

INVESTIGACION TEORICA DE LA QUEMA DE PARAFINA Y OXIDO NITROSO CON ADICION DE NEGRO DE HUMO PARA PROPULSORES HIBRIDOS

APAZA VÁSQUEZ, ROGER¹ – COSTA, FERNANDO DE SOUZA²

[1roger@lcp.inpe.br](mailto:roger@lcp.inpe.br) - [2fernando@lcp.inpe.br](mailto:fernando@lcp.inpe.br)

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
Rodovia Presidente Dutra, km 40, CEP: 12630-000
Cachoeira Paulista, SP – Brasil.

RESUMEN

La propulsión termoquímica es actualmente la tecnología líder para acceder y propulsar satélites en el espacio. Los motores de cohetes sólidos y líquidos son tecnologías utilizadas en diversas aplicaciones. Sin embargo, el primero carece de flexibilidad de operación y genera productos de combustión gaseosos altamente contaminantes, mientras que el segundo, a pesar de tener alto rendimiento se caracteriza por su complicado diseño y elevado costo. La propulsión híbrida ofrece alto rendimiento de operación, disminución de costos, seguridad en la manipulación y el almacenamiento de propelentes, además de ventajas medioambientales comparado con otros sistemas convencionales de propulsión química. El rendimiento de un propulsor es evaluado a través de parámetros como el empuje, el impulso específico, la velocidad característica y el coeficiente de empuje. En este trabajo se presenta un análisis teórico del comportamiento de algunos de estos parámetros para la combustión de la cera parafina y el óxido nitroso con adición de negro de humo. Es utilizado el programa de equilibrio termoquímico CEA-NASA para generar gráficos ternarios de los parámetros de rendimiento de la combinación de $C_{20}H_{42}/N_2O/C$ como también es analizado el comportamiento de los productos primarios de la combustión que son expulsados por la tobera del motor.

1 INTRODUCCION

La motivación por la investigación y el diseño de motores a propulsión híbrida es debido a que esta tecnología permite la reducción de costos económicos, aumento en la seguridad y confiabilidad cuando es comparada con otros sistemas propulsivos termoquímicos.

Los propulsores a propulsión híbrida convencional (ver Fig. 1) emplean un oxidante en fase líquida o gaseosa almacenado en un tanque presurizado. Posteriormente el oxidante es inyectado dentro de la cámara de combustión donde se encuentra el combustible (i.e. grano combustible) en fase sólida. Por lo general, el grano sólido de combustible contiene uno o más orificios cilíndricos denominados de puertos que están localizadas en dirección paralela a la línea central geométrica de la cámara de combustión.

El principal problema de la propulsión híbrida convencional esta relacionada con su baja tasa de regresión. El interés de mejorar este parámetro llevo a desarrollar diversas

investigaciones en los últimos años. En 1998, Karabeyoglu indicó que la tasa de regresión de la cera de parafina tenía un incremento mayor del orden de 3 a 4 veces comparado con la tasa de regresión del HTPB utilizando como oxidante al oxígeno gaseoso [1]. Los combustibles con base en las ceras de parafinas no son tóxicos ni peligrosos y pueden fabricarse inclusive en el mismo sitio de lanzamiento [2].

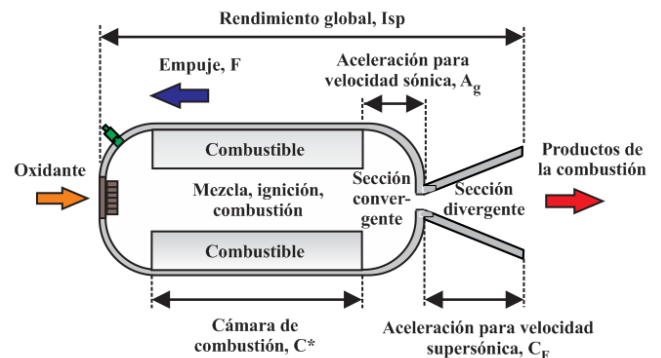


Figura 1. Esquema de un propulsor híbrido convencional.

El justificativo del incremento de la tasa de regresión para este tipo de combustibles es porque la cera de parafina produce una delgada capa líquida sobre su superficie sólida con valores bajos de viscosidad y tensión superficial en condiciones de temperaturas elevadas. La inestabilidad de esta capa líquida (ver Fig.2) es ocasionada por el flujo de oxidante que pasa a través del puerto de combustión del grano sólido permitiendo de esta manera el arrastre de las gotas de parafina dentro del flujo de oxidante, este hecho aumenta considerablemente la tasa de transferencia de masa del combustible, lo cual a su vez incrementa la tasa de regresión.

