

亜酸化窒素の自己発熱分解開始に至るためのエネルギー量の調査

永井佑弥(千葉工業大学大学院工学研究科), 栗田浩之(千葉工業大学工学部),
川端洋(千葉工業大学大学院工学研究科), 和田豊(千葉工業大学)

Investigation of a self-decomposition mechanism for nitrous oxide

Yuya Nagai (Chiba Institute of Technology), Hiroyuki Kurita (Chiba Institute of Technology)

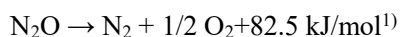
Yo Kawabata (Chiba Institute of Technology), Yutaka Wada (Chiba Institute of Technology)

Abstract

Nitrous oxide is used as the industrial field and an oxidizer of the rocket engine because of having high vapor pressure. The nitrous oxide has a self-decomposition characteristic, and the no chain-reaction decomposition starts up to 650 degrees Celsius temperature automatically has been reported by several kinds of research. However, the explosion accident is also reported, when the nitrous oxide filling operation. In this paper, thermal and electric energy was input to nitrous oxide at atmospheric pressure, and the decomposition characteristics of nitrous oxide were investigated.

1. 緒言

現在, 亜酸化窒素(N₂O)は工業分野をはじめとして医療, 食品関係など様々な分野で使用されている。亜酸化窒素の特徴として, 分解は発熱反応を示すものとなっており, 単体で約 600°C~650°C, 触媒を用いると約 350°Cで分解反応が始まることが知られている。



また, 近年では毒性が低く常温常圧下で比較的安定しており管理がしやすいことや, 自己加圧性を有していることからロケット用の酸化剤として注目を集めている。しかしながら, タンクからタンクへの移充填中に自己発熱分解が原因とみられる爆発事故なども報告されている²⁾。これらの事故報告はコンタミや外部の熱源で加熱されたことが原因と推察されている。しかし, N₂Oが連鎖的な反応へ遷移するための条件は明らか

かになっていない。実際のロケット運用などで, 燃焼後のノズルなどが熱源になり残留ガス N₂O が分解する場合, 周囲の残存燃料と混合し爆発事故につながる可能性も考えられるため, 大気圧下での分解特性を知ることが重要である。

先行研究ではガス亜酸化窒素に放電エネルギーを投入して着火を試みる最小着火エネルギーが評価されており, 大気圧下で 1862J 必要とされている。³⁾ これは電気エネルギーでの評価である。そこで本研究では, 基礎研究として, 熱エネルギーの投入及び先行研究より低い電気エネルギーを投入し, N₂O の分解及び連鎖分解反応の有無を調査した。

2. 実験装置

実験で用いた分解器の概略図を図 1 に示す。本実験では自作のステンレス製分解器を用意した。

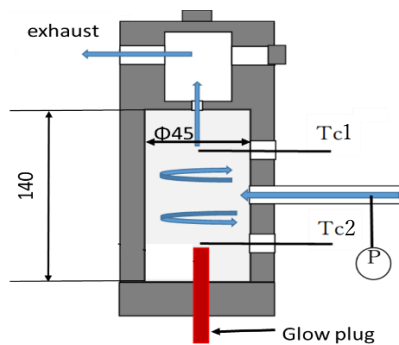


Fig1. Schematic of the decomposition chamber

分解空間の全長は 140 mm、分解器内径は 45mm である。この分解器に N_2O ガスを十分に置換した後実験を行った。分解器内の温度とグロープラグの温度推移、実験前、実験後の酸素濃度から分解の有無を評価した。分解器内の昇温には NGK（日本特殊陶業株式会社）の Y-104 グロープラグ、酸素濃度計測にはガステック製の No.31B 検知管を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 大気圧下でのガス亜酸化窒素分解試験

本実験では大気圧下にてグロープラグを昇温し、エネルギーを与える時間を変えながら分解器内の温度推移を観察した。グロープラグには 12.5V の電圧をかけた。また、実験前に分解器内が亜酸化窒素ガスで十分に置換できているか確認するために置換作業後に検知管による酸素濃度測定を行っている。三回同様の条件で実験を行ったが、ほとんど同じ温度推移及び酸素濃度を取得できた。実験時の温度推移を図 2 に示す。

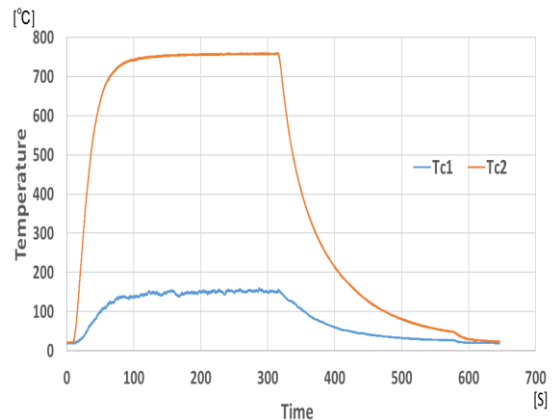


Fig2 Relationship of the temperature profile and time

すべての条件で亜酸化窒素の分解開始温度とされる $650^{\circ}C$ 程度を上回っていた。また 1 回あたりに投入したエネルギーは約 1560 J であり、先行研究の電気エネルギーによる着火の約 8 倍の投入量であった。しかし、分解器内温度は $10^{\circ}C$ 前後の温度変化はあったが、特筆すべき温度上昇は見られなかった。

