

Применение боранов в качестве высокоэффективного ракетного топлива

М.А. Стрелец

*Студент, кафедра «Ракетные двигатели» МГТУ им. Н.Э. Баумана,
г. Москва, Россия*

*Научный руководитель: Богословский С.Ю., к.х.н., доцент кафедры «Химия»
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия*

МГТУ им. Н.Э. Баумана
strelets.mixail@yandex.ru

Введение

С начала эры освоения космоса ведётся разработка жидких топлив. На начальном этапе освоения космического пространства применялись топлива, имеющие ряд существенных недостатков: небольшая теплота сгорания, высокая токсичность, сложности в транспортировке и т.д. Позже были разработаны топлива с высокой теплотой сгорания, такие как несимметричный диметилгидразин, однако, они высокотоксичны и при их сгорании образуются токсичные азотсодержащие продукты. Практически единственным топливом, сочетающим высокую теплоту сгорания с экологической безопасностью, в настоящее время является водород [1].

Водород, будучи эффективным источником энергии, систематически привлекал внимание ученых и инженеров в течение двухсот лет.

Применение жидкого водорода в качестве компонента топлива жидкостных ракетных двигателей позволяет увеличить возможности ракетносителей и решить, возникающие при этом экологические проблемы.

Одним из недостатков жидкого водорода является его малая плотность, которая обуславливает большие объемы баков. Улучшение энергомассовых характеристик водородных баков осуществляется за счет охлаждения заправляемого топлива, что увеличивает массу топлива и уменьшает рабочее давление и потери от испарения.

Однако, существуют более энергоэффективные ракетные топлива, такие как гидразин боран и диборан. Эти топлива имеют высокую теплоту сгорания, более высокую плотность, по сравнению с водородом, также могут быть использованы в качестве гидрореагирующего компонента ракетного топлива. Бор образует с водородом ряд летучих соединений – боранов, при комнатной температуре диборан B_2H_6 и тетраборан B_4H_{10} газообразны, более тяжелые – жидкости, самовоспламеняющиеся на воздухе. Это свойство с одной стороны создаёт трудности при транспортировке и хранении, а с другой облегчает запуск ракетного двигателя. Кроме того, у боранов очень высокая теплота сгорания: к примеру, если сравнивать с углеводородами, то при сгорании диборана B_2H_6 выделяется 2025 кДж/моль, а при сгорании этана C_2H_6 – всего лишь 1425 кДж/моль [2].

Продукты сгорания топлива должны иметь, по возможности, низкую молекулярную массу, что позволяет улучшить характеристики реактивного двигателя.

Диборан и гидразин боран.

Соединения бора с водородом (бороводороды, бораны) B_2H_6 , B_4H_{10} , B_6H_{10} , B_5H_{11} и др. интересны тем, что относятся к электронодефицитным соединениям – число электронов в этих соединениях меньше, чем требуется для образования двухэлектронных двухцентровых связей [3]. В диборане B_2H_6 двенадцать валентных электронов участвуют в восьми связях. В двух концевых группах BH_2 , которые лежат в одной плоскости, атомы бора и водорода связаны двухцентровыми двухэлектронными связями. Два же центральных атома водорода расположены симметрично над этой плоскостью и под нею и объединены с атомами бора трехцентровыми мостиковыми связями (рис. 1а), хорошо описываемыми с позиций ММО. На рис. 1б изображена схема трехцентровых МО диборана (фрагмент B–H–B). Здесь две атомные sp^3 -гибридные орбитали бора (по одной от каждого атома) с одним электроном перекрываются с $1s$ -орбиталью атома водорода, которая дает еще один электрон, образуя связывающую, несвязывающую и разрыхляющую электронные орбитали. Пара электронов занимает связывающую орбиталь, что обеспечивает устойчивость этих мостиковых связей в молекуле B_2H_6 .

