

## КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ (обзор)

© Ш. Л. Гусейнов, С. Г. Федоров\*, В. А. Косых, П. А. Стороженко

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС),  
111123, г. Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38  
\* E-mail: stan-fed2011@yandex.ru

Поступила в Редакцию 15 мая 2019 г.  
После доработки 9 августа 2019 г.  
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*В обзоре обобщены результаты исследований по разработке и изучению характеристик гетерогенных катализаторов разложения высококонцентрированного пероксида водорода, используемого в качестве монотоплива и окислителя в ракетных двигателях. Вследствие нетоксичности пероксид водорода является превосходной альтернативой применяемым в настоящее время в ракетных двигателях гидразина и тетраоксида азота, отличающихся высокой токсичностью, мало уступая им по энергетической эффективности. Рассмотрены и обобщены данные по влиянию активной фазы катализатора, а также материала носителя и его геометрических форм на степень разложения пероксида водорода, на режим работы маневровых орбитальных ракетных двигателей.*

Ключевые слова: пероксид водорода; катализаторы разложения; ракетные двигатели; серебро; платина; оксид марганца

DOI: 10.31857/S0044461820040015

### Введение

В настоящее время в системах орбитальных космических двигателей на спутниках и в других космических аппаратах широко используется гидразин, являющийся высокоэффективным ракетным топливом. Высокий уровень токсичности и коррозионного действия создает серьезные трудности при хранении и работе с ним в наземных условиях, связанные с безопасностью персонала и окружающей среды, поэтому исследователи, работающие в области ракетных топлив, уделяют все больше внимания разработке экологически более безопасного, так называемого «зеленого» топлива. Одним из таких ракетных топлив является высококонцентрированный пероксид

водорода (ПВ), при каталитическом разложении которого выделяется значительное количество тепла и образуется горячий парогаз, состоящий из кислорода и паров воды.

Хотя пероксид водорода был открыт Л.-Ж. Тенаром [1] в 1818 г., его промышленное производство было освоено только в конце 30-х годов прошлого столетия во многих европейских странах, в том числе в СССР, а также в Корее, Японии, США и Австралии. В настоящее время пероксид водорода широко применяется в различных отраслях техники. В ракетных двигателях в качестве окислителя или монотоплива он впервые начал использоваться в 30-е годы прошлого века в СССР и Германии [2]. В 40–50-е годы прошлого века 80–85%-ный пероксид водорода полу-

чил широкое применение в качестве окислителя или однокомпонентного топлива в ряде зарубежных ракет и авиационных двигателей: ФАУ-2, Редстоун, Викинг, Юпитер, Си Слаг, Наттер, Блю Стрик, Ме-163, X-15 и др. [2–5]. Позднее (в 60-е–80-е годы) он применялся в качестве окислителя в жидкостном ракетном двигателе I ступени французской ракеты Диаман В в паре с несимметричным диметилгидразином и в первой ступени английской ракеты Black Knight в паре с керосином [4].

Процесс каталитического разложения 80–85%-ного пероксида водорода широко применялся в ракетной технике Советского Союза в качестве источника парогаза в турбонасосных агрегатах двигателей. На базе ракеты Р-7 в 50-е–60-е годы были разработаны и успешно запущены космические ракеты-носители: Спутник, Восток, Молния, Союз и др. В современных отечественных изделиях ракетно-космической техники в реакторах двигателей 11Д511 и 11Д512 также применяется 85%-ный пероксид водорода (или ПВ-85) [5–7].

Эффективность топлив, использующих пероксид водорода в качестве окислителя и газогенератора, во многом зависит от его концентрации, поскольку с ее ростом растет и содержание активного кислорода, и температура разложения пероксида водорода. Содержание активного кислорода увеличивается от 40,0 для 85%-ного пероксида водорода до 46,1% для 98%-ного пероксида водорода, а температура разложения в этом же интервале концентраций увеличивается от 907 до 1125 К [8].

Низкий уровень токсичности пероксида водорода, освоенность в промышленном масштабе технологии его получения, коммерческая доступность и его универсальность (он может быть и монотопливом, и окислителем) подтверждают возможность создания топливной системы с низкой стоимостью и выгодными экологическими свойствами. При использовании в качестве монотоплива пероксид водорода имеет удельный импульс ниже, чем у гидразина, на 11%, даже если используется 98%-ный пероксид водорода (98% — наивысшая концентрация, доступная на рынке). Следует отметить, что переход от 87,5%-ного пероксида водорода к 98%-ному увеличивает теоретический удельный импульс на 12 с (для гибридных двигателей) [9]. В двухкомпонентной системе комбинация гидразин–тетраоксид азота имеет удельный импульс на 4% выше, чем значение удельного импульса, которое может быть получено при использовании 98%-ного пероксида водорода в качестве окислителя и керосина JP-4 в качестве горючего. Картина изменяется, если рассматривать удельный импульс с учетом

плотности. При этом удельный импульс выше для пары горючее JP-4 и 98%-ный пероксид водорода при массовом отношении окислитель:горючее = 7 [10].

Возродившийся за последние 25 лет интерес к использованию пероксида водорода в качестве монотоплива и окислителя в маневровых ракетных двигателях для спутников, в качестве посадочных модулей (для спускаемых аппаратов), для газогенераторов [11], а также в авиации и для подводных аппаратов [12, 13] привел к появлению большого числа исследований по разработке новых более эффективных (по сравнению с существующими) катализаторов разложения пероксида водорода.

Одним из достоинств пероксида водорода является возможность запуска его каталитического разложения без использования воспламенительного (или инициирующего) устройства, необходимого в случае других ракетных горючих. Это упрощает конструкцию двигателя и позволяет также обеспечить возможность повторного или многократного запуска двигателя.

В связи с переходом к использованию в ракетной технике пероксида водорода высокой концентрации (более 92%), каталитическое разложение которого сопровождается высокими температурами, актуальной задачей становится разработка эффективных высокотермостойких катализаторов и методов их испытаний.

Цель обзора — анализ характеристик существующих и разрабатываемых катализаторов разложения ПВ разной концентрации, способов их получения, а также сравнение каталитической активности и использование катализаторов в разрабатываемых орбитальных маневровых двигателях. Очень краткие сведения о катализаторах разложения пероксида водорода содержатся в ряде статей [14–18].

### **Требования к катализаторам разложения пероксида водорода**

Выбор катализатора является одной из наиболее важных задач при разработке двигательной установки на основе пероксида водорода. На рабочий срок службы катализатора влияет много факторов: материал катализатора, давление в камере разложения, концентрация пероксида водорода и нагрузка его потока на катализатор, а также режим работы. Общая продолжительность рабочего режима катализатора может быть более 1 ч. Если каталитический пакет действует в пульсирующем режиме многих стартов и остановок, термический цикл будет разрушать каталитический материал. Современные типы катализаторов могут выдерживать до 5000 циклов и более [19].

Помимо главного требования к катализатору — обеспечения полноты разложения концентрированных растворов пероксида водорода — к нему предъявляется еще ряд следующих требований:

— Высокая активность. Время начала реакции разложения после контакта пероксида водорода с катализатором должно быть минимальным (предпочтительно до 100 мс), а скорость реакции максимальной.

— Стойкость к термическому и механическому удару. Реакция разложения пероксида водорода протекает с большой скоростью с выделением значительного количества тепла, при этом адиабатическая температура образующегося парагаза составляет от 632 для 85%-ного пероксида водорода, до 755 для 90%-ного и 953°C для 98%-ного [10]. Рост температуры вызывает и повышение давления продуктов разложения пероксида водорода. Особенно важна высокая стойкость к термическому и механическому удару, связанная с циклом включения двигателя/выключение (воспламенение/прекращение работы). В результате разложения пероксида водорода за очень короткое время выделяется большое количество тепла и происходит быстрый подъем температуры со скоростью 200–300 град·с<sup>-1</sup>, поэтому большинство катализаторов разрушается после нескольких термических циклов.

— Высокая активность и стабильность в широком интервале рабочего режима в жидкой и в паровой фазах.

— В ряде случаев обеспечение максимальной цикличности работы двигателя в режиме пуск/остановка двигателя.

— Стойкость к стабилизирующим агентам, добавляемым к пероксиду водорода для повышения его длительной стабильности, которые могут разлагаться при высоких температурах, а продукты разложения отравлять катализатор.

— Высокая механическая стойкость к перегрузкам и транспортировке, а также обеспечение малого уноса катализатора при работе.

— Оптимальное соотношение между механической прочностью и площадью удельной поверхности. В низкопористых катализаторах (с невысокой удельной поверхностью) разложение пероксида водорода происходит с меньшей скоростью, что приводит к его неполному разложению, понижению температуры продуктов разложения и вызывает «захлебывание» катализатора первой порцией пероксида водорода, в то время как в высокопористых катализаторах (с высокой удельной поверхностью) при термическом воздействии происходит разрушение носителя, что при-

водит к избыточному увеличению падения давления в каталитическом пакете [20].

Еще одним важным требованием к катализаторам является стойкость к высокой нагрузке на катализатор, которая выражается в массовой скорости потока пероксида водорода через площадь поперечного сечения пакета катализатора. В ряде исследований она находится в пределах 117–280 кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> [21]. Чем эффективнее катализатор, тем больше через него можно пропустить пероксида водорода в единицу времени, и, следовательно, уменьшить размеры пакета катализатора и, таким образом, уменьшить объем и массу двигателя. В то же время, увеличение нагрузки может приводить к увеличению скорости эрозии катализатора, что снижает эффективность катализатора.

### Носители катализаторов

Со времени открытия пероксида водорода было найдено более ста веществ, способных каталитически инициировать его разложение [22–24]. Из них наиболее эффективными из металлов являются серебро, кобальт, металлы платиновой группы, из оксидов металлов — оксиды переходных металлов: марганца, меди и хрома, из солей — перманганаты щелочных и щелочноземельных металлов.

Как правило, удельная поверхность самого каталитического элемента или соединения невелика, и если используется только их активная фаза, то скорость разложения пероксида водорода недостаточна, чтобы данный материал можно было использовать для разложения пероксида водорода в ракетном двигателе. Поэтому для увеличения площади поверхности активной фазы ее наносят в виде тонкого слоя на высокопористый материал-носитель. Физические свойства носителя катализатора являются важным фактором, в большой степени влияющим на механические и термические свойства катализатора, на время его работоспособности, а также на скорость разложения пероксида водорода.

С 1950-х годов в ракетных двигателях на пероксиде водорода широко используются сетки из серебра или гранулы с активной фазой, но в последние 10 лет все большее внимание привлекают новые формы носителя: структурированные или ячеистые, сотоподобные носители, изготовленные из одного блока материала, поэтому называемые монолитами [10, 21–26].

*Сеточные катализаторы.* Сеточные катализаторы изготавливают из проволоки благородных металлов (в этом случае их нельзя назвать носителями). Серебряные сетки 20 меш с диаметром про-

волокни 0.356 мм имеют удельную поверхность около  $10.7 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  [18]. Это на несколько порядков меньше удельной поверхности керамических таблеток. Для того чтобы снизить затраты, серебро или платину наносят на сетки из нержавеющей стали или никеля. Хотя на таких сеточных катализаторах достигается эффективность более 95%, у них имеется ряд недостатков. Высокая плотность сетки, необходимая для получения большой площади поверхности, является причиной резкого падения давления в каталитическом пакете. Это в свою очередь требует большего давления в питающей системе. Сетки очень тяжелые, поскольку состоят из никеля и серебра. Материалы и сам метод нанесения являются весьма затратными. Затруднения в достижении большего удельного импульса за счет использования пероксида водорода концентрацией более 92% на серебряных катализаторах связаны с относительно низкой температурой плавления серебра ( $962^\circ\text{C}$ ), близкой к температуре, развиваемой при разложении 90%-ного пероксида водорода. В результате сетки спекаются, что снижает удельную поверхность катализатора и тем самым эффективность разложения пероксида водорода [27].

*Гранулированные носители.* В качестве альтернативы сеточным катализаторам активно исследуются каталитические пакеты из керамических пористых таблеток и сферических гранул с активной фазой из различных каталитических веществ. Несколько исследовательских групп недавно подтвердили перспективность этого направления [28–33].

Катализаторы таблеточного типа в ракетных двигателях начали широко использовать с 50-х годов прошлого века. Их можно было легко производить из доступных и сравнительно недорогих материалов, а также легко перерабатывать. Относительно низкая стоимость, отработанная технология и доступность способствуют тому, что разработки подобных катализаторов продолжают до настоящего времени.

Наиболее часто в качестве носителя используется пористый оксид алюминия (из-за его высокой удельной поверхности), а в качестве активной фазы — платина или оксиды марганца. Эти катализаторы обычно изготавливают в виде таблеток различной формы и размеров с различной удельной площадью поверхности, чтобы создать оптимальную конструкцию каталитического пакета и двигателя. Следует отметить, что таблетки не свободны от недостатков: каталитический материал может разрушаться благодаря неоднородной упаковке и трению таблеток друг с другом, из-за механического и термического удара, вызываемого чрезвычайно резким подъемом давления и температуры при разложении пероксида

водорода. Кроме того, в каталитических пакетах во время пуска и выключения (прекращения работы) могут возникать структурные проблемы.

С целью замены серебряных катализаторов в работе [34] были предложены гранулированные катализаторы на носителе из оксида алюминия с оксидом марганцевой активной фазой. Катализаторы получают термическим разложением смеси различных прекурсоров, таких как гидроксиды, карбонаты, нитраты и оксалаты [35]. Этим методом были получены также катализаторы из оксидов марганца и кобальта [36]. Катализаторы в виде таблеток или сферических гранул могут быть получены пропиткой коммерчески доступных гранулированных носителей прекурсорами активных соединений. Например, так были получены катализаторы из оксида марганца с добавкой оксида свинца на оксиде алюминия [37, 38].

Наиболее часто для получения гранулированных носителей катализаторов используется гамма-оксид алюминия из-за его высокой удельной поверхности и альфа-оксид алюминия из-за высокой термической стойкости. Но применение их для изготовления катализатора зависит от концентрации используемого пероксида водорода. Было найдено, что  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  чувствительнее к термическому удару. При использовании 98%-ного пероксида водорода высокая температура вызывает фазовые изменения в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в результате которых уменьшается площадь удельной поверхности. Более термостойкий  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет удельную поверхность на два порядка меньше, чем  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , и эффективность катализаторов на его основе несколько ниже [39].

