

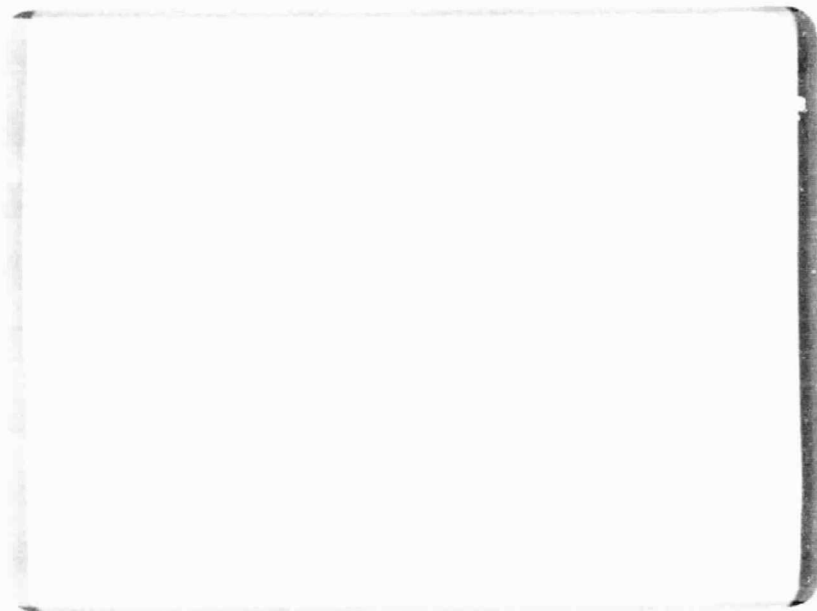
General Disclaimer

One or more of the Following Statements may affect this Document

- This document has been reproduced from the best copy furnished by the organizational source. It is being released in the interest of making available as much information as possible.
- This document may contain data, which exceeds the sheet parameters. It was furnished in this condition by the organizational source and is the best copy available.
- This document may contain tone-on-tone or color graphs, charts and/or pictures, which have been reproduced in black and white.
- This document is paginated as submitted by the original source.
- Portions of this document are not fully legible due to the historical nature of some of the material. However, it is the best reproduction available from the original submission.



SECRETARIA DE PLANEJAMENTO DA PRESIDÊNCIA DA REPUBLICA
CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTIFICO E TECNOLÓGICO



RECEIVED BY
NASA STI FACILITY
DATE: 3-4-85
DCAF NO. 00619149
PROCESSED BY
 NASA STI FACILITY
 ESA - SDG AIAA



INSTITUTO DE PESQUISAS ESPACIAIS

| | | | |
|--|---------------------------|--|--|
| 1. Publicação nº <i>INPE-3294-PRE/609</i> | 2. Versão | 3. Data <i>Out., 1984</i> | 5. Distribuição <input type="checkbox"/> Interna <input checked="" type="checkbox"/> Externa <input type="checkbox"/> Restrita |
| 4. Origem <i>DEN/DCP</i> | Programa <i>PROPUL</i> | | |
| 6. Palavras chaves - selecionadas pelo(s) autor(es) <i>HIDRAZINA</i> <i>ENERGIA ALTERNATIVA</i> | | | |
| 7. C.D.U.: <i>547.556.8:620.98</i> | | | |
| 8. Título <i>O USO DE HIDRAZINA COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA</i> | | 10. Páginas: <i>11</i> | |
| | | 11. Última página: <i>09</i> | |
| | | 12. Revisada por <i>Isabel C.C. Calegão</i> <i>Isabel C.C. Calegão</i> | |
| 9. Autoria <i>João A. Carvalho Júnior</i> <i>Cláudio Bressan</i> <i>Jorge L.G. Ferreira</i> | | 13. Autorizada por <i>Parada</i> <i>Nelson de Jesus Parada</i> <i>Diretor Geral</i> | |
| Assinatura responsável <i>João A. Carvalho</i> | | | |
| 14. Resumo/Notas <i>Este trabalho apresenta os resultados de um estudo sobre os potenciais do uso da hidrazina como fonte alternativa de energia. Basicamente, três reações químicas que envolvem hidrazina foram consideradas: oxidação com ar, oxidação com peróxido de hidrogênio e decomposição termo-catalítica. Foi apresentada uma comparação com dados de performance de gasolina, álcool etílico e propano. Foi incluído um item referente às emissões de NO_x pelas diversas reações analisadas. Este estudo foi conduzido com o auxílio do programa NASA SP-273. Resultados promissores são mostrados, principalmente aqueles relacionados com a energia disponível por unidade de volume de gases antes da reação (combustível e oxidante vaporizados).</i> | | | |
| 15. Observações <i>Este trabalho será apresentado no III Congresso Brasileiro de Energia, Rio de Janeiro, outubro de 1984.</i> | | | |

