

PERFORMANCE DE PROPULSORES HÍBRIDOS UTILIZANDO PARAFINA E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Leonardo Henrique Gouvêa¹

Ricardo Vieira²

Fernando de Souza Costa³

leo@lcp.inpe.br

rvieira@lcp.inpe.br

fernando@lcp.inpe.br

^{1,2,3} Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, INPE
Caixa Postal 01, Cachoeira Paulista, 12630-000, SP

Resumo. Neste trabalho é descrita uma análise teórica do desempenho de propulsores híbridos utilizando misturas de parafinas e soluções de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em água. Faz-se uma comparação da parafina sólida com outros polímeros (PE e HTPB) utilizados em sistemas híbridos convencionais e com sistemas bi-propelentes líquidos usando RP-1, tendo o peróxido como oxidante. O uso de parafina de maior peso molecular fornece um ganho marginal de desempenho enquanto a adição de alumínio em pó pode aumentar significativamente a temperatura de chama adiabática, o impulso específico em equilíbrio e reduzir a razão de mistura oxidante/combustível necessária para se obter o impulso específico máximo, diminuindo a massa do oxidante.

Palavras-chave: parafina, H_2O_2 , propulsão híbrida, impulso específico, alumínio.

1. INTRODUÇÃO

Sistemas propulsivos híbridos utilizam propelentes em fases diferentes, sendo o caso mais comum o uso do combustível na fase sólida e o oxidante na fase líquida. Foguetes híbridos são conhecidos desde a década de 1950, porém não têm recebido tanta atenção quanto os sistemas exclusivamente a propelentes sólidos ou os sistemas exclusivamente a propelentes líquidos, mono e bi-propelentes.

A busca por meios propulsivos mais seguros, menos complexos, porém com alto nível de controle, tem levado muitos pesquisadores em todo o mundo a direcionarem seus esforços na investigação da viabilidade do emprego de sistema à propulsão híbrida como alternativa aos já empregados sistemas sólidos e líquidos.

A segurança dos sistemas híbridos esta diretamente ligada ao fato de combustível e oxidante serem armazenados separadamente, de forma diferente ao que ocorre nos sistemas a propulsão sólida. Outra característica importante que tange a segurança é a independência da taxa de regressão com a pressão de câmara, o que torna sistemas híbridos muito mais seguros do que sólidos.

Combustíveis utilizados em motores híbridos são considerados atóxicos e não perigosos gerando produtos geralmente menos poluentes dos que os outros sistemas.

Uma menor complexidade vem do fato de apenas um dos propelentes estar no estado líquido, significando que apenas parte do sistema de injeção que seria necessário em sistemas líquidos bi-propelente será necessário no sistema híbrido.

A questão do controle diz respeito à capacidade de iniciar, parar e reiniciar o funcionamento do sistema propulsivo de forma relativamente simples, como é desejável em muitas aplicações específicas além de ser importante no que diz respeito à segurança.

Um dos maiores vilões da propulsão híbrida é a baixa taxa de regressão apresentada pelos combustíveis até então utilizados, podendo ser citados HTPB e PE.

Já bem conhecido, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) vem há décadas sendo usado em sistemas propulsivos, como mostrado em Walter (1954), que relatou suas experiências junto à marinha alemã durante a segunda guerra mundial, onde se empregou peróxido de hidrogênio em motores ATO (Assisted Take Off). No referido trabalho, foram pesquisadas características referentes à decomposição e à detonação do peróxido de hidrogênio, onde se mostrou que o peróxido de hidrogênio de concentração abaixo de 82% não é detonável e que a pressão não influencia na sua velocidade de decomposição.

A parafina empregada como combustível, principalmente em iluminação por velas, faz parte do cotidiano da humanidade há centenas de anos, porém utilizá-la como propelente de foguetes híbridos é algo realmente novo.

Recentemente, em trabalhos realizados na universidade de Stanford e no centro de pesquisas Ames-NASA (Karabeyoglu et al, 2003), foi desenvolvido um novo combustível a base de parafina cuja taxa de regressão é aproximadamente três vezes maior do que a dos combustíveis híbridos convencionais.

