

ADN系低毒性1液推進剤における 触媒反応特性の実験的評価

半澤佳祐, 尾松来基, 伊藤尚義 (長岡技術科学大学院工学研究科)
勝身俊之, 門脇敏 (長岡技術科学大学)
早田葵, 久保田一浩 (カーリットホールディングス株式会社)

Experimental evaluation on catalytic reaction characteristics of ADN-based propellant

Keisuke Hanzawa, Raiki Omatsu, Hisayoshi Ito (Graduate School of Engineering,
Nagaoka University of Technology),
Toshiyuki Katsumi, Satoshi Kadowaki (Nagaoka University of Technology),
Mamoru Hayata, Kazuhiro Kubota (Carlit Holdings Co., Ltd.)

概要

毒性の高いヒドラジンに替わる1液スラスト用推進剤として、日本で独自開発されたADN/MMAN/Urea系(AMU系)低毒性推進剤の研究開発が進められている。しかしAMU系推進剤に適した着火方法は未だ確立されていない。そこで本研究グループでは、AMU系推進剤の触媒着火に着目した。しかしAMU系推進剤に適用するには触媒を予熱することで触媒活性を高めておく必要があり、触媒予熱温度の低減が実用化における課題の一つとなっている。そこで低温での着火に適した触媒を開発することを目的として、AMU系推進剤と各種触媒の予混合サンプルを対象とした加熱反応試験を実施した。試験の結果、酸化銅触媒と貴金属触媒を併用することで、AMU推進剤の分解、燃焼反応の開始温度を低減することに成功した。

1. 研究背景

人工衛星等の宇宙機に搭載される姿勢制御システム(RCS)用の推進剤には、主にヒドラジンが用いられている。ヒドラジンは高い還元性を有することから触媒に接触させるだけで迅速に分解ガスを生成するなど反応応答性に優れる反面、非常に毒性が高く充填作業などの際に(人体に)有害な可燃性蒸気を生じるため、設備の複雑化やこれに起因するコストの増大が問題となっている。そこでヒドラジンに替わる推進剤として、低毒性推進剤が注目されている。本研究では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)を基材とした推進剤であるAMU631に着目した。AMU631はADNとモノメチルアミン硝酸塩(MMAN)、尿素(Urea)を60:30:10の質量比で混合して得られるイオン液体推進剤で、室温液化できる組成の中で最も密度比推力が大きい特性を有する。他方で、AMU631の最適な点火方法は未確立であり、本研究では信頼性の高い触媒点火方式に着目した。しかしAMU631はその高い熱安定性から着火性が悪く、触媒を最低300°C程度に予熱することで触媒活性を高めておく必要

がある。AMU631 の宇宙機適用には、スラストの機動性の観点から、触媒の予熱温度の低減が課題の一つとなっている。

2. 研究目的

触媒の予熱温度の低減につながる触媒については未だ提案されていない。そこで、本研究では AMU631 においてより低温での着火に適した触媒の開発を目的に、各種触媒を用いた加熱反応試験を行い、着火性と反応開始温度の低減効果について評価を行った。

AMU631 の低温での着火に最適な触媒として銅化合物が AMU631 成分の一つである ADN の熱分解反応の促進に効果があるという知見^[1]から、本研究では銅系触媒に着目した。本研究では独自に調製した銅系触媒として銅(Cu)触媒および酸化銅(CuO)触媒と、一般的な貴金属触媒である白金(Pt)触媒およびパラジウム(Pd)触媒の 4 種類を用意した。これらの触媒を単体あるいは組み合わせて使用(以下、複合触媒)することで、AMU631 の分解、燃焼反応促進に効果的な触媒を模索することとした。

3. 試験概要

各種触媒と AMU631 の加熱反応試験を実施した。この試験では推進剤一滴に触媒を浸し、それらを常温から徐々に加熱することで AMU631 の分解または燃焼反応が開始する温度と燃焼特性を取得している。Fig.3.1 に試験装置の外観図を示す。ステンレス製の密閉容器の内部にアルミニウム製の加熱昇温部 (Fig.3.2) が格納されている。加熱昇温部には推進剤配置部分に直径 6mm、深さ 1mm の円錐形状の窪みが設けられている。ここに各種触媒と 0.03m の AMU631 を配置する。アルミ板内部に埋め込まれたヒータにより推進剤と触媒を常温から加熱していき、推