Термостойкость оксида алюминия может быть повышена допированием его кремнием, лантаном или оксидом бария [40, 41]. В качестве термостойких носителей, сохраняющих при температурах выше  $1200^\circ\text{C}$  свои свойства, в том числе удельную поверхность, были предложены гексаалюминаты бария и лантана [42, 43]. Гексаалюминат бария был использован в качестве носителя для платины и оксида марганца с добавкой оксида свинца в гибридном трастере [орбитальные маневровые ракетные двигатели в зарубежной литературе кратко называют трастер («thruster»), поэтому мы дальше тоже будем пользоваться этим наименованием], где топливом служила смесь (50:50) пероксида водорода и этанола. Температура в результате горения такой смеси была выше  $1000^\circ\text{C}$  [42].

Установлено [28], что в носителях с добавкой гексаалюмината лантана значения удельной поверхности при высокой температуре сохраняются лучше, чем в случае оксида алюминия. Кроме того, гексаалюминат

лантана имеет большие прочность на изгиб и трещиностойкость, чем  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

При разработке высокоэффективного монотопливного трастера с тягой 10 Н, работающего на смеси пероксид водорода–этанол, так же, как и в работе [42], потребовался носитель катализатора с высокой термостойкостью. Ваек с сотр. [44] изготовили такой носитель на основе гамма-оксида алюминия, допированного оксидом кремния ( $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ ), с активной фазой из оксида марганца. Были проведены тесты на прочность носителей катализаторов:  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ , гексаалюмината лантана и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Носитель  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  обеспечил большую эффективность по активности и термостойкости катализатора при высокой температуре ( $1400^\circ\text{C}$ ), чем другие носители. Аналогичные результаты получены при использовании в качестве носителя оксида алюминия, содержащего 13% оксида кремния [45].

Исследования гранулированных и таблеточных платиновых катализаторов на подложке из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  показали, что гранулированный катализатор более активен, чем таблеточный. При этом он обеспечивает быстрое и полное разложение пероксида водорода. Размеры гранул оказывают сильное влияние на скорость реакции разложения пероксида водорода. Для равных количеств катализаторов внешняя поверхность увеличивается, когда размер гранул катализатора уменьшается, что приводит к большей его каталитической активности [46, 47].

Результаты ряда исследований по разложению концентрированного пероксида водорода на катализаторах с использованием оксида марганца подтвердили существенное влияние типа носителя на каталитические свойства катализатора [48, 49].

Хотя катализаторы таблеточного типа характеризуются значительно меньшим падением давления, чем порошковые катализаторы, но большое падение давления и осцилляция давления все еще наблюдаются на этих катализаторах при высоких скоростях потока пероксида водорода и продуктов его разложения (нагрузка может достигать  $10\text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ) [50].

Износ (истирание) таблеток при эксплуатации и транспортировке приводит к образованию осколков и пыли, которые могут быть ответственными за неравномерное распределение потока, увеличение падения давления и унос катализатора. К недостаткам таблеточных катализаторов можно отнести и ограничение в массопереносе, а также проблемы масштабного эффекта при переходе от лаборатории к производству [50].

Упомянутые выше недостатки таблеточных катализаторов обусловили поиск альтернативных

типов носителей для катализаторов и методов их получения.

*Монолитные носители для катализаторов разложения пероксида водорода.* В последние 10 лет для разложения концентрированного пероксида водорода в ракетных двигателях появляется все больше исследований по разработке новых структур катализаторов: ячеистых или сотовых носителей, изготовленных из одного блока материала, поэтому называемых монолитными [25, 26, 51, 52]. В качестве монолитных носителей рассматриваются и металлические пены [53]. Катализаторы на металлических пенах редко используются для разложения пероксида водорода, несмотря на ряд достоинств. Площадь их поверхности много больше, чем у сеток, и если они изготовлены из активных металлов, то нет нужды в нанесении активной фазы. Один из недостатков — значительное падение давления в пакете из-за нерегулярной структуры [54].

Сотоподобные монолитные катализаторы широко используются в автомобильной промышленности для очистки выхлопных газов. Технология производства, массовый выпуск таких субстратов, насчитывающей более 50 лет экспериментов в области катализаторов нейтрализации выхлопов автомобиля, в настоящее время освоены в промышленном масштабе [55]. Ячеистая керамика обладает множеством полезных свойств, пригодных в жестких условиях работы ракетного двигателя на концентрированном пероксиде водорода. Она коммерчески легко доступна. Промышленность изготавливает образцы монолитных носителей, которые различаются по природе, форме и плотности каналов [52].

По сравнению с обычными, сетчатыми и гранулированными катализаторами, изготовленными экструзией или спеканием, в виде таблеток, сферических гранул, ячеистые монолитные катализаторы имеют ряд преимуществ: 1) меньшее падение давления в каталитическом пакете, 2) большая стойкость к тепловому удару и стойкость к истиранию по сравнению с таблетками, 3) равномерность распределения потока ПВ и лучшие условия массо- и теплопереноса, 4) меньшая длина диффузионного пути, так как катализатор присутствует в виде очень тонкого слоя [48].

Все эти свойства позволяют использовать подобные носители при быстрых изменениях давления и температуры в каталитическом пакете. Кроме того, пористые вспененные ячеистые или вспененные монолиты с определенными проточными каналами повышают площадь активной поверхности, что способствует уменьшению объема каталитического пакета. Каналы в сечении могут иметь форму квадратов или

треугольников. Число каналов может быть от 40 до 90 на  $1 \text{ см}^2$  [10].

Таким образом, монолитные катализаторы являются привлекательной альтернативой традиционным системам, позволяющей разработать каталитические пакеты для микродвигателей [25, 26, 51]. Для изготовления монолитных носителей чаще всего используют такие минералы, как кордиерит, муллит или синтетический карбид кремния [22, 52, 56]. В работе [27] использовались ячеистые носители на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, с оксидом марганца в качестве активной фазы. Эти катализаторы разработаны авторами без использования технологии нанесения тонкого слоя (метод wash-coat layer), обычно используемой для увеличения площади активной поверхности ячеистых катализаторов.

В отличие от каталитических пакетов из таблеток монолитные катализаторы для разложения пероксида водорода исследованы меньше, и только в последнее десятилетие они разрабатываются в США и Европе. Обзоры по сотовым катализаторам для автомобильной промышленности приведены в работах [55, 57].

Для приготовления катализаторов ячеистая керамика сначала подвергается процессу wash-coat (осаждению на внутренней поверхности каналов тонкого пористого слоя), затем пористый слой пропитывается активной фазой [50].

Существенное преимущество монолитов несколько уменьшается рядом недостатков. Результаты работ [27, 58] показывают относительно низкую скорость подъема температуры для пакета катализатора с малой нагрузкой (менее  $10 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Это значительно меньше, чем в пакете из таблеток, нагрузка для которых может превышать  $900 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [59], хотя обычные нагрузки находятся в интервале  $50\text{--}100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Низкая нагрузка требует много большего диаметра пакета катализатора, что увеличивает и объем трастера. Кроме того, монолитный носитель имеет очень низкую удельную поверхность ( $\ll 1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), требующую дополнительного нанесения связанного с носителем тонкого слоя с развитой поверхностью (процесс wash-coat) и последующей пропитки активной фазой. Технология нанесения пористого слоя довольно трудоемка.

#### **Катализаторы разложения пероксида водорода для использования в ракетном двигателе**

Разложение пероксида водорода может происходить как термическим путем, так и под воздействием катализаторов. Катализаторы существенно

изменяют энергию активации, необходимую для разложения пероксида водорода. Было найдено, что энергия активации термического разложения составляет  $188\text{--}230 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [60], а энергия активации каталитического разложения находится в интервале  $40\text{--}50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [61]. Разложение пероксида водорода протекает под воздействием обоих факторов.

Koormans [62] выделил семь стадий в каталитическом процессе разложения, из которых наиболее важными являются адсорбция и разложение пероксида водорода на поверхности катализатора. Скорость реакции зависит от выбора активной фазы. Абсорбция зависит от числа активных центров, доступных пероксиду водорода.

Основными катализаторами, используемыми в ракетных двигателях, являются катализаторы на основе серебра, платины и оксидов марганца.

*Катализаторы на основе серебра.* Несмотря на высокую стоимость и появление новых катализаторов разложения пероксида водорода, серебряные катализаторы все еще довольно широко находят применение в существующих и разрабатываемых новых маневровых орбитальных ракетных двигателях. В настоящее время во многих таких двигателях используются пакеты из серебряных сеток или серебро, нанесенное на металлическую сетку или керамический носитель [21, 31, 63–73]. Основное достоинство серебряных катализаторов — высокая эффективность разложения пероксида водорода, компактность, несложный процесс изготовления и множество доступных геометрических форм катализатора [21]. Для разложения пероксида водорода в качестве катализатора традиционно используют пачки из серебряных сеток, например, в двигателях Гамма 201 и Гамма 301 [71].

По данным ряда работ серебряные сетки перед использованием следует активировать выдержкой в 10%-ном растворе нитрата самария [16] или в 10–15%-ном растворе азотной кислоты [16, 21, 66, 68, 74–76] с последующей тепловой обработкой при 900 К, причем предпочтение следует отдать азотной кислоте [16, 75]. Относительно низкая температура плавления серебра близка к температуре продуктов разложения 98%-ного пероксида водорода. Поэтому применение в камерах разложения пероксида водорода в качестве активной фазы серебра или сеток из стали или никеля, покрытых серебром, не позволяет использовать в них пероксид водорода концентрацией более 90–92%.

Для повышения термостойкости и прочности каталитического пакета из серебряных сеток при работе с высокочконцентрированным пероксидом водорода серебряные сетки комбинировали с сетками из

нержавеющей стали или никеля [21, 66, 77]. В результате катализатор успешно был использован для разложения 92%-ного пероксида водорода с полнотой разложения выше 95%. Вероятно, это обусловлено тем, что часть тепла поглощается стальной сеткой и, кроме того, как бы уменьшается объемная концентрация серебра. Кроме того, перегородки из сеток других металлов позволяют устранить образование сквозных каналов в каталитическом пакете, исключаящее неравномерность потока пероксида водорода. Недостатком таких пакетов является большой вес катализатора.

Для повышения термостойкости серебряного катализатора вместо сетки было предложено [78] использовать чередующиеся слои таблеток из керамического материала с нанесенным на него серебром и слои таблеток из того же материала, но без серебра. Это позволило снизить температуру в камере сгорания, возможно, за счет абсорбции части выделяющегося тепла.

Результаты испытаний показали высокую эффективность разложения, уменьшение уноса катализатора и уменьшение падения давления в пакете катализатора [78]. Однако сборка такого пакета сопровождается большой трудоемкостью.

Вместо обычно используемого пакета из сеток был разработан пакет из сложенных в пачки серебряных тонких пластинок с отверстиями разного размера в них. Пакет имеет большую площадь поверхности. Сообщалось, что такая компоновка позволит уменьшить падение давления в пакете при работе двигателя по сравнению с сетками и увеличит срок службы. Катализатор показал хорошую эффективность при разложении 90%-ного пероксида водорода при нагрузке  $40 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  в широком интервале давлений при использовании в течение 900 с [16]. О возможном спекании сеток сведений в статье нет. Недавно был предложен композитный серебряный катализатор, полученный добавлением керамического материала (в форме шариков или таблеток) [78, 79]. Авторы сообщили о хороших характеристиках катализатора для разложения 98%-ного пероксида водорода при эффективности, близкой к 100%, и времени задержки начала реакции менее 50 мс (для горячего старта). Время задержки разложения увеличивается до 100 мс для холодного старта. Авторы также определили оптимальное содержание серебра и показали, что избыток серебра в активной фазе может ускорять процесс спекания, т. е. разрушения рабочего слоя из-за изменения каталитической поверхности. Удельный импульс составлял 104 с при холодном старте и 114.9 с при горячем.

Интересные данные были получены Бланком и др. [19], которые исследовали состояние серебряных сеток в процессе разложения 90%-ного пероксида водорода при очень высоких давлениях (от 69 до 276 бар) и с осевой нагрузкой (скорость массового потока пероксида водорода, поделенная на поперечную площадь каталитического пакета), в 3 раза превышающей обычные штатные значения ( $0.03 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Эффективность превысила 90%. Преимущества увеличения поверхности подложек с нанесенной активной фазой рассмотрены на примере серебра на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с чистым серебром [14]. Bramanti и др. [23] нашли, что при работе в качестве катализатора разложения пероксида водорода часть серебра со временем уносится. Это сокращает ресурс работы катализатора. К недостаткам серебряного катализатора можно отнести потерю массы после нескольких циклов запуска двигателя, которая пропорциональна квадрату площади пакета катализатора. Однако главным недостатком серебра является его чувствительность к отравлению активной поверхности содержащимися в пероксиде водорода стабилизаторами. Из-за гетерогенности процесса разложения пероксида водорода на серебре точный механизм этой реакции все еще не известен. Возможно, в его основе лежит радикальный механизм [73].

Кроме того, имеется ряд других недостатков, таких как большое падение давления в каталитическом пакете, увеличивающаяся со временем при нескольких пусках задержка начала реакции разложения, необходимость предварительного нагрева катализатора. Несмотря на дороговизну и определенные недостатки серебряных сеток, работы по их использованию в качестве катализатора разложения пероксида водорода продолжают. Недавно было сообщено [80] о разработке нового оригинального гибридного ракетного двигателя, снабженного камерой разложения с использованием серебряных сеток. Камера способна пропускать  $1 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$  87.5%-ного пероксида водорода и обеспечивает простое надежное воспламенение горючего на основе металлизированного полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (горючего-связующего — НТРВ) при его контакте с продуктами разложения пероксида водорода. Система способна к многократному запуску [80].

*Платиновые катализаторы.* Довольно широко в качестве катализатора используется платина на различных носителях, например, на носителе из керами-стального сита [49]. Такая структура обладает хорошей механической прочностью, однако эффективность катализатора при холодном старте была неудовлетворительной. Описаны платиновые катали-

заторы на подложках из кордеирита и карбида кремния [22]. В качестве катализаторов рассматривались и другие благородные металлы Pd, Au [23, 79, 81], некоторые металлы платиновой группы, например иридий на подложке из гамма-оксида алюминия [82].