Resultados promissores têm entusiasmado muitos pesquisadores (Brown e Lydon, 2005; Karabeyoglu et al, 2003; Santos et al, 2005) a estudar o uso da parafina como combustível com diferentes oxidantes, como oxigênio líquido (LOX), oxigênio gasoso (GOX), óxido nitroso (N_2O) e H_2O_2 , caracterizando a performance de cada par propelente.

2. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Um programa em linguagem MATLAB foi escrito para determinar a composição e a temperatura de equilíbrio a pressão constante, para a combustão de uma parafina qualquer C_nH_{2n+2} com H_2O_2 em solução aquosa. Utilizou-se o método das constantes de equilíbrio, considerando H_2O , CO_2 , CO , O_2 , H_2 , OH , H e O como os produtos da combustão. Para obter a composição de equilíbrio foi necessário inicialmente estimar a entalpia de formação de uma parafina.

2.1 Cálculo da Energia de Formação de uma Parafina

A Fig. (1) mostra um esquema da molécula de parafina.

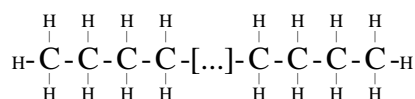
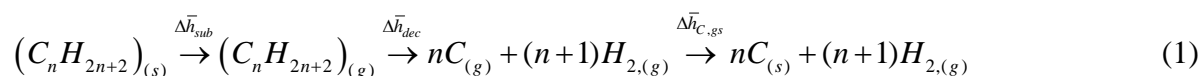


Figura 1. Molécula de parafina C_nH_{2n+2}

O cálculo da energia de formação de uma parafina sólida pode ser feito determinando-se a energia necessária para quebrar a molécula C_nH_{2n+2} em seus elementos fundamentais a partir de sua forma original:



Conforme a Eq. (1), são necessárias 3 variações de entalpia:

- i) $\Delta \bar{h}_{sub}$ para sublimação de um mol da parafina sólida;

- ii) $\Delta \bar{h}_{dec}$ para decompor um mol da parafina gasosa em gases simples;
- iii) $\Delta \bar{h}_{C,gs}$ para transformar um mol de carbono gasoso em carbono sólido.

O item i pode ser obtido experimentalmente, ou obtido na literatura, e o item iii corresponde à entalpia de formação do carbono gasoso, igual a 715 kJ/mol de C. O item ii pode ser calculado considerando que para dissociar a molécula de parafina, deve-se:

- i) quebrar $n - 1$ ligações C-C, necessitando $347(n-1)$ kJ/mol;
- ii) quebrar $2n + 2$ ligações C-H, necessitando $414(2n+2)$ kJ/mol
- iii) formar $n + 1$ moléculas H_2 , liberando $436(n+1)$ kJ/mol.

Desta forma:

$$\Delta \bar{h}_{dec} = 347(n-1) + 828(n+1) - 436(n+1) \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

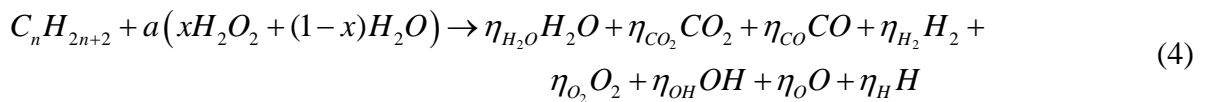
Somando-se a esta entalpia de decomposição, a entalpia de formação do carbono gasoso e a entalpia de sublimação da parafina sólida, fornece:

$$\bar{h}_{f,s}^0 = -(24n + 45 + \Delta \bar{h}_{sub}) \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

A Eq.(3) é uma expressão geral para calcular a entalpia de formação para uma parafina C_nH_{2n+2} sólida qualquer, conhecido o número de átomos de carbono na molécula. O sinal (-) da Eq. (3) é proveniente do fato de a energia para se formar a parafina sólida é a mesma para decompô-la porém com seu sinal trocado.