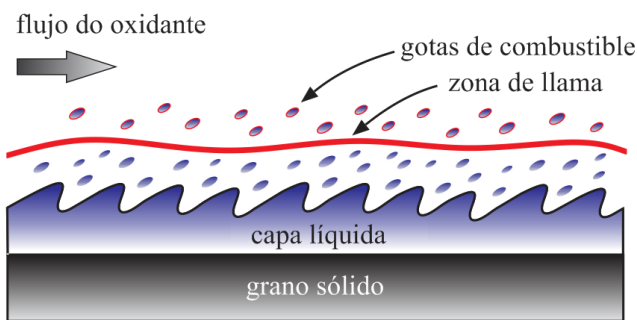


Figura 2. Esquema conceptual del mecanismo de regresión de la cera de parafina.

Es importante aclarar que no todos los combustibles que forman una capa líquida sobre su superficie sólida permiten el arrastre de gotas, como es el caso del polietileno de alta densidad (HDPE, *high-density polyethelene*), este combustible de uso clásico en la propulsión híbrida, forma una capa líquida pero su viscosidad líquida es cuatro veces mayor al de la cera de parafina, y como consecuencia de este efecto no es posible el arrastre de gotas lo que ocasiona la disminución de la tasa de transferencia de masa.

El N_2O es conocido como monóxido de dinitrógeno, en estado líquido tiene un punto de ebullición de $-88.5\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 atm, y es normalmente mantenido como líquido a una presión de cerca de 58.5 bar. Este tiene una masa molar de 44,01 g/mol el cual posee una densidad de 1222,8 kg/m³ y 1,872 kg/m³ en el estado líquido y gaseoso respectivamente. La presión y temperatura crítica del N_2O es de 7,25 MPa y de $36,4\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Un motor de cohete híbrido que utiliza N_2O como oxidante tiene una

adicional ventaja ya que el tanque de oxidante no necesita de un sistema de presurización debido a sus características de auto-presurización. El N_2O es un oxidante seguro que puede ser utilizado en aplicaciones de propulsión. La cera de parafina denominada n-eicosano ($C_{20}H_{42}$) tiene una masa molar de 282 g/mol con una densidad de 789 kg/m³ a $20\text{ }^\circ\text{C}$. Su presión y temperatura crítica es de 1,3 MPa y $513\text{ }^\circ\text{C}$ [3]. Debido a estas anteriores propiedades descritas, bajos costos económicos además de ofrecer seguridad en el almacenamiento y operación nos permiten justificar la investigación de este par propelente.

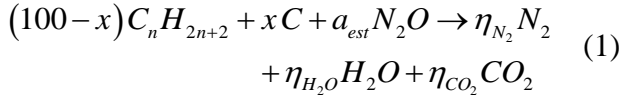
El negro de humo es un aditivo utilizado tanto en propulsión sólida y híbrida definida por la asociación internacional del negro de humo (ICBA, *International Carbon Black Association*) como carbono elemental puro en forma de partículas coloidales que son producidos por la combustión incompleta o la descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos o líquidos bajo condiciones controladas. De acuerdo con Hjelm, Wampler y Gerspacher [4], el negro de humo es un polvo fino de "hollín" formado por la quema de hidrocarburos en condiciones de ausencia de oxígeno.

La adición del negro de humo en la preparación del grano de combustible con cera de parafina permite que el propelente sólido tenga una tonalidad oscura lo cual evita que ocurra cualquier tipo de ignición interna por radiación de calor [5]. Diversos ensayos experimentales de propulsores híbridos fueron realizados utilizando la cera de parafina con adición de negro de humo en porcentajes de 5% [6], 2% [7] y 1% de la masa total del grano combustible. De esta forma fue demostrado experimentalmente que el negro de humo tiene la propiedad de ser un buen adsorbedor de la radiación de calor garantizando que la mayoría de la radiación proveniente de la llama sea absorbida en la superficie de combustible [8] lo cual evita que el grano se derrita de una sola vez [9], mejorando la resistencia mecánica del grano sólido de parafina. Sin embargo la fabricación del grano sólido de parafina con negro de humo necesita seguir una secuencia de procesos como esta descrito en [10] y [11] así como también es necesario utilizar un dispersante adecuado para el negro de humo en la

mezcla con parafina líquida caliente tal como es descrito en [12].

2 METODOLOGIA

La reacción química estequiométrica generada entre la cera de parafina $C_{20}H_{42}$, óxido nitroso N_2O y negro de humo puede escribirse de la siguiente manera,



donde x es el porcentaje en masa de negro de humo y n es el número de carbonos. De acuerdo a la conservación de átomos tenemos,

