

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05822

研究課題名(和文) 含窒素推進薬の気相燃焼モデルの包括的構築

研究課題名(英文) Comprehensive study on gas phase combustion model of nitrogen containing propellants

研究代表者

菅野 望 (Kanno, Nozomu)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：40529046

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：宇宙機推進エンジンに用いられる含窒素自己着火性推進薬の燃焼機構を包括的に検討するため、着火初期で重要となる反応素過程の理論検討と詳細反応モデルの構築を行った。ヒドラジン誘導体の解離反応、NO<sub>2</sub>による水素引き抜き反応素過程は、ヒドラジンへのメチル基の置換基効果により説明可能であることを示し、非対称ジメチルヒドラジンの熱分解反応に関する詳細反応モデルを構築した。ヒドラジン誘導体に代わる低毒性推進薬の候補であるテトラメチルメチレンジアミン、テトラエチルメチレンジアミンの熱解離素過程においてH<sub>2</sub>協奏脱離及びC-C、C-N結合解離経路が重要となることを示した。

研究成果の概要(英文)：The theoretical calculations for the initial elementary reactions and the development of detailed chemical kinetics models were performed for the comprehensive understanding of the hypergolic combustion of nitrogen-containing propellants used in space craft engines. The dissociation reactions of hydrazine derivatives and the H abstraction reactions by NO<sub>2</sub> from those were successfully explained by the methyl substitution effect. In the present study, detailed chemical kinetics model for the thermal decomposition of unsymmetrical dimethylhydrazine was newly developed.

As the low-toxic alternative fuels to the hydrazine derivatives, the initial dissociation steps of tetramethylmethylenediamine and tetramethylethylenediamine were investigated and the concerted elimination of H<sub>2</sub> and the C-C and C-N bond fission reactions were found to be important pathways.

研究分野：燃焼科学

キーワード：燃焼 化学反応素過程 含窒素化合物 推進薬

### 1. 研究開始当初の背景

自己着火性推進薬は混合のみにより着火に至るため、点火器が不要でパルス的な推力を得ることが可能となる。このため人工衛星や惑星探査のエンジンに利用されてきた。しかし燃料と酸化剤の噴出タイミングによってはハードスタートと呼ばれる爆発現象が発生し、エンジン故障を誘発する。現在の所自己着火性推進薬の着火プロセスは十分に理解されておらず、経験的な設計に頼らざるを得ず開発の高コスト化、長期化の要因となっている。

液体推進薬の着火現象は燃料の噴霧・微粒化、液滴蒸発、気相拡散・混合、気相燃焼の各過程に分類されるが、特に気相燃焼過程は燃料の化学構造といった個性を強く反映するため想定する燃料毎にモデルを構築しているのが現状である。自己着火性推進薬の燃料として一般的に用いられているヒドラジン誘導体(ヒドラジン, MMH, 非対称ジメチルヒドラジン(UDMH))は毒性や腐食性が強く、安全面やハンドリングの観点からも代替燃料の探索が行われており、その候補の一つとしてテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA), テトラメチルメチレンジアミン(TMMDA)といったアミン系化合物が挙げられる(図1)。

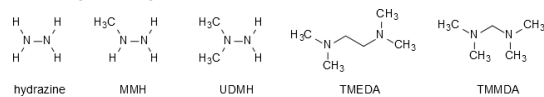


図1 本研究で想定する自己着火性推進薬燃料

ヒドラジン誘導体の四酸化二窒素(NTO)による着火過程は、NTOの平衡解離生成物であるNO<sub>2</sub>によるヒドラジン誘導体からの逐次的H引き抜き反応で窒素分子が生成する際の熱発生による熱爆発により説明可能である。しかし図1に示すアミン系燃料では二つの窒素原子は直接結合しておらずヒドラジン誘導体とは異なる着火機構が考えられる。またTMMDAにくらべTMEDAの方が高い着火性を示すことが知られており、燃料構造のわずかな違いが着火過程に大きな影響を及ぼしていることが示唆される。