2.2 Combustão da Parafina com Peróxido de Hidrogênio

A combustão de uma parafina com uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio tendo fração molar x , é descrita pela equação química



Usando o princípio da conservação de átomos (ou massa das espécies), têm-se:

$$C: n = \eta_{CO_2} + \eta_{CO} \quad (5)$$

$$H: \eta_{H_2O} + \eta_{H_2} + \frac{\eta_{OH}}{2} + \frac{\eta_H}{2} = n + 1 + a \quad (6)$$

$$O: (x + 1)a = \eta_{H_2O} + 2\eta_{CO_2} + \eta_{CO} + 2\eta_{O_2} + \eta_{OH} + \eta_O \quad (7)$$

Foram consideradas as seguintes reações, com as respectivas relações de equilíbrio K_P :





A primeira lei da termodinâmica para um escoamento reativo em regime permanente, sem trabalho e calor trocados, envolvendo N espécies, é dada por

$$\sum_{j=1}^N \eta_{j,p} (\bar{h}_{f,j,p}^0 + \Delta\bar{h}_{j,p}) - \sum_{j=1}^N \eta_{j,r} (\bar{h}_{f,j,r}^0 + \Delta\bar{h}_{j,r}) = 0 \quad (13)$$

onde o subscrito p refere-se aos produtos da combustão e r aos reagentes. $\bar{h}_{f,j}^0$ e $\Delta\bar{h}_{j,r}$ são o calor de formação e a entalpia sensível da espécie j , respectivamente.

As equações (5) a (13) formam um sistema de 9 equações com 9 incógnitas: η_{CO_2} , η_{CO} , η_{H_2O} , η_{H_2} , η_{O_2} , η_{OH} , η_O , η_H , T_c que foi resolvido de forma iterativa, a partir de uma temperatura inicial especificada.

A fim de calcular os valores de propriedades importantes sob o ponto de vista da propulsão, foram determinados:

A fração molar de cada espécie:

$$X_j = \eta_j / \eta_{total} \quad (14)$$

Massa molar dos produtos:

$$M_{prod} = \sum_{j=1}^N \eta_j X_j \quad (15)$$

Calor específico molar dos produtos à pressão constante:

$$\bar{C}_p = \sum_{j=1}^N X_j \bar{C}_{p,j} \quad (16)$$

Razão de calores específicos:

$$\gamma = \bar{C}_p / (\bar{C}_p - \bar{R}) \quad (17)$$

O parâmetro $\bar{R} = R_0 / M_{prod}$ é a constante do gás, onde $R_0 = 8314$ kJ/kmolK é a constante universal dos gases. Os calores específicos são funções da temperatura obtidas no sítio do NIST (www.nist.gov) na Internet.

3. PARÂMETROS DE DESEMPENHO

Com a obtenção de M_{prod} , γ e T_c , e conhecidas a pressão na câmara, P_c , a pressão ambiente, P_a , a área da garganta da tubeira, A_t , e a área da saída da tubeira, A_e , é possível calcular os

seguintes parâmetros de desempenho: impulso específico, I_{sp} ; velocidade característica, C^* ; coeficiente de empuxo, C_F ; a vazão mássica, \dot{m} ; e empuxo, F .

Para o cálculo desses parâmetros foram adotadas as seguintes hipóteses:

- Escoamento isentrópico na câmara e na tubeira;
- Escoamento congelado (composição constante ao longo da tubeira);
- Pressão constante ao longo da câmara;
- Gases perfeitos.

O impulso específico é definido como a razão entre o empuxo e a taxa de consumo em peso do propelente:

$$I_{sp} = F/\dot{m}g_0 = C_F C^*/g_0 \quad (17)$$

onde g_0 que é a aceleração da gravidade ao nível do mar.

A velocidade característica de exaustão C^* é dada pela equação

$$C^* = \sqrt{\gamma RT_c} / \Gamma \quad (18)$$

onde $\Gamma = \gamma \left[2/(\gamma+1) \right]^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}$.

