

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação



# ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE UM PROPULSOR MONOPROPELENTE A ÓXIDO NITROSO USANDO CATALISADOR DE RÓDIO SUPORTADO

Luciano Hennemann

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão, orientada pelo Dr. Fernando de Souza Costa, aprovada em 20 de fevereiro de 2015.

INPE Cachoeira Paulista 2015 Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Hennemann, Luciano.

ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE UM PROPULSOR MONOPROPELENTE A ÓXIDO NITROSO USANDO CATALISADOR DE RÓDIO SUPORTADO / Luciano Hennemann. - São José dos Campos: INPE, 2015.

Doutorado - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015. Orientador: Dr. Fernando de Souza Costa

1. Monopropelente. 2. Óxido Nitroso. 3. Propulsão. I. ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE UM PROPULSOR MONOPROPELENTE A ÓXIDO NITROSO USANDO CATALISADOR DE RÓDIO SUPORTADO.

CDU

Copyright AAAA do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente no propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright AAAA by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming or otherwise, without written permission from the INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Folha da Banca

Frente

Folha da Banca

Verso

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois sem a ajuda Dele nada seria possível. Também carinhosamente ao meu filho Murilo, à minha filha Olívia e à minha esposa Edinéia que sempre esteve ao meu lado.

#### AGRADECIMENTOS

Existe uma lista quase infindável de agradecimentos pela conclusão deste trabalho. Mas existem aquelas "pessoas chave" que precisam ser lembradas.

Agradeço fortemente o meu orientador, Dr. Fernando de Souza Costa, pela enorme paciência, ideias, aulas dedicadas, incentivo e pensamentos positivos. Soube conduzir meu doutorado sabiamente permitindo o tempo para amadurecer e ajudando quando necessário.

Ao Dr. Ricardo Vieira e à colega Sayuri Okamoto pelas sugestões e pela ajuda na preparação dos catalisadores utilizados nos experimentos.

Ao Dr. Turíbio Gomes Soares Neto pelas sugestões referentes às análises das propriedades texturais dos catalisadores.

Ao Dr. David Cunha pelo empenho e suporte acadêmico quando necessitei ao longo do curso. Esteve presente quando precisei de orientador, de bolsa, de cloreto de ródio para meus experimentos e quando precisei de tempo para concluir meu doutorado.

Aos membros da banca pelas pertinentes observações ao analisarem o trabalho.

Aos professores com quem adquiri conhecimento e compartilhei amizade ao longo do primeiro ano de curso durante as disciplinas.

Ao pessoal da oficina do LCP, principalmente ao Francisco Almeida (Chico) pela fabricação dos propulsores.

Ao técnico José Carlos de Andrade e ao Engenheiro Carlos Jaeger do LCP pelo auxílio na obtenção de equipamentos e para execução dos experimentos.

Aos colegas da pós-graduação pela parceria e "pela força" nos momentos difíceis.

Aos colegas professores da ETEP de São José dos Campos, do Colégio Técnico da UNESP de Guaratinguetá, da UNISAL de Lorena e, principalmente, da UCS de Caxias do Sul. Em especial ao colega Dr. Leonardo Machado da Rosa da UCS pelas discussões sobre o trabalho.

À minha família que acompanhou a minha caminhada durante esses anos e sempre entendeu os motivos da minha ausência.

Aos amigos que encontrei em Cachoeira Paulista, Daniel, Priscila, Leonardo e Bruna.

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa concedida.

A Deus por me dar a vida e a força para realizar meus sonhos.

#### RESUMO

O óxido nitroso é um monopropelente com uso potencial em sistemas de propulsão de satélites. Este trabalho apresenta uma investigação teóricoexperimental de um propulsor com empuxo de 2 N empregando óxido nitroso gasoso como monopropelente, decomposto por um catalisador suportado e com pré-aquecimento do propelente e do catalisador por um sistema *alow-plua*. Inicialmente foi realizado um estudo teórico dos parâmetros propulsivos e o dimensionamento do propulsor para operação em condição ambiente. Adotouse um projeto modular permitindo o uso de leitos catalíticos de diferentes comprimentos e diâmetros. Devido à sua eficiência de decomposição, um catalisador com óxido de ródio suportado em alumina foi preparado nos laboratórios do INPE/LCP e usado para decomposição do óxido nitroso. Os grãos de catalisador eram extrudados cilíndricos com cerca de 2 mm de diâmetro e 3 mm de comprimento. Foi realizada a construção de protótipos com diferentes câmaras e foram executados testes de desempenho do propulsor. Uma bancada experimental existente foi adaptada para a realização dos testes e avaliação dos propulsores. Foram medidos o empuxo, vazão mássica de oxidante, além das pressões e temperaturas na linha de alimentação e na câmara do propulsor. A partir dos dados experimentais foram determinados os parâmetros propulsivos como impulsos específicos, coeficientes de empuxo, velocidades características e eficiências. Dois modelos computacionais foram desenvolvidos para descrever o funcionamento do propulsor. Um modelo unidimensional em regime permanente utilizando a Equação de Ergun para meios porosos, com taxas de reação homogênea e heterogênea, foi utilizado para simular a decomposição do propelente e determinar a distribuição de temperaturas e a composição final ao longo do leito catalítico. Um modelo térmico de parâmetros concentrados, também considerando taxas de reação homogênea e heterogênea, avaliou o comportamento transiente do escoamento e da distribuição de temperaturas no propulsor, permitindo simular o funcionamento pulsado do propulsor. As curvas de temperatura e demais dados dos modelos teóricos foram comparadas às curvas experimentais, obtendo-se razoável concordância.

## THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF A MONOPROPELLANT THRUSTER WITH NITROUS OXIDE USING RHODIUM CATALYST SUPPORTED

#### ABSTRACT

Nitrous oxide is a monopropellant with potential for use in propulsion systems of satellites. This work presents a theoretical and experimental investigation of a 2N thruster prototype using gaseous nitrous oxide such as the monopropellant. The nitrous oxide is decomposed by a supported catalyst with pre-heating of the gaseous propellant and the catalyst by a glow plug. Initially a theoretical study of the propulsive parameters and the design of the engine for operation in ambient condition were performed. A modular design was adopted allowing the use of catalytic beds with different lengths and diameters. Due to its high decomposition efficiency, a rhodium oxide catalyst supported in alumina was prepared at LCP/INPE laboratories and used for nitrous oxide decomposition. Catalyst pellets had about 2 mm diameter and 3 mm length. Prototype thrusters with different chambers were manufactured and performance tests were made. An existing test bench was improved for testing and evaluation of the thrusters. The measured parameters included thrust level, mass flow of oxidizer, pressures and temperatures in the supply line and in the propellant chamber. From the experimental data the propulsive parameters such as specific impulse, thrust coefficients, characteristic speeds and efficiencies were determined. Two computational models were developed in order to reproduce the thruster behavior. A steady one-dimensional model using the Ergun equation for porous media flow, with homogeneous and heterogeneous reaction rates, was used to simulate the decomposition and to predict the final temperature and composition along the catalytic chamber. A lumped parameter thermal model, also considering homogeneous and heterogeneous reaction rates, described the transient behavior of the flow and temperature distribution during pulsed operation of the thruster. The theoretical curves of temperature and other properties from both models were compared with the curves obtained experimentally indicating reasonable agreement.

### LISTA DE FIGURAS

## <u>Pág.</u>

Figura 1.1 - Influência do emprego de catalisadores em um processo de decomposição térmica
Figura 1.2 - Impulso específico teórico em função da temperatura da câmara usando pressão de câmara de 3 bar e razão de expansão de 200 (adaptado de ZAKIROV et al., 2000)
Figura 3.1 - Regiões de contração e expansão na tubeira e os respectivos semi-ângulos de convergência e divergência
Figura 3.2 - Catalisador de óxido de ródio suportado em alumina (Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). 40
Figura 3.3 - Propulsor D25L50
Figura 3.4 - Detalhes do propulsor D25L50
Figura 4.1 - Esquema da bancada experimental
Figura 4.2 - Bancada de testes inicial
Figura 4.3 - Cilindro com N <sub>2</sub> O e regulador de pressão aquecido
Figura 4.4 - Telas mostrando as variáveis monitoradas pelo sistema Labview.47
Figura 4.5 - Sistema de aquecimento com glow-plug
Figura 4.6 - Propulsor instalado na balança de testes
Figura 4.7 - Decomposição do N <sub>2</sub> O no leito pré-aquecido
Figura 4.8 - Comportamento do propulsor D25L5053
Figura 4.9 - Coloração não homogênea dos péletes após os testes
Figura 4.10 - Perda de eficiência do propulsor55
Figura 4.11 - Velocidade característica e impulso específico calculado para o propulsor D25L50
Figura 4.12 - Parâmetros de eficiência do propulsor D25L50
Figura 4.13 - Retração da alumina criando espaços vazios no leito
Figura 4.14 - Trincas na região central devido à fadiga na tela de final de leito.
Figura 4.15 - Efeitos do número de pulsos sobre a distribuição e volume de poros
Figura 4.16 - Efeitos da temperatura de calcinação do suporte sobre a distribuição e volume de poros64
Figura 4.17 - Análise semi-quantitativa de presença de óxido de ródio utilizando um microscópio eletrônico de varredura

Figura 4.18 - Esquema do propulsor D1567
Figura 4.19 - Componentes do propulsor D15 68
Figura 4.20 - Bancada experimental com melhoria na instrumentação 68
Figura 4.21 - Melhorias na instrumentação da bancada de testes 69
Figura 4.22 - Extensão do hardware ampliando a instrumentação 69
Figura 4.23 - Sequência de pulsos do propulsor D15L3072
Figura 4.24 - Disposição dos furos dos termopares e a câmara de 30 mm 72
Figura 4.25 - Acomodação do catalisador no leito de 30 mm73
Figura 4.26 - Sequencia de pulsos do propulsor D15L50
Figura 4.27 - Disposição dos furos dos termopares na câmara de 50 mm 76
Figura 4.28 - Acomodação do catalisador na câmara e tela de retenção 76
Figura 4.29 - Velocidade característica e impulso específico calculado para o propulsor D15L50
Figura 4.30 - Parâmetros de eficiência do propulsor D15L50
Figura 4.31 - Sequência de pulsos do propulsor D15L7081
Figura 4.32 - Disposição dos furos dos termopares na câmara de 70 mm 82
Figura 4.33 - Acomodação do catalisador na câmara e tela de retenção 83
Figura 4.34 - Velocidade característica e impulso específico calculado para o propulsor D15L70
Figura 4.35 - Parâmetros de eficiência do propulsor D15L70 86
Figura 4.36 - Propulsor D15L70 em funcionamento86
Figura 4.37 - Em (a) a disposição dos termopares na sequência $T_1$ , $T_2$ , $T_3$ , $T_4$ e $T_{\rho c}$ . Em (b) o mapeamento da temperatura (°C) do propulsor D15L30
Figura 4.38 - Em (a) a disposição dos termopares na sequência $T_1$ , $T_2$ , $T_3$ , $T_4$ e $T_{pc}$ . Em (b) o mapeamento da temperatura (°C) do propulsor D15L50
Figura 4.39 - Em (a) a disposição dos termopares na sequência $T_1$ , $T_2$ , $T_3$ , $T_4 \in T_{pc}$ . Em (b) o mapeamento da temperatura (°C) do propulsor D15L70
Figura 5.1 - Esquemas de escoamentos unidimensionais
Figura 5.2 - Balanços de massa, espécies, quantidade de movimento e energia em um elemento de volume de um reator tubular
Figura 5.3 - Comportamento teórico da temperatura e da massa molar da mistura ao longo do leito catalítico em regime permanente (D15)
Figura 5.4 - Comportamento teórico da densidade e da velocidade do escoamento ao longo do leito catalítico em regime permanente (D15)
Figura 5.5 - Comportamento teórico das frações molares e das concentrações das espécies principais ao longo do leito catalítico em regime permanente (D15)

Figura 5.6 - Comportamento teórico do calor específico da mistura e da pressão ao longo do leito catalítico em regime permanente (D15). ..... 100 Figura 5.7 - Comportamento teórico da temperatura e da massa molar da mistura ao longo do leito catalítico em regime permanente (D25). ..... 101 Figura 5.8 - Comportamento teórico da densidade e da velocidade do Figura 5.9 - Comportamento teórico das frações molares e das concentrações das espécies principais ao longo do leito catalítico em regime permanente Figura 5.10 - Comportamento teórico do calor específico da mistura e da pressão ao longo do leito catalítico em regime permanente (D25). ..... 103 Figura 5.12 - Evolução da temperatura gás (ar atmosférico) e demais Figura 5.13 - Simulação do propulsor até alcançar regime contínuo. Foram utilizados  $E_{at}$ =190000 J/mol, k<sub>t</sub>=3,0e<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>, ε=30 % e h<sub>amb</sub>=18 W/m<sup>2</sup>K......118 Figuras 5.14 - Simulações utilizando diferentes parcelas de N<sub>2</sub>O se decompondo em torno do glow plug. Foram utilizados Eat=190000 J/mol, Figura 5.15 - Efeito das porosidades ε no leito catalítico. Foram utilizados  $E_{at} = 190000 \text{ J/mol}, \text{ K}_{t} = 6,0e^{5} \text{ s}^{-1}, \text{ e } h_{amb} = 18 \text{ W/m}^{2}\text{K}.$  121 Figuras 5.16 - Influência dos parâmetros da energia de ativação e do fator préexponencial do catalisador. Foram utilizados  $\varepsilon$ =30 % e h<sub>amb</sub> =18 W/m<sup>2</sup>K. .... 124 Figura 5.17 - Efeitos do parâmetro de convecção para o ambiente. Foram Figura 5.18 - Efeito do comprimento diferente do leito catalítico. Foram Figura 5.19 - Simulação utilizando o comportamento pulsado. Foram utilizados  $E_{at}$ =190000 J/mol,  $k_{t}$ =3,0 $e^{5}$  s<sup>-1</sup>,  $\epsilon$ =30 % e  $h_{amb}$  =18 W/m<sup>2</sup>K......129

### LISTA DE TABELAS

## <u>Pág.</u>

Tabela 1.1 - Comparativo do óxido nitroso com outros monopropelenutilizados na propulsão de pequenos satélites.	tes 9
Tabela 1.2 - Propriedades do Óxido Nitroso (N <sub>2</sub> O)	10
Tabela 3.1 - Resultados do programa CEA NASA (2004)	37
Tabela 3.2 - Frações molares dos produtos gerados pela decomposição N <sub>2</sub> O, fornecidas pelo programa CEA NASA (2004)	do 38
Tabela 3.3 - Parâmetros teóricos dos propulsores	39
Tabela 4.1 - Efeitos do número de pulsos sobre os resultados de BET e BJH	62
Tabela 4.2 - Resultado de BET e BJH para as calcinações e catalisador no	vo. 64
Tabela 5.1 - Constantes e parâmetros usados nas simulações do mod unidimensional em regime permanente em meio poroso	elo 97
Tabela 5.2 - Constantes e parâmetros usados em simulações no regime pré-aquecimento, sem escoamento 1	de 08
Tabela 5.3 - Constantes utilizadas nas simulações no regime de p aquecimento, com escoamento e sem entupimento (item 2) e no regime s aquecimento e com entupimento (item 3).	ré- em 16

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- CEAChemical Equilibrium with ApplicationsINPEInstituto Nacional de Pesquisas EspaciaisLCPLaboratório Associado de Combustão e Propulsão
- NASA National Aeronautics and Space Administration

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área, m²
A <sub>e</sub>	Área de exaustão, m <sup>2</sup>
$A_g$	Área da garganta, m <sup>2</sup>
A <sub>vela,gas</sub>	Área da parte cilíndrica do glow plug em contato com o gás, m <sup>2</sup>
A <sub>vela,cat</sub>	Área da parte cilíndrica do glow plug em contato com o catalisador, m <sup>2</sup>
A <sub>vela,ar</sub>	Área da parte cilíndrica do glow plug em contato com o ar, m <sup>2</sup>
A <sub>cat</sub>	Área do catalisador, m <sup>2</sup>
A <sub>int</sub>	Área interna da câmara, m <sup>2</sup>
A <sub>cam</sub>	Área interna da câmara em contato com o catalisador, m <sup>2</sup>
A <sub>cas</sub>	Área externa do corpo, m <sup>2</sup>
A <sub>rad</sub>	Área de radiação, m <sup>2</sup>
A <sub>iso</sub>	Área do isolamento térmico em contato com o ambiente, m <sup>2</sup>
A <sub>out</sub>	Área da garganta, m <sup>2</sup>
A <sub>inj</sub>	Área de injeção, m <sup>2</sup>
$C_D$	Coeficiente de descarga
Cp	Calor específico a pressão constante, J/kg.K
C <sub>V</sub>	Calor específico a volume constante, J/kg.K
<b>C</b> <sub>pgas</sub>	Calor específico do gás, J/kg.K
<b>C</b> <sub>pcat</sub>	Calor específico do catalisador, J/kg.K
C <sub>pcas</sub>	Calor específico do corpo, J/kg.K
<b>C</b> <sub>piso</sub>	Calor específico do isolamento, J/kg.K
C <sub>pvela</sub>	Calor específico do glow plug, J/kg.K
Ci	Concentrações molares dos componentes, kmol/m <sup>3</sup>
<b>C</b> <sub>in</sub>	Concentração de N <sub>2</sub> O na alimentação, mol/m <sup>3</sup>
<b>C</b> <sub>N2O</sub>	Concentração do óxido nitroso, mol/m <sup>3</sup>
$C_F$	Coeficiente de empuxo

С*	Velocidade característica, m/s
С	Velocidade efetiva de exaustão, m/s
<b>d</b> <sub>poro</sub>	Diâmetro do poro, m
D	Difusividade de massa, m <sup>2</sup> /s
Ea <sub>m</sub>	Energia de ativação da reação homogênea, J/mol
Eat	Energia de ativação da reação heterogênea, J/mol
<b>e</b> <sub>vela</sub>	Emissividade da vela
e <sub>isol</sub>	Emissividade do isolamento
e <sub>casco</sub>	Emissividade do casco
F	Empuxo, N
$g_{\circ}$	Constante gravitacional, m/s <sup>2</sup>
$\overline{h}_{f}$	Entalpia de formação, J/kg
h <sub>amb</sub>	Coeficiente de convecção para o ambiente, W/(m <sup>2</sup> K)
h <sub>cas</sub>	Coeficiente de convecção entre corpo e gás, W/(m <sup>2</sup> K)
h <sub>vela</sub>	Coeficiente de convecção entre glow plug e gás, W/(m <sup>2</sup> K)
h <sub>cat</sub>	Coeficiente de convecção entre catalisador e gás, W/(m <sup>2</sup> K)
I <sub>SP</sub>	Impulso específico, m/s ou s
k	Condutividade térmica, W/(m.k)
<i>k<sub>cat</sub></i>	Condutividade térmica do catalisador, W/(m.k)
<b>k</b> iso	Condutividade térmica do isolamento, W/(m.k)
<i>k<sub>cas</sub></i>	Condutividade térmica do corpo, W/(m.k)
<i>k</i> <sub>m</sub>	Fator pré-exponencial da reação homogênea, 1/s
<i>k</i> <sub>t</sub>	Fator pré-exponencial da reação heterogênea, 1/s
L*	Comprimento característico, m
L <sub>C</sub>	Fator de carregamento, kg/(m <sup>2</sup> s)
l <sub>en</sub>	Comprimento total da cobertura de isolamento, m
I <sub>cat</sub>	Comprimento do leito, m

l <sub>fla</sub>	Espessura do flange, m
М	Número de Mach
Me	Número de Mach na exaustão
Mi	Massa molecular de cada componente, kg
M <sub>N20</sub>	Massa molar do N <sub>2</sub> O, kg/mol
M <sub>N2</sub>	Massa molar do N <sub>2</sub> , kg/mol
M <sub>O2</sub>	Massa molar do O <sub>2</sub> , kg/mol
M <sub>mist</sub>	Massa molar da mistura, kg/kmol
ṁ	Vazão de massa do propelente, kg/s
$\dot{m}_{_{inj}}$	Vazão mássica de entrada, kg/s
ṁ <sub>e</sub>	Vazão mássica de saída, kg/s
$m_0$	Massa inicial do gás, kg
m <sub>c</sub>	Massa do gás na câmara, kg
m <sub>vela</sub>	Massa do glow plug, kg
m <sub>cat</sub>	Massa do catalisador, kg
m <sub>cas</sub>	Massa do casco, kg
m <sub>iso</sub>	Massa do isolamento, kg
Nu	Número de Nusselt
$P_{ER}$	Perímetro de uma seção do escoamento, m
Ρ	Potência elétrica, W
$P_{amb}$	Pressão ambiente, Pa
$P_{gas}$	Pressão do gas
Pa	Pressão estática do ambiente, Pa
Pe	Pressão estática do gás de exaustão, Pa
$P_c$	Pressão de câmara, Pa
$P_g$	Pressão na garganta da tubeira, Pa
Po	Pressão de estagnação, Pa
Pr	Número de Prandtl

$P_R$	Pressão de injeção ajustado no regulador aquecido, Pa
Ċ″	Fluxo de calor, W/m <sup>2</sup>
R	Constante do gás, kJ/mol.K
R <sub>e</sub>	Número de Reynolds
r <sub>int</sub>	Raio interno da câmara, m
r <sub>cas</sub>	Raio do corpo interno, m
r <sub>iso</sub>	Raio do isolamento, m
r <sub>out</sub>	Raio da saída da tubeira, m
r <sub>fla</sub>	Raio do flange, m
S	Área específica do catalisador, m²/kg
Т	Temperatura absoluta do gás, K
T <sub>c</sub>	Temperatura na câmara, K
$T_g$	Temperatura na garganta, K
To	Temperatura de estagnação, K
T <sub>amb</sub>	Temperatura ambiente, K
T <sub>in</sub>	Temperatura de entrada, K
T <sub>gas</sub>	Temperatura do gas, K
T <sub>cat</sub>	Temperatura do catalisador, K
T <sub>cam</sub>	Temperatura da câmara, K
T <sub>ad</sub>	Temperatura adiabática, K
T <sub>cas</sub>	Temperatura do casco ou corpo do propulsor, K
T <sub>vela</sub>	Temperatura da vela ou glow plug, K
T <sub>iso</sub>	Temperatura do isolamento térmico, K
t	Tempo, s
t <sub>r</sub>	Tempo de residência, s
V	Velocidade, m/s
Ve	Velocidade do gás de exaustão, m/s
Vo	Velocidade inicial do gás, m/s

Vs	Velocidade do som, m/s
V <sub>S,e</sub>	Velocidade do som na exaustão, m/s
V <sub>int</sub>	Volume interno da câmara, m <sup>3</sup>
V <sub>vela</sub>	Volume do glow plug, m <sup>3</sup>
V <sub>cat</sub>	Volume do catalisador, m <sup>3</sup>
V <sub>gas</sub>	Volume do gás, m <sup>3</sup>
V <sub>cas</sub>	Volume do corpo, m <sup>3</sup>
V <sub>iso</sub>	Volume do isolamento, m <sup>3</sup>
V <sub>cam</sub>	Volume da câmara, m <sup>3</sup>
Vc	Volume do gás na câmara, m <sup>3</sup>
$V_g$	Velocidade na garganta, m/s
V <sub>X</sub>	Velocidade ao longo do eixo x, m/s
$\dot{W}_m$	Taxa de reação homogênea, kg/m <sup>3</sup> s
$\dot{W}_t$	Taxa de reação heterogênea, kg/m <sup>2</sup> s
Ŵ,‴	Taxa de reação de cada componente, kmol/m <sup>3</sup> .s
Xi	Porosidade

Y<sub>i</sub> Fração mássica dos componentes

## Símbolos gregos

- $\Delta \overline{h}$  Entalpia sensível, J/kg
- ε Porosidade do catalisador
- $\xi$  Razão de expansão da tubeira
- $\sigma$  Constante de Stefan-Boltzman, W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>
- $\gamma$  Razão entre os calores específicos, C<sub>p</sub>/C<sub>v</sub>
- $\mu$  Viscosidade dinâmica, N.s/m<sup>2</sup>, Pa.s
- $\mu_{N20}$  Viscosidade dinâmica do N<sub>2</sub>O, N.s/m<sup>2</sup>, Pa.s

- $\rho$  Densidade, kg/m<sup>3</sup>
- $\rho_c$  Densidade do gás na câmara, kg/m<sup>3</sup>
- $ho_{o}$  Densidade de estagnação, kg/m<sup>3</sup>
- $\rho_g$  Densidade na garganta da tubeira, kg/m<sup>3</sup>
- $\rho_{cat}$  Densidade do catalisador, kg/m<sup>3</sup>
- $\rho_{aco}$  Densidade do aço, kg/m<sup>3</sup>
- $\rho_{iso}$  Densidade do isolamento, kg/m<sup>3</sup>

## SUMÁRIO

1.	INTRODUCÃO	1
1.1.	Objetivos e Estrutura da Tese	1
1.2.	Propulsão de Satélites	3
1.3.	Propulsão a Óxido Nitroso	8
1.4.	Revisão Bibliográfica da Propulsão a Óxido Nitroso	12
2.	CATALISADORES	17
2.1.	Conceitos Básicos sobre Catalisadores	17
2.2.	Catálise Heterogênea	20
2.3.	Tipos de Adsorção	21
2.4.	Propriedades dos Catalisadores	22
2.5.	O Suporte	24
2.6.	Processos de Incorporação da Fase Ativa aos Suportes	26
2.7.	Envenenamento e Desativação de Catalisadores	27
2.8.	Mecanismo de Decomposição do Óxido Nitroso	27
3.	PROJETO DO PROPULSOR	31
3.1.	Parâmetros de desempenho propulsivo	31
3.2.	Dimensionamento do Propulsor	36
3.3.	Leito Catalítico	39
4.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	43
4.1.	Bancada de Testes	43
4.2.	Testes com o Propulsor D25L50	49
4.3.	Melhorias Implementadas	60
4.3.	1. Preparação do Suporte em Altas Temperaturas	60
4.3.	2. Melhorias no Propulsor	66
4.3.	3. Melhorias na Bancada de Testes	68
4.4.	Resultados Experimentais do Propulsor D15	70
4.4.	1. Propulsor D15L30	70
4.4.	2. Propulsor D15L50	74
4.4.	3. Propulsor D15L70	80
4.5.	Análise Térmica do Propulsor D15	87
5.	RESULTADOS TEÓRICOS	91
5.1.	Modelo Unidimensional em Regime Permanente em Meio Poroso	91

5.1.1.	Considerações e Equacionamento	91	
5.1.2.	Resultados Obtidos	96	
5.2. Mc	5.2. Modelo Térmico de Parâmetros Concentrados		
5.2.1.	Considerações e Equacionamento	. 104	
5.2.2.	Resultados Obtidos	. 115	
6. CC	DNCLUSÕES	. 131	
7. SU	JGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	. 135	
REFEF	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 137	
APÊND	DICE A	. 143	
Modelo	o de Reator Unidimensional em Regime Permanente em Meio Poros	o143	
A.1 Ba	lanço de massa das espécies participantes	. 143	
A.2 Co	nservação de massa da mistura	. 144	
A.3 Ba	lanço de energia	. 145	
A.4 Ba	lanço da quantidade de movimento na direção x	. 146	
A.5 Eq catalisa	uações usadas no modelo de escoamento em regime permanente n ador	o . 149	

#### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Objetivos e Estrutura da Tese

A busca por propelentes alternativos aos convencionais intensificou-se ao longo dos últimos anos com a crescente demanda em aplicações espaciais, tendo em conta aspectos como redução de custos, facilidade de armazenamento, segurança na utilização, reduzida toxicidade e baixo impacto ambiental da queima. O óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) é um monopropelente com características de auto pressurização, tendo pressão de saturação em torno de 50,8 bar a 20 °C, elevada temperatura de decomposição, em torno de 1600 °C, e formação de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> como produtos principais da sua decomposição.