ABSTRACT

This paper presents the results of a study concerned with the potentials of using hydrazine as an alternative source of energy. Basically, three chemical reactions were considered: oxidation with air, oxidation with hydrogen peroxide, and thermocatalytic decomposition. A comparison with performance data of gasoline, ethylic alcohol, and propane is presented. An item about the NO_x emissions by the various investigated reactions is included. The study was carried out with the aid of the NASA SP-273 program. Promising results are shown, mainly those regarding the available energy per unit volume of unburned gases (vaporized fuel and oxidizer).



O USO DE HIDRAZINA COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA

João A. Carvalho Jr.
Cláudio Bressan
Jorge L. G. Ferreira

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq
Instituto de Pesquisas Espaciais - INPE

Sumário

Este trabalho apresenta os resultados de um estudo sobre os potenciais do uso da hidrazina como fonte alternativa de energia. Basicamente, três reações químicas que envolvem hidrazina foram consideradas: oxidação com ar, oxidação com peróxido de hidrogênio e decomposição termocatalítica. Foi apresentada uma comparação com dados de performance de gasolina, álcool etílico e propano. Foi incluído um item referente às emissões de NO_x pelas diversas reações analisadas. Este estudo foi conduzido com o auxílio do programa NASA SP-273. Resultados promissores são mostrados, principalmente aqueles relacionados com a energia disponível por unidade de volume de gases antes da reação (combustível e oxidante vaporizados).

Abstract

This paper presents the results of a study concerned with the potentials of using hydrazine as an alternative source of energy. Basically, three chemical reactions were considered: oxidation with air, oxidation with hydrogen peroxide, and thermocatalytic decomposition. A comparison with performance data of gasoline, ethylic alcohol, and propane is presented. An item about the NO_x emissions by the various investigated reactions is included. The study was carried out with the aid of the NASA SP-273 program. Promising results are shown, mainly those regarding the available energy per unit volume of unburned gases (vaporized fuel and oxidizer).

INTRODUÇÃO

A hidrazina (N_2H_4) é um líquido incolor com pH básico e com densidade aproximadamente igual à da água. Sua utilização industrial tem se dividido em tre diversas áreas. Como agente fortemente redutor, por exemplo, ela é usada em proteção à corrosão, controle de poluição e processos de óxido redução (1). Sua toxidez é aplicada na fabricação de pesticidas e inseticidas para emprego na agricultura (1). A hidrazina encontra-se em uso crescente como fonte de energia onde a complexidade da utilização de dois reagentes é proibitiva. Exemplos incluem propulsores para controle de órbita e atitude de satélites, unidades de emergência de aviões, sistemas submarinos de flutuação e fonte de energia para o sistema de controle de vôo do Space Shuttle (2,3). A hidrazina apresenta um alto conteúdo energético e fácil conversão em gás, atingindo uma temperatura próxima de 1000 graus centígrados.

A hidrazina é insensível ao choque e estável na ausência de agentes catalíticos (geralmente metais). Contudo, seus vapores formam misturas explosivas com o ar, se a concentração estiver na faixa de 4,7% a 100% (4). Por questões de segurança, ela é encontrada no mercado na forma de soluções aquosas (1,5). Uma das mais comuns é o monohidrato ($N_2H_4 \cdot H_2O$), a qual contém 64% em massa de hidrazina (1,5).

As propriedades combustíveis de hidrazina foram primeiro observadas pelos alemães durante a Segunda Guerra Mundial (4). Misturas de hidrazina e água oxigenada foram utilizadas em foguetes e representam um dos mais promissores propelentes para mísseis de longo alcance e grande altitude (4). Por esta razão, apesar do preço da hidrazina não ser ainda competitivo, é bastante importante analisar sua capacidade de realizar trabalho com relação a combustíveis comuns disponíveis no mercado.