*Катализаторы Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Результаты многих исследований показывают, что платина является весьма перспективным катализатором разложения пероксида водорода [9, 28, 30, 63, 73, 83–88]. В то же время отмечена высокая термическая и механическая стойкость платиновых катализаторов с носителем на основе таблеток оксида алюминия при испытаниях в трастерах [31, 67, 89–91].

Из наиболее интересных результатов следует отметить разработку и определение активности двигателя с тягой 200 Н на двухкомпонентном топливе [28]. В двигателе использовали 87.5%-ный пероксид водорода и различное малотоксичное углеводородное горючее. Автор сообщает о результатах, полученных на слое таблеток катализатора Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на котором успешно прошло разложение 21 кг пероксида водорода без какого-либо разрушения катализатора и с полнотой разложения пероксида водорода, близкой к 100%.

Высокоэффективные платиновые катализаторы были получены пропиткой пористых таблеток из оксида алюминия прекурсором платины — H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> с последующим их обжигом и образованием металлической платины на поверхности таблеток [31, 67, 85]. Процесс пропитки и обжига повторяют до достижения требуемой концентрации платины. Полнота разложения 87.5–90%-ного пероксида водорода составляла 90–94%. О ресурсе работы катализаторов информация отсутствует.

Аналогичные катализаторы с платиной на частицах оксида алюминия различных размеров (от 1.18 до 2.00 мм) испытывали для гибридного двигателя, где горючим служил полиэтилен, а окислителем — 98%-ный пероксид водорода [9].

Хорошие результаты были получены с катализатором Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде таблеток, в которых содержалось всего 0.5% Pt на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таблетки имели диаметр 3.2 мм и длину 3.5–4 мм [73, 84, 92]. Было найдено, что таблетки с платиной превосходят серебряную сетку по своим каталитическим свойствам. Эффективность таблеток в условиях испытаний составляет 95%, а серебряной сетки — 74%, при этом наибольшая степень разложения достигнута при меньшей длине пакета даже после воздействия почти тройного количества пероксида водорода [73]. Однако в работе [89] сообщается, что при испытании таблеток катализатора Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в прототипе

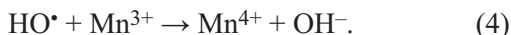
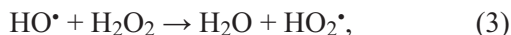
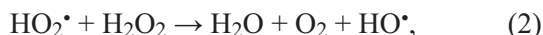
трастера с тягой 5 Н таблетки в отличие от сферических гранул разрушаются при тепловом ударе с постепенной закупоркой каталитического пакета. В то же время Dolci и др. [93] сообщили, что им удалось с использованием платины и гамма-оксида алюминия создать катализатор, отличающийся высокой термической и механической стойкостью при разложении 98%-ного пероксида водорода. Катализатор был способен разложить 1 л 98%-ного пероксида водорода с эффективностью более 95% без повреждения таблеток или уменьшения каталитической активности.

По экспериментальным данным [63] для небольших ракетных двигателей пригодны таблетки оксида алюминия со средним содержанием низкопористой альфа-фазы, которые устойчивы к тепловому удару при разложении пероксида водорода. Для повышения стойкости оксидоалюминиевого субстрата и стабилизации активной металлической фазы были разработаны катализаторы на основе сферических гранул Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, покрытых тонким слоем смеси оксидов церия и циркония (Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>), которая, как известно, стабилизирует частицы благородных металлов. Содержание активной фазы — платины составляло 6–10% [94]. Авторы не заметили никаких изменений в кристаллической структуре и морфологии катализаторов после контакта с 30%-ным пероксидом водорода.

Из платиновых катализаторов на других носителях следует отметить удовлетворительную эффективность работы двухкомпонентного трастера с тягой 1 Н с применением монолитного катализатора Pt/кордеирит. В качестве горючего использовали керосин или этанол [51].

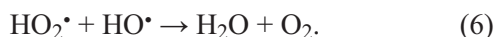
*Катализаторы на основе оксидов марганца.* Многие оксиды переходных металлов являются катализаторами разложения пероксида водорода. Тем не менее большинство исследователей рассматривают в качестве наиболее перспективных для практического использования катализаторы на основе оксидов марганца [14, 48, 84, 95–98]. Сообщается, что активность MnO<sub>2</sub> увеличивается при добавлении к нему промоторов, таких как Zn, Ni, Cu, Bi, Ce и Pb, PbO [24, 37, 38, 47, 99, 100], а также оксидов самария и лантана [15, 101].

В отличие от реакции разложения пероксида водорода на благородных металлах процесс разложения пероксида водорода на оксиде марганца более сложный. Jildeh с сотр. [17] обобщили результаты прежних исследований разных авторов и предложили следующую схему реакций пероксида водорода на оксиде марганца:

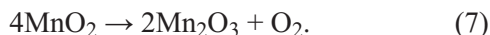


Уравнения (1)–(4) показывают стадии каталитического разложения пероксида водорода. После адсорбции молекулы пероксида водорода на активных центрах катализатора реакция начинается с обмена электронами [реакция (1)] между молекулами  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{MnO}_2$  с образованием пергидроксильного радикала ( $\text{MnO}_2^{\bullet}$ ). На следующих стадиях происходит распространение цепи с образованием радикала  $\text{HO}^{\bullet}$  [уравнение (2)] и радикала  $\text{HO}_2^{\bullet}$  [уравнение (3)]. На конечной стадии катализатор возвращается в исходное состояние [уравнение (4)].

Далее образуется молекула воды как продукт реакции между гидроксильным ионом и ионом водорода [уравнение (5)]. Альтернативный путь — реакция между  $\text{HO}_2^{\bullet}$  и  $\text{HO}^{\bullet}$  [уравнение (6)]:



Таким образом, в результате этих реакций образующийся оксид трехвалентного марганца снова превращается в исходный диоксид марганца. Но нельзя исключить и другую реакцию. Известно, что диоксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ) разлагается при относительно низкой температуре ( $525^\circ\text{C}$ ), при этом он теряет молекулу кислорода, превращаясь [реакция (7)] в оксид марганца(III) [102], а температура разложения пероксида водорода концентрацией не менее 85% значительно выше. В связи с этим можно ожидать, что в случае разложения высококонцентрированного пероксида водорода на марганцевом катализаторе будет образовываться  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ :



Но превращение  $\text{MnO}_2$  в  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  приводит к уменьшению каталитической активности [17]. Это может быть объяснено изменением энергии активации реакции разложения пероксида водорода на  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , которая составляет  $77.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [17]. Энергия активации реакции разложения пероксида водорода на  $\text{MnO}_2$  составляет около  $50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [103].

Поскольку температура разложения пероксида водорода концентрацией более 85% достаточно высокая ( $\geq 750^\circ\text{C}$ ), весьма вероятна возможность превращения  $\text{MnO}_2$  по реакции (7) и уменьшения каталитической эффективности. В то же время в случае разложения

30%-ного пероксида водорода, когда температура разложения не более  $500^\circ\text{C}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  по каталитической активности превосходит  $\text{MnO}_2$  [23].

Многие исследователи считают, что при изготовлении марганцевого катализатора образуется смесь из оксидов марганца формулы  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ .

Гранулированные каталитические системы на основе оксидов марганца можно получать как из смеси оксидов марганца и других металлов, так и пропиткой пористых носителей прекурсорами в виде гидроксидов, карбонатов, нитратов и оксалатов марганца с последующим доведением до состояния оксидов [35, 104, 105]. Так, соосаждением нитратов Co, Mn и Al в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  путем добавления раствора NaOH получали осадок, из которого экстракцией с последующей термической обработкой при  $900^\circ\text{C}$  были приготовлены гранулы из смеси оксидов Co, Mn и Al [36]. Мольное соотношение Co:Mn:Al составляло 4:1:1. Конечный продукт для каталитического пакета имел форму цилиндров диаметром 2 мм и длиной 3 мм. Катализатор показал способность разлагать пероксид водорода при холодном старте. Гранулированные катализаторы на основе смешанных оксидов, полученные в данной работе, имели высокую механическую прочность и относительно низкую удельную поверхность ( $\sim 6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) благодаря высокой температуре их кальцинирования (прокаливания). Унос массы катализатора во время испытаний в микродвигателе был незначительный. Кроме того, отмечено минимальное падение давления в каталитическом пакете.

Весьма эффективный твердый пористый катализатор для разложения 85%-ного пероксида водорода был получен путем нанесения на пористый носитель оксидов марганца [106]. Сам носитель получали спеканием шихты из карбонильного железа, нитрата и карбоната натрия при температуре  $490\text{--}525^\circ\text{C}$  с последующим дроблением спека. Затем на полученные гранулы пропиткой их в водном растворе перманганата калия и соды наносили эти соли, после чего при температуре  $270\text{--}300^\circ\text{C}$  получали активную фазу из оксидов марганца. Испытания катализатора показали, что он позволяет осуществлять многократные запуски как с длительным временем работы (по 350 или 411 с каждый, 3–4 пуска), так и с коротким временем работы (8.5 с каждый, 10 пусков подряд). Температура на выходе из реактора составляла  $490\text{--}520^\circ\text{C}$ , массовый унос катализатора — 0.42–1.5%. Видимых следов разрушения катализатора обнаружено не было [106].

С целью повышения степени и скорости разложения пероксида водорода проведены исследования по использованию нанокмпозитов оксидов железа

и марганца, полученных соосаждением, золь-гель методом и механохимической активацией с использованием в качестве исходных веществ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Наноккомпозиты наносили на различные носители. Каталитическая активность образца, полученного методом соосаждения, была выше активности образцов, полученных другими методами. Использование в качестве носителя метасиликата натрия обеспечивает высокую удельную поверхность и активность [107].

Много работ посвящено исследованию катализаторов с активной фазой из оксидов марганца на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15, 37, 56, 100],  $\text{TiO}_2$  [108, 109],  $\text{CoO}$  [36],  $\text{ZrO}_2$  [8, 22, 57, 110–113], кордеирита [22, 114],  $\text{SiC}$  [22].

Как показали исследования Kang с сотр. [41], допирование оксидов марганца лантаном приводит к тому, что механическая прочность катализатора  $\text{MnO}_x/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$  почти на 58% больше механической прочности катализатора  $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом, можно ожидать, что катализатор  $\text{MnO}_x/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$  способен минимизировать истирание таблеток катализатора внутри каталитического пакета при работе двигателя. Кроме того, сообщается, что носитель — оксид алюминия, допированный лантаном, имеет большую стойкость к термическому удару из-за снижения пористости.

Методом золь-гель синтеза получены наноккомпозитные катализаторы на основе смешанных оксидов марганца, иттрия и циркония, содержащие 5, 15 и 30% Mn. Их каталитическая активность была выше активности катализаторов из оксидов Mn/Zr, полученных пропиткой. Однако во время работы катализатора активность значительно уменьшается [95]. Эффективность, близкая к 100%, отмечена для катализатора  $\text{MnO}_2/\text{ZrO}_2$  [81].

В работе [27] проведена оценка способности монокаталитического катализатора с оксидомарганцевой активной фазой разлагать пероксид водорода начиная с жидкой фазы при температуре окружающей среды. Данная характеристика катализатора является важной предпосылкой для предотвращения возникновения экстремальной ситуации. Процесс проводили с использованием реактора с постоянным объемом пероксида водорода с заданным количеством катализатора и с поддержанием постоянной температуры. О реакции судили с использованием различных качественных и количественных методов [23, 53, 108]. Была проведена также оценка способности катализатора разлагать пероксид водорода в паровой фазе. Расчетное моделирование и имитация работы катализатора показали [27], что в рабочих условиях, типичных для двигателя

с пероксидом водорода, большинство катализаторов будет работать с пероксидом водорода в паровой фазе. К сожалению, литературные данные в основном относятся к режимам разложения жидкого пероксида водорода. Информации по паровой фазе крайне мало. Имеется информация о том, что для исследования разложения пероксида водорода в паровой фазе изготовлен реактор, работающий в изотермических условиях [25].

### Сравнительная оценка эффективности активных фаз катализатора

Как показывает обзор литературы, условия проведения испытаний по разложению пероксида водорода в разных работах заметно отличаются друг от друга в зависимости от целей исследователей, что существенно затрудняет проведение сравнительной оценки эффективности катализаторов разложения пероксида водорода. Основными параметрами, по которым определяется эффективность катализатора, являются: степень и скорость разложения пероксида водорода, время выхода процесса на режим после контакта пероксида водорода с катализатором, скорость нарастания давления и его величина, температура продуктов разложения, скорость истечения продуктов разложения из сопла камеры сгорания.

При исследовании каталитической активности порошков различных оксидов марганца и серебра при контакте с 30%-ным пероксидом водорода было установлено, что  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  является наиболее эффективным каталитическим материалом, за ним следует серебро и  $\text{MnO}_2$  (последние два показывают почти одинаковую каталитическую активность), лишь затем  $\text{MnO}$  [23]. Эффективность  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  значительно выше эффективности остальных материалов. Оксид серебра — один из наименее активных катализаторов процесса разложения пероксида водорода. Визуальные тесты на металлических проволоках показали, что из металлических катализаторов серебро, по-видимому, является наиболее активным каталитическим металлом, за ним следуют платина, палладий и золото [23]. Ряд активности катализаторов может изменяться при переходе от катализаторов в виде порошка к катализаторам на носителе.

Опубликовано несколько работ по исследованию сравнительной эффективности катализаторов разложения пероксида водорода, результаты которых часто противоречивы. Например, Pirault-Roy с сотр. [14] провели исследования каталитической активности серебра, платины и диоксида марганца в процессе

разложения пероксида водорода и нашли, что серебро имеет наибольшую активность, затем следует диоксид марганца и потом платина, менее активны иридий и платина с добавкой олова.

Изучение каталитической активности оксида марганца и платины, нанесенных на пористую металлическую пену на основе Fe, Cr и Al с покрытием из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при взаимодействии с 30%-ным ПВ, также показало, что оксид марганца активнее платины [113].

Данные о разложении пероксида водорода на активных фазах  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{уд}} \sim 200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), цеолитные молекулярные сита ( $S_{\text{уд}} \sim 900 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и оксид кремния ( $S_{\text{уд}} \sim 300\text{--}500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), показывают, что по скорости разложения 70%-ного пероксида водорода катализаторы располагаются в ряд  $\text{Mn}_x\text{O}_y > \text{RuO}_2 > \text{MnO}_2 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Ag}_2\text{O} > \text{PbO}$  [18].