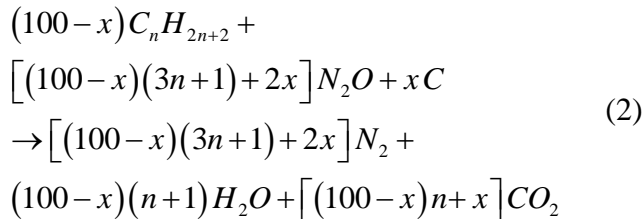
$$C: \eta_{CO_2} = (100-x)n + x$$

$$H: \eta_{H_2O} = (100-x)(n+1)$$

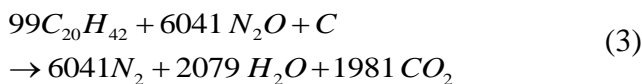
$$O: a_{est} = \eta_{H_2O} + 2\eta_{CO_2} \rightarrow a_{est} = (100-x)(3n+1) + 2x$$

$$N: a_{est} = \eta_{N_2} \rightarrow \eta_{N_2} = (100-x)(3n+1) + 2x$$

sustituyendo los términos η_{CO_2} , η_{H_2O} , η_{N_2} y a_{est} en la ecuación estequiométrica (1) tenemos,



en el caso de la cera de parafina $C_{20}H_{42}$ con 1% de negro de humo la ecuación estequiométrica general (2) puede reducirse a la siguiente forma,



observando la ecuación (3), tenemos que la razón de oxidante-combustible estequiométrica en masa es,

$$(O/C)_{est} = \frac{m_{ox}}{m_{comb}} = \frac{6041 \cdot 44}{99 \cdot 282 + 1 \cdot 12} = 9,516 \quad (4)$$

La entalpia de formación de la cera de parafina es dada por la siguiente ecuación experimental [Karabeyoglu, 2005]

$$\Delta H_f^0 = -6,713n - 7,846 - C_s(298 - T_a) \quad (5)$$

donde ΔH_f^0 es la entalpía de formación molar de la parafina sólida en unidades de kcal/mol, n es el número de carbonos de la composición química de la parafina, C_s es el calor específico molar de la parafina sólida y T_a es la temperatura ambiente en unidades K.

Algunos valores obtenidos para la cera de parafina con la ecuación (5), son resumidos en la Tabla 1,

Tabla 1. Entalpias de formación para diferentes ceras de parafinas sólidas a 298 K.

Cera de parafina	$\Delta H_{f,298}^0$ [kJ/mol]
$C_{20}H_{42}$	-594,572
$C_{25}H_{52}$	-735,007
$C_{30}H_{62}$	-875,443
$C_{35}H_{72}$	-1015,879

El valor numérico de 9,517 para la razón de O/C es obtenida sin presencia de negro de humo sin embargo con la adición de porcentajes de masa de negro de humo de 1% y 5% obtenemos valores de O/C de 9,516 y 9,513 respectivamente. Esto muestra que la adición de pequeñas cantidades de negro de humo en la cera de parafina no genera considerables cambios en el parámetro O/C. Para analizar el comportamiento de los parámetros propulsivos de la reacción de N_2O , C y $C_{20}H_{42}$ fue utilizado el programa de equilibrio químico Cea-Nasa.

3 DESARROLLO

El parámetro de temperatura en la cámara de combustión permite seleccionar el material con el que puede ser fabricado y en ciertos casos es un dato relevante para el diseño de un sistema de refrigeración. La velocidad característica es un parámetro utilizado para comparar el rendimiento

relativo de los diferentes diseños de sistemas de propulsión química y de los propelentes. En el caso del impulso específico, este parámetro representa la variación de cantidad de movimiento del propulsor por unidad de peso del propelente consumido. Un impulso específico elevado indica que el propulsor requiere de menor cantidad de propelente para un dado impulso total, permitiendo así transportar más carga útil.

Estos parámetros como la temperatura, la velocidad característica y el impulso específico son relevantes para el diseño de un motor.

Las Fig. 3, 4 y 5 muestran el efecto de la adición del negro de humo en el comportamiento de la temperatura en la cámara de combustión, velocidad característica e impulso específico en función de la razón O/C, respectivamente. Puede observarse en la Fig.3, que el incremento en porcentaje de masa del negro de humo genera un aumento de la temperatura en función de la razón O/C. Este aumento de la temperatura es observable hasta valores de razón O/C ~ 7. Sin embargo este efecto es pequeño si se adiciona solamente 1% en porcentaje de masa de negro de humo. En las Fig. 4 y 5, puede observarse que la adición del negro de humo disminuye considerablemente los parámetros de la velocidad característica y el impulso específico a partir de una razón O/C ~ 6.

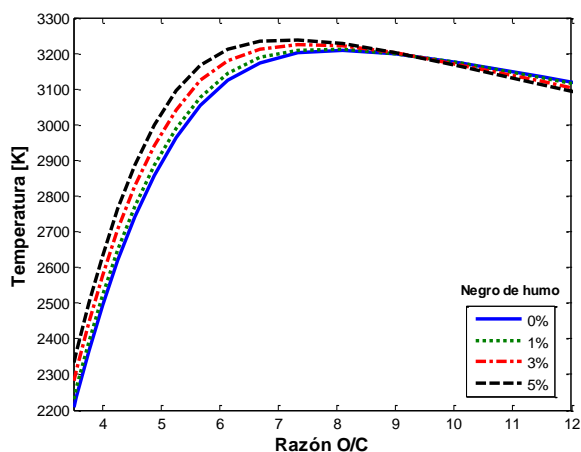


Figura 3. Variación de la temperatura en relación a la razón de O/C para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con presión de cámara de 10 bar.