O estudo apresentado neste trabalho foi elaborado com o auxílio do programa NASA SP-273 (6), adaptado para o computador B-6800 do INPE (7). Este programa permite o cálculo de parâmetros referentes ao equilíbrio químico para estados termodinâmicos especificados. Os casos investigados, para reações à pressão ou a volume constante, são os seguintes:

a) oxidação de hidrazina anidra, monohidrato de hidrazina, gasolina, álcool etílico e propano com ar para misturas ricas e pobres;

b) oxidação de hidrazina anidra e soluções aquosas de hidrazina com água oxigenada para misturas ricas e pobres;

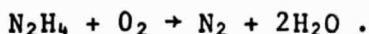
c) decomposição termocatalítica de hidrazina anidra ($N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2$).

A composição do ar em volume foi considerada como 78,0881% nitrogênio, 20,9495% oxigênio, 0,9324% argônio e 0,030% dióxido de carbono. A gasolina foi considerada como 100% C_8H_{18} .

PROCEDIMENTO

O primeiro parâmetro de comparação calculado foi a energia disponível por unidade de volume de mistura não-queimada, resultante de combustão à pressão constante ($p = 1 \text{ atm}$). É mostrado o desenvolvimento referente à mistura hidrazina anidra e ar. Para os outros casos, o desenvolvimento é similar.

A seguinte reação química corresponde à combustão completa de hidrazina anidra com oxigênio na proporção estequiométrica:



Se a combustão (completa ou não) ocorre com ar em proporções geralmente diferentes da estequiométrica, então a reação pode ser representada por:

$N_2H_4 + \alpha O_2 + 3,727\alpha N_2 + 0,0445\alpha Ar + 0,00143\alpha CO_2 \rightarrow$ Produtos de Combustão,
onde:

$$\alpha = (O/F)/(O/F)_{est.}$$

(O/F) = razão máxica entre oxidante e combustível,

$(O/F)_{est.}$ = razão mássica estequiométrica entre oxidante e combustível.

Calcula-se, então, o volume específico da mistura vaporizada antes da reação ($T = 298,15$ K e $p = 1$ atm). Sabendo que a massa molecular de hidrazina anidra é 32,045 g/mol, e que em tais condições de temperatura e pressão o volume de um mol de qualquer gás equivale a 24465 cm³, tem-se:

$$\begin{aligned} v_{298,15} &= \frac{24465(1 + (1 + 3,727 + 0,0445 + 0,00143)\alpha)}{32,045(1 + O/F)} = \\ &= 763,46 \frac{1 + 4,773\alpha}{1 + O/F} \quad (\text{cm}^3/\text{g}) . \end{aligned} \quad (1)$$

À temperatura final (T_f) da mistura (ainda $p = 1$ atm), o volume específico pode ser obtido diretamente dos resultados do programa NASA SP-273 que fornece a densidade final da mesma mistura. Portanto:

$$v_{T_f} = \frac{1}{\rho_{T_f}} \quad (\text{cm}^3/\text{g}) . \quad (2)$$

A energia disponível por unidade de volume de mistura (não-queimada) será, então:

$$E.D. = \frac{p\Delta v}{v_{298,15}} = p \frac{v_{T_f} - v_{298,15}}{v_{298,15}} \quad (\text{atm}) . \quad (3)$$

O segundo parâmetro de comparação calculado foi a pressão que seria atingida se a mistura fosse queimada a volume específico constante ($v = 70$ cc/g). Este resultado pode ser obtido diretamente de um dos casos do programa.