Проведено сравнение эффективности двух типов катализаторов на керамических носителях с активной фазой из Pd, Pt, Ag,  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ , Ru или  $\text{Ru}_x\text{O}_y$  [63]. В качестве носителей использовали сферические гранулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  диаметром 0.6 мм ( $S_{\text{уд}} = 170 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  (70:30) диаметром 0.6 мм ( $S_{\text{уд}} = 401 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ). Эффективность катализаторов оценивали по их реакции с 30%-ным пероксидом водорода. Получен следующий ряд активности:  $\text{Pt} > \text{Ag} > \text{Ru} > \text{Mn}_x\text{O}_y > \text{Pd} > \text{Ru}_x\text{O}_y$ . Эффективность серебра равна эффективности платины, однако через 15 опытов эффективность внезапно и существенно падает. Было найдено, что серебро вымывается с поверхности оксида алюминия из-за его слабой адгезии с оксидом алюминия.

Surmacz [49] привел литературные данные по экспериментальной качественной оценке активности некоторых типов катализаторов с активной фазой  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ , Pt, Ru и Pd на импрегнированном ими  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при их взаимодействии с 30%-ным пероксидом водорода. По каталитической активности катализаторы располагаются в ряд  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако по данным [36] гранулированные катализаторы на основе оксидов марганца, кобальта и алюминия превосходят по эффективности катализаторы из серебряной сетки и платины на оксиде алюминия. В то же время в работе [115] таблетки платинового катализатора на основе оксида алюминия оказались эффективнее таблеток оксида марганца на том же носителе, правда, при контакте со смесью пероксида водорода и этанола. Из приведенных данных следует, что независимо от носителя наиболее активны катализаторы с активной фазой из оксидов марганца и платины.

### Влияние материала носителя, его формы и удельной поверхности на активность катализаторного пакета

В описанных в литературе работах исследованы различные типы структурированных носителей: сетки [21, 64, 66, 116], пакеты таблеток из оксидов металлов [31], тонкие гранулы, пористые вспененные металлические материалы [113, 117, 118] или сотоподобные (ячеистые) монолиты с определенными проточными каналами [22, 29, 57, 119]. Эти структуры предложены для повышения площади активной поверхности, но при этом необходимо избежать слишком большого объема катализатора. Несмотря на высокую пористость, катализатор должен иметь высокую механическую стойкость и гарантировать устойчивый контакт пероксида водорода с активной фазой. Другой важной характеристикой структурированного катализатора является однородность проточных каналов, позволяющая уменьшить или избежать падения давления в каталитическом пакете в результате слишком быстрого разложения пероксида водорода.

При исследовании гранулированных и таблеточных платиновых катализаторов на подложке из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  было обнаружено, что катализатор в форме зерен активнее, чем таблеточный катализатор. В то же время и размеры зерен катализатора оказывают существенное влияние на скорость реакции разложения пероксида водорода. Для равных количеств катализаторов внешняя поверхность увеличивается, когда размер гранул катализатора уменьшается, что приводит к большей каталитической активности [63].

Исследование каталитического разложения пероксида водорода в паровой фазе при  $200^\circ\text{C}$  на цилиндрическом и сотоподобном монолитных катализаторах, полученных осаждением на носителе из оксида циркония активной фазы  $\text{MnO}_x$ , показало, что сотоподобная форма позволяет достичь более высокой степени разложения пероксида водорода с низким содержанием активной фазы и при меньшей длине каталитического пакета по сравнению с цилиндрическим носителем [29].

Результаты некоторых исследований по разложению концентрированного ПВ на катализаторах с использованием оксида марганца показали, что не только форма, но также и природа носителя влияет на каталитические свойства [117, 120].

В работе [120] было исследовано большое количество образцов катализаторов с активной фазой из оксидов марганца и платины, нанесенной на различные типы ячеистого носителя с различной геометрией

каналов. Для сравнения рассмотрены и другие типы катализаторов, такие как таблетка и пена.

В первой серии испытаний (22 варианта катализаторов) все катализаторы были монолитного типа одинакового размера (длина — 20 мм, диаметр — 12,2 мм). В качестве активной фазы использовали платину и оксиды марганца. В исследовании внимание было уделено сравнению материалов носителя — кордиерита и карбида кремния ( $\text{SiC}$ ), а также различию плотности каналов и их геометрии (квадратные и треугольные формы). Кроме того, сравнивали два метода нанесения активной фазы с нанесением промежуточного тонкого слоя с высокой удельной поверхностью (метод wash-coating). Плотность каналов составляла 62–93 канала на  $1 \text{ см}^2$ . Испытания проводили в проточном реакторе, аналогичном ракетному двигателю.

Результаты испытаний показали большой разброс данных, но катализаторы показывают удовлетворительные характеристики, давление в камере повышается до 90% от требуемого давления в течение 350–500 мс после впрыска пероксида водорода. Установлено, что для достижения температуры  $500^\circ\text{C}$  после холодного старта требуется минимум 3,28 с. (Порог температуры  $T = 500^\circ\text{C}$  был выбран, поскольку в работах [121, 122] было показано, что для самовоспламенения горючего продуктами разложения пероксида водорода в двухкомпонентном двигателе необходима температура выше  $450^\circ\text{C}$ .)

Во второй серии авторы исследовали различные формы носителей катализаторов, включая монолиты и пены различной длины, и катализаторы таблеточного типа. Качественное сравнение различных типов катализаторов было осуществлено на одном и том же тестовом реакторе.

Анализ результатов показывает, что время выхода на режим составляет для монолитных катализаторов от 6 до 21 с, а для таблеточных катализаторов — от 6 до 12 с, причем предпочтение следует отдать монолитному катализатору  $\text{MnO}_x/\text{кордиерит}$  и таблеткам на основе  $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с высокой удельной поверхностью с поперечным сечением в виде четырех лепестков.

Было исследовано влияние нагрузки на характеристики катализатора в переходном периоде. Отмечено положительное влияние увеличенной массы потока. Исследование времени жизни монолитных катализаторов длиной как 20, так и 10 мм показало, что до прекращения работы катализатора суммарная нагрузка пероксидом водорода составляет 17,7 и 4,15 кг для двух конфигураций соответственно [120].

Широкий ассортимент катализаторов, использованных в этой работе, показывает удовлетвори-

тельные характеристики (средняя эффективность — 95–99%), но разброс результатов во многих случаях больше, чем различие результатов между разными конфигурациями катализаторов. Несмотря на это, результаты позволяют наметить общее направление по повышению эффективности катализаторов. Лучшую среднюю эффективность, определенную по достигнутой максимальной температуре, также проявляют упомянутые выше монолитный катализатор  $\text{MnO}_x/\text{кордиерит}$  и таблеточный катализатор  $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и, кроме того,  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В работе [49] исследована активность каталитических пакетов на основе оксидов марганца, нанесенных на носители в виде таблеток из оксидов алюминия, при контакте с 98%-ным пероксидом водорода. Таблетки различались размером, удельной поверхностью и фазами оксида алюминия. Испытания проводили на установке, имитирующей монотопливный ракетный двигатель. Об активности катализатора судили по максимальной температуре продуктов. Наибольшая эффективность катализатора получена на таблетках с высокой удельной поверхностью независимо от содержания активной фазы, наименьшая эффективность — для сферических частиц с низкой удельной поверхностью, включая цеолиты.

Судя по максимальной достигнутой температуре наиболее эффективны таблетки катализатора на основе носителя из гамма-оксида алюминия с высокой удельной поверхностью.

Наряду с исследованием сравнительной эффективности активной фазы, влияния на эффективность катализатора природы носителя, способов нанесения активной фазы, структуры слоя катализатора в каталитическом пакете исследовались и другие параметры. Например, в работе [10] для проведения сравнения был выбран ряд таких параметров, как отношение длины пакета к диаметру, осевая нагрузка на катализатор, объемная нагрузка (определяемая как массовая скорость потока пероксида водорода на объем катализатора).

В большинстве случаев можно отметить высокую эффективность как таблеточных, так и монолитных катализаторов, но влияние геометрических размеров однозначно определить трудно.

Несмотря на упомянутые достоинства монолитных носителей катализаторов, в ряде случаев они по некоторым параметрам уступают катализаторам на таблеточном носителе. Сравнительные испытания таблеточного и монолитного катализаторов с активной фазой  $\text{Na}_0,2\text{MnO}_4$ , использованных для разложения 90%-ного пероксида водорода, проведенные с по-

мощью трастера с тягой 10 Н, показали, что температура продуктов разложения пероксида водорода и давление в камере были выше в случае таблеточного катализатора [123].

Падение давления внутри каталитического пакета было умеренным (0.02–0.1 бар в случае монолита и 0.3–0.7 бар в случае таблеточного носителя) [123].

### Комбинированные каталитические пакеты

Ряд работ был посвящен исследованию влияния конструкции каталитического пакета и его размера на стабильность давления в переходный период работы монотопливного трастера [37, 56].

В работе [49] была создана и испытана специальная конструкция катализатора для разложения 98%-ного пероксида водорода, названная комбинированным каталитическим пакетом. Наименование катализатора связано со структурой такого пакета — с чередованием в нем пакетов керамических таблеток катализатора  $Mn_xO_y/Al_2O_3$  и пакетов платинового катализатора на металлокерамической сетке. Испытания показали, что пакет катализатора устойчив к термическому и механическому ударам, а также к отравлению продуктами разложения. По мнению авторов, эта структура должна соединять в себе преимущества различных типов катализаторов, такие как: хорошие механические свойства, высокая активность, хорошие характеристики холодного старта, время жизни.

Хотя катализаторы таблеточного типа создают значительно меньшее падение давления, чем порошковые катализаторы, большое падение давления и осцилляция давления все еще наблюдаются

при высоких скоростях потока пероксида водорода и продуктов его разложения (нагрузка на катализатор может достигать  $10 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) [50]. В работе [124] было исследовано влияние формы и размера гранул на падение давления в пакете катализатора. Показано, что цилиндрические таблетки с отношением диаметра к длине более 2 дают меньшее падение давления, чем сферические таблетки.

Особенно проблема падения давления проявляется при увеличении масштаба трастера, когда падение давления увеличивается. Поэтому приходится увеличивать давление наддува с увеличением падения давления внутри каталитического пакета (падение от входа пероксида водорода к нижним слоям катализатора). Увеличение наддува приводит к разрушению нижних слоев катализатора, повышению массы двигателя в связи с необходимостью упрочнения конструкции.

Для устранения этих проблем предложен двоянный каталитический пакет, состоящий из пакета с гранулами размером 1.18–2.00 мм и пакета с гранулами размером 3.175 мм (рис. 1). Активная фаза гранул катализатора представляет собой оксид марганца с добавкой оксида свинца. Оптимальное количество малого пакета, при котором происходит уменьшение падения давления, составляет 18.3% [125].

Были рассмотрены также альтернативные компоновки серебряных катализаторов. Так, в работе [21] пакет состоял из двух секций, первая — целиком из дисков серебряных сеток с разделяющими их дисками сеток из нержавеющей стали, вторая — из дисков серебряных сеток с расположенной в конце добавкой платинового катализатора на монолитном носителе. Двойной каталитический пакет способ-

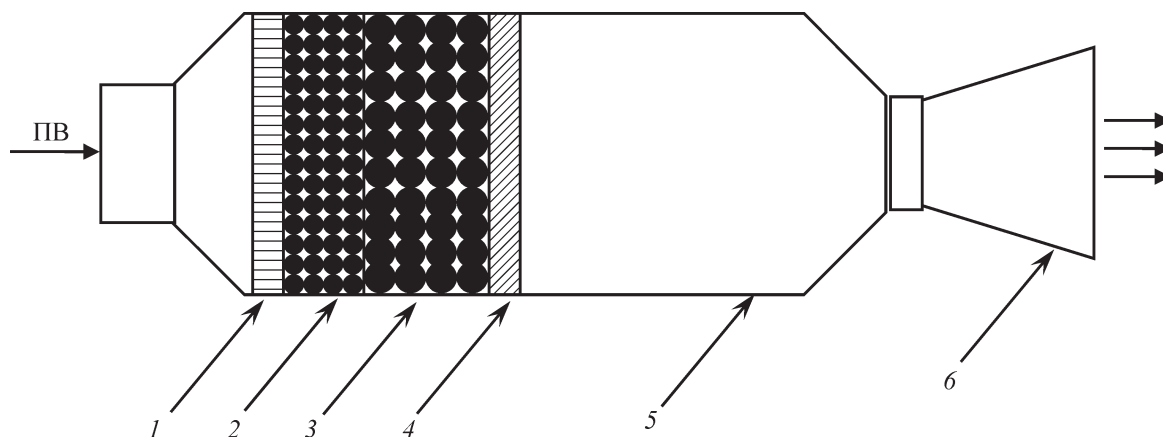


Рис. 1. Схема трастера со двоянным пакетом.

1 — инжекторы, 2 — пакет гранул размером 1.18–2.00 мм, 3 — пакет гранул размером 3.175 мм, 4 — диспергатор, 5 — камера сгорания, 6 — сопло.

ствует уменьшению падения давления и позволяет разлагать пероксид водорода концентрацией 90% с полнотой разложения до 90%.

### **Исследование эффективности катализаторов разложения в маневровых орбитальных ракетных двигателях для спутников (трастерах)**

Маневровый двигатель спутника должен иметь как можно меньшую массу и размер, чтобы можно было увеличить массу полезной нагрузки спутника. Общий размер трастера в первую очередь зависит от объема пакета катализатора, а масса и объем пакета катализатора должна соответствовать количеству пероксида водорода, которое должно быть разложено на катализаторе [67, 126, 127]. Поэтому общая эффективность катализаторного пакета (скорость разложения пероксида водорода, диаметр и длина каталитического пакета, масса, способность к многократным пускам и др.) оказывает большое влияние на массу и размеры трастера. Трастер имеет компактный размер, если скорость разложения топлива на каталитическом пакете высока, в то же время каталитический пакет должен обеспечить многократный запуск двигателя.

На эффективность пакетов катализаторов могут влиять внешние факторы, такие как предварительный нагрев и способ ввода пероксида водорода (конструкция инжектора), что тоже может сказаться на массе и размере трастера.

