

# 気相領域におけるイオン性液体推進薬の化学反応モデル構築

伊東山 登<sup>\*1,2</sup>, 伊里 友一朗<sup>\*3,4</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*3,4</sup>, 羽生 宏人<sup>\*5</sup>

## Construction of detailed chemical reaction model for ADN-EILPs in gas-phase

Noboru ITOUYAMA<sup>\*1,2</sup>, Yu-ichiro IZATO<sup>\*3,4</sup>, Atsumi MIYAKE<sup>\*3,4</sup>, Hiroto HABU<sup>\*5</sup>

### ABSTRACT

This study aimed to improve the detailed chemical reaction model of ammonium dinitramide-based deep eutectic ionic liquid in gas-phase. Particularly, dehydrogenations by radical species which weren't included into the conventional model were investigated and added into the conventional model. Their reaction parameters were calculated by ab initio approach. On the sample of ADN:MMAN:urea, its stable combustion wave computed by the modified model showed the good agreement with the experimental result. Reactions related with radical species might be effective for the combustion of ADN:MMAN:urea in gas-phase. On the other hand, calculated results of ADN:MMAN:acetamide and ADN:MEAN:urea were different from experimental results. It was suggested the importance of condense phase reactions in these compositions.

**Keywords :** Ammonium Dinitramide, Ionic liquid, detailed chemical reaction, combustion wave

### 概 要

アンモニウムジニトラミドを基材とした共融型イオン性液体の気相領域における詳細化学反応機構を改良することを目的とした。既往の詳細化学反応機構では加味されていないラジカル種による水素引抜き反応に着目し、第一原理計算により反応パラメータを導出した。ADN:MMAN:尿素の系では改良モデルを用いて導出された火炎構造は実験値を精度よく再現した。このことより ADN:MMAN:尿素の気相領域の燃焼はラジカル種の寄与する反応に支援されていることがわかった。一方、MEAN系やアセトアミド系では計算結果と実験結果に解離が見られた。これらの系では凝縮相反応の加味が重要であることが示唆された。

doi: 10.20637/JAXA-RR-18-006/0005

\* 平成30年12月3日受付 (Received December 3, 2018)

<sup>\*1</sup> 東京大学 工学系研究科 化学システム工学専攻  
(Graduate School of Chemical System Engineering, The University of Tokyo)

<sup>\*2</sup> 日本学術振興会 特別研究員  
(Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science)

<sup>\*3</sup> 横浜国立大学大学院 環境情報研究院  
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*4</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*5</sup> 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系  
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

## 1. 背景

近年、世界的に小型衛星の民営化が活発化している。小型衛星の用途拡充のためには姿勢制御・軌道制御スラスタの搭載が求められる。衛星用スラスタの小型・高性能化を達成するためには搭載される液体推進薬の高エネルギー密度化が必須となる。その一つとして高エネルギー物質の一種であるアンモニウムジニトラミド(ADN)を基材とし溶媒を含まず複数成分の共融により構成されるイオン性液体が研究されてきた。これは従来の推進薬に比べ、おおよそ 1.6~2.0 倍近い高エネルギー密度化を達成していることが報告されている[1]。この推進薬は ADN の他に燃料と融点降下剤の 3 成分から成り、これらは平衡論的アプローチ(比推力, 断熱火炎温度) [2]と融点予想モデル[3]により複数の組成とその混合比の最適設計が試みられてきた。しかし、スラスタ開発において比推力の他に、推進薬の着火遅れも重要視される。この着火遅れは速度論に基づく推進薬のパラメータである。また、着火遅れを制御するにはその着火機構の理解が重要である。そこでとりわけ着火が起こりうるであろう気相域に着目し、速度論的アプローチを試みることで推進薬の着火機構から組成・混合比の最適性までの理解を進めることとした。本発表ではイオン性液体の気相領域における詳細化学反応モデルの構築とその妥当性を評価した。

## 2. 詳細化学反応機構構築

### 2.1 モデル対象化学種

ADN を基材としたイオン性液体は ADN, 燃料, 融点降下剤の 3 成分で構成される。これまでの報告より燃料としてメチルアミン硝酸塩(MMAN), エタノールアミン硝酸塩(MEAN), 融点降下剤として尿素, アセトアミドの 5 成分・計 4 パターンの組成組み合わせが存在する。本報告ではこれらすべてを対象とする。