O coeficiente de empuxo C_F é dado por

$$C_F = \sqrt{\left(\frac{2\gamma^2}{\gamma-1} \right) \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{(\gamma+1)/(\gamma-1)} \left[1 - \left(\frac{P_e}{P_c} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right]} + \frac{P_e - P_a}{P_c} \frac{A_e}{A_t} \quad (19)$$

O empuxo F gerado pela exaustão dos gases gerados pela combustão através da tubeira é dado por

$$F = \dot{m}v_e + (P_e - P_a)A_e \quad (20)$$

onde a vazão mássica de propelente, \dot{m} , pode ser obtida da relação

$$\dot{m} = \Gamma \frac{A_t P_c}{\sqrt{\gamma RT_c}} \quad (21)$$

e a velocidade média de exaustão dos gases, v_e , pode ser obtida pela equação

$$v_e = \sqrt{\frac{2\gamma RT_c}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{P_e}{P_c} \right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \right]} \quad (22)$$

4. RESULTADOS

Através dos procedimentos até agora descritos, foi possível caracterizar teoricamente a queima da parafina com soluções de peróxido de hidrogênio para uso em foguetes híbridos.

A Figura (2) mostra um comparativo entre o impulso específico no vácuo, calculado pelo programa CEA 2004 da NASA e o algoritmo desenvolvido neste trabalho. Observou-se uma

excelente concordância entre os dois programas, com a vantagem de o programa aqui desenvolvido poder ser utilizado diretamente em outros programas de desempenho escritos em MATLAB, para o cálculo da distribuição de massas e as trajetórias de vôo do foguete.

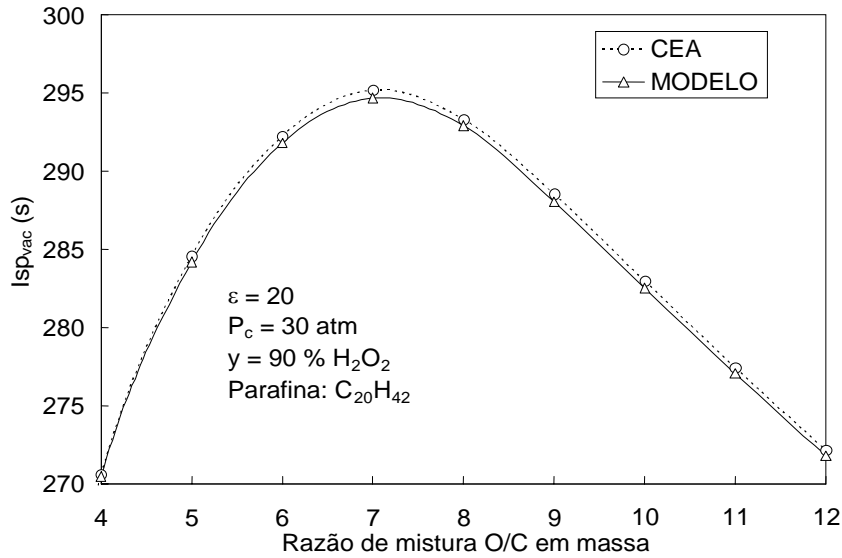


Figura 2. Comparação do impulso específico no vácuo calculado pelo programa CEA e pelo modelo atual.

A Figura (3) mostra o efeito da concentração do peróxido e da razão de mistura *O/C* em massa sobre o impulso específico, enquanto a Fig. (4) mostra os efeitos desses parâmetros sobre a temperatura de chama adiabática (temperatura na câmara).

Verifica-se pela Fig. (3) que o impulso específico é proporcional à concentração do peróxido de hidrogênio, porque, quanto maior a concentração de peróxido, menor será a fração de água na câmara de combustão e, conseqüentemente, maior será a temperatura resultante, o que pode ser confirmado na Fig. (4).