O presente trabalho tem por objetivo geral realizar um estudo teóricoexperimental de um propulsor monopropelente de 2 N empregando óxido nitroso gasoso, decomposto por um catalisador de óxido de ródio suportado em alumina e com pré-aquecimento do propelente e catalisador por um sistema glow plug.

Os objetivos específicos incluem a determinação de parâmetros propulsivos teóricos, o projeto de propulsores modulares para uso de leitos catalíticos de diferentes geometrias, a preparação de catalisadores suportados de óxido de ródio sobre alumina, a construção de protótipos com diferentes câmaras, testes de desempenho dos propulsores, determinação experimental de parâmetros propulsivos, otimização do leito catalítico e elaboração de modelos computacionais para descrever o funcionamento do propulsor e obtenção de parâmetros cinéticos globais.

A tese está dividida em sete Capítulos e um Apêndice:

No Capítulo 1 são abordados conceitos relativos à propulsão espacial, são descritas as características do óxido nitroso e é apresentada uma revisão bibliográfica sobre propulsão a óxido nitroso.

No Capítulo 2 é abordado o uso de catalisadores sob um contexto geral. São descritas aplicações, propriedades, características e métodos de preparação de catalisadores. Ao final do capítulo é apresentado o mecanismo de decomposição catalítica e térmica do óxido nitroso.

No Capítulo 3 são descritos os parâmetros propulsivos de desempenho e de eficiência utilizados em propulsores, incluindo as equações do empuxo, coeficiente de empuxo, impulso específico, velocidade característica e eficiências. Ao final do capítulo é apresentado o projeto preliminar do primeiro protótipo de propulsor com diâmetro de câmara de 25 mm.

No Capítulo 4 são apresentados, inicialmente, os procedimentos experimentais, uma descrição da bancada de testes e os resultados experimentais obtidos com um propulsor com diâmetro da câmara de 25 mm. Em seguida são mostradas as modificações efetuadas no primeiro protótipo, na instrumentação da bancada e na preparação do catalisador, em decorrência dos resultados experimentais obtidos com o primeiro protótipo. Ao final do Capítulo 4, são mostrados os resultados experimentais e as análises térmicas para os diferentes leitos catalíticos do propulsor com diâmetro da câmara de 15 mm.

No Capítulo 5 são apresentados dois modelos teóricos simplificados para descrever o comportamento do propulsor. Um modelo unidimensional em regime permanente, com a equação de Ergun para a queda de pressão em meio poroso, é utilizado para descrever a decomposição catalítica e a distribuição de temperaturas ao longo do leito catalítico. Um modelo térmico de parâmetros concentrados (*lumped parameter*) é desenvolvido para descrever o comportamento transiente do propulsor, particularmente em modo pulsado.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões do presente trabalho e no Capítulo 7 são dadas sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice A é detalhado o equacionamento para o modelo de reator unidimensional em regime permanente em meio poroso.

#### 1.2. Propulsão de Satélites

Ao longo das últimas décadas tem havido uma crescente demanda por aplicações no setor espacial, com a realização de diferentes missões em órbita da Terra ou de outros corpos celestes. A busca por redução de custos, segurança de operação, menor toxicidade dos propelentes e baixo impacto ambiental durante a queima renovam o interesse pela utilização de propelentes não convencionais.

De maneira geral, os sistemas de propulsão podem ser divididos em sistemas de propulsão primária, para lançamento e transferência de órbita de veículos espaciais, e sistemas de propulsão auxiliar, empregados em controle e manutenção de posicionamento em órbita e em controle de atitude (SUTTON, 2001; HUMBLE et al., 1995).

Satélites artificiais são colocados em órbita da Terra para a aquisição intermitente ou contínua de dados. Eles podem operar de forma estacionária sobre uma região específica ou fazendo uma varredura da superfície terrestre, fornecendo imagens de forma repetida de uma região ao longo do tempo. Aplicações de satélites incluem telecomunicações, posicionamento global, estudos científicos, fins militares, previsão meteorológica, sensoriamento remoto, controle de incêndios, estudos ambientais e outros (RAMOS, 2012).

Os satélites que operam em uma posição fixa em relação à Terra são chamados de geoestacionários e enquadram-se na categoria de órbita alta, com altitude de cerca de 36000 km em relação à superfície da Terra. Suas órbitas acompanham o movimento de rotação da Terra e são utilizados basicamente em telecomunicações. Na categoria de órbita baixa se enquadram satélites que operam em altitudes até cerca de 1600 km. É uma categoria em que se encaixam inúmeros tipos de satélites. Este tipo de órbita permite uma cobertura total da superfície do planeta, pois o satélite executa várias translações por dia.

No entanto, muitos fatores como o arrasto atmosférico, a atração gravitacional da Lua e do Sol, a não uniformidade do campo gravitacional da Terra e a radiação solar contribuem para a mudança de atitude e movimentam os satélites de suas órbitas originais (SUTTON, 2001).

Por exemplo, em satélites geoestacionários, perturbações gravitacionais da Lua e do Sol causam um desvio no sentido norte-sul que requer correções de 50 m/s/ano, e a variação do campo gravitacional terrestre pode gerar um desvio no sentido leste-oeste de 1 grau em 60 dias (STARK e SWINERD, 2003).

Portanto, o uso de sistemas de correção de órbita e de controle de atitude é essencial para a continuidade das condições normais de serviço de um satélite.

Os propulsores são responsáveis pelo posicionamento e pelo controle de atitude do satélite em órbita, sendo auxiliados por sensores, algoritmos e atuadores a bordo. Os sensores determinam a posição instantânea do satélite em órbita e fornecem a referência para o algoritmo comandar os propulsores que reposicionam o satélite (TURNER, 2009; PLUMLEE e STECIAK, 2004; SANSCRAINTE, 1961).

A lei de conservação da quantidade de movimento é o princípio físico utilizado para descrever o funcionamento dos sistemas de propulsão. Para produzir o deslocamento desejado, podem ser utilizadas diversas fontes de energia como a energia solar, elétrica, nuclear e a química (BLANC, 1961; BUSSARD e DE LAUER, 1965).

A propulsão a gás frio utiliza a energia de um gás comprimido para gerar empuxo. Nos propulsores monopropelentes, a energia gerada é fornecida pela decomposição química de apenas um propelente. Em propulsores a bipropelentes líquidos, os propelentes - oxidante e combustível - são armazenados em tanques separados e injetados em uma câmara onde energia é liberada através de uma reação química entre os propelentes. Nos sistemas de propulsão sólida, os propelentes em estado sólido são armazenados diretamente na câmara de combustão. Nos sistemas híbridos, os propelentes são armazenados em dois diferentes estados físicos: líquido (ou gás) e sólido (KESSAEV, 1997; HUMBLE et al., 1995). O líquido ou gás (em geral o oxidante) é armazenado em um tanque e depois injetado dentro do sólido (em geral o combustível), localizado na câmara de combustão.

Propulsores a propelentes líquidos podem gerar grandes empuxos e impulsos específicos (razão entre empuxo e consumo em massa ou em peso de propelente), e permitem um controle preciso do empuxo e da energia cinética de exaustão. A fim de alimentar os propelentes na câmara de combustão esses sistemas utilizam tanques pressurizados por um gás inerte (usualmente nitrogênio ou hélio) ou turbobombas ou geradores de gás. Em sistemas bipropelentes, o oxidante e o combustível são injetados, misturados e queimados em uma câmara de combustão formando produtos gasosos a altas temperaturas. Os gases são acelerados por uma tubeira convergentedivergente e a ejeção dos gases a altas velocidades produz empuxo. O início da reação química pode ser provocado através de ignitores ou pelo simples contato, no caso de propelentes hipergólicos. O escoamento de propelentes até a câmara de combustão pode ser produzido pela pressão nos tanques ou por bombas quando uma pressão maior de alimentação for requerida. Propulsores monopropelentes líquidos utilizam a energia das ligações químicas de um único propelente, normalmente armazenado em um tanque pressurizado, decomposto com a ajuda de um catalisador ou por meio de aquecimento, para produzir gases quentes que são acelerados e ejetados pela tubeira com a consequente produção de empuxo.

Ambos os sistemas mono e bipropelentes podem operar em modo pulsado, para controle de atitude e correção de órbita e podem permanecer longos intervalos de tempo sem acionamentos. Porém, sistemas monopropelentes líquidos fornecem acionamentos pulsados mais precisos e possuem uma quantidade de componentes reduzida se comparados com sistemas

bipropelentes. Estes também podem se tornar caros, de difícil aplicação em alguns casos e necessitam de mais cuidados em projetos com acionamentos em gravidade zero (BROWN, 1995; HUMBLE et al., 1995; SUTTON, 2001).

A utilização de sistemas monopropelentes ou bipropelentes depende da aplicação desejada. Os sistemas bipropelentes operam, em geral, com impulsos específicos entre 300 s a 450 s e podem produzir empuxos acima de  $1,2\times10^7$  N. Os sistemas monopropelentes, usualmente, operam com impulsos específicos de 130 s a 280 s e produzem empuxos de 0,5 N a 500 N (MAKLED; BELAL, 2009). Sistemas monopropelentes são mais frequentemente utilizados que sistemas bipropelentes para manobras de correção de órbita e controle de atitude devido aos baixos níveis de empuxo requeridos, massa pequena e simplicidade na construção.

Os propulsores elétricos geralmente usam a energia elétrica armazenada em baterias captada por painéis solares, fornecendo grandes impulsos específicos, porém com empuxos muito baixos. Podem ser empregados em satélites e em sondas interplanetárias. O aumento da massa da fonte de geração de energia elétrica é o fator limitante para obtenção de impulsos específicos e empuxos maiores (COSTA, 1991). A propulsão elétrica é classificada como (KAUFMAN; ROMINSON, 1984):

- Propulsão eletromagnética: o propelente é acelerado com a ação combinada de campos elétricos e magnéticos.
- Propulsão eletrostática: o propelente é acelerado através da aplicação de forças eletrostáticas em partículas ionizadas.
- Propulsão eletrotérmica: o propelente é aquecido por algum processo de natureza elétrica.

Os propulsores eletrotérmicos são destinados, usualmente, à manutenção de posição e atitude de pequenos satélites, pequenas manobras, ajuste e

mudanças de órbitas. Esta família de propulsores é subdividida em (JAHN; CHOUEIRI, 2002):

- Resistojatos: usam o calor transferido por uma resistência elétrica.
- Arcojatos: usam a energia de um arco elétrico para aquecer o propelente.
- Dispositivos de aquecimento por indução ou radiação: usam descargas de radiação de alta frequência para aquecer o propelente.
- Sistemas térmicos solares ou a laser: usam energia solar concentrada ou laser para gerar alta temperatura e aquecer os propelentes.
- Sistemas termo-nucleares: usam energia nuclear para aquecer o propelente.

A hidrazina ( $N_2H_4$ ) é o monopropelente líquido mais usado em aplicações espaciais. Entretanto, nas últimas décadas, tem havido um grande interesse pela utilização de monopropelentes "verdes" ou "ecológicos" como o óxido nitroso ( $N_2O$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) que apresentam um baixo impacto ambiental e baixa toxicidade.

O óxido nitroso também pode ser usado como fonte de energia e de geração de oxigênio em veículos espaciais ou foguetes lançadores, em sistemas propulsivos a gás frio, monopropelentes ou bipropelentes para controle de atitude e correção de órbita de satélites, em sistemas de geração de gás, operação de turbinas e em resistojatos (LAWRENCE, 1998; LAWRENCE et. al., 2000; ZAKIROV et al., 2000).

De acordo com Zakirov et al. (2001c), a propulsão a óxido nitroso apresenta potencial para uso em pequenos satélites, incluindo mini-satélites (100-500 kg), micro-satélites (10-100 kg) e nano-satélites (1-10 kg).

#### 1.3. Propulsão a Óxido Nitroso

O projeto e o desenvolvimento de um sistema de propulsão a óxido nitroso apresenta custo relativamente baixo em função da sua atoxicidade, ampla disponibilidade comercial e compatibilidade com os materiais comumente usados em satélites. O óxido nitroso pode ser armazenado no estado líquido por longos períodos e a elevada pressão de vapor elimina a necessidade de um sistema de pressurização e expulsão a bordo. Na fase vapor pode ser usado em sistemas propulsivos a gás frio e em propulsores eletrotérmicos. A capacidade de decomposição exotérmica possibilita o uso do óxido nitroso em sistemas mono e bipropelentes com reignições. A decomposição pode ser acelerada por um catalisador e, embora seja necessário pré-aquecimento, uma baixa potência elétrica é requerida pelo sistema de propulsão. Por estas razões, o óxido nitroso pode ser usado em propulsores a gás frio, a monopropelente, a bipropelente e em resistojatos. Isso cobre todos os requerimentos de propulsão para pequenos satélites (ZAKIROV et al., 2001c).

Lawrence et al. (1997) testaram um propulsor resistojato de óxido nitroso (*Mark I*) com o propelente armazenado a 48 bar, pressão de alimentação na câmara de 10 bar, vazões de 0,00025 kg/s a 0,0005 kg/s e potências de 200 W a 560 W. Em um teste com potência de 240 W, obteve-se empuxo em torno de 0,2 N e impulso específico de cerca de 80 s a pressão ambiente.

Outro resistojato a óxido nitroso (*Mark-III*) foi testado por mais de 18 horas em vácuo registrando-se impulso específico de 148 s. Posteriormente, o propulsor resistojato *Mark-IV* com 0,1 N de empuxo, foi comissionado e empregado com sucesso a bordo do minissatélite *UoSAT-12* (ZAKIROV et al., 2000).

A Tabela 1.1 mostra um comparativo entre o óxido nitroso e os monopropelentes mais utilizados: a hidrazina ( $N_2H_4$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (BROWN, 1995; MAIA, 2012).
Propelente	Óxido Nitroso	Peróxido de Hidrogênio	Hidrazina
Fórmula química	N <sub>2</sub> O	$H_2O_2$	$N_2H_4$
<i>I<sub>sp</sub></i> teórico (s)	206	179	245
Armazenável	Sim	Sim	Sim
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	745 a 20 °C e 52 bar	1347	1004
Pressão de vapor (bar)	50,8 bar a 20 °C	0,00345 bar a 20 °C	0,0214 bar a 26,7 °C
Temp. de armazenagem (°C)	-34 a 60	-7 a 38	9 a 60
Tóxico	Não	Queima a pele	Muito tóxico
Inflamável	Não	Não	Sim

Tabela 1.1 - Comparativo do óxido nitroso com outros monopropelentes utilizados na propulsão de pequenos satélites.

 $I_{sp}$  em condições de vácuo com uma razão de expansão na tubeira de 200. Os propelentes estão estocados em fase líquida. O peróxido de hidrogênio possui concentração de 89 % m/m.

Fonte: Zakirov et al. (2001)

De acordo com Merril (2008), o óxido nitroso, comparado aos demais monopropelentes, apresenta vantagens como baixo custo, baixa inflamabilidade, fácil aquisição, auto pressurização e baixa toxicidade, podendo ser armazenado no estado de saturação com pressão de 50,8 bar a 20 °C. Permanece estável em condições normais sendo compatível com materiais estruturais comuns. Também é estocável podendo ser comprimido em fase gasosa ou líquida, em amplas faixas de temperatura teoricamente limitada pelo seu ponto triplo (-90,8 °C). Porém é recomendável a sua estocagem em temperaturas entre -34 °C até 60 °C. A Tabela 1.2 mostra algumas propriedades do óxido nitroso.

9

Massa molar	44,013 kg/mol
Ponto de ebulição	-88,5 °C
Ponto de fusão	-90,8 °C
Temperatura crítica	36,4 °C
Pressão crítica	72,45 bar
Pressão de vapor (20 °C)	50,8 bar
Condutividade térmica (0 °C)	14,57 mW/(m.K)
Densidade	1,22 kg/litro
Entalpia de formação	82 kJ/mol

Tabela 1.2 - Propriedades do Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O).

O óxido nitroso inicia sua decomposição térmica entre 520 °C e 850 °C formando basicamente nitrogênio (N<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>), com liberação de calor em torno de 82 kJ/mol:

$$N_2 O_{(g)} \to N_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} + \Delta H$$
. (1.1)

Devido à elevada quantidade de energia necessária para iniciar a decomposição é preciso um catalisador para reduzir a energia de ativação da reação. Assim a decomposição pode ser obtida a temperaturas mais baixas, em torno de 250 °C (HINSHELWOOD; BURK, 1924; BATTA et al., 1962; KEENAN; IYENGAR, 1966; YUZAKI et al., 1998). Entretanto, o sistema precisa ser pré-aquecido até esta temperatura para iniciar a decomposição exotérmica e a reação passa a se tornar autossustentada. A Figura 1.1 mostra graficamente a vantagem da utilização de catalisadores na decomposição térmica. Atingindo esta condição, a temperatura de decomposição adiabática ocorre em torno de 1640 °C, produzindo um impulso específico teórico de 206 s (ZAKIROV et al. 2000; ZAKIROV et al. 2001) como é mostrado na Figura 1.2.



Figura 1.1 - Influência do emprego de catalisadores em um processo de decomposição térmica.



Figura 1.2 - Impulso específico teórico em função da temperatura da câmara usando pressão de câmara de 3 bar e razão de expansão de 200.

Fonte: adaptado de ZAKIROV et al. (2000).

A análise do escoamento no leito catalítico é feita com ajuda da primeira lei da termodinâmica (princípio da conservação de energia). No caso de regime permanente pode-se escrever:

$$Q_{VC} + \sum_{j=1}^{N} n_{e,j} (\overline{h}_{fe,j}^{0} + \Delta \overline{h}_{e,j}) = \sum_{j=1}^{N} n_{s,j} (\overline{h}_{fs,j}^{0} + \Delta \overline{h}_{s,j}) .$$
(1.2)

onde *N* é o número de espécies e  $Q_{vc}$  é o calor trocado (= aquecimento – perdas pelas paredes) em um dado intervalo de tempo  $\Delta t$ . O número de moles, a entalpia de formação e a entalpia sensível da espécie *j* entrando no leito catalítico (reagentes), no intervalo  $\Delta t$ , são representados respectivamente por  $n_{e,j}$ ,  $\overline{h}_{e,j}^0$  e  $\Delta \overline{h}_{e,j}$ . Os termos  $n_{s,j}$ ,  $\overline{h}_{s,j}^0$  e  $\Delta \overline{h}_{s,j}$  são moles, entalpia de formação e entalpia sensível da espécie *j* no intervalo  $\Delta t$ .

O aquecimento inicial do catalisador pode ser feito por uma resistência elétrica acoplada externamente ou internamente. Quando a reação se torna autossustentável, o fornecimento de energia elétrica para aquecimento pode ser suspenso.

### 1.4. Revisão Bibliográfica da Propulsão a Óxido Nitroso

Pesquisas com monopropelentes consolidados na propulsão espacial como a hidrazina e o peróxido de hidrogênio fornecem direções importantes para o projeto do leito catalítico do propulsor a óxido nitroso. Na literatura é possível encontrar, comprimentos característicos,  $L^* = V_{cam}/A_g$ , para leitos catalíticos e fatores de carregamento (fluxos de propelente),  $L_F = \dot{m}/A_{cam}$ , relacionados a um determinado tipo de catalisador para estes monopropelentes (MAKLED e BELAL, 2009; HUMBLE et al., 1995). Porém, estas informações se tornam bastante escassas quando se trata do óxido nitroso.

Na Universidade de *Surrey – UK*, estudos com propulsão usando óxido nitroso concentraram-se na decomposição usando diversos catalisadores. Protótipos de propulsores foram construídos e modelados empiricamente variando suas dimensões. O aquecimento inicial foi obtido sobre o gás em contato direto com uma resistência elétrica instalada no início do leito catalítico. Uma vez iniciada a decomposição exotérmica e a temperatura distribuída ao longo do leito, a vazão nominal foi ajustada e a resistência desligada. Os testes foram efetuados sem entupimento da tubeira (máxima vazão mássica que pode passar pela área da garganta da tubeira) a pressão ambiente. Obtiveram temperaturas de início da decomposição em torno de 250 °C e a temperatura final em torno de 1500 °C. Foi concluído que existe uma dependência entre o processo de decomposição catalítico e a vazão mássica de propelente. Também foi constatado que o início do processo de decomposição catalítica pode ser mais rápido quanto maior for a energia fornecida no preaquecimento (ZAKIROV et. al., 2001).

O objetivo dos experimentos na Universidade de *Tsinghua – China*, foi reduzir as dimensões obtidas primeiramente na Universidade de *Surrey – UK* e tornálo competitivo com a hidrazina que reduz seu desempenho com empuxos menores que 0,19 N. Testes a quente foram conduzidos com o entupimento da tubeira. O volume da câmara foi reduzido a 4,5 vezes do volume original testado, chegando-se a um leito catalítico com diâmetro de 8 mm e comprimento de 24 mm. Os impulsos específicos obtidos variaram de 150 s a 170 s, sendo menores que os obtidos com hidrazina que fornece impulsos específicos de 202 s a 227 s. O empuxo obtido com óxido nitroso ficou entre 0,19 N e 1 N. Segundo a pesquisa, o uso do óxido nitroso se mostrou competitivo para empuxos menores que 0,19 N, sendo uma opção aos propulsores de hidrazina. Também foi observado que os tempos de partida tornaram-se menores e o período de preaquecimento transiente foi diminuído de 15 min para 52 s (ZAKIROV; LI, 2004). Ambas as Universidades de Surrey e Tsinghua, estavam focadas na decomposição do oxido nitroso. Diferentemente na Universidade de Stanford -EUA, o objetivo dos experimentos com catalisadores foi definir limites superiores e inferiores para fatores de carregamento relacionando com a eficiência da velocidade característica e predizendo o empuxo. Um gerador de gás com óxido nitroso foi construído com superligas metálicas como hasteloy-x, para suportar as pressões de até 24 atm e temperaturas superiores a 1300 °C. Os catalisadores empregados utilizaram óxidos metálicos e materiais cerâmicos. O aquecimento inicial foi feito sobre o catalisador por meio de uma resistência elétrica aquecendo o início do leito catalítico. Uma vez iniciado a decomposição exotérmica através do fluxo de N<sub>2</sub>O e observado a distribuição da temperatura ao longo do leito, a vazão nominal era ajustada e a resistência desligada. Os pesquisadores constataram que, para um determinado empuxo, altos fatores de carregamento implicam em leitos menores o que é um fator importante para redução de peso do sistema. Com baixos fatores de carregamento a perda de calor do sistema aumenta e a temperatura da câmara diminui. Já com altos fluxos de gás, a reação pode se extinguir quando a frente de decomposição se desloca ao longo do leito. Com o protótipo foram obtidos empuxos sustentados superiores a 2 N com vazões mássicas na faixa de 0,9 g/s a 2,3 g/s. O funcionamento do leito foi mantido em estado estacionário por mais de 1 hora sem sinais de degradação. Foram realizadas múltiplas partidas e ciclos térmicos com testes a quente sem necessidade de aquecimento inicial. Também foram testados fluxos superiores a 15 kg/cm<sup>2</sup>s, com pressões de operação de 5 atm e temperaturas de câmara superiores a 1225 °C. Também foram estudados misturas de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) com metano (CH<sub>4</sub>) para iniciar a reação (LOHNER et al., 2007; LOHNER et al., 2008; SCHERSON et al., 2009).

A proposta de projeto e caracterização de um propulsor monopropelente subnewton com óxido nitroso foi elaborado também pela Universidade de *Beihang* – *China*. Um dos objetivos foi estabelecer a relação da decomposição catalítica

do óxido nitroso com o impulso específico. Também foi realizada uma ampla modelagem teórica e computacional do escoamento no propulsor e da capacidade de pressurização do óxido nitroso. Através de análises teóricas e experimentos com propulsores com diversos tamanhos de leitos catalíticos foi obtido um fator de carregamento ideal e um tamanho ótimo para o leito catalítico. As dimensões obtidas para o leito foram de 10 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento. O catalisador empregado nos testes foi preparado com alumina e irídio. O sistema de aquecimento utilizado abrigava todo o leito em uma resistência elétrica instalada externamente ao corpo do propulsor, sendo a mesma desligada após o início da reação catalítica. Foi concluído que um aumento no fluxo de massa e/ou uma redução no diâmetro da câmara eleva a temperatura de reação e aumenta o fator de carregamento. Em um leito com baixo fator de carregamento, a temperatura da reação de decomposição foi obtida a um comprimento do leito mais curto. Portanto um leito ótimo para uma dada vazão de massa proporciona uma decomposição elevada na parte inicial do leito e a temperatura chega a níveis mais altos na entrada do bocal. Em um leito curto, o N<sub>2</sub>O não se decompõe completamente e se for longo demais, a temperatura gerada pela decomposição no leito é parte dissipada para aquecimento da porção final do leito. Após estes testes, o propulsor sub-Newton foi testado em condições de vácuo obtendo-se empuxos de 140 mN a 970 mN com vazões de massa de 0,1 g/s a 0,6 g/s. O maior impulso específico relatado foi de 1640 m/s (CAI et al., 2011).

No Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE, um protótipo de um propulsor eletrotérmico catalítico com óxido nitroso gasoso com empuxo em torno de 0,2 N foi testado sob diferentes condições de operação, com pressões na câmara variando de 2,5 a 7,0 bar. O propulsor empregava catalisadores de irídio e de rutênio suportados em alumina e foi projetado para uso em controle de atitude de pequenos satélites e para ignição de propulsores híbridos. A resistência elétrica empregada era do tipo cartucho, sendo completamente envolvida pelos grãos do catalisador ao longo de todo o

leito catalítico, e era energizada durante todo o funcionamento do propulsor. A modularidade do leito catalítico proporcionou a montagem de câmaras com diversos comprimentos para testes de eficiência do catalisador. Cálculos teóricos e análise termoquímica para descrever o processo de aquecimento e decomposição do monopropelente foram realizados para serem comparados com os resultados experimentais. Como parte dos resultados, foi observada a decomposição termo catalítica do N<sub>2</sub>O com o pré-aquecimento do catalisador a partir de 800 K. Dentre as diversas configurações de testes tanto em modo pulsado como contínuo, foram obtidos empuxos de até 500 mN e impulsos específicos de até 140 s. Este propulsor também foi empregado como sistema de ignição de um propulsor híbrido de 400 N (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2009).

# 2. CATALISADORES

Este capítulo descreve aspectos fundamentais de catálise incluindo aplicações, tipos, propriedades, caracterização e preparação de catalisadores. Ao final são apresentados os mecanismos químicos de decomposição homogênea e heterogênea do óxido nitroso.

## 2.1. Conceitos Básicos sobre Catalisadores

Um propulsor catalítico com eficiência ótima requer um catalisador que produza uma decomposição rápida e completa do propelente, sem se degradar.

Catalisadores aceleram as reações químicas mediante a redução da energia de ativação dessas reações. Uma quantidade relativamente pequena do catalisador, um material estranho à estequiometria, não é consumido no processo e aumenta a velocidade da reação química (SOARES NETO, 2011).

Seja a reação  $R \rightarrow P$  com velocidade pequena ou desprezível. Através de uma nova substância X, é possível obter um novo mecanismo reacional envolvendo um intermediário RX:

$$R + X \to RX$$

$$RX \to P + X$$
(2.1)

Quando o processo é significativamente mais rápido, a substância X é um catalisador. Na realidade, uma reação catalítica é uma sequência fechada de eventos elementares, semelhantes às ocorridas em uma reação em cadeia. O catalisador intervém no mecanismo, mas é regenerado no fim de cada etapa reacional. Introduzindo um catalisador em um sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável. Isso implica em uma diminuição da energia de ativação e um consequente aumento de velocidade de reação. Em função desta característica poder-se-ia supor que a vida útil de um catalisador seria ilimitada. Isso não ocorre na prática, pois ocorrem várias formas de desativação do catalisador. Contudo, o tempo de vida de um

catalisador em atividade é sempre muito maior que a duração do ciclo reacional (SMITH,1970).

Soares Neto (2011) menciona que um catalisador, por definição, deve acelerar uma reação pela mudança de seu mecanismo sem ser consumido e sem alterar a constante de equilíbrio da reação. Em situações onde o catalisador e os reagentes estão na mesma fase, a catálise é dita homogênea, e a velocidade da reação é função da concentração do catalisador. Quando o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes, a catálise é denominada heterogênea. Neste tipo de catálise, os reagentes e o catalisador estão limitados por uma superfície de separação que tem extrema importância no processo. Catalisadores com elevada área específica possuem uma elevada superfície de contato, o que proporciona uma maior absorção dos reagentes (AMARAL, 1995). Os reagentes ligam-se à superfície do catalisador pelos chamados sítios ativos, que são átomos ou grupo de átomos disponíveis para a reação (SOARES NETO, 2011). No caso de um catalisador sólido, o material ativo é constituído por metais ou óxidos metálicos como irídio, ródio, rutênio, níquel, cobalto, cobre e zircônio que necessitam ser dispersos sobre um material de alta área superficial aumentando a área de contato entre reagentes e sítios ativos (BATTA et al, 1962; VIEIRA et al, 2003).

Um catalisador pode ser chamado de mássico, pelo fato de ser constituído exclusivamente de metal ou óxidos metálicos, em pó, sendo que os átomos de metal ou óxido podem ou não estar expostos, formando os sítios ativos externos (SOARES NETO, 2011). O catalisador suportado é chamado desta forma pelo fato do metal ou óxido do metal estar depositado sobre uma superfície de suporte que pode ser também um óxido. Assim uma grande porção destes átomos metálicos permanece exposta formando os sítios ativos para a reação. Considerando que um suporte catalítico eficiente deva ter uma elevada microporosidade, obtém-se uma maior superfície de contato, permitindo um rápido escoamento dos produtos. A resistência mecânica e a aderência entre o metal e o suporte devem ser altas, para evitar a perda de

fase ativa durante a reação. Em tratamentos térmicos extremos, a fase ativa pode ser drasticamente diminuída causando oclusão de poros devida à mudança de fase da estrutura cristalina do suporte. Também pode ocorrer a sinterização do metal causada pela mobilidade da fase metálica na superfície do suporte quando empregado em altas temperaturas (SOARES NETO, 2011). Porém o material deve apresentar uma condutividade térmica o suficiente para manter aquecida uniformemente toda a superfície do catalisador promovendo a atividade da fase metálica (VIEIRA et al, 2005).

Existem várias características que afetam o desempenho do catalisador. A mais importante é o fator limite para a decomposição. A reação pode ser controlada por diferentes processos: i) cinética química limitada pela velocidade da adsorção do N<sub>2</sub>O pelo catalisador, ou seja, a velocidade em que ocorre a combinação do N<sub>2</sub>O com a molécula do ródio de um sítio ativo e liberando o oxigênio e o nitrogênio; ii) difusão nos poros do catalisador onde a reação é limitada pela difusão dos reagentes e produtos entrando e saindo dos poros microscópicos; e iii) convecção na camada limite de difusão em torno de cada pélete de catalisador, que pode não ser suficiente para remover os produtos e os reagentes da superfície. Conhecendo qual destes processos é importante, pois determina como o leito catalítico deve ser dimensionado (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Testes também são necessários para determinar a faixa crítica de temperatura de trabalho. É necessário para conhecer quando a reação de decomposição muda de lenta para rápida e completa. O catalisador deve ser testado para determinar a temperatura máxima que pode ser usada sem a deterioração de suas propriedades. Isto deve ser verificado, pois o material ativo (Rh, Ru, Ir...) a ser depositado na superfície também será submetido a altas temperaturas. Submeter estes elementos ativos a temperaturas muito elevadas pode causar a sua vaporização e remoção da superfície do suporte destruindo o catalisador (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). A determinação do catalisador e do tamanho ótimo (comprimento e diâmetro) da câmara catalítica é fundamental para obter o melhor dimensionamento do propulsor. Estudos preliminares e a escolha de metodologias para testes em novos experimentos a quente são difundidos na literatura (BARROS NETO et al., 1995; PRASAD et al., 2011). A organização e a otimização de testes experimentais em condições onde seja possível obter variações nas dimensões de partes do propulsor se tornam um meio viável para a obtenção do tamanho ótimo do leito catalítico.

Estudos demonstram que existem vários tipos de catalisadores podem ser empregados para decompor o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) basicamente em oxigênio (O<sub>2</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>). Óxidos metálicos (CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e zeólitas (Cu-Y, Co-Y, Co-erionite, Cu-L, Co-L, Ni-ZSM-5, Mn-ZSM-5) têm surgido na literatura como opções para utilização neste tipo de processo (LI e ARMOR, 1992).

Dentre as opções que podem ser utilizadas no presente projeto, há os catalisadores desenvolvidos no laboratório químico do INPE/LCP, como os catalisadores de óxido de ródio (Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e de rutênio (Ru), ambos suportados em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (JOFRE, 2008). A opção pelo catalisador de óxido de ródio (Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) suportado em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi feita em função da disponibilidade no laboratório e da eficiência na decomposição comprovada do N<sub>2</sub>O.

#### 2.2. Catálise Heterogênea

Como descrito anteriormente, a catálise heterogênea ocorre quando o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes. No que se refere à parte sólida é preciso observar que a superfície de um catalisador não é uniforme. As reações ocorrem em locais específicos da superfície, os chamados centros ou sítios ativos. A concentração dos sítios ativos é da ordem dos  $10^{15}$ /cm<sup>2</sup> nos metais e  $10^{11}$ /cm<sup>2</sup> nos catalisadores ácidos. Os catalisadores podem ser classificados como condutores, semicondutores e isolantes de acordo com a

mobilidade dos seus elétrons. Os metais são condutores, sendo principalmente importantes em catálise de metais de transição. Os óxidos não estequiométricos e sulfuretos são semicondutores a temperaturas elevadas (condutividade elétrica entre 10 e  $10^{-5}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ). Os óxidos não estequiométricos são isoladores (condutividade elétrica <  $10^{-10}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ), e funcionam como ácidos e bases (KAVIANY, 2000; VAFAI, 2005).

### 2.3. Tipos de Adsorção

A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador é um fenômeno de adsorção e resulta de forças atrativas não compensadas na superfície. Em função do tipo de forças envolvidas, podem-se distinguir dois tipos de adsorção:

- Adsorção física: um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas como forças de van der Waals. Não existe qualquer interação química nas moléculas envolvidas e o calor de adsorção é pequeno tendo a mesma ordem de grandeza do calor de condensação.
- Adsorção química: envolve a formação de ligações químicas, sendo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza do calor de reação.

No caso da adsorção física, podem se formar camadas moleculares sobrepostas sendo que a força de adsorção diminui à medida que quantidade de camadas aumenta. Na adsorção química forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada ou camada monomolecular) e a força de adsorção diminui à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989).

21

#### 2.4. Propriedades dos Catalisadores

Os catalisadores apresentam propriedades que indicam a sua capacidade em acelerar uma reação química. Dentre elas podemos mencionar (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989; SMITH,1970).

- Seletividade de uma reação: é a fração de material (reagentes) convertida nos produtos desejados. Pode ser expressa como a taxa de formação de um dos produtos e pode fornecer informações sobre o curso de uma reação específica. Esta reação pode também conter reações paralelas e sequenciais. É uma propriedade importante, uma vez que na maior parte dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias, todavia pretende-se que o catalisador forneça um dos produtos possíveis. Condições reacionais, como a temperatura e a concentração dos reagentes, afetam a seletividade porque as velocidades das múltiplas reações envolvidas são, em geral, funções diferentes daqueles parâmetros. Os tamanhos das partículas e poros do catalisador podem afetar a seletividade quando houver limitações difusionais. A formulação do catalisador define a sua seletividade intrínseca. Uma vez conhecido o mecanismo da reação, podem-se definir as condições a que deve obedecer o catalisador para favorecer uma dada reação. Se estas condições forem diferentes para as várias reações possíveis, o catalisador que satisfizer os requisitos de apenas uma delas será considerado seletivo para essa reação em particular (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; SMITH, 1970).
- Atividade: é uma medida de quão rápida(s) uma ou mais reações ocorre(m) na presença de um catalisador. Atividade pode ser definida em termos de cinética ou a partir de um ponto de vista mais prático. No tratamento da cinética é apropriado medir taxas de reação em faixas de temperatura e concentração presentes no reator catalítico. A taxa de

reação, por exemplo, é a taxa de mudança na quantidade de um reagente ou produto por tempo relativo do volume da reação ou massa de catalisador. Atividades de cinética são normalmente derivadas das leis fundamentais como, por exemplo, por uma reação simples irreversível como  $R \rightarrow P$ . A atividade catalítica pode ser expressa por três possibilidades como a taxa de reação, a constante de reação, k, ou a energia de ativação, E<sub>a</sub>. Equações de taxa de reação empíricas são obtidas medindo-se as taxas de reação em várias concentrações e temperaturas. No entanto, se diferentes catalisadores são analisados usando uma mesma reação obtida, as condições para uso das constantes de reação são diferentes, e seu uso se torna difícil devido ao fato de que cada catalisador necessitar de condições ótimas específicas. A determinação da temperatura requerida para uma dada conversão é outro método para comparação de catalisadores. O melhor catalisador é aquele que fornece uma determinada conversão em temperaturas menores em relação aos outros. Porém este método não pode ser recomendado quando a cinética é frequentemente diferente em temperaturas altas, levando a interpretações erradas. Este método é mais adequado para a realização de medições de desativação em catalisadores utilizados plantas-piloto (FIGUEIREDO; em RIBEIRO, 1989; SMITH, 1970).

 O conceito de "restartabilidade" (reutilização máxima) especifica o uso máximo do catalisador para uma reação específica, sob condições definidas. Seria o número máximo de reações moleculares ou ciclos de reações que ocorrem em um centro ativo antes de decair sua atividade (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989; SMITH,1970).

A estabilidade química, térmica e mecânica de um catalisador determina sua vida útil. A estabilidade é influenciada por fatores como decomposição, carbonização (coking) e envenenamento. A desativação catalítica pode ser

acompanhada medindo-se atividade e seletividade em função do tempo. Catalisadores que perdem a atividade durante um processo podem ser regenerados até se esgotarem, e aí serão substituídos. O uso de catalisadores para atendimento dos diversos objetivos em projetos segue a seguinte ordem de prioridade (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989; SMITH,1970):

# Seletividade > estabilidade > atividade. (2.2)

# 2.5. O Suporte

O material de suporte deve ser escolhido de maneira criteriosa para que haja um desempenho satisfatório do catalisador. As características que devem ser consideradas em um suporte (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989; VAFAI, 2005) são:

- Estrutura.
- Possível atividade catalítica do suporte.
- Área superficial.
- Modificação das propriedades do componente ativo depositado sobre o suporte.
- Porosidade.
- Calor específico.
- Condutividade térmica.
- Tamanho da partícula.
- Densidade.
- Estabilidade durante as condições de reação.
- Resistência mecânica.
- Resistência ao atrito.

A função mecânica do suporte é servir de base ou estrutura para o componente catalítico. Outras funções do suporte incluem (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989; SMITH, 1970).

- Produzir área exposta para o agente ativo. Assim obtém-se maior atividade catalítica quando o agente possuir pouca área de superfície ou produzir igual área de atividade com menos material.
- Aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo os cristais do material ativo longe um dos outros. Com isso, evita-se a sinterização do material e também sua inatividade.
- Misturar quimicamente a massa ativa com o suporte para obter uma relação maior de atividade por unidade de área. A alumina depositada por co-precipitação sobre sílica, por exemplo, é fracamente ativa dependendo de sua preparação. A sílica é totalmente inerte para o craqueamento catalítico. A matéria co-precipitada, porém, é altamente ativa em função de sua estrutura superficial fortemente ácida.
- Aumentar a acessibilidade do substrato aos agentes ativos depositados no suporte poroso. Com diferentes formas de estrutura física e cristalina é possível aumentar a acessibilidade e consequentemente e aumentar a atividade catalítica.
- Proteger o catalisador de venenos. Muitas vezes em função da superfície de suporte elevada, os elementos que desativam o catalisador (venenos) são absorvidos pelo suporte impedindo contato dos reagentes com os sítios ativos.
- Dissipação de calor, colaborando para evitar a sinterização do componente ativo e que poderia acarretar a alteração da cinética química da reação e a seletividade.

Sendo comercialmente disponível e de baixo custo, suportes baseados em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são amplamente utilizados em catalisadores para propulsão. O óxido de alumínio é formado a temperatura ambiente na fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e apresenta uma estrutura aberta consistindo de agregados amorfos de Al<sub>12</sub>O<sub>18</sub>. Quando a temperatura aumenta (em torno de 1200 °C), o óxido de alumínio muda para outras fases irreversivelmente, até formar  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que seria o

estágio final da sua estrutura interna. Apesar dos estágios de transição não serem bem compreendidos é conhecido que a cada transição, a área superficial por grama de óxido diminui significativamente causando um decréscimo no número de sítios ativos disponíveis para a decomposição (ARAI; MACHIDA, 1996).

# 2.6. Processos de Incorporação da Fase Ativa aos Suportes

Dentre as diversas técnicas de incorporação da fase ativa ao suporte, cabe destacar:

- Impregnação: consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e em seguida calcinar, decompor o sal a fim de depositar a fase ativa em toda a superfície do suporte, seja interna e externa. O suporte pode ser um sólido, poroso ou são, mas deve ser estável em relação à solução do catalisador e em relação à temperatura de trabalho.
- Mistura mecânica: é usada quando há dificuldade de solubilizar os constituintes do catalisador sejam o suporte ou os sais que são empregados na preparação. Normalmente a mistura mecânica é feita com sais hidratados com pouca água, mas o grau de dispersão não é muito alto.
- Absorção em fase de vapor: não se trata de uma técnica muito usada. É empregada quando se necessita impregnar um suporte com a fase ativa volátil.

Adsorção em fase líquida: utilizado quando o componente catalítico pode ser seletivamente adsorvido da solução. Pode ser usado como meio de introduzir a fase ativa sobre a sua superfície. Este método é usado juntamente com a impregnação, sendo que a troca iônica (caso particular da adsorção) é empregada principalmente para zeólitos sintéticos (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989).

#### 2.7. Envenenamento e Desativação de Catalisadores

O envenenamento de catalisadores é um fenômeno associado à adsorção e ocorre, preferencialmente, em ligações externas fortes com substâncias diferentes às adsorvidas e que na maioria das vezes são estranhas e indesejáveis ao sistema de catálise. As ligações entre o veneno e o catalisador dependem das configurações eletrônicas entre os mesmos. As substâncias são chamadas de venenos somente quando têm efeito inibidor apreciável em pequenas concentrações. O conceito de envenenamento não indica recobrimento mecânico da superfície por materiais menos específicos, ou seja, por gomas, ceras, carvão, provenientes de altas temperaturas. Os metais mais sujeitos a envenenamento são os metais do grupo VIII da Tabela Periódica e com menos facilidade, o Cu, Ag e Au (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989; ESCLAPEZ, 2011).

Existem muitas reações com as quais catalisadores perdem sua atividade com o decorrer do tempo. Normalmente ocorre por deposição de contaminantes sobre a superfície. Em aplicações industriais, por exemplo, esta deposição resulta numa camada com filme de polímeros (coque). Geralmente estes filmes são eliminados por combustão controlada (regeneração). Catalisadores para uso em propulsão, quando testados em laboratório, ficam suscetíveis à contaminação gradativa de umidade do ambiente. Os sítios ativos vão continuamente sendo ocupados até a saturação e consequente perda de eficiência. Todavia, pode-se obter a reativação do catalisador com a remoção da umidade dos sítios, mediante aquecimento do catalisador em uma estufa com temperatura controlada e ar ambiente (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989; ESCLAPEZ, 2011).

## 2.8. Mecanismo de Decomposição do Óxido Nitroso

O mecanismo químico da decomposição do óxido nitroso na fase gasosa inicia pela reação:

$$N_2 O + M \to N_2 + O + M \tag{2.3}$$

onde *M* é um parceiro arbitrário de colisão existente no sistema (KARABEYOGLU et al., 2008). O radical oxigênio produzido pela reação reage com o  $N_2O$  seguindo as duas reações paralelas:

$$N_2O + O \rightarrow NO + NO$$
 (2.4)

$$N_2 O + O \rightarrow N_2 + O_2. \tag{2.5}$$

O radical O pode ser eliminado pela reação de recombinação termolecular homogênea

$$O + O + M \to O_2 + M \tag{2.6}$$

ou por uma recombinação heterogênea:

$$O + parede \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + parede.$$
 (2.7)

Outras reações secundárias desempenham um papel importante em outros estágios desta reação principalmente na produção do *NO*:

$$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$$
 (2.8)

$$N_2 O + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2 + NO \tag{2.9}$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$$
 (2.10)

$$NO + N_2O \rightarrow N_2 + NO_2. \tag{2.11}$$

As equações anteriores podem ser combinadas formando as seguintes reações globais:

$$N_2 O \to N_2 + \frac{1}{2}O_2; \ \Delta H = -1865 \frac{kJ}{kg}$$
 (2.12)

$$N_2 O \to NO + \frac{1}{2} N_2; \ \Delta H = +19,17 \frac{kJ}{kg}.$$
 (2.13)

Como descrito anteriormente, a qualidade de um catalisador está associada às taxas de reação que o mesmo pode oferecer. Seria basicamente o quão rápido um sítio ativo pode fazer a conversão de reagentes em produtos. O mecanismo para decomposição catalítica do óxido nitroso pode ser descrito basicamente por três etapas (SCHERSON et al. 2009; KAPTEIJN et al. 1996):

- A molécula de *N*<sub>2</sub>O é adsorvida sobre a superfície catalítica (sítio ativo).
- A molécula de N<sub>2</sub> é liberada enquanto um átomo de oxigênio permanece adsorvido no sítio ativo.
- O átomo de oxigênio é liberado pela combinação de outro átomo de oxigênio de outro sítio ativo próximo formando O<sub>2</sub> ou por reação direta com outra molécula de N<sub>2</sub>O.

As três etapas acima são mostradas como a seguir

$$N_2 O + [] - M \rightarrow N_2 O - M \tag{2.14}$$

$$N_2 O - M \leftrightarrow N_2 + O - M \tag{2.15}$$

$$2O - M \leftrightarrow O_2 + [] - M \tag{2.16}$$

$$N_2 O + O - M \to N_2 + O_2 + [] - M.$$
 (2.17)

Nestas reações, o termo *O-M* corresponde a um radical de oxigênio e o termo  $N_2O-M$  corresponde a uma molécula de  $N_2O$  adsorvidos sobre a superfície do catalisador. O termo *[]-M* corresponde a um sítio vazio na superfície do catalisador. Durante a decomposição do  $N_2O$ , a adsorção do radical de oxigênio proveniente da superfície catalítica é frequentemente tida como um

fator limitante. Por este motivo, a taxa de decomposição do  $N_2O$  está intimamente relacionada com a força de ligação entre o metal do catalisador e o átomo de oxigênio. Além disso, a entalpia de formação  $h_t^o$  do catalisador correlaciona-se com a força da ligação entre o metal e o oxigênio. Um grande  $h_t^o$  implica em uma força de ligação forte do oxigênio enquanto um  $h_t^o$  pequeno implica em uma força de ligação fraca. Tipicamente, catalisadores com uma força crescente de ligação entre metal e oxigênio possuem uma baixa reatividade. Entretanto isto se torna crítico quando catalisadores tendem a aumentar a reatividade (SCHERSON et al. 2009; KAPTEIJN et al. 1996).

## 3. PROJETO DO PROPULSOR

Este capítulo descreve os parâmetros propulsivos utilizados, o dimensionamento e o projeto do propulsor. Critérios para a escolha do tamanho do leito catalítico, bem como detalhes da produção do catalisador, são apresentados.

#### 3.1. Parâmetros de desempenho propulsivo

O empuxo F de um propulsor pode ser estimado por:

$$F = \dot{m}V_e + (P_e - P_a)A_e \tag{3.1}$$

onde  $\dot{m}$  é a vazão em massa de propelente,  $V_e$  é a velocidade de exaustão dos produtos da combustão ou decomposição,  $P_e$  é a pressão de exaustão,  $P_a$  é a pressão do ambiente e  $A_e$  é a área de saída da tubeira (SUTTON, 2001). A expressão não considera as perdas por divergência dos gases de exaustão.

O impulso específico  $I_{sp}$  é um parâmetro de desempenho de um propulsor que relaciona o empuxo com a vazão em massa ou peso do propelente:

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m}}$$
 ou  $I_{sp} = \frac{F}{\dot{m}g_o}$  (3.2)

onde  $g_0$  é a aceleração da gravidade ao nível do mar. A expressão é válida para empuxo e vazão mássica constantes ou instantaneamente.

Considerando escoamento unidimensional isentrópico de gases perfeitos com propriedades constantes ao longo da tubeira (escoamento congelado), o impulso específico  $I_{sp}$  é dado por:

$$I_{sp} = \sqrt{\frac{2\gamma RT_c}{g_0(\gamma - 1)}} \left[ 1 - \left(\frac{P_e}{P_c}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right].$$
(3.3)

O parâmetro  $\gamma = C_p/C_v$  é a razão dos calores específicos à pressão constante e a volume constante, respectivamente, dos produtos, *R* é a constante do gás para os produtos,  $T_c$  é a temperatura dos produtos e  $P_c$  é a pressão de estagnação dos gases na câmara.

A razão de expansão  $\xi$  é a razão entre a área de saída  $A_g$  e a área da garganta  $A_g$  da tubeira. No caso de um escoamento unidimensional isentrópico de um gás perfeito com propriedades constantes a razão de expansão da tubeira pode ser calculada pela equação (SUTTON, 2001):

$$\xi = \frac{\sqrt{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}}{\left(\frac{P_e}{P_c}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma}} \sqrt{\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1}\right) \left[1 - \left(\frac{P_e}{P_c}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]}}.$$
(3.4)

A razão de expansão ótima é obtida quando a pressão de saída é igual à pressão ambiente local:  $P_e = P_a$ .

A velocidade característica, c<sup>\*</sup>, é um parâmetro relacionado à eficiência de combustão e à qualidade do propelente:

$$c^* = \frac{P_c A_g}{\dot{m}}.$$
(3.5)

Para o caso de escoamento unidimensional de um gás perfeito com propriedades constantes, obtém-se:

$$c^{*} = \frac{\sqrt{\gamma R T_{c}}}{\gamma \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}}.$$
(3.6)

A velocidade característica c<sup>\*</sup> é um parâmetro de desempenho independente da razão de expansão da tubeira e não tem variação com a pressão do ambiente.

