

アンモニウムジニトラミドの燃焼反応解析

伊里友一朗*1,羽生宏人*2,越光男*1,三宅淳巳*1

概要

次世代固体推進薬酸化剤アンモニウムジニトラミド(ADN)の燃焼モデル構築を目的とし気相燃焼反応のモデル化とシミュレーション、および凝縮相熱分解反応の解析を行った。気相反応に関しては構築した ADN 燃焼反応モデル(化学種: 36 種、素反応数: 298 反応)を基に燃焼シミュレーションした。その結果、ADN 火炎内の化学種変化や温度変化について実験値をよく再現することが示された。ADN 火炎の二段階の温度上昇は N_2O が N_2 へ分解することによることが示された。凝縮相反応に関しては、 $\text{ADN} \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ の反応について反応速度論解析および量子化学計算により活性化エネルギーを算出した。その結果、 $\Delta E_{\text{ex}}=183 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta E_{\text{cal}}=165 \text{ kJ/mol}$ と実験的にも計算的にも妥当な値が得られた。

Keyword: Ammonium dinitramide, Combustion mechanism, Thermal decomposition, Kinetics

1. はじめに

イプシロンロケットに代表される固体推進薬ロケットに使用される推進薬酸化剤は、過塩素酸アンモニウム(AP: NH_4ClO_4)が主体である。AP は優れた推進性能を有する反面、燃焼ガス中に塩酸を多量に含むため発射場周辺環境を著しく汚染することが指摘されている。加えて、米国では環境保護庁(EPA)が環境面の配慮から AP を含む過塩素酸類の製造を制限しつつある[1]。これらの背景を受けて、AP に替わる高性能かつ低公害性固体ロケット推進薬酸化剤の開発が必要となる。アンモニウムジニトラミド(ADN: $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)は、高酸素バランス、高比推力、高エネルギー密度を有し、ハロゲンフリーであることから代替酸化剤として最も有望な物質の一つである[2-4]。ADN 推進薬実用に向けての課題は、生産コストの削減および燃焼制御技術の確立である。生産コストに関しては、AP 同等の量産体制が整えば、AP 同等レベルまでコストダウンされるという報告もある[5]。よって、AP と諸燃焼特性が異なる ADN の燃焼制御技術の確立させることが、効果的な技術代替に資すると考えられる。そこで筆者らは、最適な燃焼触媒やバインダーの探索に資する ADN の基礎的な燃焼反応モデル構築を目的とし研究を行っている。

高エネルギー物質の燃焼モデルは、化学反応モデルと化学物質の輸送モデルの組み合わせにより構築する。本研究では化学反応モデルに注目し、詳細反応モデルを構築することを目的とした。化学反応は気相(火炎)反応と凝縮相(液相+固相)反応に大別される。AP 系は気相反応のみによって燃焼特性が律されるが、ADN を代表とする高エネルギー物質(硝酸ヒドロキシルアミンや硝酸アンモニウムなど)は、燃焼表面付近の凝縮相が燃焼特性を、特に低圧力燃焼において、決定する傾向がある[6,7]。高エネルギー物質の気相反応に関しては報告も多く[8-10]、未知の反応に関する理論的な解析方法も整備されつつある[11]。一方、凝縮相反応は既往の研究報告も少なく(例えば[7, 12])、理論的な解析方法も未整備である。そこで、本研究では、ADN の気相反応に関しては既往の報告を基に詳細反応モデルを構築し、火炎構造についてシミュレーションした。その結果を燃焼実験データと比較し、モデルの妥当性および燃焼波

1 横浜国立大学大学院 環境情報研究院・環境情報学府
(Graduate School of Environment and Information Science, Yokohama National University)

2 宇宙航空研究開発機構
(Japan Aerospace Exploration Agency, JAXA)

構造について考察した。凝縮相反応に関しては既往の報告などを整理し、定性的な反応機構を仮定した。反応機構中で重要な反応のひとつである $\text{ADN} \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ について反応速度論解析および量子化学計算により実験的・計算的に反応パラメタを求めた。本稿ではその結果について報告する。