### 2. 研究の目的

以上を踏まえ、本研究室で開発中のMMH/NTO詳細反応モデルをベースとしUDMHやアミン系代替燃料の熱分解、NO<sub>2</sub>反応経路を理論計算により評価することで、これらの気相自己着火現象を再現可能なモデルを構築し、反応解析により核燃料の着火機構を解明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

反応素過程のエネルギーポテンシャルダイアグラムの作成には、量子化学計算を用いた。計算精度や計算コストを勘案し、UDMH, TMMDA, TMEDAの熱分解反応系に関してはCBS-QB3法及びMRCISD+Q/avg-cc-pVTZ//

CASPT2/cc-pVDZ法を、UDMH + NO<sub>2</sub>反応系にはCCSD(T)-F12/VDZ-F12//ωB97X-D/6-311++G(d,p)法を用いた。素反応速度パラメータの推定には、二分子反応に関しては遷移状態理論を用い、単分子分解及び化学活性化反応に関してはRRKM理論と反応分子の内部エネルギー状態に関する支配方程式解析を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 反応素過程の包括的理論検討

##### i) UDMH解離反応素過程

CBS-QB3法により計算したUDMH解離反応素過程のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を図2に示す。既往のMMH解離反応素過程の研究報告( )と同様に、エネルギー障壁が最も低い反応はCH<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub> + NH<sub>2</sub>が生成するN-N結合解離であり、CH<sub>3</sub>NNH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>が生成するN-C結合解離が競合することが示唆された。いずれの結合解離経路もMMHに比べ5 kJ mol<sup>-1</sup>程度エネルギーが低く、MMHに比べUDMHの方が解離反応速度が大きくなることが示された。これは電子供与性であるCH<sub>3</sub>の置換基効果によりCH<sub>3</sub>NHよりもCH<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub>が、N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>よりもCH<sub>3</sub>NNH<sub>2</sub>が安定化する為であると考察できる。RRKM理論/支配方程式解析により決定した反応速度係数を図3に示す。本研究で得られた結果は、Kerrらがトルエンをラジカル補足材として行った実験と良く一致した。一方でTh. JustやEbersteinらの高濃度実験結果に比べ過小評価したが、これらは後続反応の影響が含まれており、後述するUDMH熱分解詳細反応モデルにより再現が可能となった。