O coeficiente de empuxo  $C_F$  é um parâmetro relacionado à qualidade do projeto da tubeira:

$$C_F = \frac{F}{P_c A_g} \tag{3.7}$$

onde  $A_g$ é a área da garganta. Para o caso de escoamento unidimensional de um gás perfeito com propriedades constantes (SUTTON, 2001), obtém-se

$$C_{F} = \sqrt{\frac{2\gamma^{2}}{\gamma - 1} \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \left[1 - \left(\frac{P_{e}}{P_{c}}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right]} + \varepsilon \left(\frac{P_{e} - P_{a}}{P_{c}}\right).$$
(3.8)

A temperatura de decomposição  $T_c$  é calculada usando-se a primeira lei da termodinâmica ao escoamento na câmara e tubeira.

**Nota:** No presente caso, uma rápida estimativa de  $T_c$  pode ser obtida admitindo-se decomposição completa do óxido nitroso com formação somente de oxigênio e nitrogênio. Considerando o óxido nitroso entrando no leito catalítico a 298 K, escreve-se:

$$\overline{h}_{f,N_2O} = \Delta \overline{h}_{N_2,P} + \frac{1}{2} \Delta \overline{h}_{O_2,P}$$
(3.9)

onde  $\overline{h}_{f,N_2O} \cong 82$  kJ/kmol é a entalpia de formação do óxido nitroso,  $\Delta \overline{h}_{N_2,P}$  e  $\Delta \overline{h}_{O_2,P}$  são entalpias sensíveis do N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, calculadas por:

$$\Delta \overline{h}_{N_2,P} = \int_{298,15}^{T_c} \overline{c}_{\rho,N_2} dT$$
(3.10a)

$$\Delta \overline{h}_{O_2,P} = \int_{298,15}^{T_c} \overline{c}_{\rho,O_2} dT.$$
 (3.10b)

 $\overline{c}_{\rho,N_2}$  e  $\overline{c}_{\rho,N_2}$  são, respectivamente, os calores específicos molares do nitrogênio e oxigênio, que são funções apenas da temperatura no caso de serem considerados gases perfeitos.

Se forem usados calores específicos médios, obtém-se a seguinte expressão aproximada para a temperatura de decomposição do óxido nitroso:

$$T_{c} \cong 298 + \frac{h_{f,N_{2}O}}{\overline{c}_{\rho,N_{2},médio} + \frac{1}{2}\overline{c}_{\rho,O_{2},médio}} \quad [K]$$
(3.11a)

Adotando  $T_{médio} = 1100$  K,  $\overline{c}_{p,N_2,médio} = 33,26$  kJ/(k-mol.K) e  $\overline{c}_{p,O_2,médio} = 35,27$  kJ/(k-mol.K), obtém-se:

$$T_{c} \cong 298 + \frac{82000 \frac{kJ}{kgmol}}{\left(33,26 + \frac{1}{2} \times 35,27\right) \frac{kJ}{kgmolK}} = 1909 K$$
(3.11b)

Os calores específicos da mistura de produtos a pressão e a volume constantes são dados, respectivamente, por:

$$\overline{c}_{\rho,\text{Produtos}} = \frac{2}{3} \overline{c}_{\rho,N_2}(T_c) + \frac{1}{3} \overline{c}_{\rho,O_2}(T_c)$$
(3.12)

$$\overline{c}_{\nu,\text{Produtos}} = \overline{c}_{\rho,\text{Produtos}} - \overline{R}_0 \tag{3.13}$$

Tomando-se  $\bar{c}_{p,N_2}(1909 \ K) = 35,8 \ kJ/(k-mol.K)$  e  $\bar{c}_{p,O_2}(1909 \ K) = 37,55 \ kJ/(k-mol.K)$ , resulta  $\bar{c}_{p,Produtos} = 36,38 \ kJ/(k-mol.K)$  e  $\bar{c}_{v,Produtos} = 28,066 \ kJ/(k-mol.K)$ .

A razão de calores específicos dos produtos,  $\gamma$ , na temperatura de decomposição,  $T_c$ , fica então:

$$\gamma = \frac{\overline{c}_{\rho, \text{Produtos}}}{\overline{c}_{\nu, \text{Produtos}}} \cong \frac{36,38}{28,066} = 1,296$$
(3.14)

Os valores calculados com essa abordagem simplificada são bastante próximos aos valores obtidos com o programa de equilíbrio químico CEA NASA (2004) que considera um número maior de produtos, conforme se mostrará na seção a seguir.

O cálculo do coeficiente de empuxo da tubeira adaptada a 600 m (altitude local) e para expansão ótima ideal ( $P_a = 0$ ), considerando a pressão nominal na câmara:

$$C_{F,600m} = \sqrt{\frac{2\gamma^2}{\gamma - 1} \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \left[1 - \left(\frac{P_a}{P_c}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right]}$$
(3.15)

$$C_{F,Ideal} = \sqrt{\frac{2\gamma^2}{\gamma - 1} \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}}.$$
 (3.16)

Pode-se calcular então a área  $A_g$  e o diâmetro  $D_g$  da garganta da tubeira por

$$A_{g} = \frac{F}{P_{c}C_{F}} \to D_{g} = \sqrt{\left(\frac{4A_{g}}{\pi}\right)}.$$
(3.17)

O cálculo da razão de expansão  $\xi$  para obter uma tubeira adaptada a 600 m pode ser obtido pela equação 3.4. A área  $A_e$  e o diâmetro  $D_e$  de saída são obtidos a partir da razão de expansão

$$\xi = \frac{A_e}{A_g} \,. \tag{3.18}$$

A vazão mássica de propelente, considerando-se escoamento unidimensional de gás perfeito com propriedades constantes, pode ser obtida por:

$$\dot{m} = A_g P_c \frac{\gamma \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}}{\sqrt{\gamma R T_c}}.$$
(3.19)

As eficiências de velocidade característica, de impulso específico e térmica são dadas, respectivamente, por:

$$\eta_{c^*} = \frac{c_{\exp}^*}{c_{teo}^*} = \frac{P_{c,\exp}A_g}{\dot{m}_{\exp}} \frac{\gamma \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}}{\sqrt{\gamma R T_c}}$$
(3.20)

$$\eta_{lsp} = \frac{I_{sp,exp}}{I_{sp,teo}} = \frac{F_{exp}}{\dot{m}_{exp}g_0} \left( \frac{2\gamma RT_c}{g_0(\gamma - 1)} \left[ 1 - \left(\frac{P_e}{P_c}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] \right)^{-1/2}$$
(3.21)

$$\eta_{T} = \frac{T_{dec}^{exp} - T_{amb}}{T_{dec}^{teo} - T_{amb}}$$
(3.22)

Definiu-se o empuxo do propulsor de 2 N para missões de correção de órbita e controle de atitude.

#### 3.2. Dimensionamento do Propulsor

O dimensionamento preliminar do propulsor foi realizado com base em resultados obtidos com o programa CEA NASA (2004). Este programa determina a composição em equilíbrio químico e a temperatura na câmara do propulsor, para pressão e entalpia constantes, através da minimização de energia livre de Gibbs. O programa resolve as equações de conservação para escoamento isentrópico unidimensional estacionário na tubeira, considerando escoamento em equilíbrio, com variação de composição na tubeira, ou

considerando escoamento congelado, isto é, sem variação de composição na tubeira. Como parâmetros de entrada foram considerados o óxido nitroso gasoso puro a temperatura ambiente de 298,16 K, pressão atmosférica de 0,95 bar e uma pressão de câmara de 6 bar admitindo escoamento congelado na tubeira. A Tabela 3.1 mostra os resultados obtidos.

Parâmetros	Câmara	Garganta	Saída
P (bar)	6,0000	3,2839	0,95
Т (К)	1914,76	1676,34	1304,48
ho (kg/m <sup>3</sup> )	1,1058	0,6913	0,3059
c <sub>p</sub> (kJ/kg/K)	1,3106	1,2611	1,1855
γ	1,2762	1,2898	1,3141
Mach	0,000	1,000	1,763
$A_{e}/A_{g}$	-	1,000	1,44
c* (m/s)	-	1108,8	1108,8
C <sub>F</sub>	-	0,7060	1,1079
I <sub>vac</sub> (m/s)	-	1389,6	1529,4
I <sub>sp</sub> (m/s)	-	782,7	1228,5

Tabela 3.1 - Resultados do programa CEA NASA (2004)

 $I_{vac}$  = impulso específico no vácuo;

 $I_{sp}$  = impulso específico com tubeira adaptada.

As frações molares dos produtos gerados na decomposição podem ser observadas na Tabela 3.2.

Produtos	Frações Molares
NO	0,00306
0	0,00001
NO <sub>2</sub>	0,00002
O <sub>2</sub>	0,33178
N <sub>2</sub>	0,66513

Tabela 3.2 - Frações molares dos produtos gerados pela decomposição do N<sub>2</sub>O, fornecidas pelo programa CEA NASA (2004).

Com base nos dados gerados pelo programa CEA NASA (2004) e as equações apresentadas na seção 3.1 foi possível determinar as dimensões da garganta e exaustão da tubeira e também obter a vazão mássica dos propulsores projetados para fornecer 2 N de empuxo, conforme a Tabela 3.3. Os semiângulos de convergência e divergência foram adotados com base na literatura (HUMBLE, 1995; SUTTON, 2001) e os comprimentos da contração e exaustão conforme a disponibilidade de ferramental para fabricação do propulsor. A localização das regiões de contração e expansão na tubeira e seus respectivos semi-ângulos de convergência e divergência podem ser vistos na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Regiões de contração e expansão na tubeira e os respectivos semiângulos de convergência e divergência.

Parâmetros	Valores
A <sub>g</sub> (mm <sup>2</sup> )	3,1256
D <sub>g</sub> (mm)	1,9949
$A_e (mm^2)$	4,5009
D <sub>e</sub> (mm)	2,3939
ṁ(g/s)	1,6280
comprimento de contração (mm)	13,71
comprimento de expansão (mm)	0,94
semi-ângulo de convergência (°)	40
semi-ângulo de divergência (°)	12

Tabela 3.3 - Parâmetros teóricos dos propulsores

# 3.3. Leito Catalítico

Para a decomposição do óxido nitroso foi empregado um catalisador com ródio suportado em alumina desenvolvido no INPE/LCP. Uma solução aquosa de cloreto de ródio foi usada para impregnar o suporte com uma concentração de 5 % m/m de ródio. O suporte de alumina foi confeccionado em péletes aproximadamente com diâmetro de 2 mm e comprimento de 3 mm. Posteriormente à impregnação, os péletes foram calcinados a 600 °C em um forno em ar ambiente, formando o catalisador com óxido de ródio suportado em alumina. A Figura 3.2 mostra o catalisador impregnado.



Figura 3.2 - Catalisador de óxido de ródio suportado em alumina (Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

As dimensões do diâmetro e comprimento do leito catalítico foram estimadas conforme os dados fornecidos pela bibliografia investigada (LOHNER et al. 2007; SCHERSON et al. 2009; CAI et al. 2011). Adotou-se como base o diâmetro de 25 mm e um comprimento do leito de 50 mm caracterizando o propulsor D25L50 (ver Figura 3.3). A Figura 3.4 mostra o projeto do primeiro propulsor elaborado em um software de projeto mecânico baseado nas dimensões do leito obtidas, considerando também a disponibilidade de ferramental para fabricação do propulsor (D<sub>g</sub> = 2 mm e D<sub>e</sub> = 2,4 mm). O objetivo foi verificar o funcionamento do propulsor e encontrar o diâmetro e o comprimento ótimos que proporcionarão o melhor rendimento para o catalisador preparado para os testes.



Figura 3.3 - Propulsor D25L50.



(a)





Figura 3.4 - Detalhes do propulsor D25L50.

# 4. **RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

Este capítulo descreve a bancada de testes, o catalisador e os resultados dos testes iniciais com o primeiro propulsor. Na sequência mostra as melhorias efetuadas na bancada de testes, catalisador e apresenta os resultados experimentais obtidos com um propulsor modificado que emprega diferentes leitos catalíticos.

### 4.1. Bancada de Testes

Uma bancada de testes construída no INPE/LCP inicialmente usada para propulsores de peróxido de hidrogênio foi modificada para testes com propulsores usando óxido nitroso (GOUVÊA, 2008; ALBUQUERQUE JUNIOR, 2009; MAIA, 2012). A reformulação da bancada possibilitou melhorias na aquisição dos dados, além de medidas de temperatura e pressão abrangendo diferentes regiões do propulsor e da linha de alimentação. A instrumentação utilizada pode ser observada no diagrama e nas imagens da bancada nas Figuras 4.1 e 4.2.



Figura 4.1 - Esquema da bancada experimental.



Figura 4.2 - Bancada de testes inicial.

Os principais equipamentos e instrumentação empregados na bancada e nos experimentos foram:

- Um cilindro de gás de óxido nitroso com pureza de 99.99 % fornecido pela empresa *Air Liquide*.
- Um regulador de pressão fabricado pela *Gasart* com aquecedor elétrico com pressão de entrada até 70 bar e pressão de trabalho de 0 a 20 bar. Antes de iniciar os experimentos, a pressão foi ajustada tanto com leito catalítico quente como frio para obter a pressão ideal na injeção e ao mesmo tempo manter o N<sub>2</sub>O em estado gasoso até o propulsor (ver Figura 4.3).
- Na linha de alimentação foram instalados filtros sinterizados Swagelok modelo Nuppo com porosidade de 50 µm para impedir que partículas sólidas presentes no cilindro chegassem no injetor.
- Uma válvula de bloqueio manual tipo esfera Swagelok de aço inox instalada junto ao cilindro para interromper a passagem de propelente quando necessário.
- Duas válvulas tipo agulha para ajuste preciso da vazão mássica de entrada do óxido nitroso.
- Válvula solenoide Ascoval com corpo de aço inox, 2 vias, de ação direta e ação de controle normalmente fechada. Esta eletroválvula com pressão de operação de 0 a 35 bar é operada remotamente para injeção de gás no propulsor.
- Uma válvula de retenção *Swagelok* foi instalada na linha evitando retorno de propelente quando este entrar em combustão na câmara.
- Termopares tipo K Salcas com faixa de 0 a 1500 °C, precisão de +/- 0,75 %, com 1,5 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento, foram instalados com conectores de 1/8 polegadas Swagelok no corpo do propulsor. Estes termopares transmitem o sinal em milivolts (mV) correspondentes à medição de temperatura na pré-câmara, leito catalítico e pós-câmara do mesmo.
- Transmissores de pressão WIKA tipo S-11 com range de pressão de 0 a 10 bar, com precisão de +/- 0,5 % do span, temperatura de operação de -30 a 150 °C para medições de pressão de alimentação, na injeção e na pós-câmara.
- Medidor e controlador de vazão volumétrica da marca Sevenstar para a alimentação de N<sub>2</sub>O para a câmara de combustão do propulsor. Esta indicação de vazão volumétrica foi utilizada para o cálculo da vazão mássica que foi referência nos experimentos. Neste instrumento do tipo térmico, o fluido é aquecido eletricamente e o fluxo provoca uma alteração no perfil de temperaturas entre dois sensores internamente ao

medidor que depende da vazão do fluido. Possui precisão de ± 2 % do fundo de escala, linearidade de 1,5 % do fundo de escala, pressão de operação de 34,5 bar, faixa de temperatura de trabalho de 5 a 50 °C, com diferencial de pressão de 3,4 bar, tempo de resposta de 2 s e faixa de controle e medição de 30 l/min. A função de controle não foi utilizado por gerar instabilidade na indicação de vazão durante os testes pulsados. Foi utilizado somente para fornecer a indicação de N<sub>2</sub>O e o controle da vazão foi feito utilizando uma válvula manual de agulha instalado à jusante.

- Um aquecedor tipo glow plug *Duratherm Bosch* com potência de 300
  Watts para preaquecimento do leito catalítico e do propelente.
- Dois controladores de temperatura Novus modelo 4801 com entrada para termopares.
- Uma balança de empuxo montada à bancada onde uma célula de carga *HBM* do tipo *strain-gage* (extensômetro de variação de resistência elétrica) de 5 N com precisão de ± 0,01 N foi acoplada na seção de injeção. Este conjunto faz a medição de empuxo do propulsor através da exaustão dos gases pela tubeira.
- Um sistema de aquisição de dados da National Instruments com o rack SC-2345 e uma placa de comunicação PCI-6221 acoplada a um computador foi utilizado para controle e aquisição de dados. O sistema é composto por entradas/saídas analógicas e digitais. Para as informações dos sensores de pressão e empuxo foram utilizados módulos FT-01 e para temperatura foram utilizados módulos TCC-02. Sinais de saída aos dispositivos de proteção e eletroválvulas também foram inseridos nestes módulos. No computador que opera com o *software Labview,* as variáveis são disponibilizadas em tempo real em forma gráfica conforme mostra a Figura 4.4.



Figura 4.3 - Cilindro com N<sub>2</sub>O e regulador de pressão aquecido.



Figura 4.4 - Telas mostrando as variáveis monitoradas pelo sistema Labview.

Conforme mencionado anteriormente, o processo de aquecimento inicial do catalisador e do monopropelente para iniciar a decomposição do óxido nitroso foi obtido por meio de uma resistência elétrica tipo glow plug com controle de temperatura dedicado. O dispositivo fornece um aquecimento muito rápido chegando a sua extremidade em torno de 1000 °C em poucos segundos (ver Figura 4.5). O glow-plug foi acoplado na extremidade anterior ao corpo do propulsor, entre a injeção e no início do leito catalítico (ver Figura 4.5). O gás

ao ser injetado encontra uma pré-câmara e o início do leito aquecido fornecendo condições para a decomposição catalítica do óxido nitroso.

O corpo e demais componentes do propulsor foram confeccionados em aço inox AISI 316 devido à sua pronta disponibilidade no LCP. O propulsor instalado na balança de testes pode ser visto na Figura 4.6.



Figura 4.5 - Sistema de aquecimento com glow-plug.

Antes dos primeiros testes experimentais adotou-se um procedimento para obtenção da queda de pressão na linha de alimentação. Foram impostas variações de pressão de 6,5 a 8 bar na saída da válvula reguladora aquecida. Este procedimento foi usado para obter o valor da perda de pressão imposta pelos diversos dispositivos instalados ao longo da linha de alimentação e assim compensar este valor na injeção. Para melhor controle da vazão mássica foram instaladas duas válvulas manuais tipo agulha. Uma válvula manual foi destinada para ajustar a vazão mássica nominal em torno de 1,63 g/s de N<sub>2</sub>O na injeção do propulsor e foi instalada a montante da válvula solenóide de

controle. A outra válvula formou um *bypass* para vazões maiores (ver Figura 4.1).



Figura 4.6 - Propulsor instalado na balança de testes.

#### 4.2. Testes com o Propulsor D25L50

Inicialmente foi testado o propulsor com uma câmara catalítica com 25 mm de diâmetro com 50 mm de comprimento (D25L50). Estas dimensões foram obtidas conforme descrito na seção 3.3. Quando a temperatura de injeção registrada pelo termopar  $T_{inj}$ , situado em contato com a parte cilíndrica do glowplug, atingia 220 °C, o controlador de temperatura mantinha um controle on/off, ligando e desligando a saída intermitentemente. O controle provocava uma oscilação de ± 20 °C em torno do valor desejado no pré-aquecimento. Este comportamento do controlador tem o propósito de não manter o glow plug ligado por muito tempo. Um sobreaquecimento gerado pelo glow plug poderia comprometer a região do leito que estaria em contato direto com o mesmo. Quando o N<sub>2</sub>O é injetado, o gás encontra as condições necessárias para a decomposição. O gráfico da Figura 4.7 mostra um pulso com uma pequena vazão mássica (Q) que faz com que a temperatura do leito catalítico (termopar  $T_1$ ) rapidamente aumente, indicando a ocorrência de decomposição catalítica. O termopar  $T_{pc}$  fornece a temperatura medida após o leito catalítico na póscâmara. A posição dos termopares pode ser observada na Figura 3.4 (b).



Figura 4.7 - Decomposição do N<sub>2</sub>O no leito pré-aquecido.

Transcorrido o período de pré-aquecimento, o controlador de temperatura do glow-plug é desligado. A vazão mássica é liberada gradativamente até a vazão nominal em torno de 1,63 g/s e o aquecimento passa a ser mantido apenas pela decomposição do N<sub>2</sub>O. Nestas condições foi possível aplicar várias sequências de pulsos com ciclos de operação (duty cycle) com 20 s on (ligado) e 10 s off (desligado). Disparos muito longos podem comprometer o propulsor e os termopares, devido às altas temperaturas que o leito pode atingir. Durante os intervalos ocorre a homogeneização das temperaturas no interior do propulsor, principalmente no leito catalítico.

As Figuras 4.8 mostram pressões, temperaturas, vazão mássica e o empuxo alcançados durante uma sequência de 7 pulsos de 20 s on e 10 s off. Observase que as pressões de injeção ( $P_{inj}$ ) e pós-câmara ( $P_{pc}$ ) se mantêm em torno de 5,26 bar e 5,19 bar, respectivamente. A temperatura na pós-câmara ( $T_{pc}$ )

chega a 1130 °C com empuxo (*F*) de 1,93 N, próximo do valor de projeto de 2 N.

No entanto, o propulsor apresentou um funcionamento problemático, como dificuldade de repetição nos testes e o tempo necessário para o propulsor operar em regime pulsado. Constatou-se que o diâmetro da câmara de 25 mm é muito grande comparado com a região de troca térmica superficial do glow-plug com 5 mm de diâmetro. Por essa razão aquece uma região limitada no período de pré-aquecimento do leito catalítico. Portanto, regiões da periferia do leito permanecem menos aquecidas em relação à região central onde está instalado o glow-plug conforme é mostrado na Figura 4.9 (b).

Mesmo com pequena vazão de N<sub>2</sub>O, a difusão dos gases não promove um aquecimento radial e não há uma difusão de calor suficientemente homogênea pelo leito prejudicando a reação catalítica. Isto pode ser evidenciado na diferente coloração do catalisador após os testes.

Análises de laboratório indicaram que péletes com cor marrom são partículas de catalisador que praticamente não tiveram reação catalítica, diferentemente dos péletes de cor cinza. A coloração não homogênea dos péletes pode ser observada na Figura 4.9 (a).



(a)



(b)



Figura 4.8 - Comportamento do propulsor D25L50.



Figura 4.9 - Coloração não homogênea dos péletes após os testes.

Como o comprimento do corpo deste propulsor é o mesmo para comprimentos diferentes de leitos (94 mm incluindo as espessuras das telas de contensão do catalisador), constatou-se que o comprimento da pós-câmara de 40 mm nesta

configuração tornava o propulsor grande demais. A perda de calor para os demais componentes e para o ambiente, tanto no pré-aquecimento como em regime pulsado, prejudicam o funcionamento do propulsor mesmo adicionando uma quantidade maior de isolamento térmico.

Ao entrar em regime pulsado, as variáveis medidas se mantinham inicialmente repetitivas, mas após algumas sequências observou-se uma elevação da vazão mássica (Q) e decaimento da temperatura ( $T_{pc}$ ), das pressões ( $P_{inj} e P_{pc}$ ) e do empuxo (N) devido à perda rápida de eficiência do catalisador (ver Figura 4.10). Esta degradação também é percebida quando é aumentada a quantidade de pulsos por sequência.

Os parâmetros propulsivos e de eficiência também mostram o baixo desempenho do propulsor conforme as Figuras 4.11 e 4.12. O impulso específico médio obtido de 700 m/s fornecendo uma eficiência de impulso específico de somente 54 %. A eficiência de velocidade característica média foi de apenas 56 %. A Figura 4.12 (c) mostra o comportamento da eficiência térmica no decorrer dos testes.

A baixa eficiência térmica e a reduzida eficiência de velocidade característica mostraram que parte do óxido nitroso não sofria decomposição no leito catalítico. Conforme mencionado na descrição da Figura 4.9 observou-se que péletes da periferia da câmara do propulsor não participavam da reação catalítica evidenciando o baixo rendimento do propulsor.

54







Figura 4.10 - Perda de eficiência do propulsor.



(a)



Figura 4.11 - Velocidade característica e impulso específico calculado para o propulsor D25L50.







(b)



Figura 4.12 - Parâmetros de eficiência do propulsor D25L50.

A perda de eficiência também pode ser constatada pela perda significativa no volume dos péletes. Esta perda de volume do catalisador deveu-se à mudança de fase da  $\gamma$ -alumina usada como suporte transformando-se em  $\alpha$ -alumina (ARAI e MACHIDA, 1996). Tal fenômeno ocorreu em função das altas temperaturas alcançadas nos testes e à baixa temperatura de calcinação no processo de preparação do catalisador (600 °C).

Esta retração provoca uma diminuição dos poros tanto na superfície como nos poros que ligam a parte interna com a superfície. Isto provoca a diminuição de volume nos péletes e aumento da sua densidade. A diminuição de volume dos péletes facilita a formação de caminhos preferenciais para o fluxo de N<sub>2</sub>O e seu escoamento pela tubeira sem decomposição. Ao mesmo tempo provoca a diminuição da área específica do catalisador, diminuindo a área com sítios ativos disponíveis para a reação catalítica. Sendo uma parte da superfície disponível para decomposição interna aos péletes, com a retração da alumina,

o sítio ativo fica inacessível para o N<sub>2</sub>O impedindo a sua decomposição. Não ocorreu agrupamento dos grãos de catalisador nem perda de massa (ver Figura 4.13).



Figura 4.13 - Retração da alumina criando espaços vazios no leito.

Existe também uma perda de eficiência referente à diminuição da capacidade de adsorção das moléculas de N<sub>2</sub>O, devida ao envenenamento do catalisador com umidade do ambiente (ESCLAPEZ, 2011). A presença de umidade rouba espaço nos sítios ativos de ródio depositados na alumina. Estes espaços nos sítios deveriam estar desocupados para adsorção de novas moléculas de N<sub>2</sub>O. Este fator e a retração da alumina, prejudicam a manutenção das temperaturas de reação no leito e assim o calor gerado no propulsor não consegue se contrapor à perda de calor para o ambiente.

