

速度論的理論計算によるイオン性液体推進薬の組成評価

伊東山 登^{*1}, 伊里 友一朗^{*2,3}, 三宅 淳巳^{*3}, 羽生 宏人^{*4}

Chemical kinetics evaluation of ionic liquid propellant composition

Noboru ITOUYAMA^{*1}, Yu-ichiro IZATO^{*2}, Atsumi MIYAKE^{*3}, Hiroto HABU^{*4}

ABSTRACT

From previous studies, it has been reported that ionic liquid based on ammonium dinitramide can be liquefied with a total of 4 combinations of two fuels and two melting point depressants. Calculation of specific thrust impulse and adiabatic flame temperature by equilibrium calculation is known, but kinetic parameters such as ignition and combustion delay are also important for composition evaluation or thruster design in the future. In this research, kinetic theoretic calculation using reaction simulation was performed and its usefulness was evaluated.

Keywords : Ammonium Dinitramide, Ionic liquid, CHEMKIN-PRO, Chemical kinetics, Laminar burning rate, ignition delay

概 要

既往の研究よりアンモニウムジニトラミドを基材とし、燃料2種と融点降下剤2種の計4個の組み合わせで液化可能であることが分かっている。NASA-CEAをはじめとする平衡論的計算により比推力や断熱火炎温度の計算は既知であるが、着火・燃焼遅れといった速度論パラメータもまた組成評価、ないしは将来的なスラスタ設計において重要である。本研究では反応シミュレーションを用いた速度論的理論計算を実施し、その有用性を評価した。

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0005

* 平成29年11月27日受付 (Received November 27, 2017)

^{*1} 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)

^{*2} 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)

^{*3} 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*4} 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. はじめに

宇宙機の小型化に対し、宇宙推進技術は簡素な運用性や一層の高性能化が求められる。とりわけパルス的に推力を発生させ姿勢制御を行う補助推進系(スラスタ)に対して重要視されている。スラスタでは液体推進薬が主に用いられ、一定の繰り返し動作が必須となる。一般に、推進系の高性能化は、構造機構系の軽量化と推進剤の高密度・高性能化(高密度比推力)により実現される。密度比推力であることは、小型高性能な推進システムの成立の必要条件である。小型化は、衛星質量における推進系の占める割合を下げることにつながり、また構造面では占有体積を小さくすることにつながるため、配置の自由度を高める。その結果、衛星設計の概念にも影響を与える可能性がある。

衛星やロケットの姿勢制御などに用いられる実用の液体推進薬は、ヒドラジンやその化合物が主流である。発癌性が高い物質として知られ、引火性があることから、取扱いには注意が必要である。安全に取り扱うための防護が必要なため、運用性の観点では不利で、管理コストが嵩んでしまう。現状を踏まえ、運用性向上や低コスト化の観点で、液体推進剤の低毒化に期待が寄せられている。

推進系の高性能化、低毒化による運用性の向上を実現させるため、推進剤への高エネルギー物質の適用が期待されている。エネルギー物質とは、分子内に化学エネルギーを貯蔵し、熱分解や燃焼によってこれを放出する物質の総称である。特に窒素骨格で構成されたものや分子ひずみを持つもの、硝酸系塩であるものなどは、高エネルギー物質と呼ぶ。一部の高エネルギー物質は、液体推進薬の組成として適用された研究事例があり、例えば JAXA のヒドロキシルアミン硝酸塩(HAN)系1液推進剤(SHP163¹⁾)やNASAのHAN系1液推進剤(AF-M315E²⁾)、そしてESAによるアンモニウムジニトラミド(ADN)系1液推進剤(LMP-103S³⁾)などが挙げられる。上述のSHP163やAF-M315Eは、ヒドラジンの密度比推力に比べ1.7倍程度の性能向上が期待されている¹⁾。しかし、これらの推進剤は、共通項としていずれも水溶液であることや触媒により着火、燃焼させることが前提である。水溶液であるために、蒸発潜熱の影響や、燃焼ガス温度が高いことなどが原因により、触媒寿命が短いなどの課題がある。

そこで先行事例で課題となっている、水などの溶媒を用いた液化による性能低下、高い炎症温度による触媒寿命短縮について、別の化学成分系で解決することを試みた。つまり、高エネルギー物質の無溶媒液化と非接触の着火、燃焼技術の成立性に関する検証である。本研究は解決策としてイオン性液体に着目した。