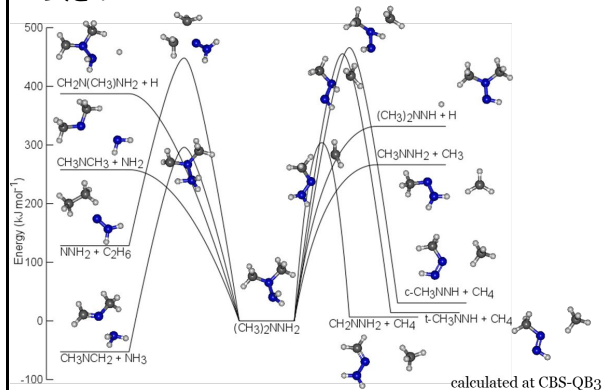


図2 UDMH解離反応素過程のPES

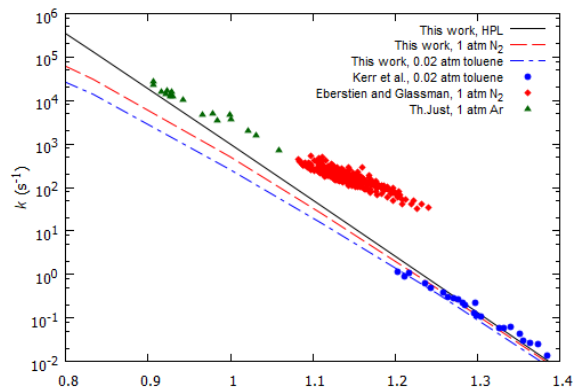


図3 UDMH解離反応速度係数の温度依存

ii) UDMH + NO<sub>2</sub> 反応素過程

CCSD(T)-F12/VDZ-F12//ωB97X-D/6-311++G(d,p)法による UDMH + NO<sub>2</sub> 反応系の PES を図 4 に示す. 計算結果は以前に行った MMH + NO<sub>2</sub> 反応系 ( ) と類似しており, 最も支配的な反応経路は (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH + *c*-HONO 生成経路であることが明らかになった. この反応経路の障壁エネルギーは MMH + NO<sub>2</sub> に比べ 14 kJ mol<sup>-1</sup> 低く, 反応速度係数が大きくなることが示唆された.

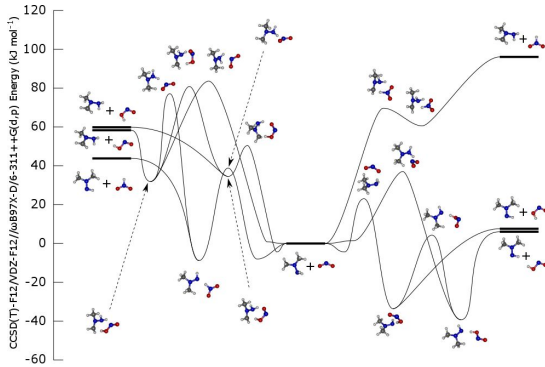


図 4 UDMH + NO<sub>2</sub> 反応の PES

iii) ヒドラジン誘導体からの OH による H 原子引き抜き反応素過程

ヒドラジン誘導体 (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, MMH, UDMH) からの OH による水素原子引き抜き反応素過程に関して, CBS-QB3//ωB97X-D/6-311++ G(d,p)法による包括的検討を行った. アミン基からの H 原子引き抜き素過程 <sup>α</sup>NHX<sup>β</sup>NYZ + OH → <sup>α</sup>NX<sup>β</sup>NYZ + H<sub>2</sub>O (X, Y, Z = H or CH<sub>3</sub>) に関する置換基効果を図 5 に示す. CH<sub>3</sub> 置換により生成物, 遷移状態のエネルギーはいずれも安定化したが, 置換基効果は引き抜かれる H 原子と結合する α 位の N 原子に置換したもののほうが大きくなること, β 位の N 原子へ置換基効果は置換した CH<sub>3</sub> 基の数に比例することが明らかになった.

このことは, Vaghjiani が実験計測により速度係数が N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> < MMH < UDMH の順に大きくなると報告した結果 ( ) を置換基効果により説明可能であることを示す.

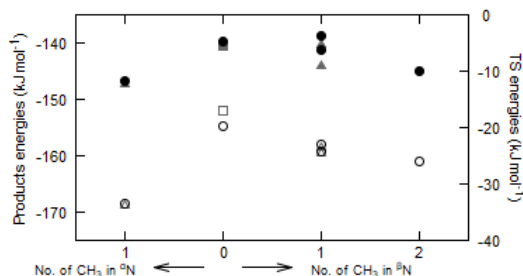


図 5 ヒドラジン誘導体からの OH による H 引き抜き反応の置換基効果

iv) TMDA, TMEDA 解離反応素過程

低毒性代替アミン推進薬の候補である TMDA, TMEDA の解離反応素過程の PES を, CBS-QB3 法により計算した結果を図 6 に示す.

TMDA, TMEDA いずれも最もエネルギー障壁の低い反応経路は, 隣接する CH<sub>3</sub> 基からの H<sub>2</sub> の協奏脱離反応 RN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> → RN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> であった. RRKM 理論/支配方程式解析により, 上述経路と, C-C 結合解離 (TMEDA のみ), C-N 結合解離経路が競合する様子が確認された (図 7).