### 2.1 反応機構

反応機構は各素反応式とその速度定数の総合で構成される。Daimon らにより報告されている  $N_2H_4/NTO$  反応機構[4]を基本として、ADN [5], MMAN [6], 尿素 [7], MEAN [8], アセトアミド [9]の反応機構を加え反応機構群とした。さらにこれらの報告済反応に加え、不足する熱分解反応と気相反応特有のラジカル反応を加味することとした。特に  $NO_x$  リッチである本反応系ではこれらの寄与が重要であることが予想される。そこで  $NO_2$  及び  $OH$  ラジカルの反応について着目した。量子化学計算ソフト Gaussian09 を用いて CBS-QB3// $\omega$ B97XD/6-311++G(d,p)[10,11]レベルで遷移状態構造(TS)の探索及び生成・反応物の構造最適化とエネルギー計算を実施した。更にこの量子化学計算結果を基に遷移状態理論(TST)・変分型遷移状態理論(VTST)に則り、各素反応の反応速度を算出した。この算出には GPOP[12]を利用した。熱力学データの計算には高精度な熱力学物性推算法として知られる G4 法[13]を用いた。分子分配関数の算出は GPOP[12]を利用した。この算出には標準生成エ

ンタルピーを与える必要がある。今回、原子化熱法 ARM(Atomization Reaction Method)[14]を用いて算出した値を標準生成エントロピーとした。

## 2.2 ストランド試験（温度測定法）及びモデル妥当性評価

詳細化学反応モデルを用いた計算の妥当性評価として、ストランド燃焼器を用いた温度測定結果との比較を行う。ADN:MMAN:尿素組成については既に井出らにより報告されている[15]ためそれを参照する。イオン性液体の燃焼温度は比較的高温であること、燃焼現象に対する測定分解能の観点より R 型極細熱電対(素線径 25  $\mu\text{m}$ )を内径 10 mm ガラス管中心に挿入し、定圧下のストランド燃焼器内で燃焼させた。構築したモデルを用いて CHEMKIN-PRO の計算モデルの一つである層流火炎バーナーを用いて温度プロファイルを算出、ストランド実験結果と比較する。計算初期条件として、初期ガス組成はそれぞれの成分が初期分解もしくは蒸発したもの[15]、初期温度は硝酸アンモニウムの解離温度[16]、初期ガス質量流量はストランド試験より得られた液面後退速度を用いて算出された後退液面から発生する分解ガス質量流量を使用した。

## 3. 実験及び CHEMKIN-PRO を用いたシミュレーション結果

### 3.1. 詳細化学反応モデル(EILPs-G 01 model)

本研究で量子化学的アプローチにより算出した各成分の素反応について TST/VTST に基づいて速度定数を算出した。速度定数は Modified Arrhenius 型  $k=A \cdot T^b \exp(-E/RT)$  で定義している。気相特有のラジカル種寄与反応として  $\text{NO}_2$  及び  $\text{OH}$  の水素引き抜き反応について各化学種の素反応を Table 1 に示す。

### 3.2. 詳細化学反応モデル(EILPs-G 01 model)の妥当性評価

詳細化学反応モデルの妥当性評価として、CHEMKIN-PRO を用いた温度プロファイルの再現を試みた。ADN:MMAN:尿素について、井出らの報告した ADN:MMAN:尿素=40:40:20 の実測値[15]と過去詳細化学反応モデルの結果、そして今回の EILPs-G 01 model による計算結果を Figure 1 に示す。図から分かる通り、過去の反応モデルと比較して今回ラジカル、とりわけ  $\text{OH}$  及び  $\text{NO}_2$  の水素引き抜き反応を加味したことで高い温度プロファイル再現性を実現した。そのため、ADN:MMAN:尿素の系については高い精度での速度論検証が可能であるといえる。

また、MEAN 系、アセトアミド系の構成についても同様の比較を行った。まずストランドバーナによる燃焼波構造の実験的取得を試みた。Figure 2 の通り、アセトアミド系の温度分布には 500K 前後にフラットな領域が見られたが、Figure 1(b)のような硝酸アンモニウムの解離温度でフラットになる尿素系とは異なる温度領域であった。Figure 3 に示す MEAN 系の火炎構造では、600 K・700 K・800 K と大きく 3 つのフラットな温度領域を示した。どちらの系においても最大到達温度は化学平衡計算で得られる断熱火炎温度よりも 1000 K 以上低い結果であった。