イオン性液体とは、イオン化合物である塩を基材とした複数の固体成分の共融により構成される非溶媒含有系液体の総称である。構成成分同士が、それぞれに対し融点降下させることで常温常圧下において液化する原理となっている。固体の混合のみで調整できることよりハンドリング性の改善が期待できる。

本イオン性液体では窒素、酸素、水素で構成されるADNを高エネルギー物質として適用

した。ADN は酸素バランス的にプラスの酸化剤であり、低毒且つ高分解熱を持つ物質である。ADN のほかに燃料成分となる物質および融点降下剤の役目を果たす物質の3成分で構成することにより、固体の混合物から直接液化させることについては、先行研究において確認されている⁴⁾。この組成で得られるイオン性液体の密度比推力は、ヒドラジンと比較すると約2倍に達することが化学平衡計算結果と密度の実測値から認められた⁴⁾

当該イオン性液体はADNと硝酸塩、そして融点降下剤で構成される。硝酸塩としてはモノメチルアミン硝酸塩(MMAN)⁴⁾やモノエタノールアミン硝酸塩(MEAN)⁵⁾、融点降下剤としては尿素⁴⁾とアセトアミド(AA)⁶⁾が挙げられる。スラスタシステムを考える場合、推進薬の性能がスラスタの動作に大きく影響を与えるため、推進薬の最適化は着火機構等の最適化よりも先に行われる必要がある。本研究においても着火機構の最適化を行う以前に、どの推進薬が最も適切なのか理解することが重要である。推進薬組成の最適性を判断する場合、様々な評価基準が存在する。性能のひとつである比推力の予測は平衡論的計算ツールであるNASA-CEA⁷⁾で行うことができる。しかし、実際のスラスタにおいては比推力や燃焼温度だけでなく、着火遅れや燃焼遅れといった燃焼パラメータの理解も重要となる。着火遅れや燃焼遅れを理解することはスラスタ動作遅れを担保することに繋がる。スラスタ動作遅れに対する信頼性は搭載される宇宙輸送機の信頼性に影響する。着火・燃焼は気相ないしは気液界面における現象である。そこで推進薬の最適化を行うにあたり、イオン性液体由来の分解ガスを対象とした燃焼反応機構を構築しCHEMKIN-PRO⁸⁾を用いた化学反応シミュレーションを行うことで着火遅れや燃焼遅れといった燃焼パラメータの予測ツールを作成することとした。燃焼反応機構の構築により、着火側の条件検討ツールや燃焼室内を模擬した数値流体力学計算といった応用も可能となる。

2. 詳細化学反応機構構築

CHEMKIN-PRO は 1) Reaction data, 2) Thermodynamic data, 3) Transport data の大きく3つのコンポーネントから成り立つ。とりわけ Reaction data に相当する詳細化学反応機構の構築が反応シミュレーションにおいて重要である。井出らにより報告されているADN+MMAN+尿素の詳細化学反応機構⁹⁻¹³⁾に加え、本研究ではMEANとアセトアミドの気相反応機構を加味し拡張詳細化学反応機構を構築することとした。この反応機構は各構成成分が分解もしくは揮発した仮定で、各成分の気相反応機構を組み合わせることでトータルの詳細化学反応機構としている。

アセトアミドについては二量化を経由する分解反応¹⁴⁾、分解生成物である酢酸の分解反応¹⁵⁾が報告されている。MEANではエチレンオキシド+NH₃⇌エタノールアミン¹⁶⁾やエチレンオキシドの分解反応¹⁷⁾については既知である。また、エタノールアミンにおけるOHラジカルの水素引抜き反応が報告されている¹⁸⁾が、速度論的パラメータまでは言及していない。このように既往の研究報告だけでは詳細化学反応機構を構築できないため、本研究では

量子化学計算と速度論解析を用いて未報告の反応について速度論的パラメータを算出することとした。具体的にアセトアミドについては、1) 自己分解反応, 2) 水分解反応, 3) 異性化反応, MEAN については報告されている 1) 水素引抜き反応, 2) エタノールアミンラジカルの分解反応, 3) エタノールアミンラジカルの異性化反応について計算した。量子化学計算は、構造最適化と遷移状態策定を ω 97Bxd/6-311G++(d,p)¹⁹⁾、エネルギー計算を CBS-QB3²⁰⁾ で実施した。反応速度解析は三好らによって作成された GPOP²¹⁾ を用いて実施した。Thermodynamic data について報告されていないものは同条件で量子化学計算を用いて、G4 条件²²⁾ でエネルギー計算を行い、GPOP により算出した。Transport data は既知で構造が似ているものの値で置換した。