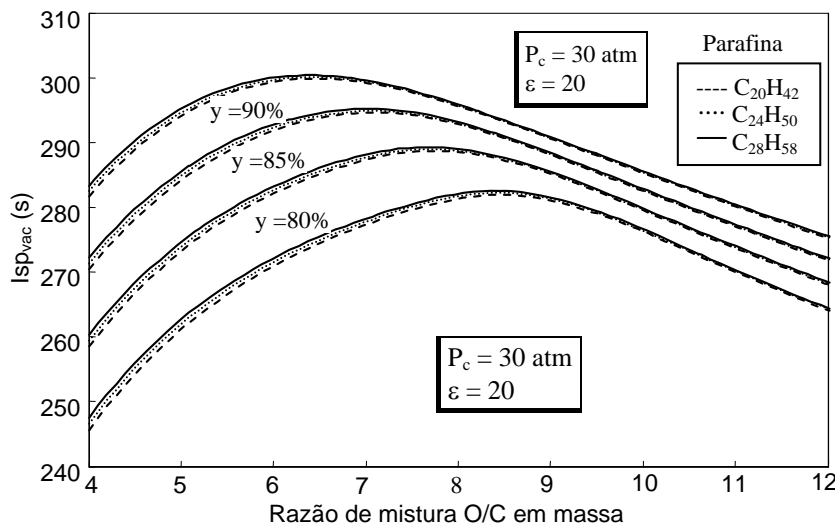


Figura 3. Efeitos da concentração de peróxido (% em massa) e da molécula da parafina sobre o impulso específico no vácuo.

A Tabela 1 mostra as razões de mistura, *O/C* em massa, ideais aproximadas, que fornecem impulsos específicos máximos para diferentes concentrações do peróxido de hidrogênio. Observa-se uma queda acentuada da razão *O/C* ideal, de 8,5 para 6,4 quando o teor de peróxido aumenta de 80

para 95 %, ou seja, há uma diminuição da massa de oxidante necessária por kg de parafina com o aumento da concentração do peróxido.

Tabela 1. Efeitos da concentração do H_2O_2 sobre os impulsos específicos máximos no vácuo e razões O/C em massa ideais na queima com parafina $C_{20}H_{42}$.

Teor de H_2O_2	80 %	85 %	90 %	95 %
Isp_{vac} máx. (s)	282	288	295	301
O/C ideal (-)	8,4	7,8	7,1	6,45

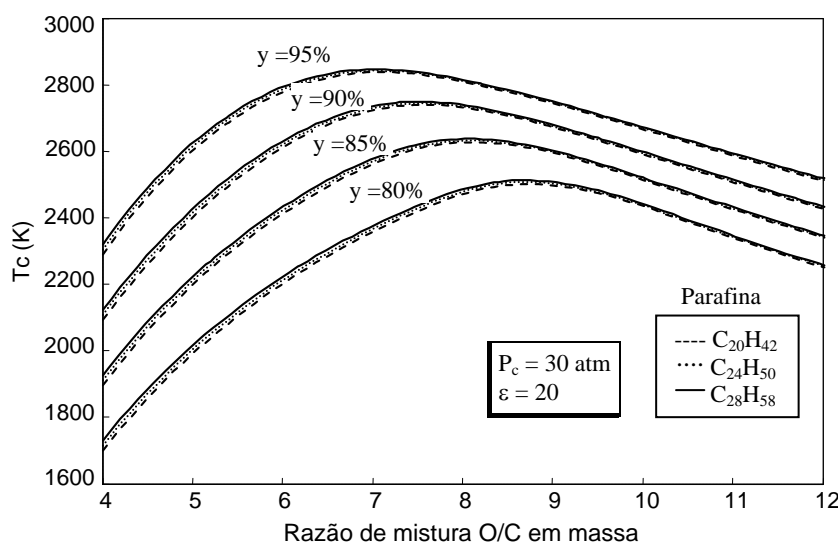


Figura 4. Efeitos da concentração de peróxido (% em massa) e da molécula da parafina sobre a temperatura de chama adiabática, T_c .