Для регулировки высоты орбиты, ориентации и других маневров спутников, различающихся своими размерами и массой, разрабатываются различные двигательные системы, причем для микро- и малых спутников разрабатываются монотопливные трастеры с тягой от 100 мН до 50 Н [15, 42, 67, 76, 89, 128–132], а для крупных спутников — двухкомпонентные (окислитель и горючее) с тягой от 100 до 2500 Н [133–135] и гибридные трастеры с тягой от 250 до 2500 Н [136–139]. Для очень маленьких спутников, таких как кубсат (cubesat — спутники в виде куба, кубические сателлиты), проблема разработки маневровых двигателей осложняется. Недавно в работе [140] для таких спутников предложены новые концепции трастера, использующего пары пероксида водорода в качестве топлива.

Известно, что чем выше полнота разложения пероксида водорода, тем выше эффективность двигателя. В монотопливном ракетном двигателе повышенная температура разложения приводит к увеличению удельного импульса. В двухкомпонентном и гибридном вариантах ракетного двигателя, использующего пероксид водорода, может быть приемлема пони-

женная полнота его разложения, если катализатор разложения способен генерировать окисляющий пар, достаточно горячий, чтобы воспламенить горючее. В любом случае время эксплуатационной жизни катализатора будет определять время эксплуатации двигателя [81].

Монотопливный трастер обычно работает в импульсном режиме с быстрым временем реагирования, при этом для многократных запусков требуется, чтобы эффективность катализатора изменялась незначительно. В двухкомпонентном и гибридном трастерах с высоким уровнем тяги трастер потребляет большое количество пероксида водорода в одной операции за сотни секунд. При этом двухкомпонентный трастер должен иметь конструкцию, минимизирующую нестабильность горения и повышающую эффективность горения [15].

В настоящее время разработка трастеров на основе пероксида водорода проводится во многих исследовательских лабораториях США и Китая, в большей степени в Европе (Италия, Австрия, Польша, Франция, Германия), очень интенсивно в Южной Корее и некоторых других странах Азии (Япония, Индия, Малайзия). В России в Московском авиационном институте (МАИ) разрабатывается серия двухкомпонентных трастеров с использованием керосина и 94–98%-ного пероксида водорода [135, 141].

Обзор исследований за последние 20 лет по разработке катализаторов разложения высококонцентрированного пероксида водорода, приведенный выше, показывает, что конструкторы двигателей имеют довольно широкий выбор катализаторов для создания разнообразных трастеров. Главным параметром при выборе катализатора является эффективность каталитического пакета, поскольку полнота и скорость разложения пероксида водорода могут играть ключевую роль в создании любого трастера.

*Использование катализаторов в монотопливных трастерах.* Большое внимание при разработке монотопливных трастеров уделяется влиянию катализатора и конструкции трастера на стабильность давления во время работы. В обычном ракетном двигателе, чтобы достичь ровного горения, колебания давления в реакционной камере в стационарном режиме не должны превышать  $\pm 5\%$  от среднего давления в камере. Хотя было выполнено несколько аналитических исследований низкочастотной нестабильности монотопливных трастеров с учетом их практической важности, доступных для анализа данных по нестабильности давления очень мало [142].

Среди трех типов нестабильности — высоко-, средне- и низкочастотной нестабильности основное

внимание уделяется низкочастотной неустойчивости давления, так как она появляется главным образом в ракетных двигателях с низкой тягой, с камерами низкого давления (0.69–3.45 МПа) [37, 56, 142]. Эффективность катализатора может оказывать большое влияние на стабильность давления в камере разложения.

В работах Jo с сотр. [37, 38, 56] была исследована пульсирующая неустойчивость монотопливных трастеров на пероксиде водорода с гранулированными катализаторами  $\text{MnO}_2\text{--PbO}$  и  $\text{MnO}_2$  на оксидноалюминиевом носителе. Неустойчивость зависит от способа подачи топлива, активности катализатора и размеров каталитического пакета. В результате экспериментальных исследований [38] было найдено, что такие рабочие характеристики процесса разложения пероксида водорода, как время подъема давления и температуры и остаточное время, зависят от активности катализатора. Время работы определяли по давлению в камере. Время подъема давления определяли как время, за которое происходит подъем давления от 1% давления в камере ( $P_c + 1\%$ ) до 90% от  $P_c$  ( $P_c + 90\%$ ) в фазе подъема. Остаточное время, или время падения давления, определяли как время, за которое происходит падение давления от 95% давления в камере до 10% давления в камере в фазе падения давления. Из результатов экспериментов следует, что катализатор с большей активностью (катализатор  $\text{MnO}_2\text{--PbO}$  активнее  $\text{MnO}_2$ ) в большей степени сокращает время подъема, а также и время падения.

По-прежнему продолжается разработка трастеров, в которых используется катализатор на основе серебряных сеток [74, 75, 78, 112, 143]. Отмечены высокая степень разложения 90–92%-ного пероксида водорода, достигающая 95–100% [75, 77, 79, 144], и удельный импульс, равный 101 [144] и 104.4 с [79].

Если серебряные катализаторы использовали главным образом при разработке трастеров с тягой 0.5–1 Н, то платиновые катализаторы на оксиде алюминия находят применение в конструкциях трастеров с тягой от 5 до 50 Н [27, 30, 67, 89, 131]. Высокая активность катализаторов позволяет достичь 95–98% разложения 98%-ного пероксида водорода [27, 67, 131]. Трастер, разработанный в работе [27], имел удельный импульс на уровне моря, равный 130 с, что соответствует 185 с в вакууме.

Недавно Baek с сотр. [145] сообщили о разработке трастера с тягой 10 Н с использованием в качестве монотоплива смеси этанола с пероксидом водорода, а в качестве катализатора — платины на гамма-оксиде алюминия. Топливо имеет удельный импульс в вакууме 214 с и объемный удельный импульс 276 г·с

в вакууме. Огневые испытания трастера в течение 5 с показали, что эффективность составляет 95.3% и колебания давления в камере равны  $\pm 13\%$ . Чтобы снизить неустойчивость горения, в качестве носителя был использован высокотермостойкий гексаалюминат лантана. Колебания давления составили в этом случае  $\pm 3.8\%$  при эффективности 92.8% [145]. Эти результаты показывают осуществимость создания трастера с использованием вместо гидразина смеси этанол–пероксид водорода в качестве высокоэффективного и нетоксичного трастера для космических исследований.

Катализаторы на основе активной фазы из оксидов марганца широко испытываются и находят применение в монотопливных трастерах [15, 42] и гибридных двигателях [97, 110]. Сообщалось, что предварительный нагрев катализатора до  $150^\circ\text{C}$  заметно улучшает стабильность процесса и уменьшает время начала разложения, а также другие характеристики двигателя [103].

Наряду с исследованием влияния катализаторов на работу трастеров исследуют также влияние элементов конструкции на степень разложения катализатора и постоянство скорости разложения пероксида водорода. Особое внимание уделяют разработке инжекторов для подачи пероксида водорода [131, 116].

*Двухкомпонентные трастеры.* Наряду с монотопливными трастерами довольно интенсивно ведутся исследования по разработке двухкомпонентных трастеров с тягой от 1 до 1200 Н [51, 100, 134, 146–148]. В двухкомпонентном двигателе в камеру сгорания пероксид водорода поступает в виде жидкости либо в камеру сгорания инжектируются горячие продукты его каталитического разложения, при этом продукты разложения должны испарить и воспламенить жидкое горючее, поступающее также в камеру сгорания (рис. 2) [149].

Этот последний метод имеет ряд преимуществ. Инжекционная система упрощается, поскольку газовый поток продуктов разложения при столкновении с инжектируемым в камеру сгорания потоком горючего быстро распыляет его, что способствует эффективно-му взаимодействию горючего и окислителя. Другое преимущество заключается в том, что температура продуктов разложения пероксида водорода выше температуры самовоспламенения горючего, и, таким образом, отпадает необходимость в отдельной системе поджига.

Однако в этом случае конструкции инжектора и камеры сгорания должны обеспечить соответствующие условия потоков для самовоспламенения и поддержания горения. Поскольку для оптимальной

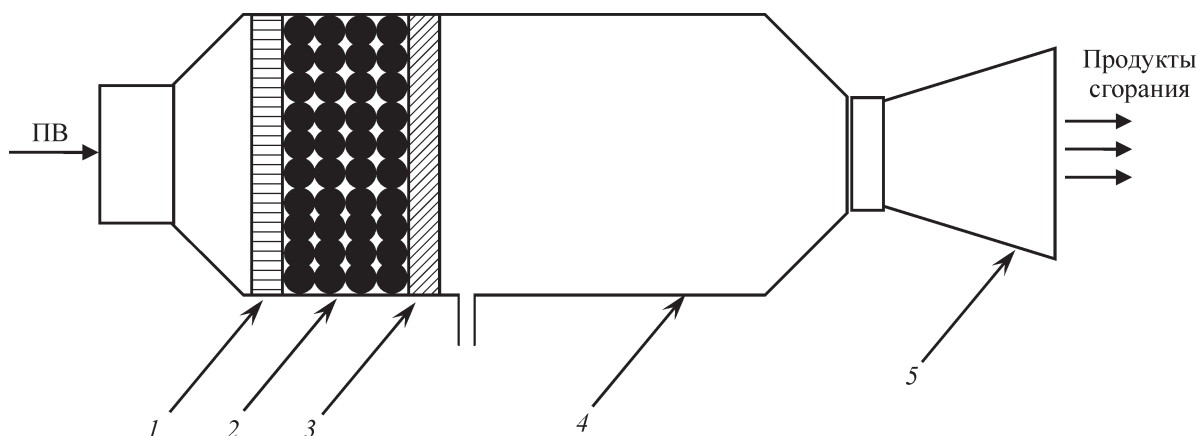


Рис. 2. Схема двухкомпонентного трастера.

1 — инжекторы, 2 — пакет катализатора, 3 — диспенсор, 4 — камера сгорания, 5 — сопло.

теоретической производительности топлива пероксид водорода/керосин массовое соотношение окислитель/горючее составляет около (7.5–8):1 (в зависимости от концентрации пероксида водорода), трудно полностью смешать относительно небольшое количество горючего с окислителем. Конструкции инжектора и камеры сгорания должны способствовать как хорошему перемешиванию, так и самовоспламенению [8, 150].

При практическом использовании двухкомпонентных трастеров одним из ключевых параметров является время задержки воспламенения (ВЗВ), которое зависит от сложного взаимодействия многих химических и физических факторов. Наиболее важными являются локальные условия смешения, соотношение окислителя и горючего, давление распыла и размеры инжектора. Процесс задержки воспламенения включает физическую задержку (распыление, смешение, испарение и диффузию) и химическую задержку (газофазные реакции). Значения характерного времени каждого процесса дают общее время задержки воспламенения [111]. Физическая задержка существенно зависит от техники инъекции, которая в свою очередь зависит от конфигурации инжектора и параметров инжектирования. Химическая задержка во многом определяется активностью катализатора разложения пероксида водорода, температурой продуктов разложения пероксида водорода, соотношением горючее/окислитель [111]. Излишне большое ВЗВ может привести к накоплению горючего в камере сгорания и затем, после неконтролируемого воспламенения, возможному катастрофическому жесткому старту [54] или даже к разрушению двигателя [151].

Установлено, что время задержки воспламенения уменьшается с увеличением степени разложения

пероксида водорода, с увеличением концентрации пероксида водорода и давления.

В работах [51, 122] исследована самовоспламеняемость горючих — керосина и этанола в двухкомпонентном трастере с использованием 87.5%-ного пероксида водорода и монолитных катализаторов — платины и оксидов марганца на кордиерите. Отмечены малая задержка воспламенения, отсутствие необходимости в устройстве для предварительного нагрева катализатора, мягкий режим горения и высокая эффективность разложения пероксида водорода. При испытаниях топлива на основе н-декана и пероксида водорода было установлено, что время задержки воспламенения мало зависит от концентрации пероксида водорода, когда она больше 70%.

Для исследования характеристик взаимодействия 90%-ного пероксида водорода с керосином в двигателе с тягой 1200 Н использовали душевой инжектор для подачи пероксида водорода на пакет катализатора. Чтобы повысить эффективность сгорания выше 90% был сконструирован осевой инжектор для подачи керосина в продукты разложения пероксида водорода [100].

*Гибридные трастеры.* Проводится интенсивная разработка гибридных двигателей с тягой от 250 до 2500 Н на высококонцентрированном пероксиде водорода и полиэтилене [128, 137, 138]. В статье [138] описываются конструкция и эффективность гибридного ракетного двигателя с тягой 250 Н, использующего 95%-ный пероксид водорода в качестве окислителя и полиэтилен как горючее для улучшения таких характеристик, как удельный импульс и эффективность горения. Использование 95%-ного пероксида водорода с термостойким катализатором вместо

90%-ного пероксида водорода позволяет повысить удельный импульс и объемный удельный импульс до значений, больших, чем у гибридного ракетного двигателя, использующего в качестве окислителя оксиды азота. Гибридный двигатель с такой комбинацией окислителя и горючего много легче и меньше по объему. Проведены огневые испытания двигателя с тягой 250 Н. Отмечено, что время задержки воспламенения у такого двигателя минимальное.

Для уменьшения задержки воспламенения в гибридном двигателе на основе 85–90%-ного пероксида водорода и сополимера акрилонитрил–бутадиен–стирол в дополнение к электроискровому воспламенителю был добавлен пакет катализатора разложения пероксида водорода. В качестве катализатора использовали серебряные сетки и таблетки  $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [152] или таблетки, содержащие перманганат калия, диоксид марганца и нитрат калия. Таблетки на основе оксида марганца оказались в этом случае на 20–22% эффективнее серебряных сеток.

Сведения о влиянии на время задержки воспламенения катализаторов разложения пероксида водорода, растворенных или суспендированных в горючих и использующихся в двухкомпонентных и гибридных ракетных двигателях, приведены в обзоре [153].

С целью повышения удельного импульса трастеров проводятся работы по использованию пока мало доступного и дорогостоящего 98%-ного пероксида водорода [131, 154]. Переход от 87.5%-ного пероксида водорода к 98%-ному увеличивает теоретический удельный импульс гибридных двигателей на 12 с [9]. При этом возникает необходимость использовать катализаторы на носителях с высокой термостойкостью.

### Заключение

Анализ рассмотренной в обзоре литературы показывает возросший интерес к разработке так называемых «зеленых» ракетных топлив на основе высококонцентрированного пероксида водорода и соответственно к разработке катализаторов разложения пероксида водорода. Стремление разработчиков ракетных двигателей использовать пероксид водорода концентрацией более 92% (желательно 98%) приводит к повышенным требованиям к катализаторам, в первую очередь обеспечивающим высокую скорость реакции каталитического разложения, высокую стойкость к термическому и механическому ударам и длительное время жизни катализатора.