O terceiro parâmetro de comparação consiste na quantidade de NO_x emitida por 10⁶ Kcal liberada por combustão, a volume específico constante ($v = 70$ cc/g). Como praticamente todo NO gerado em processos de combustão é convertido em NO₂ depois da emissão na atmosfera, a prática normal é calcular as quantidades de NO_x como 100% NO₂ (8). O programa NASA SP-273 forneceu as frações molares de NO_x e NO₂ na mistura após a reação. Considerando que as massas moleculares de NO e NO₂ são respectivamente, 30,01 g/mol e 46,01 g/mol, as quantidades de NO_x/10⁶ Kcal emitidas na atmosfera serão:

$$m_{NO_x} = \left(\frac{46,01}{30,01} 30,01 X_{NO} + 46,01 X_{NO_2} \right) \frac{1}{M\Delta U} = \frac{46,01}{M\Delta U} (X_{NO} + X_{NO_2}) (\text{kg/Kcal}), \quad (4)$$

onde:

X_{NO} = fração molar de NO nos produtos de combustão (mols de NO/mol de mistura),

X_{NO_2} = fração molar de NO₂ nos produtos de combustão (mols de NO₂/mol de mistura),

M = massa molecular média dos produtos de combustão (g/mol de mistura),

$\Delta U = u_p - u_r$ = variação da energia interna na reação (cal/g de mistura),

$u_p = \frac{c_p}{\gamma} T_f$ = energia interna dos produtos de combustão (cal/g de mistura),

u_r = energia interna dos reagentes (cal/g de mistura),

c_p = calor específico à pressão constante (cal/g K),

γ = razão entre calores específicos.

Os parâmetros acima indicados (exceto ΔU e u_p , que são calculados), são fornecidos diretamente pelo programa NASA SP-273.^P

RESULTADOS

O primeiro conjunto de resultados é apresentado na Figura 1, a qual mostra a variação da energia disponível (por unidade de volume de mistura não queimada, 1 atm) com a razão normalizada oxidante/combustível. Observa-se claramente a superioridade da mistura que envolve hidrazina anidra e ar com relação às misturas que envolvem gasolina, propano e álcool etílico e ar; sendo que estas últimas se localizam aproximadamente no mesmo nível energético. Observa-se também, como esperado, uma reduzida E.D., quando a mistura envolvida é monohidrato de hidrazina e ar. No caso de oxidação de hidrazina anidra com água oxigenada (peróxido de hidrogênio), o nível de energia (ou o ganho relativo em volume) é bastante superior (curva a) devido ao fato de o oxidante conter uma porcentagem muito maior de oxigênio.

Não há muito sentido em fazer o mesmo tipo de comparação que inclui a de composição termocatalítica de hidrazina anidra, onde não haverá uma razão oxidante/combustível e onde o reagente necessariamente é considerado não-vaporizado. Contudo, em termos de calor gerado por kg de mistura (antes da reação), a 1 atm, tem-se:

- | | |
|---|-------------------------|
| a) Decomposição termo-catalítica de N ₂ H ₄ | 377 Kcal/kg de mistura, |
| b) N ₂ H ₄ + ar ($\alpha=1$) | 871 Kcal/kg de mistura, |
| c) C ₈ H ₁₈ + ar ($\alpha=1$) | 709 Kcal/kg de mistura, |
| d) C ₃ H ₈ + ar ($\alpha=1$) | 724 Kcal/kg de mistura, |
| e) C ₂ H ₅ OH + ar ($\alpha=1$) | 712 Kcal/kg de mistura. |

Percebe-se que, à pressão contante ($p = 1$ atm), o nível energético conseguido pela decomposição termocatalítica de hidrazina anidra é inferior aos níveis energéticos referentes às reações de oxidação de hidrazina anidra e dos outros combustíveis aqui considerados. Porém, deve-se considerar a simplicidade de poder trabalhar com um único reagente no caso de decomposição termocatalítica.

O segundo conjunto de resultados é mostrado na Figura 2, a qual apresenta, para volume específico constante (70 cc/g), a variação da pressão atingida pelas diversas misturas estudadas. A pressão inicial neste caso foi de 1 atm. Adotou-se o valor 70 cc/g para simular a queima de 1g de mistura em um volume aproximadamente igual ao da câmara de combustão de um cilindro de automóvel. Observam-se aqui as mesmas características superiores das misturas que contêm hidrazina anidra. Um ponto interessante é que, devido à mudança das condições de queima com relação ao caso anteriormente discutido ($p = 1$ atm), as características das misturas monóxido de hidrazina e ar, ao contrário do que foi observado naquele caso, são superiores às dos outros combustíveis comuns tomados para efeito de comparação.