Na Fig (3) e Fig (4), pode-se observar também que os impulsos específicos e temperaturas são funções da massa molar da parafina que está sendo empregada como combustível, visto que a entalpia de formação da parafina é inversamente proporcional à massa molar, como mostra a Eq. (3), ou seja, quanto maior for a massa molar da parafina, mais energia será liberada na decomposição da mesma.

Karabeyoglu et al (2003) mostraram que a mistura de alumínio sólido em pó à parafina numa proporção de 40% em massa pode aumentar em até 25% a taxa de regressão quando a queima é realizada com N_2O .

Realizou-se então um estudo do efeito da adição de alumina em parafina queimando com soluções de peróxido de hidrogênio. Verifica-se que há um aumento significativo dos impulsos específicos com o aumento do teor de alumínio, considerando-se escoamentos em equilíbrio, enquanto os impulsos específicos congelados, isto é, tendo composição fixa ao longo da tubeira, sofrem pequena redução com o aumento do teor de alumínio sólido. Na situação real deve-se esperar uma situação intermediária, com impulsos específicos efetivos entre o caso congelado e o caso em equilíbrio, com um pequeno aumento dos impulsos específicos em relação à parafina pura.

Como pode ser visto na Fig. (5), a temperatura gerada pela reação de combustão aumenta com a adição de alumínio em pó à parafina, e que os valores máximos da temperatura são obtidos em razões de mistura menores daquelas apresentadas pela parafina pura, similar ao observado na Fig. (6) quanto aos impulsos específicos no vácuo.

Resultados mostrados por Karabeyoglu et al (2003) referentes à taxa de regressão da parafina, juntamente aos aqui apresentados, mostram que alumínio adicionado à parafina não apenas aumenta a taxa de regressão e a temperatura gerada pela combustão, como também diminui a razão de mistura necessária para se atingirem os valores máximos. Este último resultado é de

grande importância, pelo fato de se reduzir a massa de oxidante e, conseqüentemente, a de seus tanques, para se alcançar o mesmo impulso específico de um sistema usando parafina pura.

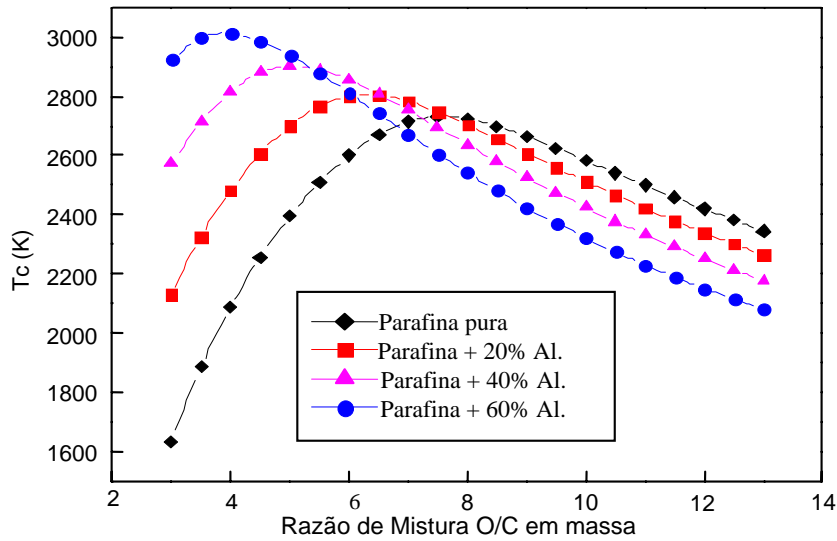


Figura 5. Efeitos da razão de mistura, O/C em massa, sobre a temperatura de chama adiabática, T_c , da parafina $C_{20}H_{42}$ misturada com alumínio, queimando com H_2O_2 a 90% .