Apesar dos testes serem pulsados, os termopares e a tela de retenção no final do leito apresentaram desgaste devido às altas temperaturas, como mostradas nas Figuras 4.14. Estas telas podem ser comparadas a moedas perfuradas e apresentam 2 mm de espessura e furos de 1 mm. A tela situada no começo do leito tem um furo central maior para a passagem da extremidade do glow-plug.

A tela de final de leito apresentou trincas consideráveis a cada inspeção e troca de catalisador.



Figura 4.14 - Trincas na região central devido à fadiga na tela de final de leito.

Outra questão desfavorável foi a falta de instrumentação no leito catalítico prejudicando as análises de desempenho do propulsor.

O projeto D25L50 não contou com uma quantidade de termopares suficiente para a observação da distribuição de temperatura no leito catalítico devido ao tamanho dos termopares disponíveis. O gráfico da Figura 4.8 (c) mostra esta dificuldade.

Os termopares  $T_{inj}$  e principalmente  $T_1$  permanecem com temperaturas em torno de 300 °C e a temperatura  $T_{pc}$  indicou temperatura alta, mas já fora do leito na pós-câmara. Tais fraturas na tela de saída do leito indicam que a temperatura naquela região foi muito maior do que o registrado.

# 4.3. Melhorias Implementadas

# 4.3.1. Preparação do Suporte em Altas Temperaturas

Para avaliar as modificações de algumas propriedades texturais da alumina e do catalisador novo empregados nos testes, foram efetuadas análises de

volumetria de nitrogênio em um equipamento marca QUANTACHROME modelo Nova 1000.

A técnica de volumetria de nitrogênio é fundamentada na relação entre a adsorção física das moléculas do gás N<sub>2</sub> e a pressão deste gás injetado sobre a amostra, fornecendo informações sobre a área específica, assim como o volume poroso e a distribuição dos diâmetros dos poros entre 2 a 20 nm. As análises são efetuadas na temperatura do nitrogênio líquido.

Inicialmente eram pesadas amostras de aproximadamente 0,2 gramas em uma célula de vidro; em seguida o conjunto era aquecido a 200 °C, mantendo-se nesta temperatura por 2 horas sob vácuo primário, para remoção de impurezas adsorvidas na superfície do material. Após este tratamento térmico inicial, a pressão relativa do N<sub>2</sub> era variada e o volume de N<sub>2</sub> adsorvido era acompanhado visando obter dados sobre a adsorção e de dessorção do gás.

O valor da área específica foi calculado pela equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo a mais aceita para interpretar os dados referentes à adsorção e dessorção, a partir da formação de uma monocamada do gás adsorvido na superfície externa e nos poros das partículas. Para a determinação da distribuição de tamanhos dos poros foi utilizado o método proposto por Barrett, Joyner e Halenda (BJH). Ambos os cálculos são feitos pelo próprio software do equipamento (BRUNAUER et al., 1938; BARRETT et al. 1951).

Visando reduzir os efeitos da retração do suporte no rendimento do propulsor, foram estudados os comportamentos do catalisador e do suporte de alumina em diferentes temperaturas.

Inicialmente monitorou-se a evolução das propriedades texturais de um lote de catalisador nas mesmas condições de teste que foram utilizadas com o

propulsor D25L50, porém aumentando gradativamente a quantidade de pulsos. Ao término de cada teste, o catalisador foi substituído por um novo do mesmo lote e o catalisador usado foi enviado para análise pelo método BET em laboratório para avaliar a retração dos péletes. Os resultados da Tabela 4.1 mostram uma redução significativa de área específica e do volume dos poros na faixa de 2 a 20 nm à medida que se aumenta o número de pulsos. O catalisador após vários pulsos teve redução de cerca de 57% e 47%, respectivamente, na área específica e volume dos poros na faixa estudada. O diâmetro médio dos poros e a faixa de poros onde se tem maior incidência de poros não sofreram alterações. A evolução desta porosidade pode ser melhor visualizada na Figura 4.15.

Propriedades analisadas	Catalisador novo <sup>1</sup>	Após 1 pulso	Após 2 pulsos	Após vários pulsos
Área				
superficial (m²/g)	173	117	87	74
Diâmetro				
médio dos poros (nm)	10,7	10,3	10,3	10,7
Volume total de poros				
(cm³/g)	0,463	0,317	0,234	0,205
diâmetro do				
poro com maior dV/dr (nm)	8,2	8,2	8,2	8,2

Tabela 4.1 - Efeitos do número de pulsos sobre os resultados de BET e BJH

1 - Preparado com a alumina calcinada a 600°C.



Figura 4.15 - Efeitos do número de pulsos sobre a distribuição e volume de poros.

Aumentou-se também a temperatura de calcinação do suporte e avaliou-se a evolução destas mesmas propriedades texturais. Efetuaram-se no laboratório três calcinações usando ar atmosférico (sem fluxo) a temperaturas de 600 °C, 800 °C e 1000 °C. Conforme pode ser observado na Tabela 4.2, o estudo revelou que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação ocorre uma redução significativa na área especifica e no volume dos poros na faixa de poros estudada. O suporte calcinado a 1000°C teve uma redução de cerca de 41% e 37%, respectivamente, na sua área específica e no volume dos poros na faixa estudada quanto comparado com o suporte calcinado a 600°C. O diâmetro médio dos poros e a faixa de poros onde se tem maior incidência de poros sofreram pequenas alterações. A Figura 4.16 mostra os efeitos da temperatura de calcinação sobre a distribuição e volume de poros.

Obtendo-se menores volumes de poros, optou-se por calcinações do suporte próximas a temperatura de trabalho do propulsor. Entretanto a temperatura máxima possível imposta pelas limitações dos equipamentos de laboratório foi para calcinações de até 1000 °C.

Propriedades analisadas	Calc. 600 °C	Calc. 800 °C	Calc. 1000 °C	Cat. <sup>1</sup> novo
Área				
superficial (m²/g)	171	151	101	94
Diâmetro				
Médio dos poros (nm)	10,2	10,9	11,2	10,4
Volume total de poros				
(cm³/g)	0,462	0,432	0,289	0,242
diâmetro do				
poro com maior dV/dr (nm)	8,0	8,5	9,8	12,4

Tabela 4.2 - Resultado de BET e BJH para as calcinações e catalisador novo.

1 - Preparado com a alumina calcinada a 1000°C.



Figura 4.16 - Efeitos da temperatura de calcinação do suporte sobre a distribuição e volume de poros.

Portanto, a produção do novo lote de catalisador para os testes seguintes foi realizada da seguinte forma: i) foi utilizada uma alumina extrudada pura cortada no tamanho cilíndrico inicialmente proposto, calcinada em rampa de 100 °C por hora em um forno com um pequeno fluxo de N<sub>2</sub>O com 99,9 % de pureza, totalizando 10 horas de calcinação; ii) ao finalizar a rampa de temperatura, a alumina foi mantida em 1000 °C com a mesma vazão de N<sub>2</sub>O por 2 horas; iii) o aquecimento da alumina pura foi então desligado deixando-a resfriar até chegar à temperatura ambiente. A impregnação da alumina foi feita com uma solução de 5 % de cloreto de ródio sendo posteriormente secado com ar atmosférico em uma estufa a 600 °C. A Tabela 4.2 também mostra os valores de área específica e porosidade para este novo catalisador preparado a partir do suporte calcinado a 1000 °C.

Nas Figuras 4.17 mostram-se análises semi-quantitativas EDS, utilizadas para verificar a presença do óxido de ródio na superfície do suporte. Na Figura 4.17 (a) a magnificação utilizada foi de 500x e na Figura 4.17 (b) foi utilizado uma magnificação de 150x.



Figura 4.17 - Análise semi-quantitativa de presença de óxido de ródio utilizando um microscópio eletrônico de varredura.

## 4.3.2. Melhorias no Propulsor

Um novo propulsor foi projetado e construído visando suprir as deficiências obtidas com o propulsor D25L50. No estudo para a implementação deste propulsor optou-se pela redução do diâmetro do leito catalítico para 15 mm.

Assim, somados a resultados obtidos do propulsor D25L50, foi possível cobrir grande parte de razões L/D (comprimento/diâmetro) encontrados na literatura, com pesquisas relacionadas ao óxido nitroso em propulsão (LOHNER et al. 2007; SCHERSON et al. 2009; CAI et al. 2011, ZAKIROV et al, 2001).

O novo propulsor contém configuração modular com diferentes leitos catalíticos a serem utilizados nos testes, conforme se mostra na Figura 4.18. Este projeto incluiu um número maior de termopares no leito catalítico ( $T_{inj}$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_{pc}$ ).

O material empregado no corpo e câmaras do propulsor continuou sendo de aço inox 316 com exceção da tela de contenção do catalisador (disco perfurado) na entrada e saída do leito. O material das mesmas foi substituído por inconel.

O propulsor também apresenta módulos de câmaras com comprimentos de 30 mm (D15L30), 50 mm (D15L50) e 70 mm (D15L70) que foram inseridos em um corpo de 84 mm conforme Figura 4.19.

No propulsor D15 houve uma redução de 10 mm no comprimento do corpo, o flange da tubeira diminuiu de 10 mm para 6 mm e o comprimento da contração para 7,75 mm mantendo o mesmo comprimento da expansão e os mesmos ângulos de convergência e divergência utilizados no propulsor D25L50.



(a)



(b)

Figura 4.18 - Esquema do propulsor D15.



Figura 4.19 - Componentes do propulsor D15.

# 4.3.3. Melhorias na Bancada de Testes

Um novo conjunto de melhorias foi implementado na bancada de testes (Figura 4.20 e Figura 4.21) para abrigar um número maior de termopares para mapeamento térmico do leito catalítico, indicação de funcionamento do aquecedor glow plug *(Gp)*, transdutor de pressão na linha de alimentação *(Pr)* e um indicador de temperatura local de injeção do óxido nitroso.



Figura 4.20 - Bancada experimental com melhoria na instrumentação.



Figura 4.21 - Melhorias na instrumentação da bancada de testes.

Com exceção do indicador de temperatura local de injeção, que ficou posicionado somente na bancada de testes, as novas indicações dos instrumentos foram incorporadas ao sistema Labview. Para isto, foi incorporado um módulo extensão do hardware *Compaq Daq USB*, como mostrado na Figura 4.22 e Figura 4.4, para as entradas para termopares (milivolts), transdutor de pressão de alimentação (4 a 20 mA) e acionamento do glow plug (Volts). Um novo programa de aquisição de dados foi implementado.



Figura 4.22 - Extensão do hardware ampliando a instrumentação.

## 4.4. Resultados Experimentais do Propulsor D15

Os resultados a seguir foram obtidos a partir preparação de um lote único de catalisador que utilizou a calcinação e secagem com temperatura mais elevada. Este catalisador foi usado nos testes de todas as configurações de leitos catalíticos e pós-câmaras do propulsor. Todos os testes com o propulsor foram repetidos no dia seguinte para verificar a atividade do catalisador. Em todos os casos, foi constatado que o catalisador permaneceu ativo repetindo os resultados do dia anterior. Os resultados obtidos utilizando o diâmetro de 15 mm também mostraram que rapidamente foi obtida a temperatura de préaquecimento e a difusão radial de temperatura foi consideravelmente melhorada. Foram testadas sequências em diversas configurações de tempos de pulsos ligado on e desligado off visando verificar a resposta e os limites térmicos do propulsor.

#### 4.4.1. Propulsor D15L30

Os testes iniciaram com o propulsor D15L30 sendo que uma das sequências testadas é mostrada nas Figuras 4.23. As figuras mostram uma sequência de pulsos utilizada em um teste com o comportamento da vazão mássica, empuxo, funcionamento do glow plug, pressões de alimentação, injeção e póscâmara e temperaturas nas diferentes regiões do propulsor. Neste projeto, a distribuição dos termopares deixa  $T_1$  e  $T_2$  inseridos no leito e  $T_3$  na região de medição de temperatura mais alta localizando-se imediatamente após o final do leito já na pós-câmara. A localização dos canais para inserção dos termopares e a disposição das câmaras para o leito de 30 mm podem ser vistos nas Figuras 4.18 e 4.24.



(a)



(b)



Figura 4.23 - Sequência de pulsos do propulsor D15L30.



Figura 4.24 - Disposição dos furos dos termopares e a câmara de 30 mm.

A figura 4.25 mostra a acomodação do catalisador no leito após os testes. Nesta configuração de leito com 30 mm de comprimento e pós-câmara de 50 mm de comprimento foi esperado um tempo reduzido para aquecimento do leito catalítico.



Figura 4.25 - Acomodação do catalisador no leito de 30 mm

Os primeiros pulsos com N<sub>2</sub>O foram usados para homogeneizar a temperatura radial e principalmente axial ao longo do corpo não sendo considerados como resultados. Observou-se muita dificuldade em colocar o propulsor em regime, pois possuia um leito curto. A decomposição foi insuficiente para gerar calor, aumentar a pressão na pós-câmara e gerar entupimento da tubeira. Uma quantidade de calor adicional foi necessário durante todo o tempo dos experimentos pelo glow plug. Outro fator adicional que prejudicou o rendimento desta configuração foi o tamanho da pós-câmara. Embora com o comprimento do corpo menor de 84 mm em relação aos 94 mm do propulsor D25L50, a póscâmara da configuração do propulsor D15L30 possui 50 mm. O comprimento elevado da pós-câmara contribui para a perda de calor gerado no leito catalítico para o restante do corpo. Os pulsos tiveram uma configuração de 10 s on e 20 s off totalizando sequências de 5 pulsos. Sequências em maior número de pulsos geram resfriamento do leito mesmo com o glow plug ligado. Os experimentos foram conduzidos nestas condições e obtiveram-se pressões de injeção ( $P_{inj}$ ) e pós-câmara ( $P_{pc}$ ) muito próximas e de até 6,1 bar, mas a temperatura T<sub>3</sub> chegou no máximo a 1200 °C para uma vazão mássica média de 1,6 g/s. A queda de pressão pelo leito é muito pequena em torno de 0,01 bar. O empuxo obtido chegou a 1,82 N. Imediatamente após retirar-se o préaquecimento pelo glow plug, o que pode ser observado no ínicio e final da sequência da Figura 4.23 (c), ocorre o rápido decaimento das temperaturas

pela diminuição da reação, as pressões ( $P_{inj} e P_{pc}$ ) diminuem para 5,63 bar, o empuxo diminui para 1,55 N e a vazão mássica aumenta indicando perda da condição do entupimento. Portanto, para o propulsor obter um resultado satisfatório, o glow plug necessitou ficar acionado para auxiliar na temperatura da reação não atendendo o propósito deste trabalho.

#### 4.4.2. Propulsor D15L50

O propulsor D15L50 obteve significativas melhoras no funcionamento em relação ao propulsor D15L30. Um conjunto de sequências pode ser observado nas Figuras 4.26. O glow-plug permaneceu desligado após o período de préaquecimento em praticamente todas as sequências além das mostradas na Figura 4.26 (a). O leito nesta configuração possui um comprimento de 50 mm e uma pós-câmara de 30 mm. Os termopares  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  permanecem no interior do leito como mostra a Figura 4.27. As Figuras 4.28 mostram o catalisador acomodado no leito de 50 mm.



(a)



(b)



Figura 4.26 - Sequencia de pulsos do propulsor D15L50.



Figura 4.27 - Disposição dos furos dos termopares na câmara de 50 mm.



Figura 4.28 - Acomodação do catalisador na câmara e tela de retenção.

O termopar  $T_3$  localizado no final do leito registrou temperaturas na ordem de 1380 °C. Não houve diferenças no rendimento utilizando a configuração de pulsos do propulsor anterior com 20 s *on* e 10 s *off* ou 10 s *on* e *10 s off* como mostrado nas sequências das Figuras 4.26.

A temperatura elevada na câmara catalítica proporcionou uma melhora na expansão dos gases na pós-câmara independente do funcionamento do glowplug. A pressão chegou a 5,27 bar na pós-câmara estabelecendo um diferencial de pressão entre injeção de 0,2 bar. A vazão mássica esteve em média na sua vazão nominal, mas o empuxo permaneceu em torno de 1,52 N. Apesar de ser possível constatar o entupimento na tubeira pela forma da curva da vazão mássica (inicialmente um pico e depois uma diminuição gradativa até o valor nominal) a pressão no leito se manteve abaixo do valor projetado de 6 bar como pode ser visto na Figura 4.26 (a).

A melhora dos parâmetros propulsivos e também da eficiência térmica mostradas nos gráficos das Figuras 4.29 e 4.30, indicam que o comprimento do leito exerce significativa importância no desempenho.



(a)



Figura 4.29 - Velocidade característica e impulso específico calculado para o propulsor D15L50.







Figura 4.30 - Parâmetros de eficiência do propulsor D15L50.

O propulsor D15L50 possui mais catalisador disponível para a reação se comparado com o propulsor D15L30. Isto faz com que o glow plug não necessite ficar ligado além do período de pré-aquecimento, pois a temperatura se mantém pela própria reação. A temperatura elevada sobre o termopar T3 poderia indicar que estaria em ascensão necessitando de um leito maior. Uma pós-câmara menor com 30 mm proporciona menos perda de calor para o restante do corpo. A eficiência média do impulso específico obtido foi de 55 % e a eficiência da velocidade característica foi de 65 %.

### 4.4.3. Propulsor D15L70

O propulsor D15L70 contou com uma câmara de 70 mm e uma pós-câmara de 10 mm, mostrando um desempenho significativamente melhor que os anteriormente testados. Todas as variáveis medidas, incluindo o perfil de temperaturas no leito e pós-câmara são mostradas nas Figuras 4.31.



(a)


(b)



Figura 4.31 - Sequência de pulsos do propulsor D15L70.

Algumas sequências de pulsos para esta configuração foram empregadas com cautela já que as temperaturas vinham excedendo os limites do material empregado no propulsor. Aqui são mostrados os perfis com intervalos de tempo menores com fluxo e maiores sem fluxo, outras situações com espaçamentos entre pulsos maiores e por fim empregados a frequência pulsada dos testes anteriores. É possível constatar a distribuição de temperatura uniforme e o comportamento repetitivo na temperatura ao longo do leito. O termopar de final de leito  $T_4$  teve registrada a temperatura mais elevada. Os resultados mais interessantes foram com pulsos de 25 s on e 10 s off onde foi obtido pressão de 6,24 bar e 6,11 bar na injeção e no leito respectivamente, obtendo-se uma queda de pressão de 0,14 bar. As temperaturas alcançaram 1400 °C gerando um empuxo de 1,93 N. Os valores de pressão de câmara, temperaturas e empuxo se aproximaram aos valores obtidos pelo projeto. A disposição dos termopares sendo que o termopar  $T_4$ esta presente no final do leito podem ser observados na figura 4.32. As figuras 4.33 mostram a montagem do leito com catalisador do propulsor.



Figura 4.32 - Disposição dos furos dos termopares na câmara de 70 mm.



Figura 4.33 - Acomodação do catalisador na câmara e tela de retenção.

Fatores como o aumento do comprimento do leito catalítico promovendo a decomposição do óxido nitroso em maior quantidade gerando mais calor e a diminuição do comprimento da pós-câmara minimizando da perda de calor para o corpo, contribuíram para a melhora do desempenho do propulsor. Os valores médios experimentais de impulso específico foram obtidos em torno de 990 m/s próximos ao valor teórico de 1228,5 m/s. A eficiência do impulso específico chegou a 80 %. A velocidade característica experimental obtida foi de 950 m/s ficando também próxima à teórica de 1108,8 m/s obtendo-se uma eficiência de 85 %. Os resultados do propulsor D15L70 podem ser observados nas Figuras 4.34 e 4.35 e foram melhores que os resultados dos demais propulsores testados. Os parâmetros propulsivos se aproximaram dos valores teóricos. Porém analisando a eficiência da velocidade característica e as temperaturas medidas, percebe-se que a decomposição do óxido nitroso no leito catalítico não foi completa e as perdas de calor significativas. A Figura 4.36 mostra o propulsor em funcionamento.



(a)



Figura 4.34 - Velocidade característica e impulso específico calculado para o propulsor D15L70.



(b)



Figura 4.35 - Parâmetros de eficiência do propulsor D15L70.



Figura 4.36 - Propulsor D15L70 em funcionamento.

#### 4.5. Análise Térmica do Propulsor D15

As Figuras 4.37, 4.38 e 4.39 mostram a evolução das temperaturas mapeadas em cada configuração de leito estudada. O conjunto de figuras (a) mostra o posicionamento dos termopares a partir da tela de injeção  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  e  $T_{pc}$  sendo mantida fixa esta configuração em todos os leitos. Porém em cada configuração existe uma quantidade diferente de termopares inserido no leito conforme mostrado anteriormente.

Através de um método de interpolação cúbica implementado em um algoritmo OCTAVE (EATON, 2014) é possível observar nas figuras (b), regiões com temperaturas diferentes durante a decomposição do óxido nitroso. Estes perfis levaram em consideração a evolução da temperatura de um único pulso mostrado nas figuras e foram retiradas das sequências apresentadas.

O propulsor D15L30 possui uma temperatura melhor distribuída nos pulsos (ver Figura 4.37), mas é importante lembrar que a temperatura do leito foi mantida com o auxílio do glow-plug. A reação catalítica foi prejudicada pelo leito curto e a decomposição térmica do N<sub>2</sub>O ficou abaixo de outros leitos, em torno de 1200 °C. Percebe-se também que a região de temperatura mais elevada não foi observada no leito e sim na pós-câmara nos termopares  $T_3 e T_4$  e perdendo calor em  $T_{pc}$ . Isto evidencia que, pela vazão mássica aplicada, o leito é insuficiente para promover a decomposição catalítica existindo somente a decomposição térmica. O empuxo foi obtido pela expansão dos gases na ampla região aquecida até o termopar  $T_{pc}$  que permaneceu com temperaturas superiores a 1000 °C.



Figura 4.37 - Em (a) a disposição dos termopares na sequência T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> e T<sub>pc</sub>. Em
(b) o mapeamento da temperatura (°C) do propulsor D15L30.

O pulso analisado do propulsor D15L50 (ver Figura 4.38) apresenta uma região com temperatura de 1380 °C no termopar  $T_3$  que permaneceu dentro do leito. Apesar de a configuração apresentar temperaturas elevadas no leito e a reação catalítica se sustentar sem o auxílio do glow-plug, a energia gerada não foi suficiente para manter uma ampla expansão dos gases quentes na póscâmara. Isto pode ser observado pela diminuição das temperaturas em  $T_4$  e  $T_{pc}$  ficando abaixo de 900 °C. Na literatura, encontram-se informações a respeito da taxa de decomposição homogênea que se torna apreciável em temperaturas superiores a 1000 °C (Zakirov e Zhang, 2008).



Figura 4.38 - Em (a) a disposição dos termopares na sequência T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> e T<sub>pc</sub>. Em
(b) o mapeamento da temperatura (°C) do propulsor D15L50.

O propulsor D15L70 (ver Figura 4.39) apresenta temperaturas de 1400 °C na região do termopar  $T_4$  chegando na pós-câmara com temperaturas na ordem de 1100 °C. O perfil de temperaturas pelo leito e a temperatura dos gases em expansão na pós-câmara sem a utilização do glow-plug indicam um leito com comprimento ótimo. A pós-câmara recebe os gases quentes e em expansão provenientes da combustão encaminhando-os para a tubeira gerando empuxo previsto.



Figura 4.39 - Em (a) a disposição dos termopares na sequência T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> e T<sub>pc</sub>. Em (b) o mapeamento da temperatura (°C) do propulsor D15L70.

# 5. RESULTADOS TEÓRICOS

Este Capítulo apresenta dois modelos teóricos usados para analisar o comportamento de um propulsor catalítico sob diferentes condições operacionais e para comparação com dados experimentais.

O primeiro modelo simula o escoamento reativo no leito catalítico, considerando um processo unidimensional em regime permanente.

O modelo permite predizer a distribuição de temperaturas e as concentrações das espécies químicas ao longo do leito catalítico, além de determinar as características gerais do escoamento e estimar o comprimento do leito catalítico, uma vez conhecidos os parâmetros cinéticos da reação global e as perdas de calor. Alternativamente, permite determinar os parâmetros cinéticos globais para uma dada distribuição de temperaturas experimental.

O segundo modelo é de parâmetros concentrados (*lumped parameter*) e permite obter a evolução de temperaturas no propulsor e simular as condições de operação em regime pulsado, estimando-se as condições reais de funcionamento do propulsor.

# 5.1. Modelo Unidimensional em Regime Permanente em Meio Poroso

Modelos simplificados de sistemas reativos permitem simular o comportamento global de câmaras de combustão, reatores e processos químicos em geral (TURNS, 2000).

Para simular o escoamento reativo em um catalisador, pode-se utilizar um modelo de reator tubular ou reator unidimensional (*plug flow reactor*).

# 5.1.1. Considerações e Equacionamento

As seguintes hipóteses são usualmente adotadas em modelos de reator tubular:

- Regime permanente, escoamento estacionário;
- Difusão e mistura na direção axial desprezível;
- Propriedades uniformes em cada posição do escoamento, ou seja, o escoamento é unidimensional. A velocidade, temperatura, pressão e a composição dependem somente da coordenada axial;
- Comportamento dos gases ideais.