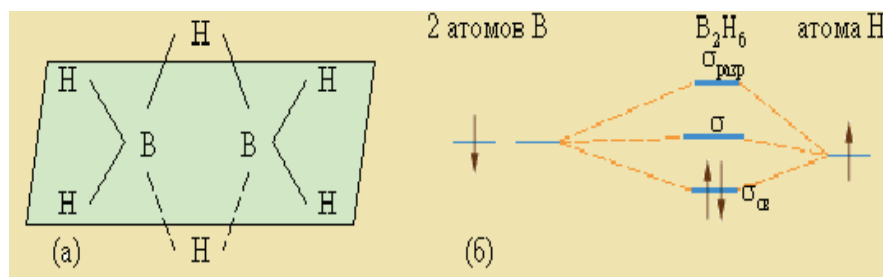


Рис. 1. Строение молекулы диборана

Четыре атома водорода и два атома бора диборана лежат в одной плоскости, а оба "мостиковых" атома водорода расположены над и под этой плоскостью. Три атома В-Н-В связаны одной парой электронов, поэтому такая связь называется трехцентровой. Трехцентровая двухэлектронная связь слабее обычной двухцентровой связи, но зато в диборане таких связей две, что обеспечивает определенную прочность димера. Энергия обычной ковалентной связи В-Н(внешней) оценивается в 380 кДж/моль, а работа разрыва молекулы В₂Н₆ на два радикала ВН₃ составляет 247 кДж/моль. Следовательно, энергии образования каждой мостиковой связи по схеме: В-Н В = В Н-В равна 123 кДж/моль, а её неполная энергия составляет 504 кДж/моль. Возникновение мостиковых связей и стабилизирует молекулы летучих бороводородов. Свойства жидких горючих для ракетных реактивных двигателей приведены в таблице.

Свойства жидких горючих

Горючее	Химическая формула	T _{пл} , К	T _{кип} , К	L, кДж/кг	ρ, кг/м ³	η·10 ³ , Па·с	C, кДж/(кг·К)	σ, Н/м	Токсичность (ПДК), мг/м ³
Керосин	C _{12,21} H _{13,19}	200–220	420–550	343	820–860	1,5	2,376 (373)	0,026	300
Метан	CH ₄	90,7	111,4	511,9	421	0,103	3,39 (110)	0,014	Не токсичен
Водород	H ₂	14	20,4	454,2	70,7	0,013	0,947	0,0023	Не токсичен
Аммиак	NH ₃	195,4	239,8	1370,1	680	0,26	4,456	0,026 (273)	20
Гидразин	N ₂ H ₄	274,7	386,7	1396	1010	0,96	3,084	0,067	1
ММГ	N ₂ H ₃ CH ₃	220,8	360,7	871	875	0,89	2,93	0,035	0,35
НДМГ	N ₂ H ₂ (CH ₃) ₂	215,9	335,1	582,41	790	0,51	2,728	0,024	0,5
Триэтиламин	(C ₂ H ₅) ₃ N	158,2	362,5	311,32	728	0,35	—	0,21	5
Ксилдин	C ₈ H ₉ NH ₂	288,7	490,2	379,61	977	4,9	—	—	5
Диборан	B ₂ H ₆	108,2	181,2	515	440	0,16	2,800	0,013	0,01
Пентаборан	B ₅ H ₉	226,3	332	506,9	623	0,32	1,640	0,021	0,01

Примечания: 1. Значения приведены для 100 %-ной концентрации веществ.
 2. Все значения для высококипящих веществ приведены при температуре 293...298 К, для криогенных веществ – при температуре кипения и атмосферном давлении. В некоторых случаях в скобках дано значение температуры в кельвинах, при которой определено приведенное значение.
 3. Все вещества стабильны.