2. ADN の凝縮相熱分解機構

2.1 気相反応解析

Koshi らが作成したヒドラジン/NTO 用の素反応モデル[13]に Ermolin が提案する ADN を含む素反応モデル[14]を統合し、ADN の詳細反応モデルを構築した。これを本稿では Koshi-Ermolin モデルと呼称する。構築した詳細反応モデルを詳細反応シミュレーションソフトウェア CHEMKIN-pro[15]を用いて解析した。反応器モデルは自由伝播火炎を用いた。束縛条件として条件 I を初期温度 673 K、初期圧力 3 atm、ガス流量、質量流量 6.267 kg/s とし、条件 II を初期温度 673 K、初期圧力 18 atm、ガス流量 30 mm/s とした。ガス初期組成はいずれも表 1 に示す組成を与えた。条件 I は Korobeinichev らの実験[16]を再現する条件であり、条件 II は藤里らの実験[17]を再現する条件である。

表 1 気相部の初期ガス組成

ガス	NH_3	H_2O	N_2	NO
組成(モル分率)	0.08	0.305	0.19	0.245
ガス	N_2O	HNO_3	$\text{HN}(\text{NO}_2)_2$	-
組成(モル分率)	0.245	0.08	0.02	-

2.2 凝縮相熱分解機構解析

2.2.1 反応速度論解析

サンプルは、細谷火工製 ADN を使用した。測定装置は Rigaku 製熱重量-示差熱分析計(DTG-50)と Shimadzu 製質量分析器(QP-2000)を接続して使用した。試料量約 4mg をアルミニウムパンに入れ、TG-DTA へ挿入し、ヘリウム雰囲気(流量 200 mL/min)下において昇温速度 1, 2, 4, 5, 8 K/min にて 30 から 250 °C まで昇温した。TG-DTA 内で発生した分解生成ガスはヘリウムキャリアーガスによって MS に導入され分析される。質量分析法は電子イオン化法を用いた。分析により得られた N_2O ガスに由来する $m/z = 44$ のスペクトル強度の温度変化を Lord-Kittelberger 法[18]により解析し、活性化エネルギーを求めた。

2.2.2 量子化学計算

Gaussian 09[19]を用いて CBS-QB3//wB97XD/6-311++G(d,p)レベルで構造最適化とエネルギー計算を行った。凝縮相における分子を再現する目的で、連続誘電体モデルによる水(誘電率=80)の溶媒効果を使用した。密度汎関数法により反応物(ADN)、生成物(N_2O , NH_4^+ , HNO_3)および遷移状態をそれぞれ構造最適化し、分子軌道法でエネルギー計算を行った。遷移状態は構造最適化後、反応経路解析を行い目的反応の遷移状態であることを確認した。

3. 結果と考察

3.1 気相反応解析

Fig. 1 に CHEMKIN によるシミュレーション結果を示した。このシミュレーションによる化学種変化挙動(実線)は、Korobeinichev らが取得した実験値(プロット)の挙動[16]によく一致しており、

Koshi-Ermolin モデルが ADN の火炎帯構造について、よく説明することが示された。

Fig. 2は藤里らの取得した燃焼波温度構造[17]を再現する条件のもとで得られたCHEMKIN-proによる火炎帯構造である。藤里らは約 2 atm から 20 atm の圧力範囲において、ADN の火炎帯温度は着火による温度上昇後に数 mm のプラトー領域を形成してさらに 2 段目の温度上昇を呈することを報告していた[17]。Koshi-Ermolin モデルはその二段階の温度上昇を再現しており、プラトー領域長さについても、初期圧 18atm で約 5 mm のプラトー領域を示しており藤里らの報告と良好に一致している。加えて、2 段階目の温度上昇のメカニズムも Koshi-Ermolin モデルより N_2O ガスの分解により N_2 を生成することにより生じることが示された。

以上の結果より、Koshi-Ermolin モデルは ADN の気相燃焼挙動を予測する上で実用的なモデルであると考えられる。一方、Koshi-Ermolin モデルの課題は、Ermolin が提案する反応パラメタに低信頼性の推定値が多量に含まれていること、および、必要な素反応式に不足がある 2 点である。前者に対しては、素反応式の感度解析を行うことで、シミュレーション結果に対して感度の高い素反応を洗い出し、洗い出した個々の素反応に対して量子化学計算を用いて反応パラメタを精緻化する必要がある。後者は、不足している素反応モデル(例えば、 $ADN_{gas} \Rightarrow NH_3 + HNO_3 + N_2O$ など)を同様に量子化学計算によりモデル化し、反応モデルに組み込む必要がある。