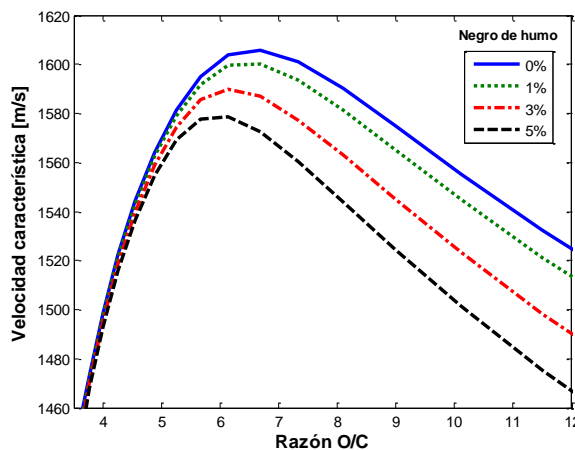


Figura 4. Variación de la velocidad característica en relación a la razón de O/C para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ para presión de cámara de 10 bar.

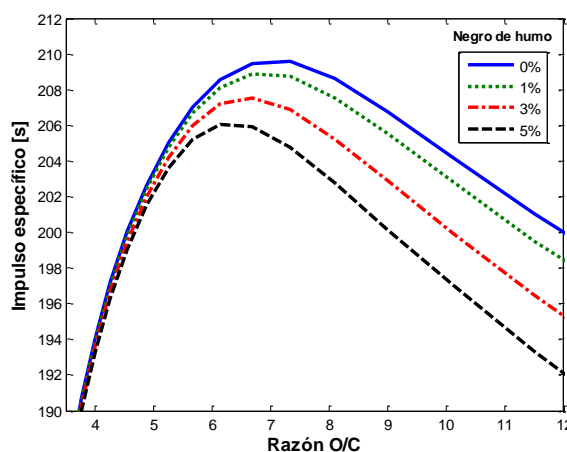


Figura 5. Variación del impulso específico en relación a la razón de O/C para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ para presión de cámara de 10 bar.

Las Fig. 6, 7 y 8, muestran el diagrama ternario de la temperatura, la velocidad característica y el impulso específico para diversas combinaciones en porcentaje de masa de la reacción $C_{20}H_{42}/N_2O/C$, estos gráficos nos ayudan a seleccionar la combinación de propelentes más adecuada con la finalidad de optimizar el diseño del propulsor.

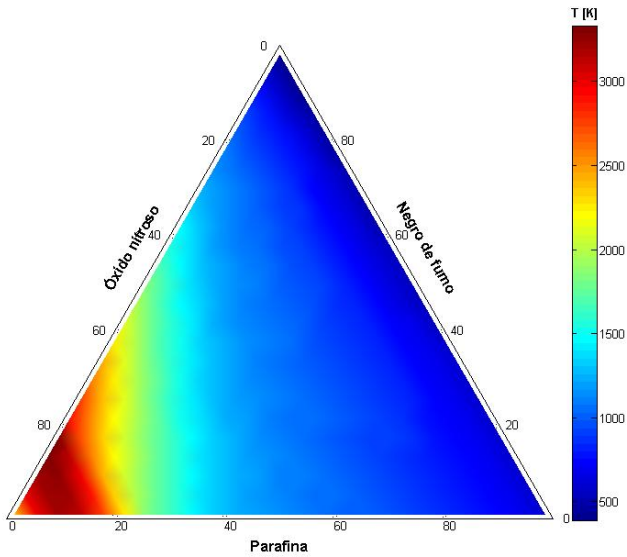


Figura 6. Diagrama ternario de la temperatura para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ para presión de cámara de 10 bar.

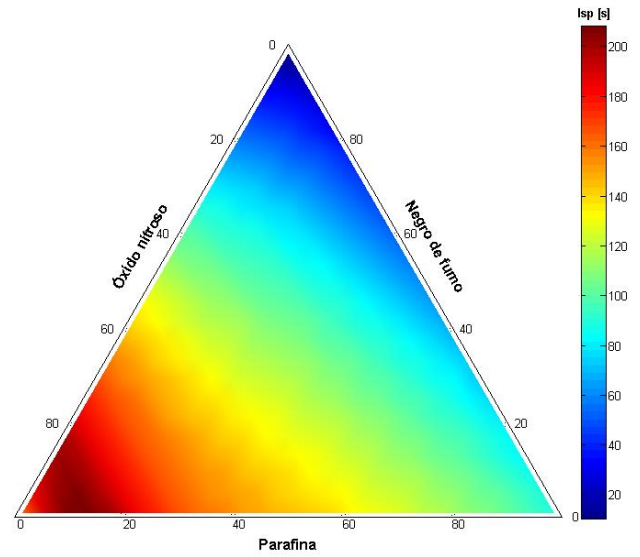


Figura 8. Diagrama ternario del impulso específico para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$.