Среди соединений со связью =B-N=, предлагаемых в качестве компонентов ракетных топлив, аминокобораны представлены в наименьшей мере, но путем химической модификации возможно превращение их в продукты, обладающие свойствами компонентов ракетных топлив, такая модификация осуществляется или введением дополнительных азотсодержащих заместителей по атому бора, или заменой аминной функцией другой азотсодержащий ингредиент. Гидразинобораны могут получаться прямой реакцией диборана с гидразином. Предложен метод получения гидразиноборанов через низшие аминокобораны или диалкилсульфидобораны по схеме:



Будучи донором электронных пар, гидразин может образовывать молекулярные комплексы типа $N_2H_4 \cdot L$ и $N_2H_4 \cdot 2L$. Наиболее важные из них – кристаллический гидразинборан $N_2H_4 \cdot BH_3$ ($\Delta H_f^\circ = -43$ кДж/моль) и гидразинбисборан $N_2H_4 \cdot 2BH_3$ ($\Delta H_f^\circ = -127$ кДж/моль) [4,5]. Оба соединения – энергоемкое ракетное горючее. К их недостаткам относится высокая токсичность.

Также стоит отметить, что соединения бора имеют способность к образованию высокопрочных (обладает высокой химической стойкостью, большой шириной запрещённой зоны, твердость, приближающаяся к твёрдости алмаза) и термостойких соединений, что в совокупности поможет создать ракетносители без потенциально опасных отделившихся частей, то есть позволит избавиться от загрязнения окружающей среды. Однако, в настоящее время получение таких соединений связано с рядом технологических трудностей (использование техники сверхвысоких давлений).

Заключение

Если для организации длительного хранения гидразина, из-за его нестабильности, необходим выбор специальных конструкционных материалов, то в случае с дибораном не требуется подбор специальных материалов.

Токсичность гидразина (и его производных) значительно выше, чем токсичность аммиака (ПДК гидразина 1 мг/м^3 , ПДК аммиака $0,2 \text{ мг/м}^3$ и ПДК диборана $0,1 \text{ мг/м}^3$). При кратковременном воздействии ПДК может быть увеличен в 10 раз.

Сами бораны также достаточно токсичны, поэтому хранение топлива требует определённых мер предосторожности. Однако если организовать процессы сгорания боранов так, чтобы в атмосфере продукты сгорания превращались в безвредную борную кислоту, боран окажется среди перспективных с точки зрения экологии топлив. Высокая теплота сгорания и возможность хранения боранов в жидком агрегатном состоянии в сочетании со способностью к самовоспламенению обеспечивают высокую эффективность при его использовании в качестве топлива в жидкостных реактивных двигателях.

Имеются данные [6] о работах специалистов компании «Cella Energy» по созданию топлива на основе борана аммония для работы двигателей внутреннего сгорания.

Таким образом, проанализировав все собранные данные, можно заключить, что семейство боранов и их соединений являются эффективным источником энергии, имея определённые преимущества не только перед углеводородами и азотсодержащими топливами, но и перед водородом.

Список литературы

1. Сухов А.В, Парыгин К.Э, Сергеев А.В, Гавриленко И.В. Топлива жидкостных ракетных двигателей // М.:МГТУ им Н.Э.Баумана, 2011.
2. Гуров А.А. и др. Химия. Москва, изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004
3. Takehiro Yonehara, Kazuo Takatsuka. Characterization of electron-deficient chemical bonding of diborane with attosecond electron wavepacket dynamics and laser response // Chemical Physics 366 (2009) 115–128.
4. Julien Hannauer, Umit B. Demirci, Christophe Geantet, Jean-Marie Herrmann, Philippe Miele. Transition metal-catalyzed dehydrogenation of hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ via the hydrolysis of BH_3 and the decomposition of N_2H_4 // International journal of hydrogen energy 37 (2012) 10758e10767.
5. M.R. Weismiller, S.Q. Wang, A. Chowdhury, S.T. Thynell, R.A. Yetter. Confined rapid thermolysis studies of ammonia borane // Thermochemica Acta 551 (2013) 110– 117.