A aplicação de balanços de massa, energia e quantidade de movimento permite obter um sistema de equações diferenciais ordinárias descrevendo as propriedades do escoamento ao longo do leito. Considerando um volume diferencial ao longo do escoamento com espessura *dx*, conforme mostram as Figuras 5.1 e 5.2, são obtidas as seguintes expressões para as equações de balanço:

• Conservação de massa da mistura:

$$\frac{d(\rho v_x A)}{dx} = 0, \qquad (5.1)$$

 Balanço de quantidade de movimento na direção x, com atrito nas paredes:

$$\frac{dP}{dx} + \rho v_x \frac{dv_x}{dx} = \tau_w \frac{P_{ER}}{A}, \qquad (5.2)$$

• Balanço de energia:

$$\frac{d(h+v_{x}^{2}/2)}{dx} + \frac{\dot{Q}''P}{\dot{m}} = 0, \qquad (5.3)$$

• Conservação de espécies:

$$\frac{dY_i}{dx} - \frac{M_i W_i'''}{\rho v_x} = 0.$$
(5.4)

onde *A* é a área da seção transversal do escoamento,  $\dot{m}$  é a vazão mássica,  $P_{ER}$  é o perímetro do elemento de volume, *P* é a pressão, *h* é a entalpia da mistura,  $\tau_w$  é a tensão cisalhante nas paredes,  $\rho$  é densidade,  $\dot{Q}''$  é o calor trocado (aquecimento menos perdas),  $v_x$  é a velocidade dos gases ao longo do eixo *x*. Os termos  $M_i$ ,  $Y_i$ ,  $\dot{W}_i'''$  são a massa da mistura, a fração de massa e taxa de reação da espécie *i* respectivamente.

Entretanto, para o escoamento em um meio poroso, em vez da Equação 5.2, pode-se adotar a clássica equação de Ergun (1952):

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\rho v_x^2 (1-\varepsilon)}{d_{\rho o r o} \varepsilon^3} \left[ \frac{150(1-\varepsilon)}{Re_{\rho o r o}} + 1,75 \right]$$
(5.5)

onde  $\varepsilon$  é a porosidade do catalisador e  $d_{poro}$  é o diâmetro médio dos poros, medidos experimentalmente e *Re* é o número de Reynolds para o escoamento nos poros.



Figura 5.1 - Esquemas de escoamentos unidimensionais.



Figura 5.2 - Balanços de massa, espécies, quantidade de movimento e energia em um elemento de volume de um reator tubular.

As expressões para as derivadas mais importantes foram obtidas de maneira que se pudesse implementar mais eficientemente a integração. As deduções são mostradas no Apêndice A. O número de equações foi reduzido mediante substituição de algumas derivadas em outras. As derivadas em função da posição x que permaneceram e que fazem parte do sistema de equações diferenciais foram as da temperatura, dT/dx, densidade, dp/dx, e frações de massa das espécies,  $dY_i/dx$ . Assim, o sistema de equações diferenciais resultantes, considerando área transversal constante, ficou:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{v_x^2}{c_p \rho} \frac{d\rho}{dx} - \frac{\dot{Q}'' P_{ER}}{c_p \dot{m}} - \frac{1}{\rho c_p v_x} \sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i'''$$
(5.6)

$$P\left(1+\frac{v_x^2}{c_pT}\right)\frac{d\rho}{dx} = -\frac{\rho^2 v_x^2 (1-\varepsilon)}{d_{poro}\varepsilon^3} \left[\frac{150(1-\varepsilon)}{Re_{poro}} + 1,75\right] + \frac{\rho^2 R_0 \dot{Q}'' P_{ER}}{M_{mist}c_p \dot{m}} + \frac{\rho R_0}{c_p v_x M_{mist}} \sum_{n=1}^n \left(h_i - \frac{c_p T M_{mist}}{M_i}\right) M_i \dot{W}_i'''$$
(5.7)

$$\frac{dY_i}{dx} = \frac{M_i \dot{W}_i'''}{\rho v_x}$$
(5.8)

A pressão é obtida da equação do gás perfeito para a mistura,  $P = \rho RT$ , e o calor trocado pela relação  $\dot{Q}'' = h(T - T_{anb})$ . As taxas de reação  $\dot{W}_i'''$ , com  $i = N_2O$ ,  $N_2$  e  $O_2$ , compreendem taxas de reação homogênea e heterogênea (ZAKIROV e ZHANG, 2008):

$$\dot{W}_{N20} = \dot{W}_{m,N20} + \dot{W}_{t,N20}$$
 (5.9)

onde

$$\dot{W}_{m,N20} = -k_m e^{-\frac{Eam}{RT_{gas}}} M_{N20} c_{N20}$$
 (5.10)

$$\dot{W}_{t,N20} = -\sqrt{Dk_t} e^{-\frac{E_{at}}{2RT_{gas}}} M_{N20} c_{N20}$$
 (5.11)

е

$$\dot{W}_{N2} = -\dot{W}_{N20}$$
 (5.12)

$$\dot{W}_{O2} = -\frac{1}{2} \dot{W}_{N2O}$$
(5.13)

onde  $k_m$  e  $k_t$  são os fatores pré-exponenciais das reações globais de decomposição homogênea e heterogênea, respectivamente.  $E_{am}$  e  $E_{at}$  são as energias de ativação das reações homogênea e heterogênea, respectivamente,  $C_{N20}$  é a concentração do N<sub>2</sub>O, Re<sub>poro</sub> =  $\rho v_x d_{poro} / \mu_{gas}$  é o número de Reynolds

nos poros e *D* é a difusividade do N<sub>2</sub>O nos poros do catalisador, dada pela equação de Knudsen (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989):

$$D = \frac{d_{poro}}{3} \sqrt{\frac{8R_o T_{gas}}{\pi M_{N_2O}}}$$
(5.14)

### 5.1.2. Resultados Obtidos

O sistema de equações diferenciais ordinárias foi integrado com ajuda de um integrador de equações rígidas em função da existência de fenômenos com diferentes escalas. O sistema foi resolvido com um algoritmo implementado em OCTAVE (EATON, 2014) utilizando o método numérico de Euler de 1° ordem.

Os cálculos foram efetuados considerando-se a decomposição do  $N_2O$  em  $N_2$ e  $O_2$  conforme a Equação 1.1. O comportamento de algumas propriedades como a temperatura, massa molar da mistura, densidade, velocidade do escoamento, frações molares, comportamento das concentrações, calor específico da mistura e diferencial de pressão foram simulados ao longo da posição *x* ao longo do leito catalítico para os propulsores de diâmetro de 15 mm e 25 mm.

A Tabela 5.1 apresenta as constantes e parâmetros usados no programa.

Considerou-se, como condição de entrada no programa, que o aquecimento produzido pelo glow plug elevou a temperatura inicial do óxido nitroso a 523 K ou 250 °C.

As Figuras 5.3 a 5.6 mostram os resultados obtidos para o leito catalítico do propulsor com o diâmetro de 15 mm (D15). As Figuras 5.7 a 5.10 mostram os resultados do propulsor com o diâmetro de 25 mm (D25).

Constantes	Valores
P <sub>cam</sub> (Pa)	506625
T <sub>amb</sub> (K)	298
T <sub>gas</sub> (K)	523
ε (%)	30
h (W/m²K)	18
d <sub>poro</sub> (m)	1,0534e <sup>-8</sup>
ṁ(g/s)	1,63
P <sub>ER</sub> (m)	0,0471
μ <sub>N2O</sub> (Pa.s)	2,74e <sup>-5</sup>
E <sub>am</sub> (J/mol)	250000
<i>k</i> <sub>m</sub> (s⁻¹)	8e <sup>11</sup>
E <sub>at</sub> (J/mol)	190000
$k_t (s^{-1})$	4,25e <sup>12</sup>
R₀ (J/kmol.K)	8314
R <sub>N20</sub> (J/kg.K)	188,95
M <sub>N2O</sub> (kg/kmol)	44
M <sub>N2</sub> (kg/kmol)	28
M <sub>02</sub> (kg/kmol)	32
$ ho_{cat}$ (kg/m <sup>3</sup> )	3699
D15 - r <sub>int</sub> (m)	0,0075
D25 - r <sub>int</sub> (m)	0,0125
r <sub>out</sub> (m)	0,0010
I <sub>en</sub> (m)	0,0940
I <sub>cat</sub> (m)	0,0700

Tabela 5.1 - Constantes e parâmetros usados nas simulações do modelounidimensional em regime permanente em meio poroso.



Figura 5.3 - Comportamento teórico da temperatura e da massa molar da mistura ao longo do leito catalítico em regime permanente (D15).



Figura 5.4 - Comportamento teórico da densidade e da velocidade do escoamento ao longo do leito catalítico em regime permanente (D15).



Figura 5.5 - Comportamento teórico das frações molares e das concentrações das espécies principais ao longo do leito catalítico em regime permanente (D15).



Figura 5.6 - Comportamento teórico do calor específico da mistura e da pressão ao longo do leito catalítico em regime permanente (D15).

Analisando os gráficos das Figuras 5.3 a 5.6 verifica-se a conversão do propelente em produtos com a diminuição da concentração do  $N_2O$  e consequente aumento da concentração de  $N_2$  e  $O_2$ . Isso gera um aumento de temperatura em função da decomposição ao longo do leito, que devido ao seu comprimento, admite decompor cada vez mais propelente na direção *x*. A expansão dos gases gerados provoca uma queda de pressão no leito catalítico, aumentando a velocidade dos gases ao longo do leito em direção à tubeira.

As Figuras 5.7 a 5.10 mostram os testes com um propulsor com diâmetro de 25 mm. Observa-se que a temperatura de regime ocorre com um comprimento reduzido em torno de 25 mm, uma vez que as velocidades alcançadas no escoamento são cerca de 3 vezes menores que as obtidas no leito com diâmetro de 15 mm.



Figura 5.7 - Comportamento teórico da temperatura e da massa molar da mistura ao longo do leito catalítico em regime permanente (D25).



Figura 5.8 - Comportamento teórico da densidade e da velocidade do escoamento ao longo do leito catalítico em regime permanente (D25).



Figura 5.9 - Comportamento teórico das frações molares e das concentrações das espécies principais ao longo do leito catalítico em regime permanente (D25).



Figura 5.10 - Comportamento teórico do calor específico da mistura e da pressão ao longo do leito catalítico em regime permanente (D25).

### 5.2. Modelo Térmico de Parâmetros Concentrados

O modelo teórico transiente desenvolvido aqui para análise simplificada do escoamento no leito catalítico e na tubeira baseou-se no modelo criado por Zakirov (ZAKIROV e ZHANG, 2008). Entretanto, algumas diferenças são importantes. Diferentemente do modelo do Zakirov e Zhang, o presente modelo simula o funcionamento do propulsor em regime pulsado. Outro fator importante é a localização e o tipo de aquecedor adotado. O modelo do Zakirov e Zhang utiliza para pré-aquecimento, uma resistência elétrica acoplada externamente ao corpo do propulsor. O modelo aqui elaborado emprega uma resistência interna tipo glow plug com tempo curto de resposta e aquecimento maior na extremidade. A parte cilíndrica do glow plug foi instalada na injeção e a extremidade mais quente no início do leito catalítico. O óxido nitroso gasoso é injetado na temperatura ambiente até sua vazão mássica nominal e ao entrar em contato com as regiões aquecidas decompõe-se por reação heterogênea e reação homogênea. Quando o propelente se decompõe gerando calor

suficiente, o glow plug é desligado. O modelo esquemático do propulsor é mostrado na Figura 4.18 (b).

### 5.2.1. Considerações e Equacionamento

O modelo elaborado para simular o funcionamento do propulsor foi resolvido utilizando-se o programa OCTAVE (EATON, 2014). As simulações permitem verificar o comportamento das temperaturas médias nos componentes do propulsor em regime transiente.

O algoritmo descreve as diferentes fases de operação do propulsor:

- Aquecedor ligado, usando ar atmosférico e sem vazão de propelente (regime de pré-aquecimento, sem escoamento);
- Aquecedor ligado, com vazão de propelente, mas sem decomposição do propelente (regime de pré-aquecimento, com escoamento e sem entupimento);
- Aquecedor desligado, com decomposição do propelente (regime sem aquecimento, com ou sem entupimento do escoamento);

A leitura dos valores de pressão e funcionamento do glow plug dos dados experimentais fornece o ritmo de funcionamento do propulsor. Transcorrido o período de pré-aquecimento do funcionamento do glow plug (item 1), a vazão mássica de gás começa a ser calculada pelo aumento da pressão da póscâmara e da pressão da linha de alimentação obtidos pelos dados experimentais (item 2). Gradativamente a vazão mássica nominal é estabelecida e o comportamento pulsado do propulsor é obtido pela válvula de controle do Labview que fornece os pulsos programados de propelente. Vale lembrar que a partir desta etapa o controle de temperatura do glow plug permanece desligado (item 3).

Durante o período de pré-aquecimento, o glow plug acoplado à injeção e ao inicio do leito catalítico aquece o ar residente do ambiente na câmara (portanto

sem fluxo). As equações para o período de pré-aquecimento são apresentadas a seguir e são integradas em função do tempo. Os parâmetros  $c_p$ , k, h, A, m e T são respectivamente calor específico, condutividade térmica, coeficiente de convecção, área, massa e temperatura. As constantes térmicas são obtidas a partir da literatura (INCROPERA; DEWITT, 1996). Os índices *iso, vela, cas, cat, amb* e *ar* são respectivamente isolamento térmico, aquecedor, corpo do propulsor, catalisador, ambiente e ar. A Figura 5.11 mostra um esquema do propulsor para o modelo transiente.



Figura 5.11 - Esquema do modelo transiente.

A equação do aquecimento sem fluxo de gás (ar) é

$$m_{ar}c_{par}\frac{dT_{ar}}{dt} = h_{cat}A_{cat}(T_{cat} - T_{ar}) - h_{cas}A_{cas}(T_{cas} - T_{ar}) + h_{vela}A_{vela,ar}(T_{vela} - T_{ar})$$
(5.15)

Nesta etapa somente é considerado o transporte de calor por condução térmica para todas as partes do propulsor, inclusive para o meio poroso do leito catalítico. Portanto os coeficientes de convecção (*h*) em todas as equações

foram substituídos pela condutividade térmica efetiva (NIELD e BEJAN 2006; VAFAI, 2005). As equações que descrevem o aquecimento no isolamento térmico, glow plug (vela), corpo do propulsor e catalisador no interior do propulsor são respectivamente;

$$m_{iso}c_{piso}\frac{dT_{iso}}{dt} = -2k_{iso}A_{cas}\left(\frac{T_{iso}-T_{cas}}{r_{iso}-r_{cas}}\right) - h_{amb}A_{iso}(T_{iso}-T_{amb}) - e_{iso}\sigma A_{iso}(T_{iso}^4 - T_{amb}^4)$$
(5.16)

$$m_{vela}c_{pvela}\frac{dT_{vela}}{dt} = h_{vela}A_{vela,ar}(T_{ar} - T_{vela}) - k_{vela}A_{vela,cat}\left(\frac{T_{vela} - T_{cat}}{r_{int}}\right) + e_{vela}\sigma A_{vela,ar}(T_{ar}^4 - T_{vela}^4) + P_{vela}$$
(5.17)

$$m_{cas}c_{pcas}\frac{dT_{cas}}{dt} = -h_{cas}A_{int}(T_{cas} - T_{ar}) - k_{cat}A_{cam}\left(\frac{T_{cas} - T_{cat}}{r_{int}}\right) + 2k_{iso}A_{cas}\left(\frac{T_{iso} - T_{cas}}{r_{iso} - r_{cas}}\right) - e_{cas}\sigma A_{rad}(T_{cas}^{4} - T_{amb}^{4})$$
(5.18)

$$c_{pcat}m_{cat}\frac{dT_{cat}}{dt} = k_{cat}A_{cas}\left(\frac{T_{cas} - T_{cat}}{r_{int}}\right) - h_{cat}A_{cat}(T_{cat} - T_{ar}) + k_{vela}A_{vela}\left(\frac{T_{vela} - T_{cat}}{r_{int}}\right)$$
(5.19)

Na fase inicial de operação do propulsor, o aquecedor está ligado, mas sem vazão de propelente. Sendo assim uma quantidade de gás (ar do ambiente) contida na câmara é aquecida pelo conjunto. A equação que descreve o aquecimento do ar antes da injeção do propelente pode ser descrita como

$$\frac{dm_{ar}}{dt} = \frac{m_{ar}}{T_{ar}} \frac{dT_{ar}}{dt}.$$
(5.20)

No decorrer do tempo um micro fluxo se estabelece na saída do propulsor em consequência da expansão térmica dos gases e o número de Reynolds pode ser descrito por

$$Re_{ar} = \frac{4\dot{m}_{ar}}{D_c \mu_{ar}}.$$
(5.21)

A Tabela 5.2 mostra as constantes e os parâmetros usados em uma simulação do controle de temperatura no regime de pré-aquecimento, sem escoamento. O gráfico da Figura 5.12 mostra como um exemplo, uma simulação do comportamento do controle utilizado. O controle é mantido em torno 600 K o que garante na extremidade do glow plug 1000K e a evolução das temperaturas nos demais componentes do propulsor pode ser observado na figura.



Figura 5.12 - Evolução da temperatura gás (ar atmosférico) e demais componentes no regime de pré-aquecimento, sem escoamento.

Constantes	Valores
P <sub>amb</sub> (bar)	0,95
T <sub>amb</sub> (K)	298
T <sub>gas</sub> (K)	298
T <sub>vela</sub> (K)	1000
ε (%) porosidade	30
d <sub>poro</sub> (m)	1,0534e⁻ <sup>8</sup>
h <sub>amb</sub> (W/m²K)	18
s (m²/kg)	90000
e <sub>casco</sub> (aço)	0,17
R (J/mol.K)	8,31447
$\sigma (W/m^2K^4)$	5,67e⁻ <sup>8</sup>
$\rho_{cat}$ (kg/m <sup>3</sup> )	2000
$ ho_{a co}$ (kg/m <sup>3</sup> )	7800
$\rho_{iso}(kg/m^3)$	32
r <sub>int</sub> (m)	0,0075
r <sub>cas</sub> (m)	0,0135
r <sub>fla</sub> (m)	0,0300
r <sub>iso</sub> (m)	0,0400
r <sub>out</sub> (m)	0,001
l <sub>en</sub> (m)	0,0940
I <sub>cat</sub> (m)	0,0700
l <sub>fla</sub> (m)	0,0100
c <sub>p,cat</sub> (J/kg.K)	765
c <sub>p,cas</sub> (J/kg.K)	477
c <sub>p,vela</sub> (J/kg.K)	477
c <sub>p,iso</sub> (J/kg.K)	835
k <sub>cat</sub> (W/m.K)	25,2
k <sub>vela</sub> (W/m.K)	14,9
k <sub>iso</sub> (W/m.K)	0,038

Tabela 5.2 - Constantes e parâmetros usados em simulações no regime de préaquecimento, sem escoamento.

As simulações a seguir mostram o comportamento do propulsor após o préaquecimento. Como descrito anteriormente, o glow plug tem um funcionamento abrupto, podendo chegar a 1000 °C na extremidade (dados do manual do glow plug) em poucos segundos. Por este motivo foi adotado o controle de temperatura tipo on/off que não mantêm o glow plug ligado permanentemente, evitando assim, a deterioração precoce dos péletes em contato com a extremidade do aquecedor. Em função disso, tanto nos experimentos como nas simulações não foram obtidas diferenças significativas de comportamento no pré-aquecimento: i) se o controle de temperatura do glow plug for mantido por um intervalo de tempo curto liberando gradativamente a vazão mássica de propelente; ii) ou utilizando um intervalo de tempo maior visando primeiramente aquecer as demais regiões do propulsor sem usar fluxo de gás. Tratando-se de um aquecedor interno de diâmetro de 5 mm em relação a um leito catalítico com diâmetro de 15 mm, o aquecimento obtido se restringe somente às regiões de injeção e do início do leito catalítico.

Portanto, utilizando a primeira opção, é possível utilizar um intervalo de tempo de pré-aquecimento curto usando o glow plug. Contudo é necessário fazer com que uma pequena parcela de gás entre em contato com a parte cilíndrica do glow plug já situada na injeção. Ocorrerá então a decomposição do gás e o calor gerado será dissipado por difusão térmica ao longo do leito rapidamente. Posteriormente, quando a vazão mássica de gás atingir quantidades superiores, o gás encontra um leito aquecido e a reação catalítica ocorre. O glow plug então pode ser desligado e o processo de decomposição se torna autossustentável.

Para a simulação completa, o propulsor foi dividido em domínios que compreendem o gás dentro da câmara, catalisador, corpo do propulsor, isolamento, glow plug e tubeira. O programa inicia carregando todos os dados de entrada como temperaturas iniciais, dimensões e massas dos componentes, bem como, suas propriedades térmicas que foram obtidas da literatura (INCROPERA; DEWITT, 1996; PERRY; GREEN, 1997). A pressão da linha de

alimentação, a pressão na câmara e o acionamento do glow plug adquiridos em tempo real durante os experimentos são considerados dados de entrada e foram utilizados para alimentar o programa continuamente. Um conjunto de equações diferenciais ordinárias foi adequado a esta configuração do propulsor, e compreende da equação da continuidade, concentração de propelente, temperatura do gás, do catalisador, do corpo, do isolamento e temperatura do glow plug:

$$\frac{dm_{gas}}{dt} = \dot{m}_{inj} - \dot{m}_{e}$$
(5.22)

$$\frac{dc_{N_{2}O}}{dt} = \left(\frac{\dot{m}_{inj}c_{in} - \dot{m}_{e}c_{N_{2}O}}{V_{gas}\rho_{N_{2}O}}\right) - \frac{1}{M_{N_{2}O}}\left(\dot{W}_{m} + \frac{\dot{W}_{t}A_{cat}}{V_{gas}}\right)$$
(5.23)

$$m_{gas}c_{pgas}\frac{dT_{gas}}{dt} = (\dot{m}_{inj}c_{pN_2O}T_{in} - \dot{m}_ec_{pgas}T_{gas}) + Q(V_{gas}W_m + A_{cat}W_t)$$
$$-h_{vela}A_{vela,gas}(T_{gas} - T_{vela}) - e_{vela}\sigma A_{vela,gas}(T_{gas}^4 - T_{vela}^4) \quad (5.24)$$
$$-h_{cat}A_{cat}(T_{gas} - T_{cat}) + h_{cas}A_{int}(T_{cas} - T_{gas})$$

$$m_{cat}c_{pcat}\frac{dT_{cat}}{dt} = h_{cat}A_{cat}(T_{gas} - T_{cat}) + k_{vela}A_{vela,cat}\left(\frac{T_{vela} - T_{cat}}{r_{int}}\right) + k_{cat}A_{cam}\left(\frac{T_{cas} - T_{cat}}{r_{int}}\right)$$
(5.25)

$$m_{cas}c_{pcas}\frac{dT_{cas}}{dt} = -h_{cas}A_{int}(T_{cas} - T_{gas}) - k_{cat}A_{cam}\left(\frac{T_{cas} - T_{cat}}{r_{int}}\right) + 2k_{iso}A_{cas}\left(\frac{T_{iso} - T_{cas}}{r_{iso} - r_{cas}}\right) - e_{cas}\sigma A_{rad}(T_{cas}^4 - T_{amb}^4)$$
(5.26)

$$m_{iso}c_{piso}\frac{dT_{iso}}{dt} = -2k_{iso}A_{cas}\left(\frac{T_{iso}-T_{cas}}{r_{iso}-r_{cas}}\right) - h_{amb}A_{iso}(T_{iso}-T_{amb}) - e_{iso}\sigma A_{iso}(T_{iso}^4 - T_{amb}^4)$$
(5.27)

$$m_{vela}c_{pvela}\frac{dT_{vela}}{dt} = h_{vela}A_{vela,gas}\left(T_{gas} - T_{vela}\right) - k_{vela}A_{vela,cat}\left(\frac{T_{vela} - T_{cat}}{r_{int}}\right) + e_{vela}\sigma A_{vela,gas}\left(T_{gas}^{4} - T_{vela}^{4}\right) + P_{vela}$$
(5.28)

Durante o pré-aquecimento com escoamento de propelente considerou-se a ocorrência de reação heterogênea na superfície da vela (glow plug). As taxas de reação homogênea e heterogênea na superfície da vela foram combinadas com o parâmetro  $k_v = 0,01$  fazendo com que 1 % da vazão de gás seja decomposto pelo contato direto com o glow plug aquecido. Esta condição simula o que foi constatado nos experimentos e melhora consideravelmente a difusão térmica ao longo do leito catalítico. As expressões das taxas de reação heterogênea (subscrito *t*) e homogêneas (subscrito *h*) usadas nas simulações são:

$$\dot{W}_{tgas} = \sqrt{Dk_t} e^{-\frac{E_a t}{2RT_{gas}}} c_{N_2 O} M_{N_2 O}$$
 (5.29)

$$\dot{W}_{mgas} = k_m e^{-\frac{E_{am}}{RT_{gas}}} c_{N_2 O} M_{N_2 O}$$
(5.30)

$$\dot{W}_{tvela} = \sqrt{DK_t} e^{-\frac{E_a t}{2RT_{vela}}} c_{N_2 O} M_{N_2 O}$$
(5.31)

$$\dot{W}_{mvela} = k_m e^{-\frac{E_{am}}{RT_{vela}}} c_{N_2 O} M_{N_2 O}$$
 (5.32)

$$\dot{W}_{t} = k_{v}\dot{W}_{tvela} + (1 - k_{v})\dot{W}_{tgas}$$
 (5.33)

$$\dot{W}_m = k_v \dot{W}_{mvela} + (1 - k_v) \dot{W}_{mgas}$$
(5.34)

Deve-se notar que  $\dot{W}_{mvela}$  corresponde à reação homogênea na região da vela.