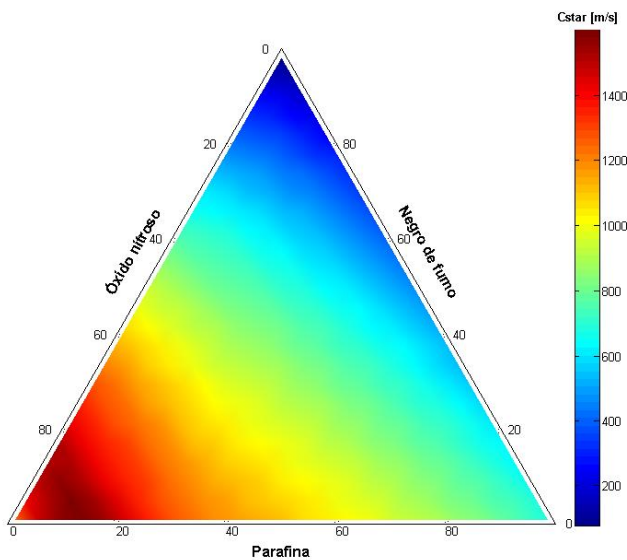


Figura 7. Diagrama ternario de la velocidad característica para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ para presión de cámara de 10 bar.

La reacción química completa de la combinación $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ produce diversos productos de combustión que son expulsados a través de la tobera del propulsor. En las Fig. 9, 10, 11, 12 y 13 se muestran las fracciones molares de los productos de combustión CO_2 , H_2O , CO , NO y N_2 en función de la razón O/C , respectivamente. En estas gráficas puede observarse que el incremento del negro de humo aumenta las fracciones molares de CO_2 , CO , NO y N_2 pero disminuye la fracción molar de H_2O esto sucede porque el C estaría reaccionando con el H_2O produciendo más CO_2 . Sin embargo la presencia de cantidades de NO y N_2 solamente se observa a partir de la razón $O/C \sim 6$.

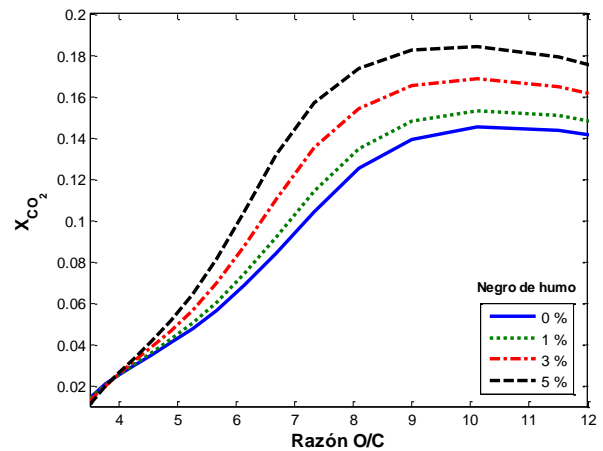


Figura 9. Variación de la fracción molar de CO_2 para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ a una presión de cámara de 10 bar.

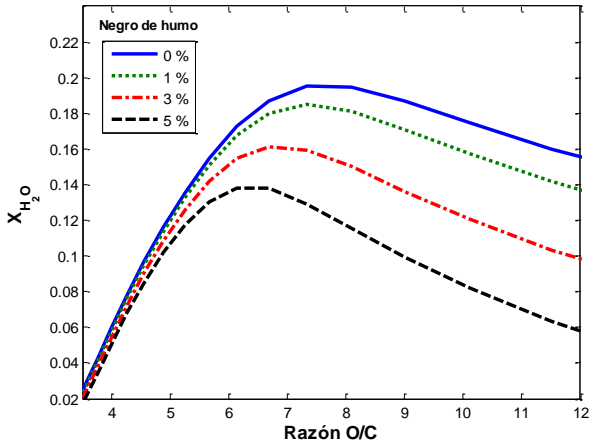


Figura 10. Variación de la fracción molar de H_2O para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con presión de cámara de 10 bar.

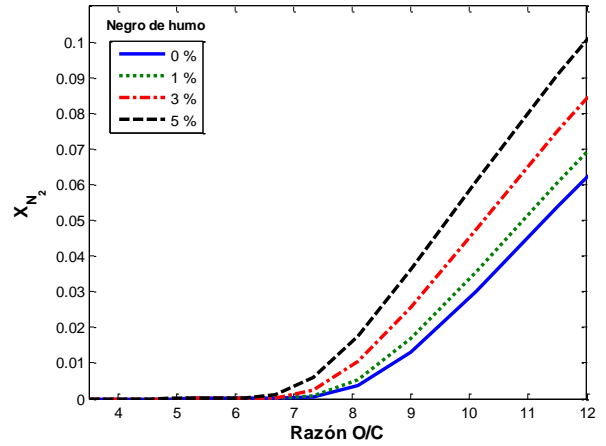


Figura 13. Variación de la fracción molar de N_2 para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con presión de cámara de 10 bar.