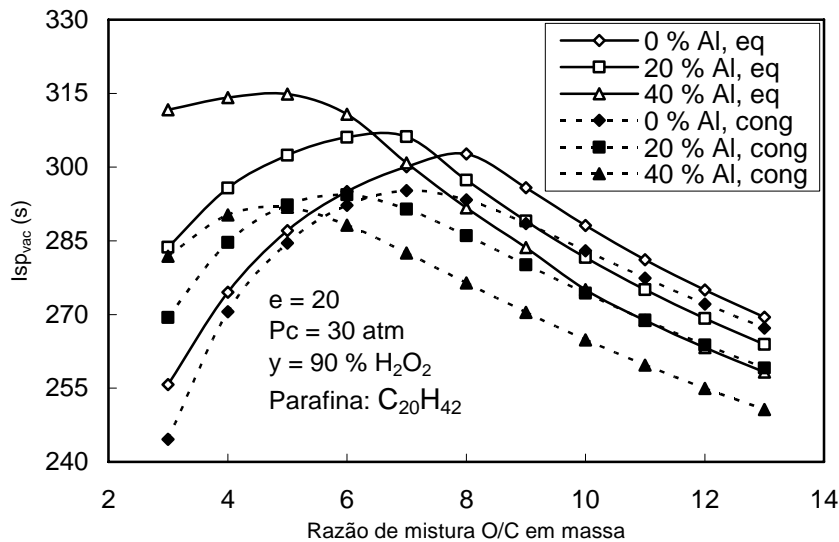


Figura 6. Efeitos da adição de alumínio (% em massa) na parafina $C_{20}H_{42}$ sobre o impulso específico no vácuo, para escoamentos congelado e em equilíbrio na tubeira.

Tabela 2. Efeitos da adição de alumínio (% em massa) à parafina, $C_{20}H_{42}$, sobre o impulso específico máximo no vácuo, para escoamento em equilíbrio, na queima com H_2O_2 a 90% .

Teor em massa	0 % Al	20 % Al	40 % Al
$I_{sp_{vac}}$ máx. (s)	303	306	315
Razão O/C ideal (-)	8	7	5

A fim de comparar as potencialidades da parafina como combustível em relação a outros propelentes típicos, comparou-se a parafina sólida com um combustível líquido de desempenho médio: o querosene RP-1 (Rocket Propellant 1), ambos usando o peróxido a 90% como oxidante. Conforme se pode ver na Fig. (7), a parafina tem um desempenho similar ao RP-1 em termos de impulso específico.

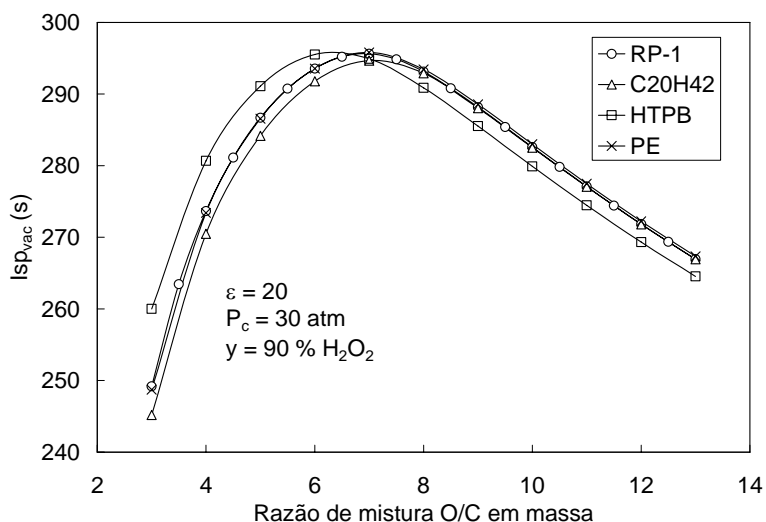


Figura 7. Impulsos específicos no vácuo para RP-1 e parafina pura queimando com H_2O_2 a 90%.