Propriedades dependentes da temperatura como calor específico, viscosidade dinâmica, densidade e condutividade térmica foram calculadas por polinômios

durante a simulação a fim de obter o valor exato da propriedade correspondente à temperatura de cada intervalo de tempo (INCROPERA; DEWITT, 1996; MATOS, 1998; PERRY; GREEN, 1997). Dados sobre características físicas do catalisador como porosidade e raio médio dos poros, foram obtidos através de análises de porosimetria e BET feitas no laboratório do INPE/LCP e implementados no algoritmo. A porosidade obtida foi de 30 % e o raio médio dos poros de 5,26682e<sup>-9</sup> m. O calor da reação Q utilizado foi de 82 kJ/mol e o coeficiente de convecção  $h_{amb}$  em torno de 18 W/m<sup>2</sup>K (ZAKIROV; ZHANG, 2008). Os demais coeficientes convectivos  $h_{cas}$ ,  $h_{cat}$  e  $h_{vela}$  foram calculados usando número de Nusselt para convecção forçada (INCROPERA e DEWITT, 1996).

$$Nu = 0,332 Re^{0.2} Pr^{\frac{1}{3}}$$
 (5.35)

A difusividade *D* do gás nos poros foi calculada com a mesma fórmula do modelo em regime permanente (Equação 5.14), utilizando a equação de Knudsen (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

A vazão mássica dos gases quentes oriundos da reação deve provocar o entupimento da tubeira localizada na saída da pós-câmara (regime sem aquecimento do glow plug, com ou sem entupimento). Para os cálculos da vazão mássica pela garganta, considerou-se um escoamento isentrópico de uma mistura de gases ideais (ANDERSON, 1990):

$$\frac{T_o}{T} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2}M^2$$
(5.36)

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$
(5.37)

$$\frac{P}{P_o} = \left(\frac{T}{T_o}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}},\tag{5.38}$$

onde a temperatura, densidade e pressão de estagnação são atribuídas às variáveis,  $T_{o}$ ,  $\rho_{o}$  e  $P_{o}$ , respectivamente. A razão entre os calores específicos,  $c_{p}/c_{v}$  é atribuída a letra  $\gamma$ . O número de Mach *M* é relacionado à velocidade do som local,  $V_{s}$ :

$$M = \frac{V}{V_{\rm S}} \tag{5.39}$$

$$V_{\rm S} = \sqrt{\gamma \frac{R_o}{M_{mist}} T_{gas}}$$
(5.40)

A condição de entupimento depende se o fluxo é sônico ou subsônico na garganta da tubeira. A velocidade subsônica na garganta é determinada pelo algoritmo usando a equação:

$$P_{c} \leq \frac{P_{amb}}{\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}$$
(5.41)

Para escoamento com velocidade subsônica através da tubeira, tem-se

$$M_{e}^{2} \cong \frac{2}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{P_{c}}{P_{amb}} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right]$$
(5.42)

A velocidade de exaustão é dada por  $V_e = M_e V_{S,e} = M_e \sqrt{\gamma \frac{R_o}{M_{mist}} T_e}$ , onde a

temperatura de exaustão, T<sub>e</sub>, pode ser obtida de

$$T_{e} = T_{c} \left(\frac{P_{amb}}{P_{c}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$
(5.43)

onde 
$$P_c = \rho_c \frac{R_o}{M_{mist}} T_c$$
 e  $\rho_c = \frac{m_c}{V_c}$ .

Calcula-se a vazão mássica de exaustão por

$$\dot{m}_{e} = \rho_{e} V_{e} A_{e} = \frac{P_{amb}}{\frac{R_{o}}{M_{mist}} T_{e}} . M_{e} \sqrt{\gamma \frac{R_{o}}{M_{mist}} T_{e}} . A_{e} = P_{amb} A_{e} M_{e} \sqrt{\frac{\gamma}{\frac{R_{o}}{M_{mist}} T_{e}}}$$
(5.44)

A vazão mássica de injeção é dada por

$$\dot{m}_{inj} = C_D A_{inj} \sqrt{2\rho_c (P_R - P_c)}$$
(5.45)

onde  $C_D A_{inj} = \frac{\dot{m}_{inj}^*}{\sqrt{2\rho_c^*(P_R^* - P_c^*)}}$ , determinado a partir das condições em regime

entupido.

Calcula-se finalmente a variação de massa de gás na câmara:

$$\frac{dm_c}{dt} = \dot{m}_{inj} - \dot{m}_e \tag{5.46}$$

ou

$$\frac{dm_c}{dt} = C_D A_{inj} \sqrt{2 \frac{m_c}{V_c} (P_R - P_c)} - P_{amb} A_e M_e \sqrt{\frac{\gamma m_c}{P_c V_c} (\frac{P_c}{P_{amb}})^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}}$$
(5.47)

Uma vez calculado  $\frac{dm_c}{dt}$  em função das pressões experimentais, pode-se calcular  $\dot{m}_e = \dot{m}_{inj} - \frac{dm_c}{dt}$  e obter o empuxo do propulsor.

Quando  $P_c > \frac{P_{amb}}{\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}$  utiliza-se a vazão de escoamento entupido:  $\dot{m} = \dot{m}_{inj} = \dot{m}_e = A_g P_c \frac{\gamma \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}}{\sqrt{\gamma \frac{R_o}{M_{mst}}T_{gas}}}$  (5.48)

### 5.2.2. Resultados Obtidos

As equações diferenciais ordinárias foram integradas ao longo do tempo por um código numérico implementado em OCTAVE, usando o método LSODE (HINDMARSH; RADHAKRISHNAN, 1993).

O integrador LSODE utiliza o algoritmo de Hindmarsh-Radhakrishnan, sendo considerado um método alternativo e mais eficiente que os métodos de Runge-Kutta. O LSODE é um método adaptativo que calcula as variáveis em todos os intervalos de tempo informados, mas se o sistema de equações se tornar instável, o passo de tempo diminui para garantir a convergência da solução.

Os gráficos a seguir mostram simulações em regime contínuo usando como referência os dados experimentais do propulsor D15L70, onde parâmetros como decomposição no glow plug, porosidade, energia de ativação, fator préexponencial, convecção para o ambiente e comprimento do leito foram propositalmente alterados para verificar a resposta do algoritmo.

A Tabela 5.3 mostra as constantes e parâmetros de referência para as próximas simulações, exceto os parâmetros modificados que são indicados nas figuras.

Constantes	Valores
P <sub>amb</sub> (bar)	0,95
T <sub>amb</sub> (K)	298
T <sub>gas</sub> (K)	298
Poros. ε (%)	30
d <sub>poro</sub> (m)	1,0534e <sup>-8</sup>
Q (J/mol)	82000
h <sub>amb</sub> (W/m²K)	18
E <sub>am</sub> (J/mol)	250000
$k_m (s^{-1})$	8,0e <sup>11</sup>
E <sub>at</sub> (J/mol)	190000
$K_t$ (s <sup>-1</sup> )	3,0e <sup>5</sup>
k <sub>v</sub> (%)	1
s (m²/kg)	90000
R (J/mol.K)	8,31447
$\sigma (W/m^2 K^4)$	5,67e <sup>-8</sup>
$ ho_{cat}$ (kg/m <sup>3</sup> )	2000
$ ho_{a archi o}$ (kg/m³)	7800
M <sub>N2O</sub> (kg/mol)	0,04401
M <sub>N2</sub> (kg/mol)	0,02801
M <sub>02</sub> (kg/mol)	0,03199
M <sub>Ar</sub> (kg/mol)	0,02897
r <sub>int</sub> (m)	0,0075
r <sub>cas</sub> (m)	0,0135
r <sub>fla</sub> (m)	0,0300
r <sub>iso</sub> (m)	0,0400
r <sub>out</sub> (m)	0,001
l <sub>en</sub> (m)	0,0940
I <sub>cat</sub> (m)	0,0700
I <sub>fla</sub> (m)	0,0100

Tabela 5.3 - Constantes utilizadas nas simulações no regime de pré-aquecimento, com escoamento e sem entupimento (item 2) e no regime sem aquecimento e com entupimento (item 3).
A temperatura de 1000 K (linha azul clara) da Figura 5.13 (a) corresponde à extremidade do glow plug inserida no início do leito catalítico no período de préaquecimento. A parte cilíndrica anterior à extremidade do glow plug se encontra na injeção a uma temperatura menor. O termopar  $T_{inj}$  foi instalado nesta região fornecendo informações para o controlador de temperatura on/off mantendo a temperatura em uma faixa de 523 K a 560 K. O controlador opera desta forma para não expor os péletes em contato direto com o glow plug dentro do leito catalítico a temperaturas muito elevadas por longos intervalos de tempo.

O óxido nitroso é injetado à temperatura ambiente e a decomposição de 1 % de óxido nitroso ocorre ao entrar em contato com glow plug. Esta parcela decomposta é utilizada para a difusão térmica ao longo do leito. Na sequência do gráfico observa-se a região onde o glow plug é desligado perdendo calor. As temperaturas do gás e do catalisador aumentam rapidamente quando ocorre o contato com o glow plug e com a parte inicial do leito aquecido. Mesmo com o desligamento do glow plug, o calor gerado pela reação é suficiente para continuar a decomposição catalítica do gás ao longo do leito catalítico. O incremento de temperatura do corpo do propulsor e do isolamento térmico também pode ser observado na Figura 5.13 (a).

Na Figura 5.13 (b) é mostrado o comportamento da vazão mássica. O pico de vazão mostra o enchimento da câmara. Quando ocorre o entupimento da tubeira, um regime constante é obtido. Também nesta figura é mostrado o comportamento da pressão atingida na câmara até se alcançar o valor nominal de aproximadamente 6 bar, extraído dos dados experimentais e utilizado para o cálculo da vazão mássica.



(b)

Figura 5.13 - Simulação do propulsor até alcançar regime contínuo. Foram utilizados  $E_{at}$ =190000 J/mol, k<sub>t</sub>=3,0e<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>,  $\epsilon$ =30 % e h<sub>amb</sub>=18 W/m<sup>2</sup>K.

Notar que a Figura 5.13 (b), a pressão é um dado experimental de entrada usado para obter a vazão mássica e os gráficos na Figura 5.13 (a).

Como comentado anteriormente, a decomposição de uma pequena parcela de  $N_2O$  (kv = 1,0%) em torno do glow plug no período de pré-aquecimento foi utilizado nos gráficos da Figura 5.13. Para avaliar melhor o efeito desta parcela, nas Figuras 5.14 o fator foi alterado para percentuais menores como kv = 0,8 % e kv = 0,4 %. O valor de 1 % foi atribuído para obter uma margem de segurança e não comprometer a reação nas demais simulações.

As análises feitas no laboratório do INPE/LCP obtiveram uma porosidade no leito catalítico de 30 %. Este valor serviu de referência para os experimentos e foi empregada como parâmetro na simulação da Figura 5.13. Na simulação das Figuras 5.15 é possível perceber o efeito da porosidade do leito com outros valores como 10 %, 40 % e de 60 %.





Figuras 5.14 - Simulações utilizando diferentes parcelas de N<sub>2</sub>O se decompondo em torno do glow plug. Foram utilizados  $E_{at}$ =190000 J/mol, k<sub>t</sub>=3,0e<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>,  $\epsilon$ =30 % e h<sub>amb</sub> =18 W/m<sup>2</sup>K.





Figura 5.15 - Efeito das porosidades  $\epsilon$  no leito catalítico. Foram utilizados  $E_{at}$ =190000 J/mol, K<sub>t</sub>=6,0e<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>, e h<sub>amb</sub> =18 W/m<sup>2</sup>K.

As simulações mostram a dependência da reação no ajuste da energia de ativação e do fator pré-exponencial do catalisador. Na literatura (ZAKIROV; ZHANG, 2008) é possível encontrar a energia de ativação e o fator préexponencial para a reação homogênea com valores de 250 kJ/mol e 8.0e<sup>11</sup> s<sup>-1</sup> para o óxido nitroso. No entanto valores para a reação heterogênea são dependentes exclusivamente do catalisador empregado. Utilizando-se os dados dos experimentos e resultados de simulações obteve-se empiricamente, uma margem de valores para energia de ativação entre 180 kJ/mol e 200  $2,0e^5$  e  $5,0e^{10}$ s<sup>-1</sup> fatores pré-exponenciais entre kJ/mol е para respectivamente. Estes valores ficaram próximos aos obtidos em testes com catalisadores suportados com óxido de ródio testados em laboratório (KAPTEIJN et al., 1996; ESCLAPEZ, 2011). O gráfico da Figura 5.16 (a) mostra que valores de energia de ativação acima desta margem impedem que a reação ocorra. Valores de energia de ativação baixos representam que uma reação ocorre mais facilmente mesmo em temperaturas baixas. Fatores préexponenciais quantificam a reação e com valores fora da margem também provocam distorções. A Figura 5.16 (b) mostra um valor baixo para kt para uma E<sub>at</sub> de 190000 J/mol. A Figura 5.16 (c) mostra o comportamento da reação quando k<sub>t</sub> possui um valor muito alto.



(b)  $E_{at}$ =190000 J/mol e k<sub>t</sub>=2,95e<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>



Figuras 5.16 - Influência dos parâmetros da energia de ativação e do fator préexponencial do catalisador. Foram utilizados *E*=30 % e h<sub>amb</sub> =18 W/m<sup>2</sup>K.

A influência da transferência de calor para o ambiente também foi observada nas Figuras 5.17. O coeficiente de transferência de calor convectivo do isolamento para o ambiente empregado na simulação da Figura 5.13 (a) tem o valor de 18 W/m<sup>2</sup>K de uma margem de 6 W/m<sup>2</sup>K a 30 W/m<sup>2</sup>K (ZAKIROV; ZHANG, 2008). Nas simulações foram empregados como exemplos, valores de 50 W/m<sup>2</sup>K e 150 W/m<sup>2</sup>K. Quanto maior for o valor do parâmetro convectivo maior é a perda de calor por convecção do isolamento térmico para o ambiente. A cobertura de isolamento térmico utilizado no propulsor durante os experimentos tem uma espessura de 10 mm sobre os flanges do corpo, injeção e tubeira que possuem 60 mm de diâmetro. Isto significa que a cobertura de isolamento é bem maior entre os flanges onde se localizam o leito catalítico e a pós-câmara. Nestas regiões, as temperaturas são mais elevadas.



Figura 5.17 - Efeitos do parâmetro de convecção para o ambiente. Foram utilizados  $E_{at}=190000 \text{ J/mol}, \text{ } k_{t}=3,0\text{e}^{5} \text{ s}^{-1} \text{ e } \textbf{ \epsilon}=30 \text{ \%}.$ 

Outro parâmetro modificado foi o comprimento do leito catalítico. Foram mantidas as mesmas condições de simulação em regime contínuo da Figura 5.13 (a) e somente o valor do comprimento do leito catalítico foi modificado. Nas Figuras 5.18 (a) e (b) foram utilizados leitos com 30 mm e 50 mm de comprimento e na Figura 5.18 (c) foi utilizado o leito com 70 mm. Observa-se que com estes parâmetros o leito catalítico com 30 mm não suporta a reação conforme evidenciado nos experimentos. Na câmara de 50 mm, a temperatura do leito e do gás se eleva rapidamente acima de 1000 °C em um primeiro momento, pois um leito reduzido facilita a rápida difusão térmica. Este efeito é reduzido no leito com comprimento de 70 mm.



(a) Leito com comprimento de 30 mm



Figura 5.18 - Efeito do comprimento diferente do leito catalítico. Foram utilizados  $E_{at}$ =190000 J/mol, k<sub>t</sub>=3,0e<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>,  $\epsilon$ =30 % e h<sub>amb</sub> =18 W/m<sup>2</sup>K.

Na simulação da Figura 5.19 (a), foi utilizada uma sequência pulsada com base nos dados de pressão experimentais. O aumento súbito de temperatura do gás no inicio do gráfico é devido ao seu contato com a extremidade do glow plug aquecido. Posteriormente, ocorre o incremento da vazão mássica de propelente, o glow plug é desligado e uma pequena queda de temperatura é percebida no mesmo. O glow plug perde calor para o gás que inicia a sua decomposição. Tanto o gás o leito catalítico iniciam uma rápida ascendência e por condução a extremidade do glow plug é aquecida praticamente aos mesmos patamares.

Na Figura 5.19 (b), observa-se o perfil da temperatura média do gás calculada em todo o leito em comparação com a temperatura mais alta obtida experimentalmente no termopar de saída do leito  $T_4$ . Vale notar que a temperatura  $T_4$  é mais baixa nos primeiros instantes por que ainda não há reação na saída do leito.

Também na Figura 5.19 (b) é demonstrado o comportamento da pressão no leito obtido experimentalmente em torno de 6 bar, que foi utilizada para o cálculo da vazão mássica.



### 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados os resultados de um estudo teóricoexperimental de um propulsor monopropelente catalítico com empuxo de 2 N visando aplicação em correção de órbitas, posicionamento e controle de atitude de satélites.

Foi demonstrada a viabilidade do uso do óxido nitroso como propelente para satélites. Ele apresenta vantagens como não ser tóxico, baixo custo, inflamabilidade reduzida, fácil aquisição e disponibilidade no mercado nacional. Além desses fatores, permite auto pressurização sendo armazenado no estado de saturação com pressão de 50,8 bar a 20 °C (MERRIL, 2008). Também pode ser estocável, podendo ser comprimido em fase gás ou líquida, em amplas faixas de temperatura teoricamente limitada pelo seu ponto triplo (-90.8 °C). Quando estabelecida sua decomposição exotérmica, a reação se torna autossustentável eliminando a utilização de fontes de aquecimento auxiliares. Um propulsor modular foi construído para encontrar as dimensões ótimas para o leito catalítico empregado para sua decomposição.

Como é necessário um período de pré-aquecimento para iniciar a decomposição catalítica do óxido nitroso, a utilização de um glow plug como aquecedor e a utilização da decomposição de uma pequena parcela de propelente para auxiliar na difusão térmica no leito se mostrou bastante satisfatória. Com este procedimento, o período de pré-aquecimento da região da injeção e leito catalítico pode ser reduzido.

Os resultados encontrados mostram que o diâmetro do leito catalítico deve ser compatível com a capacidade do aquecedor e difusão térmica radial. Isto evita regiões pouco aquecidas na periferia do leito como foi visto no propulsor D25L50. Com a periferia menos aquecida, são formadas regiões com péletes

131

não utilizados na reação, prejudicando a eficiência na obtenção de temperaturas elevadas para decomposição térmica do propelente.

Em leitos curtos com quantidade de catalisador reduzida, o óxido nitroso não se decompõe completamente gerando assim menos calor. Consequentemente, parcelas significativas de propelente são perdidas pela tubeira. O problema é agravado quando existem pós-câmaras com comprimentos grandes onde o calor produzido acaba sendo dissipado como foi observado no propulsor D15L30.

Entretanto, nos leitos com razão L/D grandes (comprimentos maiores e diâmetros menores), a decomposição ao longo do mesmo fornece temperaturas elevadas no final do leito catalítico como foi observado no propulsor D15L50 e D15L70. Com pós-câmaras reduzidas, principalmente no caso do propulsor D15L70, os gases quentes provenientes da decomposição perdem menos calor para o corpo e tubeira. Estes gases quentes em expansão passam pela pós-câmara e chegam a tubeira gerando empuxo.

Foi observado que o comportamento pulsado utilizado nos experimentos não expõe o leito catalítico a longos intervalos de funcionamento, o que diminui o desgaste do catalisador. Nos intervalos de tempo onde permanece sem vazão mássica de propelente, ocorre a homogeneização térmica em todo o leito preparando o mesmo para o próximo pulso.

O processo de calcinação do suporte apesar de ter resultados promissores com a diminuição da retração ao longo dos experimentos ainda permanece no foco para estudos. A retração do volume dos péletes favorece a formação de caminhos alternativos ao escoamento do óxido nitroso que pode chegar à tubeira sem decomposição. Com a diminuição da superfície específica, poros localizados mais internamente se tornam inacessíveis e a impregnação com óxido de ródio se torna presente somente na superfície externa do pélete. Com a diminuição dos sítios ativos, o catalisador passa a ser menos eficiente, e os

sítios formados na superfície externa ficam mais vulneráveis a remoção no decorrer de testes com condições mais severas.

Na análise dos parâmetros de eficiência, o propulsor D15L70 obteve os melhores resultados. Os valores médios experimentais de impulso específico alcançaram 990 m/s fornecendo uma eficiência de impulso específico de cerca de 80 %. A velocidade característica média experimental obtida foi de 950 m/s proporcionando uma eficiência de decomposição de 85 %. Estes valores de eficiência mostram que a decomposição do propelente na câmara catalítica não foi completa e as perdas de calor importantes.

O emprego de uma quantidade maior de termopares no leito catalítico possibilitou mapeamento térmico da decomposição ao longo do mesmo. Análises térmicas que utilizam interpolação cúbica puderam ser implementados sendo possível observar graficamente as regiões e termopares que tiveram temperaturas diferentes no leito catalítico para cada pulso e configuração de leito catalítico.

O modelo teórico unidimensional desenvolvido para simular o escoamento em regime permanente no catalisador permitiu estimar parâmetros cinéticos globais das reações homogênea e heterogênea e as perdas de calor no leito catalítico.

Alternativamente, o modelo em regime permanente pode fornecer o comprimento mínimo do leito catalítico, as temperaturas e as frações molares dos produtos ao longo do leito catalítico, uma vez conhecidos os parâmetros cinéticos e as perdas de calor no leito.

Um modelo térmico transiente de parâmetros concentrados foi desenvolvido para analisar o comportamento global do propulsor em regime pulsado. A simulação do funcionamento do propulsor como um todo (injeção, leito catalítico e tubeira) em condições reais possibilita analisar o comportamento de alguns parâmetros sem a necessidade de experimentos.

As características físicas, térmicas, dados experimentais e informações oriundas de análises de laboratório do catalisador foram incorporadas aos modelos obtendo-se simulações razoavelmente realísticas.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função da contração do catalisador utilizado, devida às altas temperaturas durante a decomposição do óxido nitroso, deve ser feita uma reavaliação dos processos de preparação e de calcinação do catalisador. Mesmo com a calcinação da alumina em altas temperaturas efetuada no INPE/LCP, os efeitos da retração do volume dos péletes ainda são notados. A viabilidade sobre a utilização da alumina para decomposição que ocorre a altas temperaturas deve ser avaliada. Também como tópico de pesquisa futuro, a utilização de catalisadores mássicos também como uma alternativa para decomposição do óxido nitroso pode ter resultados interessantes.

A injeção de propelente no propulsor também pode ter seu projeto revisto. A injeção tangencial ao invés de central no flange da câmara de injeção pode apresentar uma alternativa mais eficiente na propagação e homogeneização do fluxo no leito catalítico.

O funcionamento do propulsor e o desempenho do catalisador poderiam ser avaliados em testes de maior duração, sejam contínuos ou pulsados. Para isso seria necessária a utilização de metais ou ligas metálicas resistentes a altas temperaturas.

Os modelos numéricos desenvolvidos também podem ser aperfeiçoados. A implementação de modelos apresenta vantagens, pois torna possível verificar a resposta do projeto como um todo através da modificação de parâmetros antes da concepção final e de experimentos ou então possibilitam obter parâmetros cinéticos globais e estimar as perdas de calor uma vez conhecidos os perfis de temperatura e a composição dos produtos.

Os modelos desenvolvidos permitem prever o comportamento do propulsor qualitativamente, de forma global, mas para uma predição quantitativa detalhada os modelos podem ser bastante refinados.

O modelo transiente apresenta limitações por utilizar temperaturas médias nos domínios inclusive no leito catalítico. Neste caso, um passo inicial seria dividir o leito em várias partes obtendo-se uma aproximação mais realista da evolução da temperatura e de outros parâmetros ao longo do mesmo já mapeado por termopares. Do mesmo modo, o mecanismo reativo adotado e o modelo de escoamento em meio poroso poderiam ser aperfeiçoados.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALBUQUERQUE JUNIOR, J. **Desenvolvimento de um propulsor** eletrotérmico catalítico para satélites usando óxido nitroso como propelente. 2009. 168 p. (INPE-15749-TDI/1494). Dissertação (Mestrado em Propulsão e Combustão) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <a href="http://urlib.net/8JMKD3MGP8W/354QM65">http://urlib.net/8JMKD3MGP8W/354QM65</a>>. Acesso em: 16 abr. 2015.

AMARAL, L. Química. São Paulo: Ed. Loyola, 1995. p. 23-24.

ANDERSON, J. D. J. Modern compressive flow. 2. Ed. McGraw-Hill, 1990.

ARAI, H.; MACHIDA M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to High Temperature catalytic combustion. **Applied Catalysis**, **Elsevier**, p 161 - 176, 1996.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemical Society**. V. 73, p 373 - 380, 1951.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e** otimização de experimentos. Campinas: Ed. da UNICAMP, 1995, 299 p.

BATTA, I.; SOLYMOST, F.; SZABO, Z. Decomposition of nitrous oxide on some doped cupric oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 1, p. 103 - 112, 1962.

BLANC, P. Sur less systèmes de propulsion spatiable à source d'energie separée et à vitesse d'ejection elevée. In :INTERNATIONAL ASTRONAUTICAL CONGRESS, 12., 1961, Washington, D.C. **Proceedings.** New York, NY: Academic, 1963, p.29-39.

BROWN, C. D. **Spacecraft propulsion.** Ohio: Series Editor-in-Chief. AAIA Education Series. Air Force Institute Technology, 1995. 224 p.

BRUNAUER, S.; EMMETT P. H.; TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v 60, p 309 - 319, 1938.

BUSSARD, R. W.; DE LAUER, R. D., **Fundamentals of nuclear flight**. New York, NY: McGraw Hill, 1965.

CAI, G.; SUN, W.; FANG, J.; LI, M.; CONG, Y.; YANG, Z. **Design and performance characterization of a sub-Newton N2O monopropellant thruster.** Aerospace Science and Technology, Elsevier, 2011.

NASA. **Chemical Equilibrium with Applications (CEA).** Cleveland, OH: Glenn Research. Center NASA. 2004. <u>http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaguiDownloadwin.htm</u>

COSTA, F. S. **Análise de propulsores eletrotérmicos.** 127 p (INPE-5240-TDI/440). Dissertação (Tese de mestrado) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, São José dos Campos, Brasil, 1991.

EATON, J., W. **GNU Octave.** Versão 3.8.2. 2014. Disponível em: https://www.gnu.org/software/octave/download.html. Acesso em: 15/01/2014.

ERGUN, S. Fluid Flow Through Packed Columns. **Chemical Engineering Progress**. v. 48. n. 2, 1952.

ESCLAPEZ, S. P. N<sub>2</sub>O Decomposition rhodium/ceria catalysts: From principles to pratical application. PhD Thesis. Inorganic Chemistry Department. Alicante University. Spain. 201 p. 2011.