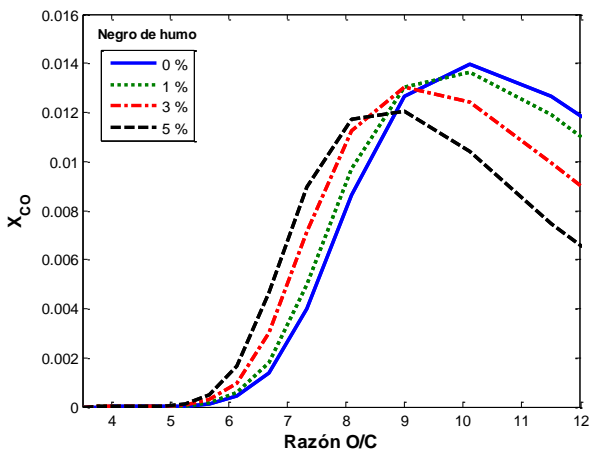


Figura 11. Variación de la fracción molar de CO para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con presión de cámara de 10 bar.

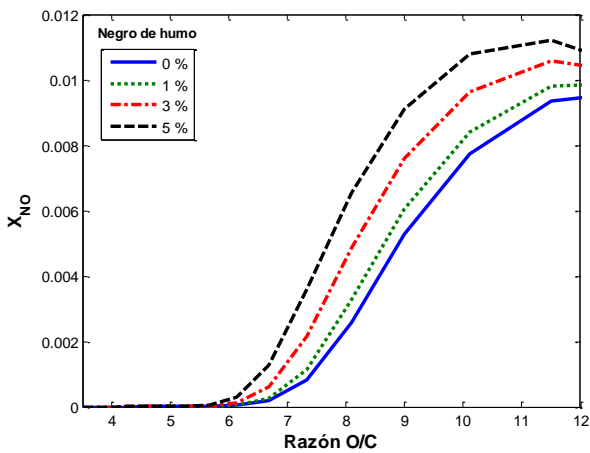


Figura 12. Variación de la fracción molar de NO para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con presión de cámara de 10 bar.

Las Fig. 14, 15 y 16 muestran el comportamiento de la temperatura, velocidad característica e impulso específico en función de la razón O/C respectivamente, considerando el efecto de la presión de la cámara de combustión para diversas combinaciones de $C_{20}H_{42}/N_2O/C$ considerando solamente la adición de 1% en porcentaje de masa de negro de humo.

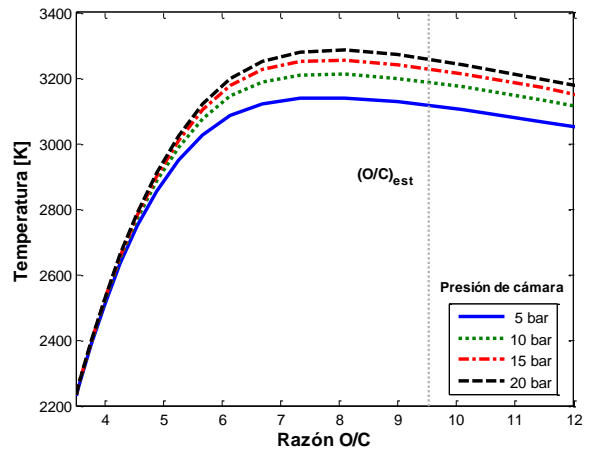


Figura 14. Variación de la temperatura en relación a la razón de O/C para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con porcentaje de masa de 1% de negro de humo.

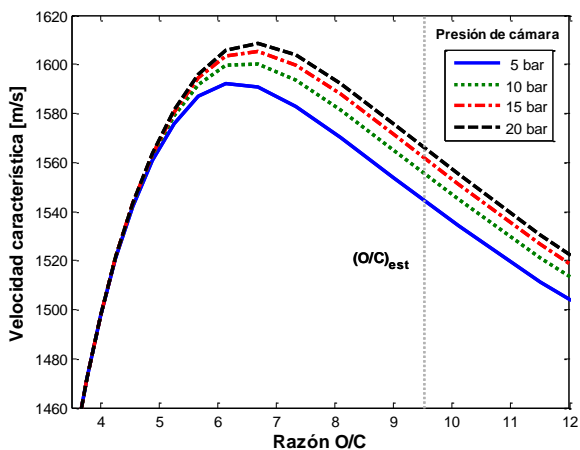


Figura 15. Variación de la velocidad característica con relación a la razón de O/C para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con porcentaje de masa de 1% de negro de humo.