5. CONCLUSÃO

A combinação de parafina sólida com peróxido de hidrogênio mostra-se adequada como propelente de foguetes híbridos, fornecendo impulsos específicos similares a outros polímeros (PE e HTPB) utilizados em sistemas híbridos convencionais e a sistemas bi-propelentes líquidos usando RP-1, tendo o peróxido como oxidante. A adição de alumínio em pó à parafina pode aumentar a temperatura de chama adiabática em mais de 150 K, elevando os impulsos específicos e a taxa de regressão do combustível, bem como diminuindo a razão de mistura oxidante/combustível necessária para se atingirem os impulsos específicos máximos.

6. REFERÊNCIAS

- Brown, T.R., Lydon, M.C., 2005, "Testing of Paraffin-Based Hybrid Rocket Fuel Using Hydrogen Peroxide Oxidizer", AIAA Region 5 Student Conference, Wichita, USA.
- CEA – "Chemical Equilibrium with Applications". Cleveland, OH: Glenn Research Center-NASA, 2004.
- Humble, R.W., Altman, D., 1995, "Hybrid Rockets Propulsion Systems". Ed. Hollander, M.A, Space propulsion analysis and design., cap.7, pp. 365-370
- Karabeyoglu, A., Ziliac, G., Cantwell, B.J., Dezilwa, S., Castellucci, P., 2003, "Scale-up Tests of High Regression Rate Liquefying Hybrid Rocket Fuels", 41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Nevada, USA
- Karabeyoglu, A., Ziliac, G., Cantwell, B.J., Dezilwa, S., Castellucci, P., 2004, "Scale-up Tests of High Regression Rate Paraffin-Based Hybrid Rocket Fuels", Journal of Propulsion and Power, v.20, n.6, pp. 1037-1045, November-December.
- Karabeyoglu, A., Ziliac, G., Castellucci, P., Urbanczyk, P., Stevens, J., Inalhan, G., Cantwell, B.J., 2003, "Development of High-Burning-Rate Hybrid-Rocket-Fuel Flight Demonstrators", 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Huntsville, AL, USA.
- McCormick, A., Hultgren, E., Lichtman, M., Smith, J., Sneed, R., Azimi, S. 2005, "Design, Optimization, and Launch of a 3" Diameter N_2O /Aluminized Rocket", AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 41, Tucson, Arizona
- Moore, G.E., Berman, K., 1956, "A Solid-Liquid Rocket Propellant System", Jet Propulsion, pp. 965-968.
- Santos, L.M.C., Almeida, L.A.R., Veras, C.A.G., 2005, "Design and Flight Test Of a Paraffin Based Hybrid Rocket", International Congress of Mechanical Engineering, 18, Ouro Preto, Brasil.

Sutton, G.P., 1992, "Rocket Propulsion Elements, An introduction to the Engineering of rockets", New York: Wiley. 636.p

Ventura, M.C., Heister, S.D., 1995, "Hydrogen Peroxide as an Alternative Oxidizer for a Hybrid Rocket Booster", Journal of Propulsion and Power, v.11, n.3, p. 562-565, May-June.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

PERFORMANCE OF HYBRID THRUSTERS USING PARAFFIN AND HYDROGEN PEROXIDE

Leonardo Henrique Gouvêa¹

Ricardo Vieira²

Fernando de Souza Costa³

leo@lcp.inpe.br

rvieira@lcp.inpe.br

fernando@lcp.inpe.br

^{1,2,3} Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, INPE
Caixa Postal 01, Cachoeira Paulista, 12630-000, SP

Abstract. This work describes a theoretical analysis of the performance of hybrid thrusters using paraffins and hydrogen peroxide water solutions. The paraffin $C_{20}H_{42}$ is compared to other polymers (PE and HTPB), used in conventional hybrid systems, and to bipropellant systems using RP-1, all burning with peroxide. Paraffins of larger chains give only a marginal increase on specific impulses, while the mixture of aluminum powder can increase significantly the adiabatic flame temperature, the equilibrium specific impulse and decrease the O/F mixture ratio that yields the maximum specific impulses, reducing the oxidizer mass.

Key- words: Paraffin, H_2O_2 , Hybrid Propulsion, Specific Impulse, Aluminum.