FIGUEIREDO; J. L.; RIBEIRO; F. R.; **Catálise heterogênea.** Porto, Portugal: Calouste Gulbenkian Foundation, 1989. 353 p.

GOUVÊA, L. H. Análise de desempenho de um motor híbrido utilizando parafina e peróxido de hidrogênio como propelentes. 2007. 169 p. (INPE-15389-TDI/1406). Dissertação (Mestrado em Propulsão e Combustão) -Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<u>http://urlib.net/8JMKD3MGPBW/TTEJUL</u>>. Acesso em: 23 jan. 2015.

HINDMARSH, A., C.; RADHAKRISHNAN, K. **Description and use of LSODE, the livermore solver for ordinary differential equations.** NASA Reference Publication 1327, 1993. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-ID-113855.

HINSHELWOOD, C.; BURK, R. The homogeneous thermal decomposition of nitrous oxide. **Proc. Roy. Soc.**, A106, p. 284 - 291, 1924.

HUMBLE, R.; HENRY, G.; LARSON, W. **Space propulsion analysis and design.** USA: McGraw-Hill, 1995. 748 p.

INCROPERA, F.P.; DEWITT D.P. **Fundamental of heat and mass transfer.** CANADA: John Wiley & Sons, Inc. 1996. 886 p.

JAHN, R. G.; CHOUEIRI, E. Y. **Electric propulsion, encyclopedia of physical science and technology.** Princeton, EUA: University, Academic Press, 2002.

JOFRE, J. B. F. Catalisadores de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados em sistemas propulsivos. 98 p. Dissertação (Tese de mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena - EEL, Lorena, SP, Brasil, 2008.

KAPTEIJN, F; MIRASOL, J. R.; MOULIJN, J. A. Review: Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. ELSEWIER. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 9, p.25-64, Feb 1996.

KARABEYOGLU, A.; DYER, J.; STEVENS, J.; CANTWELL, B. Modeling of N<sub>2</sub>O decomposition events. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, **Proceedings...**Hartford: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 44, 2008.

KAUFMAN, H. R.; ROMINSON, R. Electric thruster performance for orbit raising and maneuvering. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 21, n. 2, p. 180 - 186, 1984.

KAVIANY, M. **Principles of heat transfer in porous media.** 2. ed. New York; Springer. 684 p, 2000.

KEENAN, A.; IYENGAR, R. The decomposition of nitrous oxide on chromiaalumina catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 5, p. 301 - 306, 1966.

KESSAEV, J. **Theory and calculation of liquid propellant engines.** São José dos Campos, Brasil: CTA/IAE. 1997. 298p. Manual - Moscow Aviation Institute. Fundamental Course in Engine Design. São José dos Campos: CTA/IAE.

LAWRENCE, T. J. Research into resistojet rockets for small satellite applications. PHD thesis - University of Surrey, Guildford, Surrey, UK., 1998.

LAWRENCE, T.; SWEETING, M.; PAUL, M.; HUMBLE., R.; DRUM, J.; SELLERS, J. Results of cold gas and resistojet research for small satellite application. In: ANNUAL AIAA/USU CONFERENCE ON SMALL SATELLITES, 11.,1997, Logan, Utah. **Proceedings...** Logan, Utah: Utah State University, 1997. paper SSC97-XII-3.

LAWRENCE, T. J.; ZAKIROV, A. V.; SWEETING, M. N. Surrey research on nitrous oxide catalytic decomposition for space applications. In: ANNUAL AIAA/USLJ CONFERENCE ON SMALL SATELLITES, 2000 - Utah. **Proceedings...** Utah: AIAA/USLJ, 2000. v. 14.

LI, Y.; ARMOR, J. N. Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged zeolites. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 1, n. 3, p L21 - L29, 1992. Disponível em: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092633739280019V. LOHNER, K.A.; SCHERSON, Y.D.; LARIVIERE, B.W.; CANTWELL, B.J.; KENNY, T.W. **Nitrous oxide monopropellant gas generator development.** Distribuition Authorized to US Government Agency Only, Critical Technology, November, 2008.

LOHNER; K.; DYER; J.; DORAN; E.; DUNN; Z.; KRIEGER; B.; DECKER; V.; WOOLEY; E.; SADHWANI; A.; CANTWELL; B.; KENNY; T. **Design and development of a sub-scale nitrous oxide monopropellant gas generator.** Stanford: American Institute of Aeronautics and Astronautics, Stanford University, 2007.

MAIA, F. F. Novo catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em micropropulsores de satélites. 2012. 119 p. (sid.inpe.br/mtcm19/2012/04.04.21.02-TDI). Dissertação (Mestrado em Propulsão e Combustão) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012. Disponível em: <<u>http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3BLCN6E</u>>. Acesso em: 26 jan. 2015.

MAKLED, A. E.; BELAL H. Modeling of hydrazine decomposition for monopropellant thrusters. IN: INTERNATIONAL CONFERENCE ON AEROSPACE SCIENCES & AVIATION TECHNOLOGY, ASAT - 13, Cairo. **Proceedings...** Cairo, Egypt: Military Technical College, Kobry Elkobbah, 2009.

MATOS, M. A. A. **Propriedades termofísicas de alguns gases, sólidos e água.** Aveiro. Universidade de Aveiro / Departamento de Ambiente e Ordenamento, 1998. Relatório Técnico.

MERRIL, C. **Nitrous oxide explosive hazards.** Edwards AFB, CA: Air Force Research Laboratory, 2008.

NIELD, D. A.; BEJAN A. **Convection in porous media.** 3. ed. USA; Springer. 2006. 640 p.

PLUMLEE, D.; STECIAK J. Development of a monopropellant micro-nozzle and Ion Mobility spectrometer in LTCC. IN: CERAMIC INTERCONNECT TECHNOLOGY WORKSHOP, 27-28 de Abr. de 2004, Denver CO. **Proceedings...** Denver: LTCC 2004.

PRASAD, K.S.; RAO, C.S.; RAO, D.N. Application of design of experiments to plasma arc welding process: a review. **J. of the Braz. Soc. Of Mech. Sci. & Eng.** ABCM, v. 34, p. 1-75, 2012.

RAMOS, T. S. Investigação teórico-experimental de um propulsor eletrotérmico catalítico para satélites usando peróxido de hidrogênio como propelente. 2012. 108 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.18.20.59-TDI). Dissertação (Mestrado em Propulsão e Combustão) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012. Disponível em: <<u>http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B7RMUP</u>>. Acesso em: 26 jan. 2015.

SANSCRAINTE, W. Hydrogen peroxide attitude control systems. **Planetary and Space Science**, v.4, p. 184-193, 1961. Disponível em: <u>http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032063361901313</u>.

SCHERSON, Y.; LOHNER K. A Monopropellant gas generator based on N2O decomposition for "green" propulsion and power applications. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 45., 2009, Denver, Colorado, EUA. **Proceedings...** Denver: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2009.

SMITH, J., M. **Chemical engineering kinetics.** 2. ed. International Student Edition. McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 1970.

SOARES NETO, T. G. **Apostila de catálise**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, curso de Engenharia e Tecnologias Espaciais. 2011.

STARK, J. P. W. J.; SWINERD, G.G. Mission analysis. In: FORTESCUE, P.; STARK, J., SWINERD, G. (Eds.). **Spacecraft systems engineering**. 3. ed. John Wiley & Sons, 2003. p 111-167.

SUTTON, G. P. **Rocket propulsion elements.** New York: John Wiley and Sons, 2001. 573 p.

TURNER, M. J. L. Rocket and spacecraft propulsion, principles, practice and new developments. Chichester-UK: Springer-Praxis, 2009.

TURNS, S. R. **An introduction to combustion** - concepts and applications. 2. ed. McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering, 2000.

VAFAI, K. **Handbook of porous media.** 2. ed. London – UK: Taylor & Francis Group, LLC. 2005. 742 p.

VIEIRA, R.; BASTOS NETTO, D.; BERNHARDT, P.; LEDOUX, M. J., CUONG, P. Decomposição catalítica da hidrazina sobre irídio suportado em compósitos à base de nanofibras de carbono para propulsão espacial: teste em condições reais. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 42-45, 2005.

VIEIRA, R.; CUONG, P.; KELLER, N.; LEDOUX, M. J. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 665-669, 2003.

YUZAKI, K.; YARIMIZU, T.; AOYAGI, K.; ITO, S.; KUNIMORI, K. Catalytic decomposition of n2o over supported rh catalysts: effects of supports and rh dispersion. **Catalysis Today**, v. 45, p. 129 - 134, 1998.

ZAKIROV, A. V.; ZHANG, H. A model for the operation of nitrous oxide monopropellant. **Elsevier Aerospace Science and Technology**, v. 12, p. 318 - 323, 2008.

ZAKIROV, V.; SWEETING, M.; GOEMAN, V.; LAWRENCE, T. Surrey research on nitrous oxide catalytic decomposition for space applications. IN: AIAAUSU CONFERENCE ON SMALL SATELLITES. 14, 2000, Logan, UT. **Proceedings...** Logan: Utah State University. 2000 p. 1 - 9. Disponível em: http://smallsat.org/proceedings/14/tsxi/xi-6.pdf.

ZAKIROV, V.; SWEETING, M.; LAWRENCE, T.; An update on surrey nitrous oxide catalytic decomposition research. In: AIAA/USU CONFERENCE ON SMALL SATELLITES, 15., 2001, logan. Utah. **Proceedings...** Logan: AIAA/USU, 2001c. paper SSC01-XI-2.

ZAKIROV, V.; SWEETING, M.; LAWRENCE, T.; SELLERS, J. Nitrous oxide as rocket propellant. **Acta Astronautica**, v. 48, n. 5-12, p. 353 - 362, 2001.

ZAKIROV, V.; LI, L. Small satellite propulsion challenges. In: EUROPEAN CONFERENCE FOR AEROSPACE SCIENCES (EUCASS), 2004 - Shanghai. **Proceedings...** Shanghai: Tsinghua University, P.R. China. 2004.

ZAKIROV, V.; LIMING, L.; KE, G. N<sub>2</sub>O Propulsion research at tsinghua: 2003. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GREEN PROPELLANTS FOR SPACE PROPULSION, 2004, Cagliary, Sardinha, Italy. **Proceedings...** Cagliary: European Space Agency. 2004.

## **APÊNDICE A**

# Modelo de Reator Unidimensional em Regime Permanente em Meio Poroso

### A.1 Balanço de massa das espécies participantes

Fazendo um balanço de massa da espécie i através de um elemento de volume de espessura  $\Delta x$  ao longo do escoamento, pode-se escrever:

$$\dot{m}\Delta Y_i = (\dot{m}Y_i)_{x+\Delta x} - (\dot{m}Y_i)_x = \dot{m}_i^{\prime\prime\prime}A\Delta x = \dot{m}_i^{\prime\prime\prime}V$$

onde  $\dot{m}$  é a vazão mássica da mistura gasosa,  $Y_i$  é a fração mássica da espécie i,  $\dot{m}_i^m$  é a taxa de reação em massa da espécie *i*, *x* é a posição ao longo do escoamento, *V* é o volume do elemento de volume,  $\Delta x$  é a espessura do elemento de volume e  $\Delta Y_i$ é variação da fração mássica da espécie *i* no elemento de volume.

Usando a aproximação de Taylor,  $\dot{m}\Delta Y_i = \dot{m}_i^{\prime\prime} \left(A + \frac{1}{2}\Delta A\right) \Delta x$ , obtém-se:

$$\frac{\Delta Y_i}{\Delta x} = \frac{\dot{m}''_i \left(A + \frac{1}{2}\Delta A\right)}{\dot{m}}$$

onde A é a área da seção transversal do elemento de volume na posição *x*. Desprezando a parte pequena  $\frac{1}{2}\Delta A$ , tem-se

$$\frac{\Delta \mathbf{Y}_i}{\Delta \mathbf{x}} = \frac{\dot{m}_i'' \mathbf{A}}{\dot{m}}$$

Fazendo o limite  $\Delta x \Rightarrow 0$  fica-se com

$$\frac{dY_i}{dx} = \frac{\dot{m}_i''A}{\dot{m}}.$$

Substituindo  $\dot{m} = \rho v_x A$ , resulta  $\frac{dY_i}{dx} = \frac{\dot{m}''A}{\rho v_x A}$  e como  $\dot{m}''' = M_i \dot{W}'''$ , obtém-se:

$$\frac{dY_i}{dx} = \frac{M_i \dot{W}_i'''}{\rho v_x}$$

onde  $\rho$  é a densidade da mistura gasosa,  $M_i$  é a massa molar da espécie *i*,  $W_i'''$  é a taxa de reação (kg-mol/m<sup>3</sup>/s) da espécie *i* e a  $v_x$  é a velocidade do escoamento no ponto *x*.

#### A.2 Conservação de massa da mistura

Considerando escoamento em regime permanente unidimensional, pode-se escrever a seguinte equação de conservação de massa da mistura em um elemento de volume diferencial ao longo do escoamento:

$$\frac{d(\rho v_x A)}{dx} = 0$$

e assim temos que

$$Av_{x}\frac{d\rho}{dx}+\rho A\frac{dv_{x}}{dx}+\rho v_{x}\frac{dA}{dx}=0.$$

Multiplicando a expressão anterior por  $\frac{1}{Av_x}$ 

$$\frac{d\rho}{dx} + \frac{\rho}{v_x}\frac{dv_x}{dx} + \frac{\rho}{A}\frac{dA}{dx} = 0$$

e multiplicando por  $\frac{1}{\rho}$  obtém-se

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{v_x}\frac{dv_x}{dx} + \frac{1}{A}\frac{dA}{dx} = 0.$$

## A.3 Balanço de energia

Considerando escoamento em regime permanente unidimensional, pode-se escrever a seguinte equação de conservação de massa da mistura em um elemento de volume diferencial ao longo do escoamento:

$$\frac{d\left(h+\frac{v_x^2}{2}\right)}{dx} + \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{\dot{m}} = 0$$

e fazendo a diferenciação pela regra do produto tem-se

$$\frac{dh}{dx} + v_x \frac{dv_x}{dx} + \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{\dot{m}} = 0$$

para  $\dot{Q}'' = 0$  (adiabático).

Usando a equação  $\frac{dh}{dx} = c_p \frac{dT}{dx} + \sum_{n=1}^n h_i \frac{dY_i}{dx}$  e substituindo na anterior, dá:

$$c_{p}\frac{dT}{dx} + \sum_{n=1}^{n}h_{i}\frac{dY_{i}}{dx} + v_{x}\frac{dv_{x}}{dx} + \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{\dot{m}} = 0$$

Inserindo  $\frac{dY_i}{dx} = \frac{M_i \dot{W}'''}{\rho V_x}$  na equação anterior resulta

$$c_{p} \frac{dT}{dx} + \sum_{n=1}^{n} h_{i} \frac{M_{i} \dot{W}'''}{\rho v_{x}} + v_{x} \frac{dv_{x}}{dx} + \frac{P_{ER} \dot{Q}''}{\dot{m}} = 0.$$

Isolando o  $\frac{dv_x}{dx}$  da equação  $\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{v_x}\frac{dv_x}{dx} + \frac{1}{A}\frac{dA}{dx} = 0$  e substituindo na equação anterior, fica:

$$c_{\rho}\frac{dT}{dx} + \sum_{n=1}^{n}h_{i}\frac{M_{i}\dot{W}'''}{\rho v_{x}} + v_{x}\left(-\frac{v_{x}}{\rho}\frac{d\rho}{dx} - \frac{v_{x}}{A}\frac{dA}{dx}\right) + \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{\dot{m}} = 0.$$

Fazendo as multiplicações e isolando  $\frac{dT}{dx}$ , obtém-se

$$\frac{dT}{dx} = \frac{v_x^2}{\rho c_\rho} \frac{d\rho}{dx} + \frac{v_x^2}{c_\rho A} \frac{dA}{dx} - \frac{P_{ER} \dot{Q}''}{c_\rho \dot{m}} - \frac{1}{\rho v_x c_\rho} \sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i''' .$$

## A.4 Balanço da quantidade de movimento na direção x

Para escoamento em meios porosos pode-se adotar a equação de Ergun:

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\rho v_x (1-\varepsilon)}{d_{poro} \varepsilon^3} \left[ \frac{150(1-\varepsilon)}{\text{Re}} + 1,75 \right] = \text{Ergun}$$

onde P é a pressão.

Da equação dos gases ideais escreve-se

$$P=\frac{\rho R_0 T}{M_{Mist}}.$$

Diferenciando a equação anterior

$$\frac{dP}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \frac{\rho R_0 T}{M_{Mist}} \right)$$

$$\frac{dP}{dx} = R_0 T M_{Mist}^{-1} \frac{d\rho}{dx} + R_0 \rho M_{Mist}^{-1} \frac{dT}{dx} - R_0 \rho T M_{Mist}^{-2} \frac{dM_{Mist}}{dx}$$

$$\frac{dP}{dx} = \frac{R_0 T}{M_{Mist}} \frac{d\rho}{dx} + \frac{R_0 \rho}{M_{Mist}} \frac{dT}{dx} - \frac{R_0 \rho T}{M_{Mist}^2} \frac{dM_{Mist}}{dx}$$

Como 
$$\frac{P}{\rho} = \frac{R_0 T}{M_{Mist}};$$
  $\frac{P}{T} = \frac{R_0 \rho}{M_{Mist}};$   $P = \frac{R_0 \rho T}{M_{Mist}}$ , tem-se que  
 $\frac{dP}{dx} = \frac{P}{\rho}\frac{d\rho}{dx} + \frac{P}{T}\frac{dT}{dx} - \frac{P}{M_{Mist}}\frac{dM_{Mist}}{dx}.$ 

Substituindo 
$$\frac{dP}{dx} = Ergun$$
 fica-se com:  
 $Ergun = \frac{P}{\rho} \frac{d\rho}{dx} + \frac{P}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{P}{M_{Mist}} \frac{dM_{Mist}}{dx}$  e multiplicando por  $\frac{1}{P}$ , fica:  
 $\frac{Ergun}{P} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{M_{Mist}} \frac{dM_{Mist}}{dx}$ .

Inserindo a equação da temperatura tem-se

$$\frac{Ergun}{P} = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{T}\left(\frac{v_x^2}{\rho c_p}\frac{d\rho}{dx} + \frac{v_x^2}{c_pA}\frac{dA}{dx} - \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{c_p\dot{m}} - \frac{1}{\rho v_x c_p}\sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i'''\right) - \frac{1}{M_{Mist}}\frac{dM_{Mist}}{dx}.$$

Inserindo  $\frac{dM_{Mist}}{dx} = -M_{Mist}^2 \sum_{n=1}^n \left(\frac{1}{M_i} \frac{dY_i}{dx}\right)$  na equação anterior

$$\frac{Ergun}{P} = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{T}\left(\frac{v_x^2}{\rho c_p}\frac{d\rho}{dx} + \frac{v_x^2}{c_p A}\frac{dA}{dx} - \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{c_p \dot{m}} - \frac{1}{\rho v_x c_p}\sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i'''\right)$$
$$-\frac{1}{M_{Mist}}\left(-M_{Mist}^2\sum_{n=1}^n \left(\frac{1}{M_i}\frac{dY_i}{dx}\right)\right)$$

e organizando fica

$$\frac{Ergun}{P} = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{T}\left(\frac{v_x^2}{\rho c_p}\frac{d\rho}{dx} + \frac{v_x^2}{c_p A}\frac{dA}{dx} - \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{c_p \dot{m}} - \frac{1}{\rho v_x c_p}\sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i'''\right) + M_{Mist}\sum_{n=1}^n \frac{1}{M_i}\frac{dY_i}{dx} + \frac{V_x^2}{c_p A}\frac{dA}{dx} - \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{c_p \dot{m}} - \frac{1}{\rho v_x c_p}\sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i'''\right) + M_{Mist}\sum_{n=1}^n \frac{1}{M_i}\frac{dY_i}{dx} + \frac{V_x^2}{c_p A}\frac{dA}{dx} - \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{c_p \dot{m}} - \frac{1}{\rho v_x c_p}\sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i'''$$

Substituindo a equação  $\frac{dY_i}{dx} = \frac{M_i \dot{W}_i'''}{\rho V_x}$  na anterior

$$\frac{Ergun}{P} = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dx} + \frac{v_x^2}{T\rho c_p}\frac{d\rho}{dx} + \frac{v_x^2}{Tc_p A}\frac{dA}{dx} - \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{Tc_p \dot{m}} - \frac{1}{T\rho v_x c_p}\sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i''' + M_{Mist}\sum_{n=1}^n \frac{1}{M_i}\frac{M_i \dot{W}_i'''}{\rho v_x}$$

e obtém-se

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dx} + \frac{v_x^2}{T\rho c_p}\frac{d\rho}{dx} = \frac{Ergun}{P} - \frac{v_x^2}{Tc_pA}\frac{dA}{dx} + \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{Tc_p\dot{m}} + \frac{1}{T\rho v_x c_p}\sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i''' - \frac{M_{Mist}}{\rho v_x}\sum_{n=1}^n \dot{W}_i'''$$

Multiplicando por  $\rho$ , fica-se com

$$\frac{d\rho}{dx} + \frac{v_x^2}{Tc_p}\frac{d\rho}{dx} = \frac{\rho Ergun}{P} - \frac{\rho v_x^2}{Tc_p A}\frac{dA}{dx} + \frac{\rho P_{ER}\dot{Q}''}{Tc_p \dot{m}} + \frac{1}{Tv_x c_p}\sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i''' - \frac{M_{Mist}}{v_x}\sum_{n=1}^n \dot{W}_i'''$$

e depois multiplica-se por P

$$\frac{Pd\rho}{dx} + \frac{Pv_x^2}{Tc_p}\frac{d\rho}{dx} = \rho Ergun - \frac{P\rho v_x^2}{Tc_p A}\frac{dA}{dx} + \frac{P\rho P_{ER}\dot{Q}''}{Tc_p \dot{m}} + \frac{P}{Tv_x c_p}\sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i''' - \frac{PM_{Mist}}{v_x}\sum_{n=1}^n \dot{W}_i''' \cdot \frac{P}{Tv_x} \frac{P}{Tv_x} \frac{d\rho}{dx} + \frac{P\rho P_{ER}\dot{Q}''}{Tc_p \dot{m}} + \frac{P}{Tv_x} \frac{P}{Tv_x}$$

Colocando alguns termos em evidência,

$$\frac{d\rho}{dx}\left(P+\frac{Pv_x^2}{Tc_p}\right) = \rho Ergun - \frac{P\rho v_x^2}{Tc_p A}\frac{dA}{dx} + \frac{P\rho P_{ER}\dot{Q}''}{Tc_p \dot{m}} + \frac{P}{Tv_x c_p}\sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i''' - \frac{PM_{Mist}}{v_x}\sum_{n=1}^n \dot{W}_i''''$$

e usando novamente o termo de pressão  $P = \frac{\rho R_0 T}{M_{Mist}}$  em parte da equação tem-

se:

Tomando-se somente parte do somatório  $\frac{\rho R_0}{M_{Mist}V_x c_p} \sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i''' - \frac{\rho R_0 T}{V_x} \sum_{n=1}^n \dot{W}_i'''$ 

e colocando em evidência tem-se

$$\frac{\rho R_0}{v_x} \left( \sum_{n=1}^n \frac{h_i M_i \dot{W}_i''}{M_{Mist} c_p} - T \sum_{n=1}^n \dot{W}_i''' \right) \quad \mathbf{e} \quad \frac{\rho R_0}{M_{Mist} c_p v_x} \left( \sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}''' - T c_p M_{Mist} \sum_{n=1}^n \dot{W}_i''' \right).$$

Multiplica-se por  $\frac{M_i}{M_i}$  no segundo termo

$$\frac{\rho R_o}{M_{Mist} c_\rho v_x} \left( \sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i''' - T c_\rho M_{Mist} \sum_{n=1}^n \dot{W}_i'' \frac{M_i}{M_i} \right)$$

obtendo-se

$$\frac{\rho R_o}{M_{Mist} c_\rho v_x} \sum_{n=1}^n M_i \dot{W}_i^{\text{m}} h_i - \frac{T c_\rho M_{Mist}}{M_i} \right).$$

Retornando à equação original:

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{-\frac{\rho^2 V_x (1-\varepsilon)}{d_{\rho o r o} \varepsilon^3} \left(\frac{150(1-\varepsilon)}{Re} + 1.75\right) - \frac{\rho^2 R_0 V_x^2}{M_{Mist} c_\rho A} \frac{dA}{dx} + \frac{\rho^2 R_0 P_{ER} \dot{Q}''}{M_{Mist} c_\rho \dot{m}}}{P\left(1 + \frac{V_x^2}{Tc_\rho}\right)} + \frac{\frac{\rho R_0}{M_{Mist} V_x c_\rho} \sum_{n=1}^n M_i \dot{W}_i \left(h_i - \frac{Tc_\rho M_{Mist}}{M_i}\right)}{P\left(1 + \frac{V_x^2}{Tc_\rho}\right)}$$

mas como o termo  $\frac{dA}{dx} = 0$  considerando a área constante, o termo de área é excluído.

A.5 Equações usadas no modelo de escoamento em regime permanente no catalisador

$$\frac{dT}{dx} = \frac{v_x^2}{\rho c_p} \frac{d\rho}{dx} - \frac{P_{ER}\dot{Q}''}{c_p \dot{m}} - \frac{1}{\rho v_x c_p} \sum_{n=1}^n h_i M_i \dot{W}_i'''$$

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{-\frac{\rho^2 v_x (1-\varepsilon)}{d_{\rho o r o} \varepsilon^3} \left(\frac{150(1-\varepsilon)}{Re} + 1.75\right) + \frac{\rho^2 R_0 P_{ER} \dot{Q}''}{M_{Mist} C_{\rho} \dot{m}} + \frac{\rho R_0}{M_{Mist} v_x C_{\rho}} \sum_{n=1}^n M_i \dot{W}_i \left(h_i - \frac{T c_{\rho} M_{Mist}}{M_i}\right)}{P\left(1 + \frac{v_x^2}{T c_{\rho}}\right)}$$

$$\frac{dY_i}{dx} = \frac{M_i \dot{W}_i'''}{\rho V_x}$$