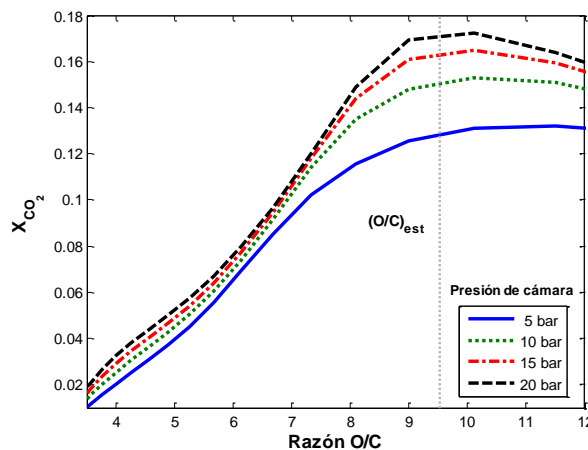


Figura 17. Variación de la fracción molar de CO_2 para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con porcentaje de masa de 1% de negro de humo.

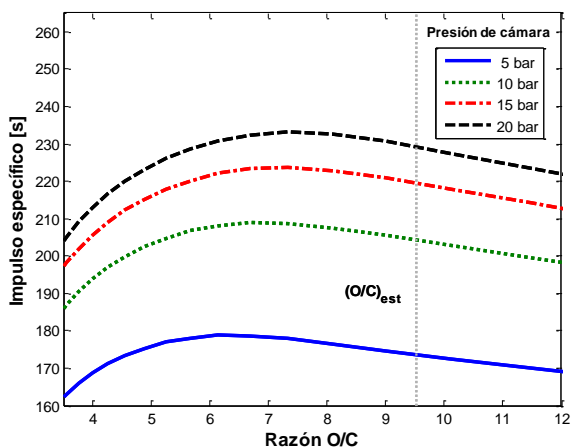


Figura 16. Variación del impulso específico con relación a la razón de O/C para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con porcentaje de masa de 1% de negro de humo.

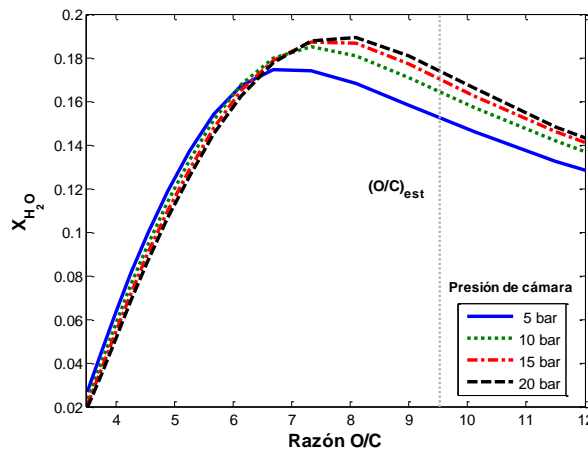


Figura 18. Variación de la fracción molar de H_2O para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con porcentaje de masa de 1% de negro de humo.

En las Fig. 17, 18, 19, 20 y 21 se muestra la variación de las fracciones molares de los productos de combustión CO_2 , H_2O , CO , NO y N_2 en función de la razón O/C, respectivamente. En este caso se considera el efecto de la presión de la cámara de combustión para diversas combinaciones de $C_{20}H_{42}/N_2O/C$ con adición de 1% en porcentaje de masa de negro de humo.

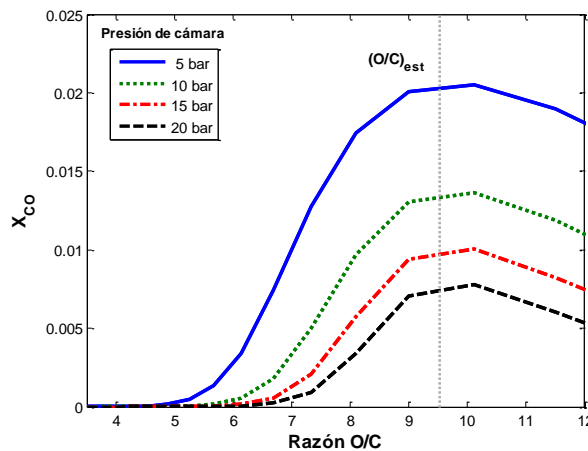


Figura 19. Variación de la fracción molar de CO para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con porcentaje de masa de 1% de negro de humo.

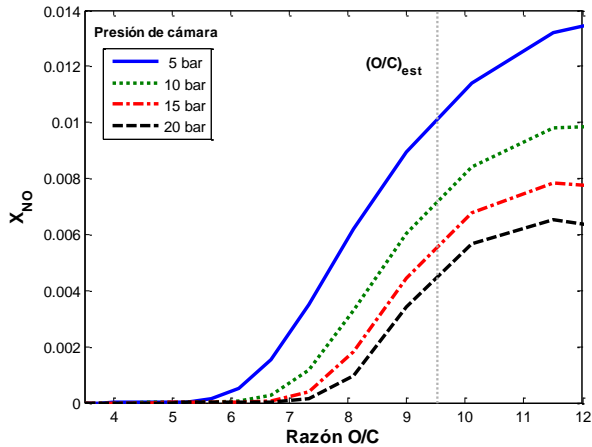


Figura 20. Variación de la fracción molar de NO para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con porcentaje de masa de 1% de negro de humo.