3. CHEMKIN-PRO を用いたシミュレーション結果

本計算では実験報告の多い、ADN:MMAN:尿素=40:40:20 wt.%(AMU) を基準に、ADN:MMAN:アセトアミド=40:40:20(AMA), ADN:MEAN:尿素=40:40:20(AEU), ADN:MEAN:アセトアミド=40:40:20(AEA) の計 4 種について検討した。計算条件として圧力条件を 10^3 , 10^5 , 10^7 [Pa] で設定した。

3.1 層流燃焼速度評価

層流燃焼速度の計算結果を Fig. 1 にまとめる。層流燃焼速度の大小は 1×10^5 Pa 以上では $AMU > AMA > AEU > AEA$ となり低圧側では $AMU > AEU > AMA > AEA$ となった。この時、同条件で NASA-CEA 計算により断熱火炎温度を算出すると、その大小関係は層流燃焼速度の大小と一致し、断熱火炎温度と層流燃焼速度の大小には相関があることが示唆された。

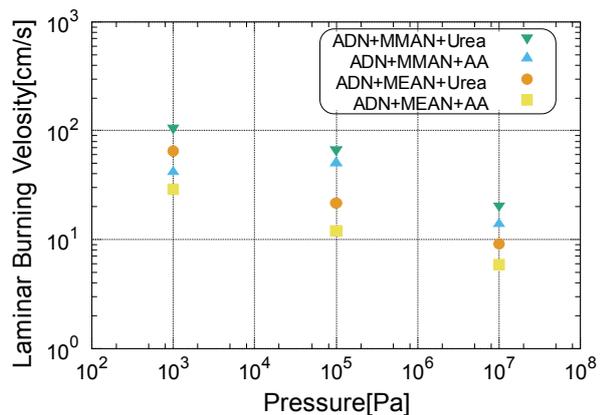


Fig. 1 イオン性液体分解ガスの層流燃焼速度

定常燃焼を仮定すると、液面付近における質量保存の法則より次式が成り立つ。

$$\rho_L \cdot r_L \cdot A_L = \rho_g \cdot r_g \cdot A_g \quad (1)$$

定常燃焼中の燃焼面は一定の面積を保存するため液体側も気体側も均一になる。イオン性液体の密度 ρ_L は組成によらず約 1.5 g/ml で一定と仮定できる。よって液体の燃焼後退速度 r_L は発生する分解ガスの密度に依存する。気体密度は状態方程式より温度に反比例するため反応表面温度を理解することで層流燃焼速度から液体後退速度を予想することが可能となる。