Finalmente, são apresentadas na Figura 3 as razões mássicas do poluente NO_x emitido pelas reações nas condições de equilíbrio químico para combustão a volume específico constante (70 cc/g). Observa-se que as misturas que contêm hidrazina não apresentam características inferiores às das misturas que contêm combustíveis comuns. Estas quantidades de NO_x estão apresentadas em termos da energia liberada pelas reações, e somente para misturas ricas estarão dentro das especificações dos NSPS (New Source Performance Standards, Estados Unidos) de 1979, as quais não permitem emissões superiores a $1,1 \text{ kg NO}_x / 10^6 \text{ Kcal}$ ($0,6 \text{ lb NO}_x / 10^6 \text{ Btu}$) (9). Deve-se ressaltar que, no caso real, haverá transferência de calor para o meio ambiente, com conseqüente abaixamento da temperatura de reação. Isto diminuirá a formação de NO_x , visto que os valores esperados das emissões deste poluente dependem da temperatura de uma maneira exponencial (10). O fato que explica as reduzidas razões de emissão para misturas ricas é que as concentrações do poluente também dependem da raiz quadrada do produto das concentrações de O_2 e N_2 (10).

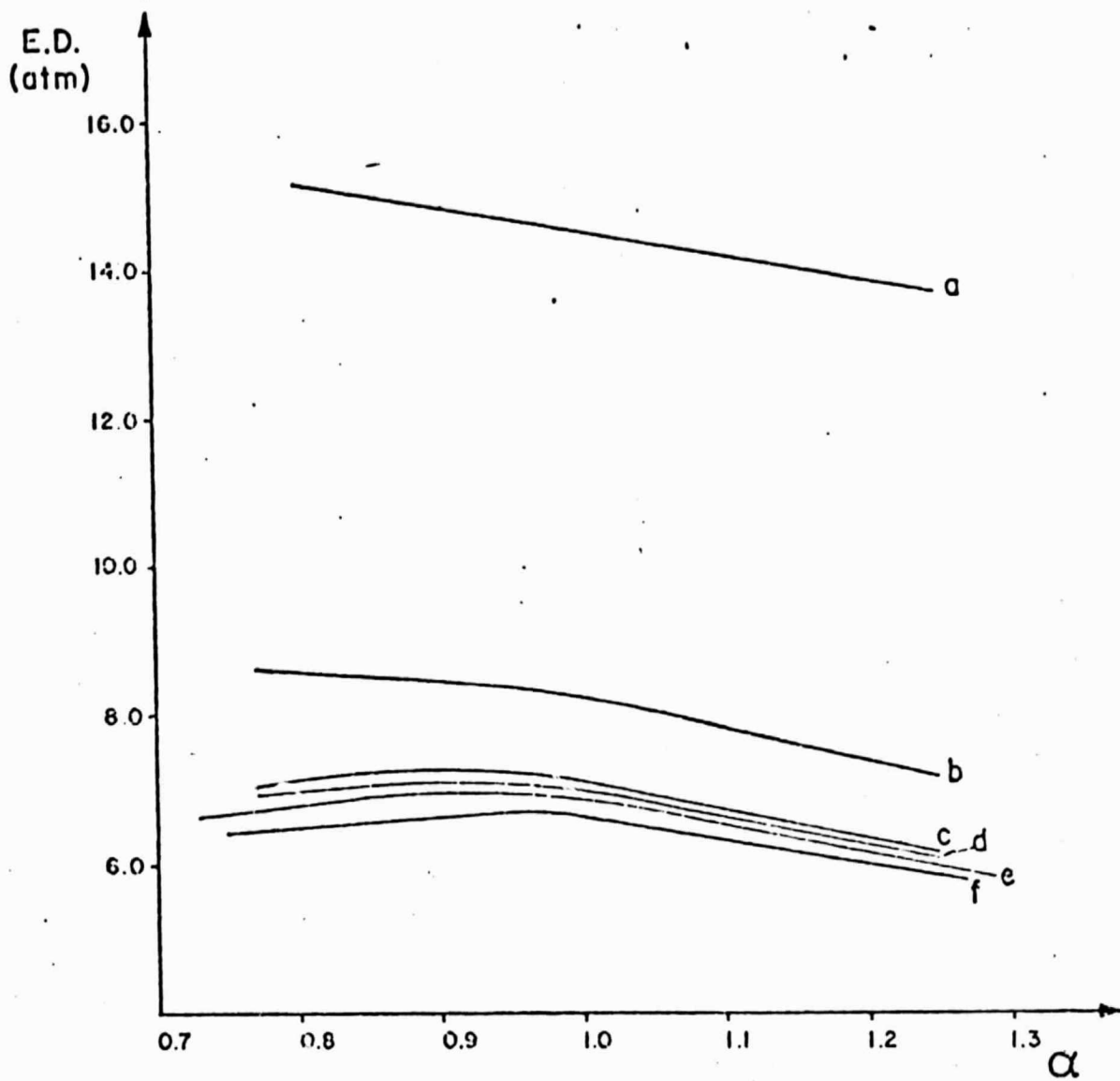
CONCLUSÕES

As análises apresentadas neste estudo indicam que hidrazina possui potenciais para uso como fonte de energia. A própria Divisão de Combustão e Propulsão do INPE está desenvolvendo micropropulsores que operam à decomposição termocatalítica desta substância.

Deve-se ressaltar que o programa NASA SP-273 apresenta resultados referentes a equilíbrio químico, sendo um ponto de partida bastante satisfatório para estudos de misturas combustíveis. Estudos posteriores que envolvam, por exemplo, cinética química e determinação de limites de inflamabilidade são recomendados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Demétrio Bastos Netto, Assessor do INPE, pelas sugestões e por estar sempre aberto a discussões sobre o assunto, ao Dr. Walter Gill do INPE pela revisão das idéias e ao Sr. Antônio G. Comonian e a Srta. Vânia M. Azevedo, também do INPE, pela composição e datilografia do texto.