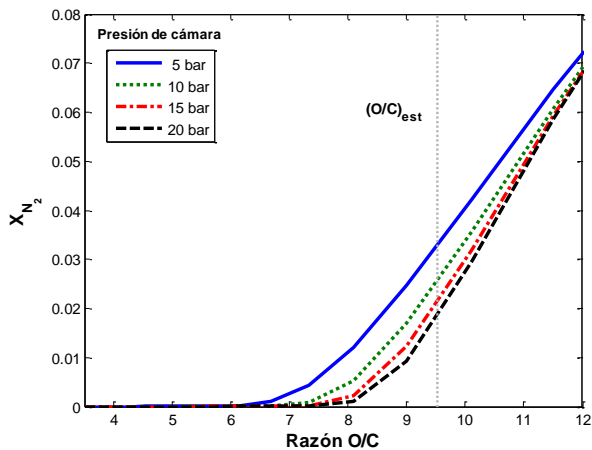


Figura 21. Variación de la fracción molar de N_2 para la reacción $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con porcentaje de masa de 1% de negro de humo.

4 CONCLUSIONES

El uso de la parafina como combustible en propulsores híbridos es adecuado para incrementar la tasa de regresión, sin embargo por causa de las propiedades físicas de este combustible es necesario adicionar aditivos como el negro de humo. En este trabajo fue verificado que el incremento del negro de humo genera variaciones en los parámetros de diseño como la temperatura en la cámara de combustión, la velocidad característica y el impulso específico. Sin embargo el efecto de adicionar solamente 1% en porcentaje de masa de negro de humo no genera relevantes cambios en comparación con la

mezcla sin adición de negro de humo. El efecto de la presión en la combinación $N_2O/C_{20}H_{42}/C$ con 1% de porcentaje de masa de negro de humo, genera variaciones considerables de los parámetros estudiados en este trabajo y de las fracciones molares de los productos de combustión expulsados a través de la tobera del propulsor.

REFERENCIAS

- [1] KARABEYOGLU, M. A.; FALCONER, T.; CANTWELL, B. J.; STEVENS, J. (2005). **Design of an orbital hybrid rocket vehicle launched from Canberra Air Platform.** 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA, paper no. 2005-4096, Tucson, Arizona, July
- [2] DESAIN, J. D.; BRADY, B. B.; METZLER, K. M.; CURTISS, T. J.; ALBRIGHT, T. V. (2009). **Tensile tests of paraffin wax for hybrid rocket fuel grains.** 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA, paper no. 2009-5115, Denver, Colorado, August
- [3] KARABEYOGLU, A., M., CANTWELL, J., B., AND STEVENS, J. (2005). **Evaluation of homologous series of normal-alkanes as hybrid rocket fuels.** 41st AIAA/ASME/ASEE, July 10-13, Tucson, Arizona, USA
- [4] HJLEM, R. P.; WAMPLER, W.; GERSPACHER, M. (1997). **The structure of carbon black – elastomer composites by small-angle neutron scattering and the method of contrast variation,** Proc. SPIE 2867, International Conference Neutrons in Research and Industry, 144 (February 27, 1997)
- [5] TURNER, M. (2009). **Rocket and spacecraft propulsion: practice and developments,** third edition, Springer-praxis.
- [6] BROWN, T. R.; LYDON, M. C. (2005). **Testing of paraffin-based hybrid rocket fuel using hydrogen peroxide oxidizer,** Colorado Space Grant Consortium's undergraduate symposium proceedings.

[7] BOROS, C.; KONECNY, P. (2009). **Development of wax fuel grain for hybrid rocket motor**, Advances in Military Technology, v. 4, n. 2, december.

[8] KARABEYOGLU, M. A.; CANTWELL, B. J.; ALTMAN, D. (2001). **Development and testing of paraffin-based hybrid rocket fuels**, 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA, paper no. 2001-4503, Salt Lake City, Utah, July.

[9] SANTOS, G. P.; MOTA, S.; LACAVA, P. T. (2012). **Physical property and carbon black distribution impact on propulsion efficiency of paraffin-based fuel**, Proc. of the International Mechanical Engineering Congress & Exposition, IMECE, Houston, Texas, November 9-15.

[10] SANTOS, G. P. (2014). **Experimental evaluation of hybrid propulsion rocket engine operating with paraffin fuel grain and gaseous oxygen**, Thesis of doctor of sciences in Aeronautics and Mechanics Engineering Program – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos

[11] VALVERDE, C. A. (2009). **Investigação experimental de um propulsor híbrido para satélites e veículos espaciais usando parafina e N_2O_4 como propelentes**, Tese de doutorado do curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, LCP-INPE

[12] VALVERDE, C. A.; NETTO, D. B.; COSTA, F. S. (2007). **Production and testing paraffin grains for hybrid rockets**, 19th International Congress of Mechanical Engineering, COBEM, Brasilia, DF, November 5-9.