進剤の温度を K 型熱電対により取得した。また、試験の様子は密閉容器側面に取り付けられた観察窓からビデオカメラを使用して観察した。



Fig.3.1 試験装置外観

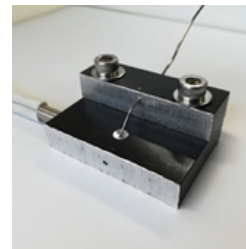


Fig.3.2 加熱昇温部

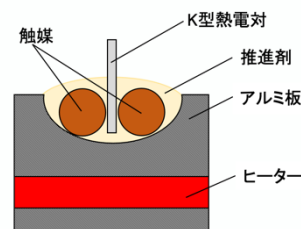


Fig.3.3 加熱昇温部 窪み部分詳細

4. 試験条件

今回の試験での触媒の組み合わせを Table4.1 に、試験条件を Table4.2 に示す。なお、今回用意した Cu, CuO, Pt, Pd 触媒に加え、リファレンスとして触媒担持材料であるアルミナも用意した。また推進剤にはメタノールが添加された AMU631 を使用している。これは本学の先行研究により、実用化に向け推進剤が噴射可能な粘度であること、可能な限り特性排気速度を維持することを前提条件とし、溶媒としてメタノールを 20wt% 添加している^[2]。試験は各触媒条件につき 3 回実施した。

Table4.1 触媒条件

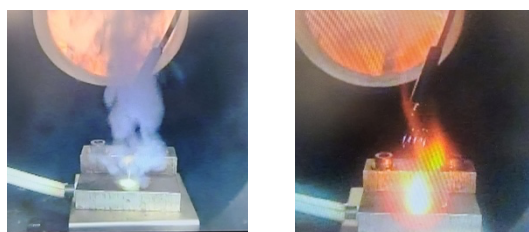
#	触媒種	#	触媒種
1	アルミナ	6	Cu + Pt
2	Cu	7	Cu + Pd
3	CuO	8	CuO + Pt
4	Pt	9	CuO + Pd
5	Pd		

Table4.2 試験条件

推進剤	AMU631(MetOH 添加) 質量比 wt% AMU:MMAN:Urea:MetOH =60:30:10:20
雰囲気	空気
初期圧力	大気圧 (100kPa)
初期温度	25°C
推薬量	0.03mL

5. 試験結果

加熱反応試験における反応の様子を Fig.5.1 に示す。今回の試験では、AMU631 が一定の温度に達した段階で分解/燃焼反応が開始し、発煙のみの反応と輝炎を伴う反応の 2 種類が確認された。各種触媒を用いた場合の輝炎の発生回数を Table5.1 に示す。また、AMU631 の温度測定結果の一例を Fig.5.2,5.3 に示す。横軸は経過時間（加熱開始時点をと定義）、縦軸は推進剤温度である。全ての試験条件において、ある温度に達した段階で発熱を確認した。この時点で推進剤の分解または燃焼反応が開始したと推定し、



(a)発煙のみ

(b)輝炎

Fig.5.1 試験における反応の様子

Table5.1 輝炎の発生回数

触媒種	輝炎	触媒種	輝炎
アルミナ	×	Cu+Pt	△
Pt	×	Cu+Pd	×
Pd	×	CuO+Pt	○
Cu	△	CuO+Pd	○
CuO	△		

×:輝炎発生なし, △: 1/3 回輝炎発生,

○: 2/3 回輝炎発生

その時間を立ち上がり時間/温度と定義する。Fig.5.4 に試験の平均立ち上がり時間と立ち上がり温度の関係を示す。

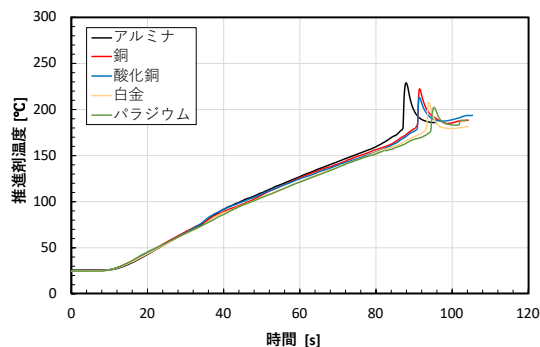


Fig.5.2 温度測定結果 (単体触媒)

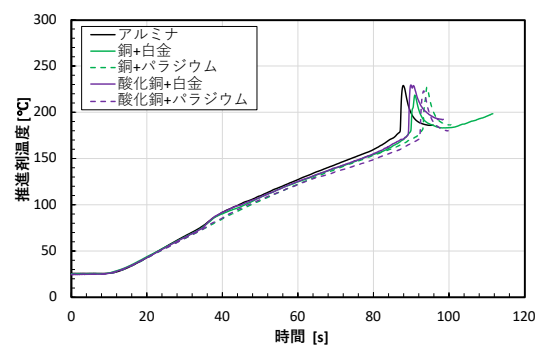


Fig.5.3 温度測定結果 (複合触媒)