酸素濃度について、空間内の亜酸化窒素の分解率を以下のようにして定義した。分子量 N を 14、O を 16 とし、1 mol の N_2O の分子量は 44 とした。

$$\frac{16}{44} = 0.3636 \dots \quad (1)$$

以上の式より完全分解した場合の酸素量は O が約 36% 発生すると考え、 O_2 は約 18% になると仮定した。

エネルギーを投入する直前である置換直後の分解器内ガス酸素濃度はいずれも検知管の検知範囲外である 3% 以下であった。しかし、昇温後ではすべての実験で酸素濃度は 16% 前後を示した。このことから、分解器に充填されたガス亜酸化窒素のほとんど

が分解していることが認められた。

以上より、大気圧下において 700°C 程度の熱源を与えても亜酸化窒素は爆発的、連鎖的な分解反応に遷移するには至らないと言う事が認められた。

3.2 低電気エネルギーによる分解試験

次に置換後のガス亜酸化窒素雰囲気下に放電し、分解確認試験を行った。投入したエネルギーは 9kV, 30mA 270W である。投入エネルギーの条件以外は 3.1 と同様である。置換直後の酸素濃度は検知外の 3% 未満であった。図 3 に放電時の温度推移を示す。

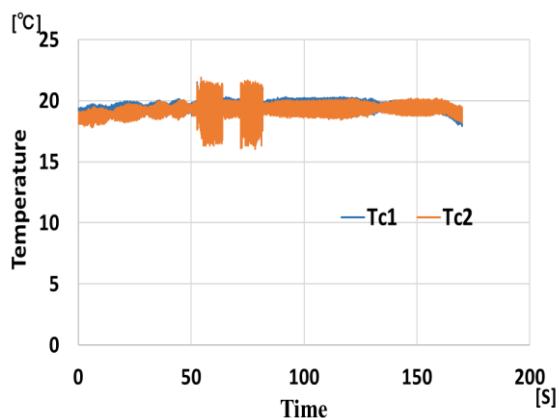


Fig3 Relationship of the temperature profile and time on electric energy

二回放電を行ったがそれによる温度の上昇は認められず、放電後の検知管による酸素濃度計測でも検知外であり、酸素濃度の上昇が認められなかった。

このことから、電気エネルギーであっても、小さすぎると亜酸化窒素は分解しないことが認められた。

3.3 5 気圧下での分解確認試験

再び投入エネルギーを熱エネルギーに戻し、圧力条件を 5 気圧に変えて実験を行っ

た。グロープラグに電源より与えた電力は 3.1 と同様である。また、置換直後の酸素濃度は検知外の 3% 未満であった。実験結果を図 4 に示す。

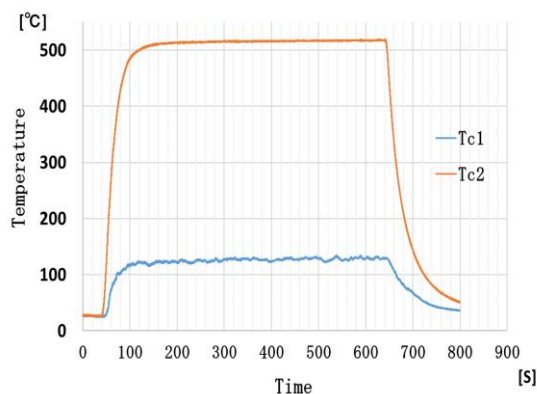


Fig4 Relationship of the temperature profile and time on 0.5MPa

3.1 と同様の投入エネルギーでありながらグロープラグの最高温度や分解器内の雰囲気温度が 3.1 より低い温度で平衡してしまったのは、内部圧力上昇による影響であると考えられる。また、分解器内の温度推移は 3.1 の時と同様に 10°C 前後の変化は見られたが、特筆すべき温度上昇などは認められなかった。実験後の酸素濃度計測では約 12% を示した。

以上より、亜酸化窒素が分解をしていることは認められたが、やはり連鎖的な自己発熱分解を起こしている様子は認められなかった。

4. 結言

本研究ではガス亜酸化窒素に熱エネルギー及び電気エネルギーを与え、その分解の有無を観察した。その結果、亜酸化窒素は大気圧下かつ 700°C 程度の熱源であれば分解の様子こそ見られるが、爆発的・連鎖的な反

応へは遷移しないことが認められた。また、電気エネルギーであっても与えるエネルギーが低ければ連鎖的な反応へは遷移せず、分解の様子も認められなかった。さらに 5 気圧程度の圧力下でかつ 500°C程度の熱源であれば連鎖的な分解反応へ遷移しないことも認められた。

これらの結果から今後の展望と課題として、圧力や投入エネルギーを大きくすること、今回の亜酸化窒素ガスの投入量が少なかったために連鎖的な反応に遷移する前に分解がほぼ完了してしまっていたという可能性を考え、亜酸化窒素ガスの投入量を増やした実験を行うべきであると考え。また、亜酸化窒素ガス単体では分解の連鎖反応が認められなかったことから、連鎖反応に遷移してしまう原因となりうる触媒の調査などを行ってゆくことも望ましいと考える。

引用・参考文献

(1) M. Gallea, D. W. Agara, O. Watzenberger, “Thermal N₂O decomposition in regenerative heat exchanger reactors”, *Chemical Engineering Science*, Volume 56, Issue 4, Pages 1587-1595, February 2001

(2) K.Munke, “Nitrous Oxide Trailer, Rupture, July 2, 2001”, Report at CGA Seminar, “Safety and Reliability of Industrial Gases, Equipment and Facilities”, Oct.15-17, 2001

(3) A. A. Borisova, K. Ya. Troshina, Yu. S. Biryulinb, “Critical Conditions for Nitrous Oxide Ignition” ISSN 1990 - 7931, *Russian Journal of*

Physical Chemistry B, 2009, Vol. 3, No. 4, pp. 610–614.