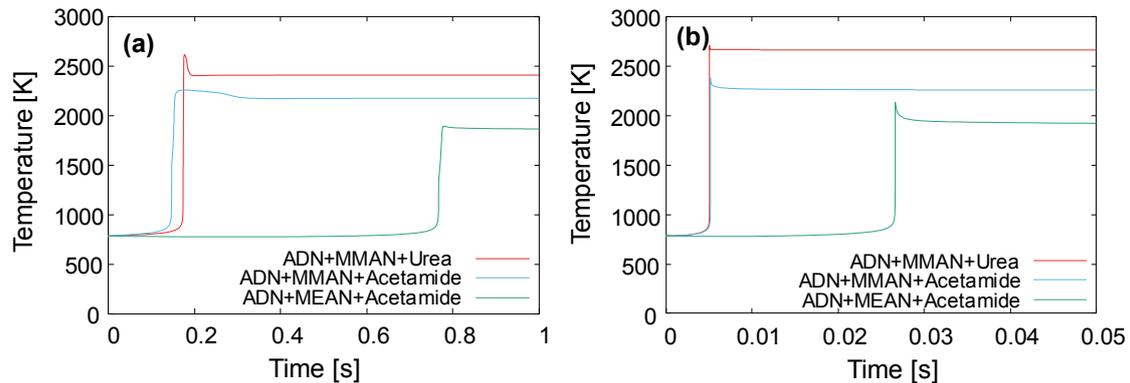


Fig. 2 (a) 1.0×10^3 Pa, (b) 1.0×10^7 Pa における各分解ガスの着火遅れ

3.2 着火遅れ評価

次に定積密閉モデルを用いて着火遅れを評価した。定積密閉モデルでは初期温度の設定を行う必要がある。今回、既往の研究より報告されている着火温度¹⁴⁾を参照し、確実にどの組成でも着火するであろう 500°C を選定した。実験結果を Fig. 2 に示す。高压条件である 10^7 Pa では着火遅れは AMU と AMA ではほとんど差がなく、AEU で非常に悪い値を示す結果となった。一方、低压条件となる 10^3 Pa では AMA の方が AMU より着火遅れが短いことがわかる。この結果は NASA-CEA の断熱火炎温度計算の大小と相関が一致しないこととなり、平衡論的計算だけでは実用的な推進薬性能評価が行えていない可能性が示唆される。

4. まとめと今後の展望

本研究より従来報告されてきた平衡論的計算だけでなく、速度論的計算による評価の推進薬組成検討の有用性が期待できることがわかった。実験結果との比較がまだまだ不十分であるため、ストランド燃焼試験をはじめとする実験結果の取得及びモデル精度の向上が最重要課題である。

引用文献

- 1) 伊東山登, HAN 系推進薬の燃焼に関する研究, 東京大学修士論文 (2016).
- 2) R. A. Spores, R. Masse and S. Kimbrel, GPIM AF-M315E Propulsion System, Proceeding of 50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, AIAA-2014-3482 (2014).
- 3) M. Persson, K. Anflo and A. Dinardi, A Family of Thrusters For ADN-Based Monopropellant LMP-103S, AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, AIAA-2012-3815 (2012).
- 4) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, Sci. Tech. Energetic Materials, 78 (2017), pp.65-70.

- 5) H. Matsunaga, K. Katoh, H. Habu, M. Noda, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of high-energy ionic liquids based on ammonium dinitramide and amine nitrates, *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, (2017) [In press].
- 6) 塩田謙人, 伊里友一朗, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, ADN 系イオン液体とセルロース誘導体混合系の熱特性解析, 平成 28 年度火薬学会春季大会, 8.
- 7) S. Gordon, and B. J. McBride, NASA Report NASA RP-1311-P2.
- 8) ANSYS Chemkin-PRO, <http://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin-pro>.
- 9) Y. Daimon, H. Terashima and M. Koshi, Chemical Kinetics of Hypergolic Ignition in N₂H₄/N₂O₄-NO₂ Gas Mixtures, *J. Propul. Power*, 30 (2014), pp.707.
- 10) N. E. Ermolin, Modeling of Pyrolysis of Ammonium Dinitramide Sublimation Products under Low-Pressure Conditions, *Combust., Explos., Shock Waves*, 40 (2004), pp. 92–109.
- 11) Teresa Mendiara, Peter Glarborg, Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane, *Combust. Flame*, 156 (2009), pp.1937–1949
- 12) 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.
- 13) M. Altarawneh and K. K. Altarawneh, A theoretical study on the bimolecular reactions encountered in the pyrolysis of acetamide, *J. Phys. Org. Chem.*, 25 (2012) pp.431-436.
- 14) 井出雄一郎, ADN 系イオン液体の燃焼に関する実験研究, 総合研究大学院大学博士論文 (2017).
- 15) F. Battin-Leclerc, A. A. Konnov, J. L. Jaffrezo and M. Legrand, Modeling of the formation of short-chain acids in propane flames, *Proceeding of the 3rd European Combustion Meeting (2007)* 1-2.
- 16) G. Zahedi, S Amraei and M. Biglari, Simulation and optimization of ethanol amine production plant, *Korean J. Chem. Eng.*, 26 (2009), pp.1504-1511.
- 17) A. Joshi, X. You, T. A. Barckholtz and H. Wang, Thermal Decomposition of Ethylene Oxide: Potential Energy Surface, Master Equation Analysis, and Detailed Kinetic Modeling, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005), pp.8016-8027.
- 18) 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.
- 19) J. D. Chai and M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008), pp. 6615-6620.
- 20) 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.
- 21) A. Miyoshi, GPOP software, rev.2013.07.15m8, available from the author. See

<http://akrmys.com/gpop/>.

- 22) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, J. Chem. Phys., 126 (2007), 084108.