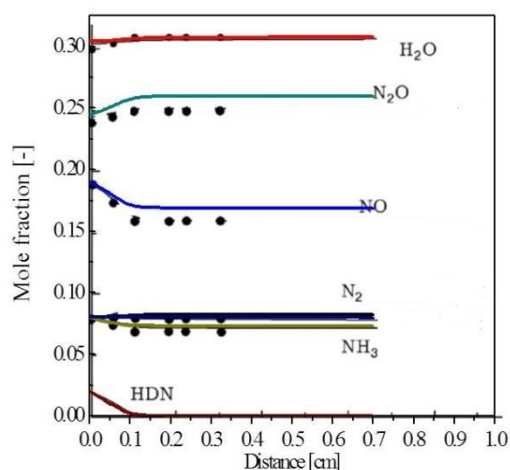


Fig. 1 条件 I による ADN 燃焼波構造計算結果

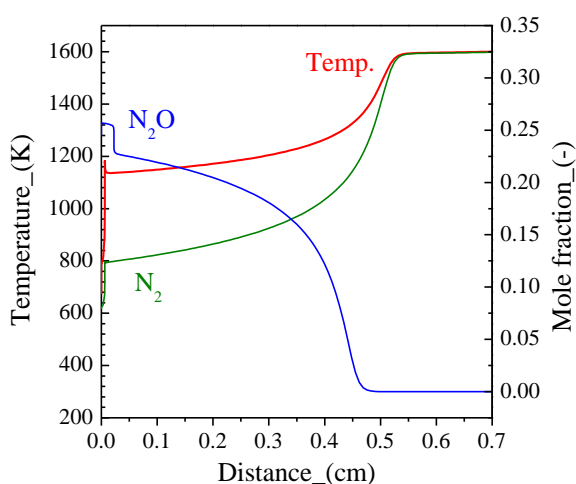


Fig. 2 条件 II による ADN 燃焼波構造計算結果

3.2 凝縮相反応解析

ADN の熱分解反応は N_2O と NH_4HNO_3 が生成する反応と NO_2 と NH_4NO_2 が生成する反応の二つに大別される[10, 12]。本稿では前者の凝縮相における反応に対して、実験および計算により反応活性化エネルギーを求めた。

Fig. 3 に Lord-Kittelberger 法により得られた反応率-活性化エネルギー曲線を示した。 N_2O の生成反応の活性化エネルギーは反応率約 0.6 付近までは 183 kJ/mol で一定であるが、その後は低下する。活性化エネルギーの変化は、ガス生成反応を支配する反応が変化していることを示している。この場合は、高反応率側では ADN から中間体として生成する硝酸アンモニウムの分解が開始し、硝酸アンモニウムの主分解ガスである N_2O が多量に生成したため、見かけ上の活性化エネルギーが低下したと考えられる。そこで反応率 0.6 までの活性化エネルギーを目的の反応の活性化エネルギーと判断し 183 kJ/mol とした。

Fig. 4 は量子化学計算により求めた反応： $\text{ADN} \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HNO}_3$ のエネルギーダイアグラムである。 NH_4^+ および $\text{DN}^{\cdot-}:\text{N}(\text{NO}_2)_2$ と $[\text{NH}_4\text{DN}]$ コンプレックスが平衡状態であると仮定すると、反応のエネルギー障壁は 165 kJ/mol と求まる。量子化学計算によって求めたエネルギーの精度は 10 kJ/mol 程度であるとされることを考慮し、計算値と実験値は妥当な値であると考えられる。実験的にも良好な数値を得られたことより、今後は計算的に頻度因子等の反応パラメタを求めることでモデル化を行う。