Table 1. 水素引き抜き反応一覧

No.	Reaction	A <sup>1)</sup>	b	E <sup>2)</sup>
<b>Methylamine</b>				
1	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> +HONO	1.48E+00	3.619	15112
2	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> NH+HONO	2.34E+00	3.538	17094
3	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> +HNO <sub>2</sub>	1.02E+01	3.541	16125
4	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> NH+HNO <sub>2</sub>	7.05E+00	3.465	23436
5	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> +OH=CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	3.80E+04	2.598	-293
6	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> +OH=CH <sub>3</sub> NH+H <sub>2</sub> O	3.00E+04	2.573	-1481
<b>Ethanolamine</b>				
7	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+NO <sub>2</sub> =NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+HONO	1.68E+03	3.505	17334
8	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+NO <sub>2</sub> =NH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH+HONO	1.37E+00	3.567	20053
9	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+NO <sub>2</sub> =NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOH+HONO	6.33E-01	3.574	25378
10	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+NO <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> O+HONO	6.20E+00	3.494	23581
11	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+NO <sub>2</sub> =NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+HNO <sub>2</sub>	8.75E+00	3.46	23436
12	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+NO <sub>2</sub> =NH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH+HNO <sub>2</sub>	9.65E-01	3.487	12482
13	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+NO <sub>2</sub> =NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOH+HNO <sub>2</sub>	1.98E+00	3.476	18125
14	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+NO <sub>2</sub> =NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O+HNO <sub>2</sub>	4.78E+00	3.41	29682
15	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+OH=NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+H <sub>2</sub> O	2.25E+04	2.6	-1599
16	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+OH=NH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH+H <sub>2</sub> O	3.82E+03	2.605	-1544
17	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+OH=NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOH+H <sub>2</sub> O	2.09E+03	2.527	-4383
18	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+OH=NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> O	6.04E+03	2.641	1662
<b>Urea</b>				
19	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O+NO <sub>2</sub> =NH <sub>2</sub> CONH+HONO	5.05E+00	3.462	27117
20	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O+NO <sub>2</sub> =NH <sub>2</sub> CONH+HNO <sub>2</sub>	2.92E+00	3.38	31223
21	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O+OH=NH <sub>2</sub> CONH+H <sub>2</sub> O	4.02E+03	2.657	749
<b>Acetamide</b>				
22	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> +HONO	1.99E+00	3.743	27111
23	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> +HNO <sub>2</sub>	8.23E-01	3.479	27809
24	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> CONH+HONO	1.01E+00	3.39	29201
25	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> CONH+HNO <sub>2</sub>	3.52E+00	3.339	35759
26	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> +OH=CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	1.10E+03	2.725	-387
27	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> +OH=CH <sub>3</sub> CONH+H <sub>2</sub> O	1.48E+03	2.65	3374

<sup>1)</sup>Unit system is [mol cm<sup>3</sup> s], <sup>2)</sup>Unit is [kJ mol<sup>-1</sup>]

次に、硝酸アンモニウムの解離温度を初期温度条件として、CHEMKIN-PROによる層流火炎構造の再現を試みた。アセトアミド系・MEAN系どちらの場合も、硝酸アンモニウムの解離温度を初期条件に与えた場合では計算が収束しない結果となった。そこで解離温度の初期条件をより高くし、アセトアミド系では900 K、MEAN系では1000 Kとした結果、計算が収束した。しかし、これらの計算結果は実験値と大きくずれており、計算的再現は達成できなかった。

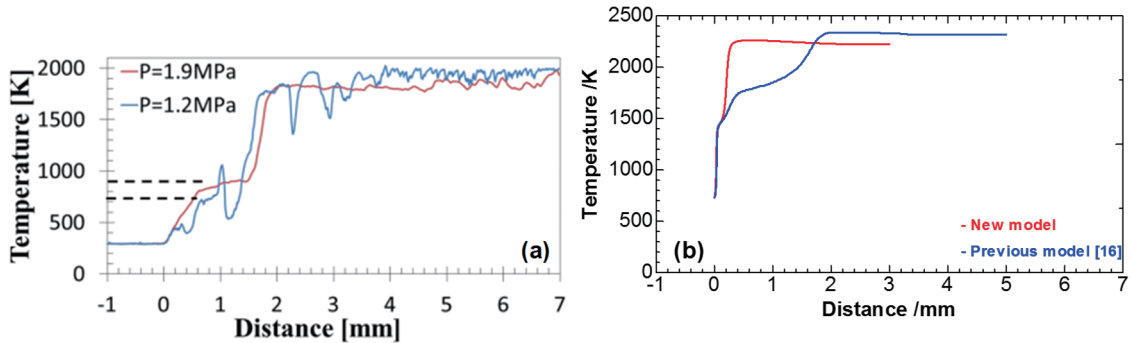


Figure 3. 1.2 MPaにおけるADN:MMAN:尿素=40:40:20(wt.%)燃焼波構造  
(a)実験値 [15], (b)計算値 (赤: 本研究モデル結果, 青: 既往モデル結果 [16])

