrógeno como fuente de energía y el hidrógeno como fluido motor. Se limita a analizar cual sería la realación de mezcla más adecuada para conseguir el objetivo de un sistema altamente competitivo pero que operase en condiciones térmicas aceptables. Con este fin se ha efectuado un análisis de la calidad de actuación de distintas mezclas de polinitrógeno + hidrógeno. A efectos de cálculo se ha coniderado aquí el hidrógeno en su estado estándar de referencia H₂(g) a 298K. La presión de cámara de 7 MPa y la de salida 0,001MPa. Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 3.

Tabla 3. Actuación de sistemas bipropulsantes polinitrógeno/hidrógeno

nN	nH	h_c [kJ/kg]	T_c [K]	T_s [K]	h_s [kJ/kg]	c_e [m/s]	I_{sp} [s]
1	0	16300	7982	2182	2238	5709	582
1	0,5	15738	5932	1389	1751	5610	572
1	1	15213	5068	907	1210	5516	562
1	2	14263	4203	519	604	5341	544
1	3	13424	3608	376	240,6	5181	528
1	4	12678	3123	332	-51,5	5035	513

En negrita se ha señalado un buen criterio de diseño, consistente en operar a una relación de mezcla

$$r \approx 0,112 \frac{kg_{H_2}}{kg_{Polinitrogeno}}$$

3. Conclusiones y consideraciones finales

Tal como se ha indicado, los cálculos se han efectuado en base a un polinitrógeno genérico que resulta ser una aproximación suficiente para poner de manifiesto el avance que supondría el uso de este nuevo tipo de propulsantes altamente energéticos.

En el caso de que se logre la síntesis de estas nuevas sustancias, y a la vista de unas propiedades termodinámicas más ajustada, se podrán recalcular los resultados aquí obtenidos, que en principio no deberán diferir sustancialmente de los presentados.

Si cabe prever, que dentro de los polinitrógenos poliédricos, el tetraédrico será el más energético, debido al efecto adicional de tensión de los ángulos de enlace. Otra ventaja, que aquí no se ha comentado, es la prevista elevada densidad de los polinitrógenos en estado sólido, los modelos indican que irían de $1,75 \text{ g/cm}^3$ para N_4 a $2,67 \text{ g/cm}^3$ para el N_{60} [6] y en consecuencia, su favorable efecto en la disminución relativa de la masa de los tanques de almacenamiento.

4. Referencias

- [1] GEORGE, L.E. KOS, L.D. Interplanetary Mission Design Handbook: Earth-to-Mars Mission opportunities... July 1998 NASA Marshall Space Center. Accesible: <http://www.amazon.com/Interplanetary-Mission-Design-Handbook-Earth/dp/1503059340>
- [2] SILVERA I.F. Metallic Hydrogen: A Game-Changing Rocket Propellant. Accesible: http://www.nasa.gov/pdf/637123main_Silvera_Presentation.pdf
- [3] COLE, J.W. SILVERA I.F. Metallic Hydrogen Propelled Launch Vehicles for Lunar Missions. AIP Conference Proceedings 03/2009.
- [4] BOATZ, J. MILLS, J. Besides N_2 , What is the Most Stable Molecule Composed Only of Nitrogen Atoms. *Inorg.Chem.*, 35, 1996, p 7124-7133
- [5] WALL, X. et al. Predicted novell metallic metastable phases of polymeric nitrogen at high pressures. 2013 *New J. of Physics* vol. 15. Accesible: <http://iopscience.iop.org/1367-2630/15/1/013010>
- [6] SMIRNOV, A. et al. Basic Characteristics for Estimation Polynitrogen Compounds Efficiency. *Central. European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(4), 233-247
- [7] GLUKHOVTSEV, M.N. et al. Besides N_2 What is the most stable molecule Composed Only of Nitrogen Atoms. *Inorg. Chem* (35) 1996 p 7124-7133
- [8] VIJ, A. CHRISTE, K. Polynitrogen Program Review 28 MAY 2004. FO4611-99-C-0025
- [9] VIJ, A. Polynitrogen & High Nitrogen Chemistry: A World of Challenges. Air Force Research Laboratory. 2004. Accesible: https://www.researchgate.net/publication/235212543_Polynitrogen_and_High_Nitrogen_Chemistry_A_New_World_of_Challenges
- [10] ZARKO, V.E. Program Searching for Ways to Create Energetic Materials Based on Polynitrogen Compounds (Review). *Combustion, Explosion and Shok Waves*. 2010(2) p 121-131. Accesible: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10573-010-0020-x#page-2>
- [11] BARTLETT, R.J. Structure and Stability of Polynitrogen Molecules and Their Spectroscopic Characteristics. Accesible: http://users.clas.ufl.edu/rodbartl/pdf_files/polynitrogen%20Tobita.pdf
- [12] HASKINS P.J. et al. Molecular Level Studies of Polynitrogen Explosives. Accesible: <http://www.intdetsymp.org/detsymp2002/PaperSubmit/FinalManuscript/pdf/Haskins-102.PDF>
- [13] FOX, M.A., WHITESELL, J.K. *Organic Chemistry* 2nd Ed. Jones & Bartlett 1997.