a - $N_2H_4 + H_2O_2$

d - $C_3H_8 + ar$

b - $N_2H_4 + ar$

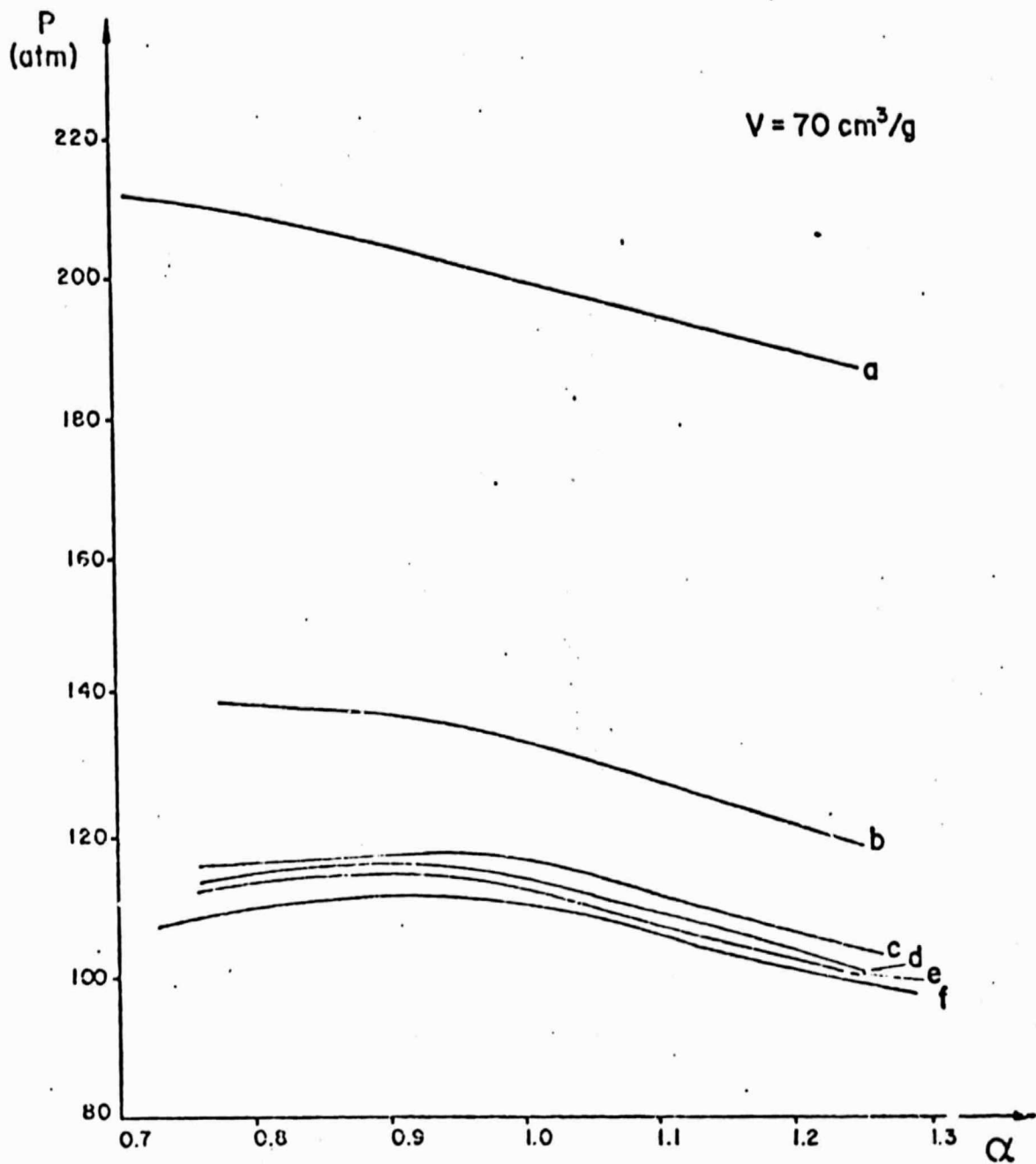
e - $C_2H_5OH + ar$

c - $C_8H_{18} + ar$

f - $N_2H_4 \cdot H_2O + ar$