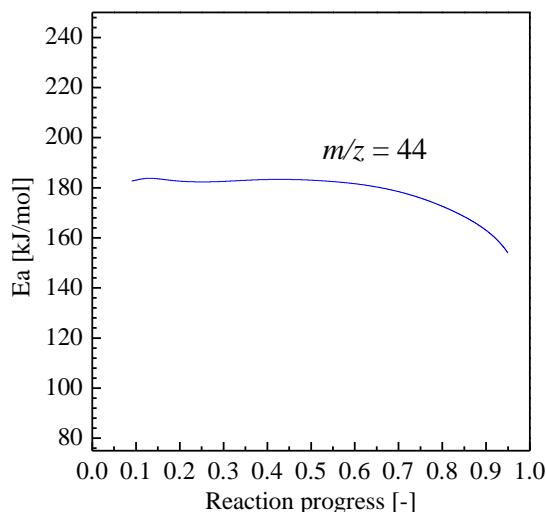


Fig. 3 $\text{N}_2\text{O}(m/z=44)$ 発生反応の反応率-活性化エネルギー曲線

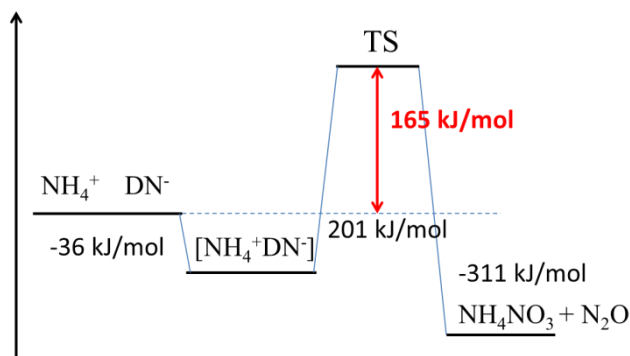


Fig. 4 $\text{ADN} \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HNO}_3$ のエネルギーダイアグラム(CBS-QB3//wB97XD/6-311++G(d,p))

4. 結論

ADN の燃焼モデル構築を目的に、詳細反応シミュレーションを用いた気相反応および反応速度論解析、量子化学計算を用いた凝縮相反応の解析を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 構築した Koshi-Ermolin モデルが、ADN の燃焼波構造(化学種変化、温度変化)に関して既往の実験値を良く再現した。ADN 火炎の二段階の温度上昇は N_2O の分解により N_2 が生成するためであることが示された。Koshi-Ermolin モデルは実用的なモデルであるが、推定パラメタを多く含み、必要な素反応式も不足していることから、さらなる精緻化が必要である。
- (2) ADN の凝縮相反応： $\text{ADN} \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HNO}_3$ に対して、TG-MS を用いて N_2O 由来のスペクトル($m/z = 44$)強度の温度変化を取得し、Lord-Kittelberger 法により速度論解析した。その結果、反応の活性化エネルギーは 183 kJ/mol であった。
- (3) CBS-QB3//wB97XD/6-311++G(d,p)レベルの量子化学計算により ADN の凝縮相反応： $\text{ADN} \Rightarrow \text{N}_2\text{O}$

+ NH_4HNO_3 のエネルギー障壁は 165kJ/mol と算出された。これは実験値と比較しても妥当な値である。

今後は気相反応モデルのさらなる精緻化と他の凝縮相反応を解析し、凝縮相詳細反応モデルの構築を行うことで、ADN に限らずエネルギー物質一般で成り立つモデル構築を行う。

参考文献

- [1] US Environmental Protection Agency, 2011 News Releases (02/02/2011)
- [2] H. Östmark et al., *J. Energ Mater.*, 18, 2000, pp.123–128
- [3] M. Y. Nagamachi, et al., *J. Aerospace Technology and Management*, 1, 2009, pp.153-160
- [4] A. Larsson et al., *Advances in Spacecraft Technologies*, In Tech, 2011, pp.139-156
- [5] J. Zevenbergen, *Proc. of New Energetics Workshop*, 18, 2014, Stockholm
- [6] P. Thakere et al., *Combustion and Flame*, 161, 2014, pp.347-362
- [7] V. P. Sinditskii, et al., *Combust. Explos. Shock Waves*, 48, 2012, pp.81-99
- [8] N.E. Ermolin, *Combust. Explos. Shock Waves*, 43, 2007, pp.549–561
- [9] A. G. Shmakov et al., *Combust. Explos. Shock Waves.*, 38, 2002, pp. 284-294
- [10] A. M. Mebel et al., *J. Phys. Chem.*, 99, 1995, pp. 6842-6848
- [11] T. Oguchi, *J. Combust. Soc. Japan*, 51, 2009, 182-191 (in Japanese)
- [12] J. C. Oxley et al., *J. Phys. Chem. A*, 101, 1997, pp.5646-5652
- [13] Y. Daimon et al., *J. Propulsion and Power*, 30, 2014, pp.707-716
- [14] N.E. Ermolin, *Combust. Explos. Shock Waves*, 40, 2004, pp.92–109
- [15] Reaction Design, “CHEMKIN-PRO 15112”, Reaction Design, Inc., San Diego, (2011).
- [16] O. Korobeinichev et al., *J. Propuls. Power*, 14, 1998, 991-1000
- [17] K. Fujisato et al., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 35, 2010 , 1–9
- [18] F. M. Lord, J. S. Kittelberger, *SURFACE SCIENCE*, 43, 1974, 173-182
- [19] M. Frisch et al., "Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian." Inc., Wallingford, CT 200 (2009).