Данные обзора показывают, что эффективность катализатора зависит от комбинации активной фа-

зы и материала и геометрических форм носителя. Разработанные ранее катализаторы на основе серебряных сеток начинают уступать гранулированным и монолитным катализаторам. Гранулированные катализаторы с носителем на основе оксидов алюминия отличаются повышенной термостойкостью, что позволяет использовать пероксид водорода концентрацией 95–98%. Для монолитных катализаторов характерна высокая механическая стойкость, что позволяет использовать их в условиях быстрого попеременного изменения давления и температуры в каталитическом пакете.

Из многих соединений, способных к каталитическому разложению пероксида водорода, предпочтение отдается оксидам марганца, платине и серебру.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Гусейнов Ширин Латифович, д.т.н., заместитель генерального директора АО «ГНИИХТЭОС», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3578-7216>

Федоров Станислав Георгиевич, к.х.н., консультант АО «ГНИИХТЭОС», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3689-3520>

Косых Виталий Андреевич, к.т.н., с.н.с., АО «ГНИИХТЭОС», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6478-652x>

Стороженко Павел Аркадьевич, д.х.н., академик РАН, генеральный директор АО «ГНИИХТЭОС», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6143-0723>

### Список литературы

- [1] Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода / Пер. с англ. под ред. А. И. Горбанева. М.: ИЛ, 1958. С. 15–22 [Schumb W., Satterfield Ch., Wentworth R. Hydrogen peroxide. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955].
- [2] Братков А. А., Серегин Е. П., Горенков А. Ф., Чирков А. М., Ильинский А. А., Зрелов В. Н. Химмотология ракетных и реактивных топлив / Под ред. А. А. Браткова. М.: Химия, 1987. С. 51–57.
- [3] Ventura M. C., Heister S. D. Hydrogen peroxide as an alternate oxidizer for a hybrid rocket booster // J. Propulsion Power. 1995. V. 11. N 3. P. 562–563. <https://doi.org/10.2514/3.23878>
- [4] Andrews D. Advantages of hydrogen peroxide as a rocket oxidant // J. British Interplanetary Soc. 1990. V. 43. N 7. P. 319–328.

- [5] Афанасьев И. Чистая» перекись // Новости космонавтики. 2004. № 12 (263). С. 1–10.
- [6] Волков Е. Б. Межконтинентальные баллистические ракеты СССР (РФ) и США. М.: Изд-во РВЧН, 1996. С. 47–96.
- [7] Рахманин В. Ф. Работы В. П. Глушко по выбору ракетного топлива // Двигатель. 2008. № 4. С. 38–43.
- [8] Sisco J. C., Austin B. L., Mok J. S., Anderson W. E. Autoignition of kerosene by decomposition hydrogen peroxide in a dump-combustor configuration // J. Propulsion Power. 2005. V. 21. N 3. P. 450–459. <https://doi.org/10.2514/1.5287>
- [9] Lestrade J.-Y., Prevot P., Messineo J., Anthoine J., Casu S., Geiger B. Development of a catalyst for highly concentrated hydrogen peroxide. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01353568>
- [10] Bonifacio S., Sorge A. R., Krejci D., Woschnak A., Scharlemann C. Novel manufacturing method for hydrogen peroxide catalysts: a performance verification // J. Propulsion Power. 2014. V. 30. N 2. P. 299–308. <https://doi.org/10.2514/1.B34959>
- [11] Jung W., Baek S., Kwon T., Park J., Kwon S. Demonstration of ethanol-blended hydrogen peroxide gas generator for ramjet combustor flow simulation // J. Propulsion Power. 2018. V 34. N 3. P. 591–599. <https://doi.org/10.2514/1.B36633>
- [12] An S., Jungkun J., Lee J., Jo S., Pack D., Kwon S. Chugging instability of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> monopropellant thruster with reactor aspect ratio and pressures // J. Propulsion Power. 2011. V. 27. N 2. P. 422–427. <https://doi.org/10.2514/1.48939>
- [13] Kang H., Baek S., Ahn B., Yun Y., Kwon S. Conceptual design of high-speed underwater jet engine using high concentration of hydrogen peroxide // Ocean Eng. 2018. V. 1. P. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2018.01.098>
- [14] Pirault-Roy L., Kappenstein C., Guérin M., Eloirdi R., Pillet N. Hydrogen peroxide decomposition on various supported catalysts effect of stabilizers // J. Propulsion Power. 2002. V. 18. N 6. P. 1235–1241. <https://doi.org/10.2514/2.6058>
- [15] Kang H., Lee D., Kang S., Kwon S. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> injection patterns on catalyst bed characteristics // Acta Astronautica. 2017. V. 130. P. 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.actastro.2016.10.023>
- [16] Whitmore S. A., Martinez C. J., Merkley D. P. Catalyst development for an arc-ignited hydrogen peroxide/ABS hybrid rocket system // Aeronautics and Aerospace Open Access J. 2018. V. 2. N 6. P. 356–388. <https://doi.org/10.15406/aaaj.2018.02.00069>
- [17] Jildeh Z. B., Oberländer J., Kirchner P., Wagner P. H., Schöning M. J. Thermocatalytic behavior of manganese(IV) oxide as nanoporous material on the dissociation of a gas mixture containing hydrogen peroxide // Nanomaterials. 2018. V. 8. N 4. P. 262–269. <https://doi.org/10.3390/nano8040262>
- [18] Palmer M. J. Experimental evaluation of hydrogen peroxide catalysts for monopropellant attitude control thrusters: D. Ph. University of Southampton, 2014. P. 242. <https://eprints.soton.ac.uk/id/eprint/385352>
- [19] Blank R. A., Pourpoint T. L., Meyer S. E., Heister S. D., Anderson W. E. Experimental and theoretical performance of high-pressure hydrogen peroxide catalyst beds // J. Propulsion Power. 2012. V. 28. N 5. P. 912–917. <https://doi.org/10.514/1.B34432>
- [20] Pasini A., Torre L., Romeo L., Cervone A., D'Agostino L. Performance characterization of pellet catalyst beds for hydrogen peroxide monopropellant rocket // J. Propulsion Power. 2011. V. 27. N 2. P. 428–436. <https://doi.org/10.2514/1.B34000>
- [21] Lee S. L., Lee C. W. Performance characteristics of silver catalyst bed for hydrogen peroxide // Aerosp. Sci. Technol. 2009. V. 13. N 1. P. 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2008.02.007>
- [22] Turco M., Bagnasco G., Russo Sorge A. Manganese oxide on pure and stabilized zirconia catalysts for decomposition of hydrogen peroxide for propulsive application // Chem. Eng. Transactions. 2005. V. 6. P. 39–44.
- [23] Bramanti C., Cervone A., Romeo L., Torre L., d'Agostino L., Musker A. J., Saccoccia, G. Experimental characterization of advanced materials for the catalytic decomposition of hydrogen peroxide // 42nd AIAA Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2006, Sacramento, CA, USA. AIAA Paper 2006-5238. <https://doi.org/10.2514/6.2006-5238>
- [24] Hasan M. A., Zaki M. I., Pasupulety L., Kumari K. Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts // Appl. Catal. A. 1999. V. 181. N 1. P. 171–179. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00430-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00430-X)
- [25] Bonifacio S., Festa G., Russo Sorge A. Experimental assessment of hydrogen peroxide decomposition in a monopropellant thruster // Int. J. Energetic Mater. Chem. Propulsion. 2011. V. 10. N 6. P. 497–522. <https://doi.org/10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.2012005288>
- [26] Scharlemann C., Schiebl M., Marhold K., Tajmar M., Miotti P., Kappenstein C., Batonneau Y., Brahmi R., Hunter C. Development and test of a miniature hydrogen peroxide monopropellant thruster // 42nd AIAA Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2006, Sacramento, CA, USA. AIAA Paper 2006-4550. <https://doi.org/10.2514/6.2006-4550>
- [27] Bonifacio S., Festa G., Russo Sorge A. Novel structured catalysts for hydrogen peroxide decomposition in monopropellant and hybrid rockets // J. Propulsion Power. 2013. V. 29. N 5. P. 1130–1137. <https://doi.org/10.2514/1.B34864>
- [28] Musker A. J. Development of a 200 newton bipropellant thruster using heterogeneous catalytic reduction of hydrogen peroxide // 4th Eur. Conf. for

- Aerospace Sciences (EUCASS) 2011, 4–8 July, Saint Petersburg, Russia. Paper 327.
- [29] Micoli L., Turco M. Decomposition of  $H_2O_2$  on monolithic  $MnO_x/ZrO_2$  catalysts for aerospace application // Chem. Eng. Transactions. 2015. V. 43. P. 1819–1824. <https://doi.org/10.3303/CET1543304>
- [30] Surmacz P., Rarata G. Developing and testing new composite catalytic bed for decomposition of 98% HTP // Conf.: 65th Int. Astronautical Congress, 2014, Toronto, Canada. Paper IAC-14-C4.38 // [www.researchgate.net](http://www.researchgate.net). Developing and testing new composite catalytic bed for decomposition of 98%.
- [31] An S., Kwon S. Scaling and evaluation of  $Pt/Al_2O_3$  catalytic reactor for hydrogen peroxide monopropellant thruster // J. Propulsion Power. 2009. V. 25. N 5. P. 1041–1045. <https://doi.org/10.2514/1.40822>
- [32] Torre L., Romeo L., Pasini A., Cervone A., D'Agostino L. Propulsive performance of a 100  $\mu m$   $Pt/Ce_xZr_{1-x}/Al_2O_3$  catalytic bed // 47th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2011, 31 July–03 August, San Diego, California, USA. AIAA Paper 2011-5617. <https://doi.org/10.2514/6.2011-5617>
- [33] Pasini A., Torre L., Romeo L., Cervone A., d'Agostino L. Thermal stress analysis of ceramic pellets for catalysis // 46th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2010, 25–28 July, Nashville, TN, USA. AIAA Paper 2010-6855. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6855>
- [34] Rusek J. J. New decomposition catalysts and characterization techniques for rocket-grade hydrogen peroxide // J. Propulsion Power. 1996. V. 12. N 3. P. 574–579. <https://doi.org/10.2514/3.24071>
- [35] Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays // Catal. Today. 1998. V. 41. N 1–3. P. 53–71. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00038-8)
- [36] Maia F. F., Gouvea L. H., Pereira L. G., Vieira R. V., de Souza Costa F. Development and optimization of a catalytic thruster for hydrogen peroxide decomposition // J. Aerosp. Technol. Manag., São José dos Campos. 2014. V. 6. N 1. P. 61–67. <https://doi.org/10.5028/jatm.vGi1.286>
- [37] Jo S., Jang D., An S., Kwon S. Chugging instability of  $H_2O_2$  monopropellant thruster with catalyst reactivity and support sizes // J. Propulsion Power. 2011. V. 27. N 4. P. 920–924. <https://doi.org/10.2514/1.B34222>
- [38] Jo S. Response characteristics of  $H_2O_2$  monopropellant thrusters with  $MnO_2$  — mixed  $PbO$  catalyst // Aerosp. Sci. Technol. 2017. V. 60. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2016.10.022>
- [39] Surmacz P. Green rocket propulsion research and development at the Institute of Aviation: Problems and perspectives // J. KONES. 2016. V. 23. N 1. P. 337–344. <https://doi.org/10.5604/12314005.1213534>
- [40] Rossignol S., Kappenstein C. Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. N 1. P. 51–58. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00088-X)
- [41] Kang S., Lee D., Kwon S. Lanthanum doping for longevity of alumina catalyst bed in hydrogen peroxide thruster // Aerosp. Sci. Technol. 2015. V. 46. P. 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2015.07.003>
- [42] Lee J., Kwon S. Evaluation of ethanol-blended hydrogen peroxide monopropellant on a 10 N class thruster // J. Propulsion Power. 2013. V. 29. N 5. P. 1164–1170. <https://doi.org/10.2514/1.B34790>
- [43] Lee S., Kang S., Kwon S., Park G. Lanthanum hexaaluminate catalyst support in a hydrogen peroxide thruster // J. Propulsion Power. 2016. V. 32. N 5. P. 1302–1304. <https://doi.org/10.2514/1.B35998>
- [44] Baek S., Monette M., Kwon S. Performance evaluation of  $SiO_2-Al_2O_3$  catalyst support for high performance green monopropellant thruster // 54th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. Cincinnati, Ohio, USA. AIAA Paper 2018-4853. <https://doi.org/10.2514/6.2018-4853>
- [45] Rarata G., Rokicka K. The manganese oxides decomposition catalysts for highly concentrated hydrogen peroxide // Transactions of the Institute of Aviation. 2015. N 3 (240). P. 49–57. <https://doi.org/10.5604/05096669.1194985>
- [46] Farhat K., Batonneau Y., Kappenstein Ch., Théron M. Decomposition of hydrogen peroxide: influence of the shape of catalyst support // 46th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2010, 25–28 July, Nashville, TN, USA. AIAA Paper 2010-6985. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6985>
- [47] An S., Brahmi R., Kappenstein C., Kwon S. Transient behavior of  $H_2O_2$  thruster: Effect of injector type and ullage volume // J. Propulsion Power. 2009. V. 25. N 6. P. 1357–1360. <https://doi.org/10.2514/1.46731>
- [48] Kappenstein C., Pirault-Roy L., Guérin M., Wahdan T., Ali A. A., Al-Sagheer F. A., Zaki M. I. Monopropellant decomposition catalysts—v. thermal decomposition and reduction of permanganates as models for the preparation of supported  $MnO_x$  catalyst // Appl. Catal. A: General. 2002. V. 234. N 1. P. 145–153. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00220-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00220-X)
- [49] Surmacz P. Influence of various types of  $Al_2O_3/Mn_xO_y$  catalysts on performance of a 100 mm chamber for decomposition of 98% hydrogen peroxide // Transactions of the institute of aviation. 2015. N 3 (240). P. 58–68. <https://doi.org/10.5604/05096669.1194986>
- [50] Batonneau Y., Brahmi R., Cartoixa B., Farhat K., Kappenstein C., Keav S., Kharchafi-Farhat G., Pirault-Roy L., Saouabé M., Scharlemann C. Green propulsion: Catalysts for the european FP7 project GRASP // Topics in Catal. 2014. V. 57. N 6–9. P. 656–667. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0223-y>
- [51] Woschnak A., Krejci D., Schiebl M., Scharlemann C. Development of a green bipropellant hydrogen