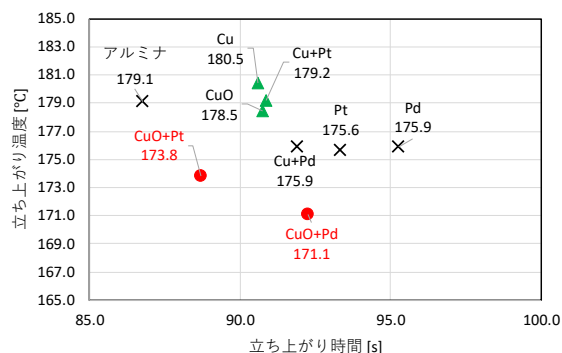


Fig.5.4 平均立ち上がり時間・温度の関係

6. 考察

はじめに、加熱反応試験における推進剤の反応の様子(Fig.5.1)に注目する。推進剤の反応プロセスは加熱、分解、ガス化、燃焼(着火)という過程を辿ると考えられる。発煙のみの反応の場合、推進剤の反応がガス化の段階で終了しているのに対し、輝炎の場合は分解しガス化した直後に自己着火し燃焼を終えるため、一連の燃焼

過程が短時間で一気に進行している（反応速度が早い）と考えられる。スラスタへの適用を考慮すると、輝炎を伴う反応の場合は未燃ガスを低減できると同時に、スラスタの応答性向上が見込める。以上を踏まえ、本試験における各種触媒を用いた場合の輝炎の発生回数(Table5.1)に注目する。本試験においてはアルミナに加え Pt, Pd の各種貴金属触媒を単体で用いた場合では、輝炎は確認できなかった。一方で、銅系触媒が含まれる場合にのみ輝炎が確認されたことから、銅系触媒が AMU631 の輝炎発生に寄与している可能性がある。特に今回の試験の中で CuO+貴金属の複合触媒を用いた場合で、3 回中 2 回で最多となり、輝炎の発生すなわち着火性が改善される知見を得た。

次に反応開始温度(Fig.5.4)に注目する。アルミナを用いた場合と比較して、貴金属触媒 (Pt, Pd) を単体で用いた場合で 3 °C 程度の反応開始温度の低減が確認できるが、Cu, CuO 触媒単体の使用では反応開始温度の低減には至らなかった。一方で、CuO+ 貴金属複合触媒、特に CuO+Pd 複合触媒を用いた場合で反応開始温度が最も低く、アルミナと比較して最大で 8 °C 程度低下していることが確認できた。

以上より、今回実施した試験においては、輝炎の発生回数が最多(着火性が良く)、かつ反応開始温度が最も低くなった CuO+Pd 複合触媒が AMU631 の低温での着火に最も効果的であることがわかった。

7. 結論

メタノールを添加した AMU631 について Cu, CuO, Pt, Pd の 4 種類の触媒を単体あるいは組み合わせて使用し加熱反応試験を実施した。その結果、CuO+貴金属複合触媒が着火性の改善と反応開始温度

の低減に効果があることが確認できた。今回実施した試験のなかでは、CuO+Pd 複合触媒を用いた場合で最も効果的であることがわかった。

8. 今後の展望

CuO+Pd 複合触媒はメタノールを添加した AMU631 のより低温での着火に期待できるが、触媒の予熱温度に対して反応開始温度低減の効果が未だ小さい。このことから AMU631 の反応開始温度低減により効果のある触媒とその組み合わせを探索していく。また、今後はより低温での着火に効果のあった CuO+Pd 複合触媒を用いてスラスタに適用し、地上燃焼試験を実施する。これにより触媒の性能検討や技術課題の解決を行い、AMU631 の実用化に向け従来ヒドラジンと同等以上の性能を発揮するスラスタの開発を目指していく。

参考文献

- [1] 松永浩貴, 伊東山登, 塩田謙人, 伊里友一朗, 勝身俊之, 羽生宏人, 野田賢, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体推進剤およびレーザー点火を用いた次世代スラスタの研究開発, 宇宙航空研究開発機構 研究開発報告, JAXA-RR-18-006(2019), p.5
- [2] 黒田彬斗, 高エネルギー物質を基材とするイオン液体系 1 液推進剤の燃焼特性に関する研究 (令和元年度長岡技術科学大学大学院 工学研究科 修士論文), pp.32-47