$$\alpha = \frac{\frac{O}{F}}{\left(\frac{O}{F}\right)_{esteq}}$$

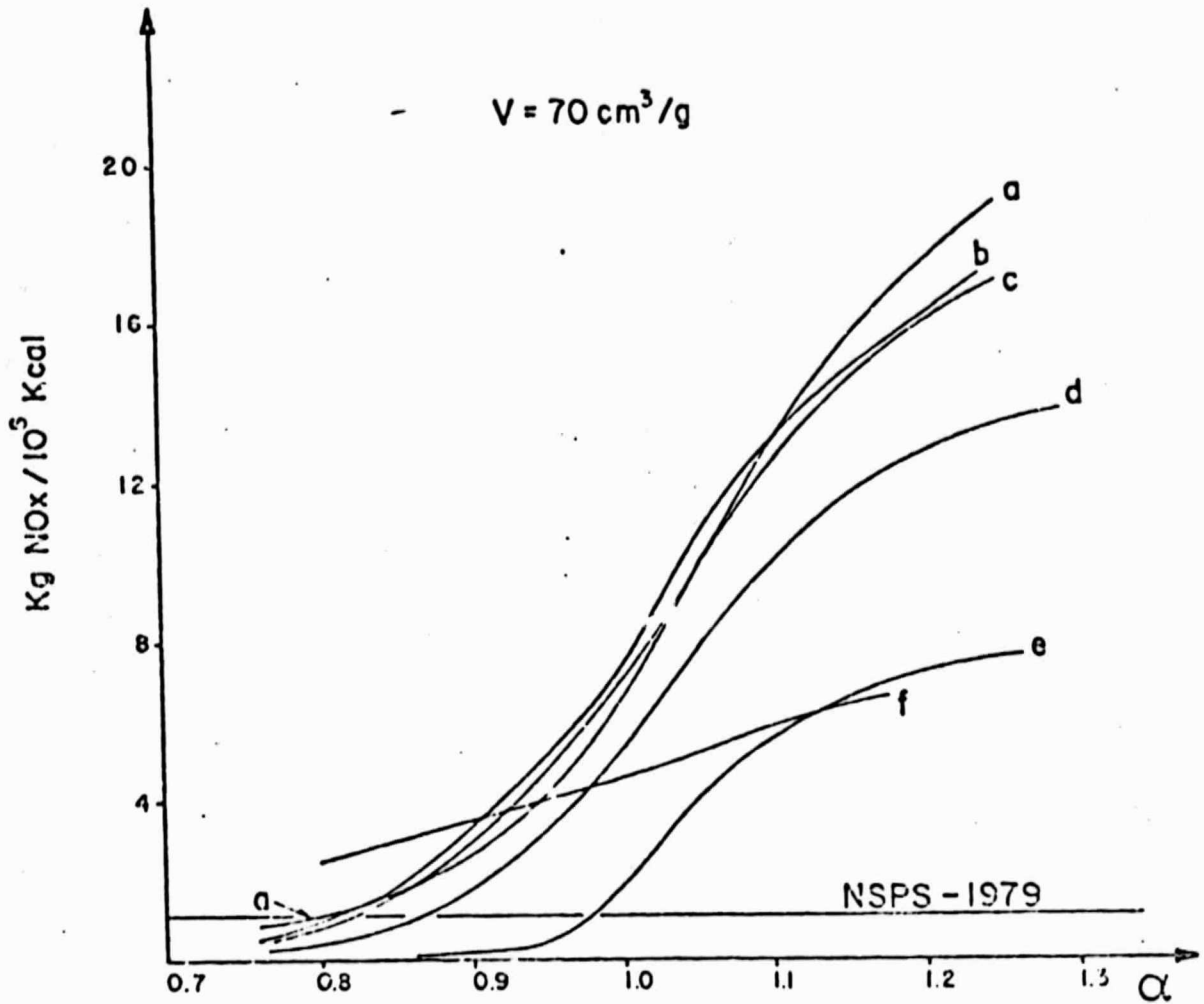
FIGURA I - ENERGIA DISPONÍVEL POR UNIDADE DE VOLUME DE MISTURA (GASOSA) NÃO-QUEIMADA.