- peroxide thruster for attitude control on satellites // *Progress in Propulsion Phys.* 2013. V. 4. P. 689–706. <https://doi.org/10.1051/eucass/201304689>
- [52] *Brahmi R., Fahrat K., Amrousse R., Batonneau Y., Kappenstein C., Cartoixa B.* Role of support shape on the catalytic decomposition of different monopropellants for green propulsion // *Space Propulsion 2010*, session 3, San Sebastian, Spain, 3–5 May. <https://www.researchgate.net>. Role of support shape on the catalytic decomposition of different monopropellants for green propulsion.
- [53] *Aronne A., Turco M., Russo Sorge A., Bagnasco G., Marchese S., Fanelli E., Pernice P.* Sol-gel synthesis of manganese–yttrium–zirconium mixed oxides nanocomposites as catalysts for decomposition of hydrogen peroxide // *Proceedings of the Space Propulsion. 2010. Conf. Paper N SP2010\_1841778.*
- [54] *Rarata G., Rokicka K., Surmacz P.* Hydrogen peroxide as a high energy compound optimal for propulsive applications // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2016. V. 13. N 3. P. 778–790. <https://doi.org/10.22211/cejem/65005>
- [55] *Govender S., Fridrich H. B.* Monoliths: A Review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation // *Catalysts.* 2017. V. 7. N 2. P. 62–91. <https://doi.org/10.3390/catal7020062>
- [56] *Jo S., Jang D., Kim J., Yoon H.* Chugging instability of  $H_2O_2$  monopropellant thruster with catalyst reactivity and support sizes // *47th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit.* 2011, 31 July–03 August, San Diego, California, USA. AIAA Paper 2011-5694.
- [57] *Amarei D., Amrousse R., Battonneu Y., Brahmi R.* Monolithic catalysts for the decomposition of energetic compounds // *Studies Surface Sci. Catal.* 2010. V. 175. P. 35–42. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75005-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75005-9)
- [58] *Scharlemann C., Schiebl M., Amsüss R., Tajmar M.* Monopropellant thruster development: investigation of decomposition efficiencies // *3rd Int. Conf. on Green Propellants for Space Propulsion.* 2006, September, Poitiers, Volume: hal-00294815. <https://www.researchgate.net/publication/281883410>
- [59] *Wernimont E. J., Durant D.* State of the art high performance hydrogen peroxide catalyst beds // *40th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit.* 2004, 11–14 July, Fort Lauderdale, Florida, USA. AIAA Paper 2004-4147. <https://doi.org/10.2514/6.2004-4147>
- [60] *Pearson N., Pourpoint T., Anderson W. E.* Vaporization and decomposition of hydrogen peroxide drops // *39th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit.* 2003, 20–23 July, Huntersville, Alabama, USA. AIAA Paper 2003-4642. <https://doi.org/10.2514/6.2003-4642>
- [61] *Bonifacio S., Russo Sorge A.* Modeling hydrogen peroxide decomposition in monolithic beds // *J. European Space Agency — publications — ESA SP.* 2006. N 635. P. 37–40.
- [62] *Koopmans R.-J.* Modelling of multiphase multi-component chemically reacting flows through packed beds // *Ph. D. thesis, University of Southampton, May 2013.* <https://eprints.soton.ac.uk/id/eprint/355889>
- [63] *Romeo L., Torre L., Pasini A., Cervone A., d'Agostino L., Calderazzo F.* Performance of different catalysts supported on alumina spheres for hydrogen peroxide decomposition // *43rd AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit.* 2007, 8–11 July, Cincinnati, OH, USA. AIAA Paper 2007-5466. <https://doi.org/10.2514/6.2007-5466>
- [64] *Morlan P., Wu P.-K., Ruttle D., Fuller R., Nejad A., Anderson W.* Catalyst development for hydrogen peroxide rocket engines // *35th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit.* 1999, 20–24 June, Los Angeles, CA, USA. AIAA Paper 99-2740. <https://doi.org/10.2514/6.1999-2740>
- [65] *Ventura M., Wernimont E.* Advancements in high concentration hydrogen peroxide catalyst beds // *39th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit.* 2001, 8–11 January, Reno, NV, USA. AIAA Paper 2001-3250. <https://doi.org/10.2514/6.2001-3250>
- [66] *Cervone A., Torre L., d'Agostino L., Musker A., Roberts G., Bramanti C., Saccoccia G.* Development of hydrogen peroxide monopropellant rockets // *42nd AIAA Joint propulsion Conf. and Exhibit.* 2006, Sacramento, CA, USA. AIAA Paper 2006-5239. <https://doi.org/10.2514/6.2006-5239>
- [67] *An S., Kwon S.* Catalyst bed sizing of 50 newton hydrogen peroxide monopropellant thruster // *44th AIAA Joint propulsion Conf. and Exhibit.* 2008, 21–23 July, Hartford, CT, USA. AIAA Paper 2008-5109. <https://doi.org/10.2514/6.2008-5109>
- [68] *Othman N., Krishnan S., Wan Khairuddin bin Wan Ali, Mohammad Nazri Mohd Jaafar.* Design and testing of a 50 N hydrogen peroxide monopropellant rocket thruster // *J. Mekanikal.* 2011. N 33. P. 70–81.
- [69] Pat. US 6887821 (publ. 2005) High-temperature catalyst for catalytic combustion and decomposition.
- [70] Pat. US 7510995 (publ. 2009) Application of a mixed metal oxide catalyst to a metallic substrate.
- [71] *Ventura M., Garboden G.* Brief history of concentrated hydrogen peroxide uses // *35th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit.* 1999, 20–24 June, Los Angeles, CA, USA. AIAA Paper 1999-2739. <https://doi.org/10.2514/6.1999-2739>
- [72] *Su-Lim L., Choong-Won L.* Performance characteristics of silver catalyst bed for hydrogen peroxide // *Aerospace Sci. Technol.* 2009. V. 13. N 1. P. 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2008.02.007>
- [73] *Pędziwiatr P., Mikołajczyk F., Zawadzki D., Mikołajczyk K., Bedka A.* Decomposition of hydrogen peroxide — kinetics and review of chosen catalysts //

- Acta Innovation. 2018. N 26. P. 45–52. <https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.26.5>
- [74] Mok J. S., Welms W. J., Sisco J. C., Anderson W. E. Thermal decomposition of hydrogen peroxide, part 1: experimental results // J. Propulsion Power. 2005. V. 21. N 5. P. 942–953. <https://doi.org/10.2514/1.13284>
- [75] Krishnan S., Ahn Sang-Hee, Lee Choong-Won. Design and development of a hydrogen-peroxide rocket-engine facility // J. Mekanikal. 2010. N 30. P. 24–36.
- [76] Ventura M., Mullens P. The Use of hydrogen peroxide for propulsion and power // 35th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 1999, 20–24 June, Los Angeles, CA, USA. AIAA Paper 99-2880.
- [77] Chan Yung-An, Hsu Hung-Wey, Chen Gung-Bang, Cheo Yei-Chin. Study of silver catalyst packing for a low-thrust hydrogen peroxide monopropellant thruster // 8th Asia Pacific Conf. on Combustion. Hyderrabad, India, 2010. <https://www.researchgate.net/280013169>
- [78] Chan Y. A., Liu H. J., Tseng K. C., Kuo N. C. Preliminary development of a hydrogen peroxide thruster // Int. J. Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Eng. 2013. V. 7. N 7. P. 1226–1233.
- [79] Chan Y., Hsu H., Chao Y. Development of a HTP mono-propellant thruster by using composite silver catalyst // 47th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2011, 31 July–03 August, San Diego, California, USA. AIAA Paper 2011-5693. <https://doi.org/10.2514/6.2011-5693>
- [80] Božić O., Porrmann D., Lancelle D., May S. Enhanced development of a catalyst chamber for the decomposition of up to 1.0 kg/s hydrogen peroxide // CEAS Space J. 2016. V. 8. N 2. P. 77–88. <https://doi.org/10.1007/s12567-015-0109-x>
- [81] Palmer M. J., Musker A. J., Roberts G. T. Experimental assessment of heterogeneous catalysts for the decomposition of hydrogen peroxide // 47th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2011, 31 July–03 August, San Diego, California, USA. AIAA Paper 2011-5695. <https://doi.org/10.2514/6.2011-5695>
- [82] Tian H., Zhang T., Sun X., Liang D., Lin L. Performance and deactivation of Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the hydrogen peroxide monopropellant thruster // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 210. P. 55–62. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00829-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00829-2)
- [83] Wernimont E. J. Hydrogen peroxide catalyst beds: Lighter and better than liquid injectors // 41st AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. 2005, 10–13 July, Tucson, Arizona, USA. AIAA Paper 2005-4455. <https://doi.org/10.2514/6.2005-4455>
- [84] Romeo L., Torre L., Pasini A., d'Agostino L., Calderazzo F. Development and testing of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrogen peroxide decomposition // 5th Int. Space Propulsion Conf., 2nd Int. Symp. on Space Transportation. 2008, May, Heraklion, Crete, Greece. <https://www.academia.edu/35469215> Development and testing of Pt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrogen peroxide decomposition.
- [85] Torre L., Pasini A., Romeo L., Cervone A., D'Agostino L. Performance of a monopropellant thruster prototype using advanced hydrogen peroxide catalytic beds // J. Propulsion Power. 2009. V. 25. N 6. P. 1291–1299. <https://doi.org/10.2514/1.44354>
- [86] Scharlemann C. Development of miniaturized green propellant based mono- and bipropellant thrusters // 43rd AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2007, 8–11 July, Cincinnati, OH, USA. AIAA Paper 2007-5580. <https://doi.org/10.2514/6.2007-5580>
- [87] Pat. US 2016229694 (publ. 2016) Hydrogen peroxide catalyst.
- [88] Krejci D., Schuh S., Koopmans R., Scharlemann C. Impact of catalyst length and preheating on transient catalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition performance // J. Propulsion Power. 2015. V. 31. N 3. P. 985–989. <https://doi.org/10.2514/1.B35489>
- [89] Pasini A., Torre L., Romeo L., Cervone A., d'Agostino L., Musker A. J., Saccoccia G. Experimental characterization of a 5 N hydrogen peroxide monopropellant thruster prototype // 43rd AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2007, 8–11 July, Cincinnati, OH, USA. AIAA Paper 2007-5465. <https://doi.org/10.2514/6.2007-5465>
- [90] Sahara H., Nakasuka S., Sugawara J., Koboyashi C. Demonstration of propulsion system for microsatellite based on hydrogen peroxide in SOHLA-2 project // 43rd AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2007, 8–11 July, Cincinnati, OH, USA. AIAA Paper 2007-5575. <https://doi.org/10.2514/6.2007-5575>
- [91] Romeo L., Pasini A., Torre L., d'Agostino L., Calderazzo F. Comparative characterization of advanced catalytic bed for hydrogen peroxide thruster // 44th AIAA Joint propulsion Conf. and Exhibit. 2008, 21–23 July, Hartford, CT, USA. AIAA Paper 2008-5027. <https://doi.org/10.2514/6.2008-5027>
- [92] Bonifacio S., Festa G., Russo Sorge A. Catalytic ignition in hydrogen peroxide-based space propulsion systems // 48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2012, 29 July–1 August, Atlanta, GA, USA. AIAA Paper 2012-3966. <https://doi.org/10.2514/6.2012-3966>
- [93] Dolci S., Belli Dell'Amico D., Pasini A., Torre L., Pace G., Valentini D. Platinum catalysts development for 98% hydrogen peroxide decomposition in pulsed monopropellant thrusters // J. Propulsion Power. 2015. V. 31. N 4. P. 1204–1216. <https://doi.org/10.2514/1.B35590>
- [94] Romeo L., Genovese C., Torre L., Pasini A., Cervone A., d'Agostino L., Centi G., Perathoner S. Use of

- Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as advanced catalyst for hydrogen peroxide thrusters // 45th AIAA Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2009, 2–5 August, Denver, Colorado, USA. AIAA Paper 2009-5231. <https://doi.org/10.2514/6.2009-5231>
- [95] Fanelli E., Turco M., Russo A., Bagnasco G., Marchese S., Pernice P., Aronne A. MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> gel-derived materials for hydrogen peroxide decomposition // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 60. N 3. P. 426–436. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2558-9>
- [96] Turco M., Bagnasco G., Russo Sorge A. Manganese oxide on pure and stabilized zirconia catalysts for decomposition of hydrogen peroxide for propulsive application // Chem. Eng. Transactions. 2005. V. 6. P. 39–44.
- [97] Huh J., Jyoti B. V., Yun Y., Shoaib M. N., Kwon S. Preliminary assessment of hydrogen peroxide gel as an oxidizer in a catalyst ignited hybrid thruster // Int. J. Aerospace Eng. 2018. Article ID 5630587. <https://doi.org/10.1155/2018/5630587>
- [98] Пат. US 20190009253 (publ. 2019). Solid-phase catalyst for decomposition hydrogen peroxide and method for producing same.
- [99] Micoli L., Bagnasco G., Turco M., Trifuoggi M., Russo Sorge A., Fanelli E., Pernice P., Aronne A. Vapour phase H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition on Mn based monolithic catalysts synthesized by innovative procedures // Appl. Catal. B: Environmental. 2013. V. 140–141. P. 516–522. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.072>
- [100] Jo S., An S., Kim J. Yoon H., Kwon S. Performance characteristics of hydrogen peroxide/kerosene staged-bipropellant engine with axial fuel injector // J. Propulsion Power. 2011. V. 27. N 3. P. 684–691. <https://doi.org/10.2514/1.B34083>
- [101] Surmacz P., Rarata G. Investigation of the catalytic decomposition of 98% hydrogen peroxide with the use of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn-O catalysts promoted by transition metal oxides // Transactions of the Institute of Aviation. 2014. N 1 (234). P. 34–40.
- [102] Kappenstein C., Zaki M. I. X-ray photoelectron spectroscopy and diffractometry of MnO<sub>x</sub> catalysts: Surface to bulk composition relationships // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1992. V. 176. P. 97–116.
- [103] Krejci D., Woschnak A., Scharlemann C., Ponweiser K. Hydrogen peroxide decomposition for micro propulsion: Simulation and experimental verification // 47th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2011, 31 July–03 August, San Diego, California, USA. AIAA Paper 2011-5855. <https://doi.org/10.2514/6.2011-5855>
- [104] Pat.US 6991772 (publ. 2006). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition catalyst.
- [105] Pat. US Y1948H1 (publ. 2001) High-activity catalyst for hydrogen peroxide decomposition.
- [106] Пат. РФ 2600331 (опубл. 2016). Твердый катализатор разложения высококонцентрированного пероксида водорода и способ его получения.
- [107] Sharifi S. L., Hosseini M. H., Mirzaei A., Salmani Oskuloo A. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide in the presence of synthesized iron-manganese oxide nanocomposites via different methods // Int. J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 11. N 4. P. 233–240.
- [108] Sorge A. R., Pilone G., Bagnasco G., Turco M. Decomposition of hydrogen peroxide on MnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst // J. Propulsion Power. 2004. V.20. N 6. P. 1069–1075. <https://doi.org/10.2514/1.2490>
- [109] Pasini A., Torre L., Romeo L., Cervone A. Endurance tests on different catalytic beds for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> monopropellant thrusters // 45th AIAA Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2009, 2–5 August, Denver, Colorado, USA. AIAA Paper 2009-5472. <https://doi.org/10.2514/6.2009-5472>
- [110] Huh J., Ahn B., Kim Y., Song H., Yoon H., Kwon S. Development of a university-based simplified H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/PE hybrid sounding rocket at KAIST // Int. J. Aeronautical Space Sci. 2017. V. 18. N 3. P. 512–521. <https://doi.org/10.5139/IJASS.2017.18.3.512>
- [111] Li Sen, Wei X. Ignition delay characteristics of kerosene with decomposed hydrogen peroxide // J. Propulsion Power. 2016. V. 32. N 2. P. 431–438. <https://doi.org/10.2514/1.B35723>
- [112] Li H., Ye L., Wei X., Li T., Li S. The design and main performance of a hydrogen peroxide/kerosene coaxial-swirl injector in lab-scale rocket engine // Aerospace Sci. Technol. 2017. V. 70. P. 636–643. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2017.09.003>
- [113] Amrousse R., Augustin C., Farhat K., Batonneau Y. Catalytic decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using FeCrAl metallic-foam based catalysts // Int. J. Energetic Mater. Chem. Propulsion. 2011. V. 10. N 4. P. 337–349. <https://doi.org/10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.2012005202>
- [114] Beutien T. R., Heister S. D., Rusek J. J., Meyer S. Cordierite-based catalytic beds for 98% hydrogen peroxide //45th AIAA Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2002, 7–10 July, Indianapolis, Indiana, USA. AIAA Paper 2002-3853. <https://doi.org/10.2514/6.2002-3853>
- [115] Jung W., Baek S., Kwon T., Park J., Kwon S. Demonstration of ethanol-blended hydrogen peroxide gas generator for ramjet combustor flow simulation // J. Propulsion Power. 2018. V. 34. N 3. P. 591–599. <https://doi.org/10.2514/1.B36633>
- [116] Pasini A., Torre L., Romeo L., Cervone A., d'Agostino L. Testing and characterization of a hydrogen peroxide monopropellant thruster // J. Propulsion Power. 2008. V. 24. N 3. P. 507–515. <https://doi.org/10.2514/1.33121>

- [117] *Wernimont E. J.* Hydrogen peroxide catalyst beds: lighter and better than liquid injectors // 41st AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2005, 10–13 July, Tucson, Arizona, USA. AIAA Paper 2005-4455. <https://doi.org/10.2514/6.2005-4455>
- [118] *Richardson J. T., Remue D., Hung J. K.* Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 250. N 2. P. 319–329. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00287-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00287-4)
- [119] *Kappenstein C., Joulin J.-P., Amareti D., Brahmi R.* Catalytic decomposition of energetic compounds — influence of catalyst shape and ceramic substrate // 42nd AIAA Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2006, Sacramento, CA, USA. AIAA Paper 2006-4546. <https://doi.org/10.2514/6.2006-4546>
- [120] *Krejci D., Woschnak A., Scharlemann C., Ponweiser K.* Performance assessment of 1 N bipropellant thruster using green propellants  $H_2O_2$ /kerosene // J. Propulsion Power. 2013. V. 29. P. 285–289. <https://doi.org/10.2514/1.B34633>
- [121] *Pędziwiatr P., Mikołajczyk F., Zawadzki D., Mikołajczyk K., Bedka A.* Decomposition of hydrogen peroxide — kinetics and review of chosen catalysts // Acta Innovation. 2018. N 26. P. 45–52. <https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.26.5>
- [122] *Woschnak A., Krejci D., Schiebl M., Scharlemann C.* Development of a green bi-propellant hydrogen peroxide thruster for attitude control on satellites // Progress in Propulsion Physics, 2013. N 4. P. 689–706. <https://doi.org/10.1051/eucass/201304689>
- [123] *An S., Kwon S.* Comparison of catalyst support between monolith and pellet in hydrogen peroxide thrusters. // J. Propulsion Power. 2010. V. 26. N 3. P. 439–445. <https://doi.org/10.2514/1.46075>
- [124] *Koopmans R.-J., Shrimpton J. S., Roberts G. T., Musker A. J.* Dependence of pellet shape and size on pressure drop in  $H_2O_2$  thrusters // J. Propulsion Power. 2014. V. 30. N 3. P. 775–789. <https://doi.org/10.2514/1.B35072>
- [125] *Heo S., Jo S., Yun Y., Kwon S.* Effect of dual-catalytic bed using two different catalyst sizes for hydrogen peroxide thruster // Aerospace Sci. Technol. 2018. V. 78. P. 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2018.03.032>
- [126] *Jang D., Kwak Y., Kwon S.* Design and validation of a liquid film-cooled hydrogen peroxide/kerosene bipropellant thruster // J. Propulsion Power. 2015. V. 31. N 2. P. 761–765. <http://dx.doi.org/10.2514/1.B35434>
- [127] *Wernimont E. J., Mullens P.* Capabilities of hydrogen peroxide catalyst beds // 36th AIAA Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2000, 17–19 July, Huntsville, AL, USA. AIAA Paper 2000-3555. <https://doi.org/10.2514/6.2000-3555>
- [128] *Huh J., Seo D., Kwon S.* Fabrication of a liquid monopropellant microthruster with built-in regenerative micro-cooling channels // Sensors and Actuators A: Physical. 2017. V. 263. N 15. P. 332–340. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.06.028>
- [129] *An S., Lim H., Kwon S.* Hydrogen peroxide thruster module for microsatellites with platinum supported by alumina as catalyst // 43rd AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2007, 8–11 July, Cincinnati, OH, USA. AIAA Paper 2007-5467. <https://doi.org/10.2514/6.2007-5467>
- [130] *Palmer M., Roberts G., Musker A.* Design, build and test of a 20 N hydrogen peroxide monopropellant thruster // 47th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2011, 31 July–03 August, San Diego, California, USA. AIAA Paper 2011-5697. <https://doi.org/10.2514/6.2011-5697>
- [131] *Pasini A., Pace G., Torre L.* Pulse mode operation of a 1 N 98% hydrogen peroxide thruster // 51st AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2015, 27–29 July, Orlando, FL, USA. AIAA Paper 2015-4057. <https://doi.org/10.2514/6.2015-4057>
- [132] *Jung S., Choi S.* Design optimization of green monopropellant thruster catalyst beds using catalytic decomposition modeling // 53rd AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. 2017, 10–12 July, Atlanta, GA, USA. AIAA Paper 2017-4924. <https://doi.org/10.2514/6.2017-4924>
- [133] *Moon Y., Park C., Job S., Kwon S.* Design specifications of  $H_2O_2$ /kerosene bipropellant rocket system for space missions // Aerospace Sci. Technol. 2014. V. 33. P. 118–121. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2014.01.006>
- [134] *Wernimont E. J., Dick D.* Development of a 250 lbfv kerosene–90% hydrogen peroxide thruster // 40th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2004, 11–14 July, Fort Lauderdale, Florida, USA. AIAA Paper 2004-4148. <https://doi.org/10.2514/6.2004-4148>
- [135] *Okninski A., Bartkowiak B., Sobczak K., Kublik D., Surmacz P., Rarata G., Marciniak D.* Development of a small green bipropellant rocket engine using hydrogen peroxide as oxidizer // 50th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2014, July, Cleveland, OH, USA. AIAA Paper 2014-3592. <https://doi.org/10.2514/6.2014-3592>
- [136] *Yun Y., Huh J., Kim Y., Kang S., Heo S., Kwon S.* Demonstration of 2,500 N-class  $H_2O_2$ /HDPE hybrid rocket for lab-scale sounding rocket // 54th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. 2018, 9–11 July, Cincinnati, OH, USA. AIAA Paper 2018-4526. <https://doi.org/10.2514/6.2018-4526>
- [137] *Wernimont E. J., Heister S. D.* Combustion Experiment in hydrogen peroxide/polyethylene hybrid rocket with catalytic ignition // J. Propulsion

- Power. 2000. V. 16. N 2. P. 318–326. <https://doi.org/10.2514/2.5571>
- [138] Kang S., Lee D., Lee E. Performance evaluation of hybrid rocket using 95 wt.%  $H_2O_2$  // 54th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. 2018, 9–11 July, Cincinnati, OH, USA. AIAA Paper 2016-4864. <https://doi.org/10.2514/6.2016-4864>
- [139] Jung E. S., Kwon S. Autoignitable and restartable hybrid rockets using catalytic decomposition of an oxidizer // J. Propulsion Power. 2014. V. 30. N 2. P. 514–518. <https://doi.org/10.2514/1.B34739>
- [140] Rhodes B. L., Ronney P. D. Design and test of a hydrogen peroxide vapor thruster for small satellite applications // 54th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. 2018, 9–11 July, Cincinnati, OH, USA. AIAA Paper 2018-4971. <https://doi.org/10.2514/6.2018-4971>
- [141] Чудина Ю. С., Боровик И. Н., Козлов А. А., Богачева Д. Ю., Воробьев Ф. Г., Заранкевич И. А., Ташев И. А., Казеннов И. С. Экспериментальное исследование характеристик ЖРД тягой 500 Н на топливе керосин–ВПВ // Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2014. № 4. С. 83–98.
- [142] An S., Jungkun J., Lee J., Jo S., Pack D., Kwon S. Chugging instability of  $H_2O_2$  monopropellant thruster with reactor aspect ratio and pressures // J. Propulsion Power. 2011. V. 27. N 2. P. 422–427. <https://doi.org/10.2514/1.48939>
- [143] Ponzo J. Small envelope, high flux 90% hydrogen peroxide catalyst bed // 39th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2003, 20–23 July, Huntsville, Alabama, USA. AIAA Paper 2003-4622. <https://doi.org/10.2514/6.2003-4622>
- [144] Chin-Kuang Kuan, Guan-Beng Chen, Ye-Chin Chao. The Effects of preheating and pH value on the performance of hydrogen peroxide monopropellant microthruster // 42nd AIAA Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2006, Sacramento, CA, USA. AIAA Paper 2006-5240. <https://doi.org/10.2514/6.2006-5240>
- [145] Baek S., Jung W., Kang H., Kwon S. Development of high-performance green-monopropellant thruster with hydrogen peroxide and ethanol // J. Propulsion Power. 2018. V. 34. N 5. P. 1256–1261. <https://doi.org/10.2514/1.B37081>
- [146] Lim H., An S., Kwon S., Rang S. Hydrogen peroxide gas generator with dual catalytic beds for nonpreheating startup // J. Propulsion Power. 2007. V. 23. N 5. P. 1147–1150. <https://doi.org/10.2514/1.28897>
- [147] Heo S., Kwon S., Jung S. Development of hydrogen peroxide/kerosene 2,500 N bipropellant thruster for long-term operation by film cooling // 52nd AIAA Joint propulsion Conf. 2016, 25–27 July, Salt Lake City, UT, USA. AIAA 2016-5091. <https://doi.org/10.2514/6.2016-5091>
- [148] Jo S., An S., Kim J., Yoon H., Kwon S. Autoignition tests by injecting kerosene into vortex of decomposed hydrogen peroxide // 46th AIAA Joint Propulsion Conf. and Exhibit. 2010, 25–28 July, Nashville, TN, USA. AIAA 2010-7056. <https://doi.org/10.2514/6.2010-7056>
- [149] Cong Y., Zhang T., Li T., Sun J., Wang X., Ma L., Liang D., Lin L. Propulsive performance of a hypergolic  $H_2O_2$ /kerosene bipropellant // J. Propulsion Power. 2004. V. 20. N 1. P. 83–86. <https://doi.org/10.2514/1.9189>
- [150] Sobczak K. M., Surmacz P., Bartkowiak B., Okninski A., Rarata G. P., Wolanski P., Kublik D., Bel F. V. Test campaign of a green liquid bi-propellant rocket engine using catalytically decomposed 98% hydrogen peroxide as oxidizer // 53rd AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. 2017, 10–12 July, Atlanta, GA, USA. AIAA Paper 2017-4926. <https://doi.org/10.2514/6.2017-4926>
- [151] Florczuk W., Rarata G. P. Performance evaluation of the hypergolic green propellants based on the HTP for a future next generation spacecrafts // 53rd AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. 2017, 10–12 July, Atlanta, GA, USA. AIAA 2017-4849. <https://doi.org/10.2514/6.2017-4849>
- [152] Whitmore S. A., Martinez C. J. Novel catalyst materials for reducing combustion latency of a thermally-ignited peroxide/ABS hybrid rocket // 54th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conf. 2018, 9–11 July, Cincinnati, OH, USA. AIAA Paper 2018-4445. <https://doi.org/10.2514/6.2018-4445>
- [153] Гусейнов Ш. Л., Федоров С. Г., Косых В. А., Стороженко П. А. Гипергольные ракетные топлива на основе пероксида водорода и органических соединений: исторический аспект и современное состояние // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 11. С. 1943–1954 [Guseynov Sh. L., Fedorov S. G., Kosyh V. A., Storozhenko P. A. Hypergolic rocket fuels based on hydrogen peroxide and organic compounds: Historical aspect and current state // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2018. V. 67. N 11. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2314-1>].
- [154] Surmacz P., Kostecki M., Gut Z., Olszyna A. aluminum oxide-supported manganese oxide catalyst for a 98% hydrogen peroxide thruster // J. Propulsion Power. 2019. V. 35. N 3. P. 614–623. <https://doi.org/10.2514/1.B37359>