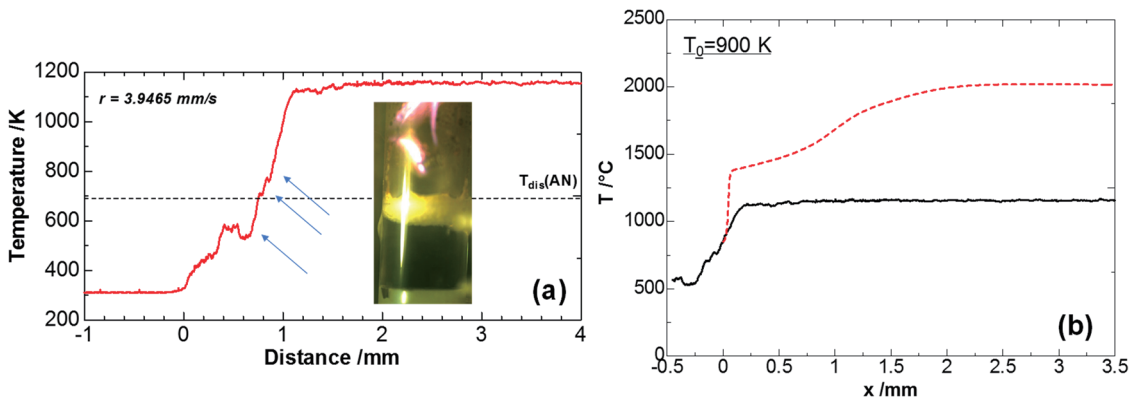


Figure 2. 0.7 MPaにおけるADN:MMAN:アセトアミド=40:40:20(wt.%)燃焼波構造  
(a)実験値, (b)実験値と計算値の比較 (黒線: 実験値, 赤線: 計算値)

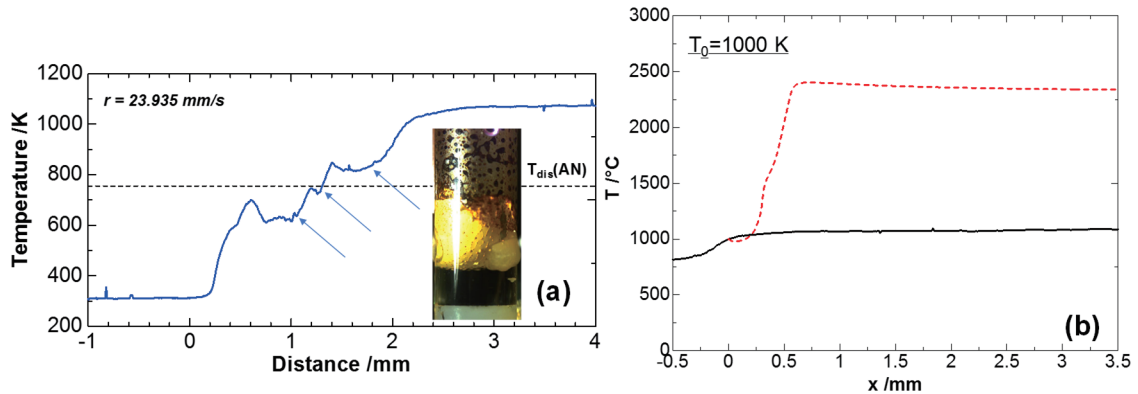


Figure 3. 2.2 MPaにおけるADN:MEAN:尿素=40:40:20(wt.%)燃焼波構造  
(a)実験値, (b) 実験値と計算値の比較 (黒線: 実験値, 赤線: 計算値)