- a - $N_2H_4 + H_2O_2$
- b - $N_2H_4 + ar$
- c - $N_2H_4 \cdot H_2O + ar$
- d - $C_3H_8 + ar$
- e - $C_8H_{18} + ar$
- f - $C_2H_5OH + ar$

$$\alpha = \frac{\frac{O}{F}}{\left(\frac{O}{F}\right)_{\text{esteq.}}}$$

FIGURA 2 - PRESSÃO ATINGIDA PARA COMBUSTÃO A VOLUME ESPECÍFICO CONSTANTE.



a - $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{ar}$

d - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ar}$

b - $\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{ar}$

e - $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{ar}$

c - $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{ar}$

f - $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

$$\alpha = \frac{\frac{\text{O}}{\text{F}}}{\left(\frac{\text{O}}{\text{F}}\right)_{\text{esteq}}}$$

FIGURA 3 - MASSA DE NO_x LIBERADA POR 10^6 Kcal PARA COMBUSTÃO A VOLUME ESPECÍFICO CONSTANTE.

REFERÊNCIAS

1. Olin Chemicals: "Hydrazine: Storage and Handling of Aqueous Solutions," Paper nº 731 - 009 R2, 1982.
2. Rocket Research Corporation: "Monopropellant Hydrazine Design Data," 1967,
3. REED, R.D.; "High - Flying Mini-Sniffer RPV: Mars Bound?," *Astronautics and Aeronautics*, June 1978, pp. 26 - 41.
4. AUDRIETH, L.F. and OGG, B.A.; "The Chemistry of Hydrazine", John Wiley, 1951.
5. Bayer AG: "Hydrazine: Properties, Handling and Applications," Informative Paper.
6. GORDON, S and MC BRIDE, B.J.: "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman - Jouguet Detonations," NASA, 1971 (NASA SP-273).
7. ALONSO, J.A.M.P.: "Cálculo de Sistemas Complexos em Equilíbrio Químico com Ionização a Alta Temperatura," Tese de Mestrado em Ciência Espacial/Combustão. São José dos Campos, INPE, 1975 (INPE-770-TPT/015).
8. MARTIN, C.B. and BOWER, J.S.; "Control of Nitrogen Oxides from Combustion," Proc. of 3 rd Interagency Conference on Energy and the Environment, Washington, D.C., June 1978, pp. 291 - 312.
9. WHITAKER, R., McELROY, M., and MILLER, M.: "Trade-offs in NO_x Control," EPRI Journal, January/February 1982, pp. 239-248.
10. SEVERYANIN, V.,S.: "Application of Pulsating Combustion in Industrial Installations," Proceedings of the Symposium on Pulse-Combustion Applications, Battelle-Columbus Laboratories, 1982, pp. 7.1 - 7.23.