この原因としてはイオン性液体の燃焼を支配する現象が尿素系とアセトアミド系・MEAN系では異なることが考えられる。本研究では、“イオン性液体の燃焼が気相領域の火炎に支持される”ことを仮定して計算的アプローチを行っている。一般的に固体や液体の燃焼では、凝縮相の反応、つまりは液相ないしは固相の蒸発・分解反応は吸熱反応である。しかし、ADNのような高エネルギー物質の場合、この凝縮相での分解反応が発熱となり、気相火炎からの熱フィードバックがなくとも、凝縮相や液相の未反応部の分解反応は進行可能となる。塩田らは凝縮相におけるアセトアミドやMEAN由来のNO<sub>2</sub>による水素引き抜き反応の容易さについて量子化学計算を用いて議論しており、どちらの場合も尿素やMMANに比べ水素引き抜き反応が進みやすいことを報告している [17]。今回は初期ガス組成として、構成成分それぞれが熱分解ないしは蒸発したケース、つまりは凝縮相での反応がないものとして計算を行った。本研究結果を踏まえると、アセトアミド系・MEAN系の燃焼波構造を議論する場合、今回対象としなかった凝縮相反応を検討する必要がある。

#### 4. まとめと今後の展望

本報告書では第一原理計算を用いて、ADNを基材としたイオン性液体の気相領域における詳細化学反応モデルの構築とその検証を報告した。その結果、ADN:MMAN:尿素組成では改良詳細化学モデルを用いた計算的な燃焼温度分布の再現に成功した。このことから気相中のラジカル種による水素引き抜き反応が燃焼に影響していることが示唆された。一方、本報告で構築した化学反応モデルではMEANやアセトアミドを含む組成の燃焼温度分布を再現するに至らなかった。このことから、MEAN系やアセトアミド系では今回計算対象とした気相反応だけではなく、凝縮相反応の燃焼に与える影響が予想された。今後、この気相領域を対象とした詳細化学反応モデルを用いたアプローチに加え、イオン性液体の凝縮相反応の検討を行うことでより精度の高いイオン性液体の着火・燃焼機構の理解を進める。

#### 引用文献

- 1) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, イオン性液体を用いた高性能低毒性推進剤の研究開発, 宇宙航空研究開発機構研究報告書, JAXA-RR-15-004 (2016), pp.1-8.
- 2) S. Gordon and B. J. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Report NASA RP-1311 (1994).
- 3) 伊里友一朗, 板倉正昂, 羽生宏人, 三宅淳巳, 共融型ADN系イオン性液体推進剤の組成策定スクリーニング手法, 火薬学会2016年度春季研究発表会 (2016), pp.1-2.
- 4) Y. Daimon, H. Terashima, and M. Koshi, Chemical Kinetics of Hypergolic Ignition in N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub> Gas Mixtures, J. Propul. Power, 30 (2014), pp.707-716.

- 5) N. E. Ermolin, Modeling of Pyrolysis of Ammonium Dinitramide Sublimation Products under Low - Pressure Conditions, *Combust. Explo. Shock Waves*, 40 (2004), pp.92-109.
- 6) T. Mendiara, P. Glarborg, Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane, *Combust. Flame*, 156 (2009), pp.1937-1949.
- 7) M. U. Alzueta, R. Bilbao, A. Millera, M. Oliva, and J. C. Ibañez, Impact of New Findings Concerning Urea Thermal Decomposition on the Modeling of the Urea-SNCR Process, *Energy Fuels*, 14 (2000), pp.509-510.
- 8) K. Kishore, G. R. Dey, and T. Mukherjee, OH radical reactions with ethanolamines: formation of reducing as well as oxidizing radicals, *Res. Chem. Intermed.*, 30 (2004), pp.837-845.
- 9) M. Altarawneh and K. Altarawneh, A theoretical study on the bimolecular reactions encountered in the pyrolysis of acetamide, *J. Phys. Org. Chem.*, 25 (2012), pp.431-436.
- 10) J. D. Chai and M. H. Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008), pp.6615-6620.
- 11) J. A. Montgomery and M. J. Frisch, A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999), pp.2822-2827.
- 12) A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m5, available from the author.
- 13) L. A. Curtiss, P. C. Redfern and K. Raghavachari, Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007), pp.124105.
- 14) J. W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian Inc. (2000).
- 15) 井出雄一郎, 伊里友一郎, 越光男, 三宅淳巳, 徳留真一郎, ADN 系イオン性液体燃焼の気相反応, 火薬学会 2017 年度春季研究発表会 (2017), 38.
- 16) V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshv, A. I. Levshenkov, and V. V. Serushkin, Combustion of Ammonium Dinitramide, Part 2: Combustion Mechanism, *J. Propul. Power*, 22 (2006), pp.777-785.
- 17) 塩田謙人, 高エネルギーイオン液体推進剤の組成探索と性能評価手法に関する研究, 横浜国立大学博士論文 (2018).