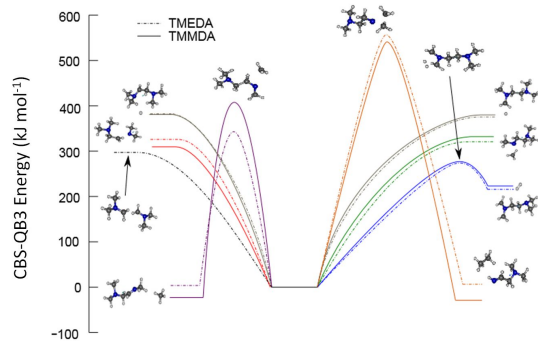


図 6 TMDA, TMEDA 解離反応素過程の PES

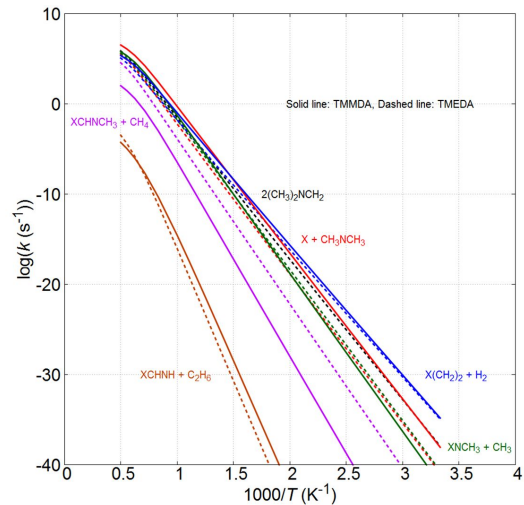


図 7 TMDA, TMEDA 解離反応の温度依存

2) 詳細反応モデルの構築と検証

i) UDMH 熱分解反応モデル

MMH 熱分解反応モデルに, 本研究で得られた UDMH 解離反応素過程, UDMH + H, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> 反応素過程を組み込み, UDMH の熱分解反応モデルを構築した. 構築に際し, CH<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub> 等の素反応速度パラメータは既往のジメチルアミン燃焼モデル ( ) から引用し, 最終的に 65 化学種, 303 反応となった.

図 8 に, 構築した反応モデルによる UDMH 熱分解反応速度と既往の実験報告の比較を示す. 図 3 において UDMH 解離反応素過程の速度定数と比較したものに比べ, 後続反応を考慮した反応モデルにおいては, Eberstein の実験結果を良く再現できることが確かめられた. 温度 900 K, 窒素希釈 1 気圧条件における反応経路解析結果を図 9 に示す. UDMH は反応初期において, i) で検討した解離素過程により CH<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub> と NH<sub>2</sub> を生成し, CH<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub> が, HCN へ分解する過程で H 原子や CH<sub>3</sub> を生成する. H, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> による UDMH からの H 引き抜き反

応と後続するラジカルの分解反応により、UDMH が分解されていく様子が確認された。

本研究で構築した反応モデルは、図 10 に示すようにヒドラジン、MMH、UDMH の熱分解反応をいずれも良く再現し、ヒドラジン誘導体及びその混合物を燃料とした宇宙機推進エンジンの設計、開発に有効であることが確認された。

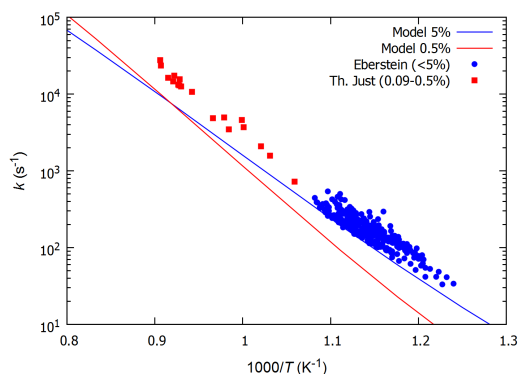


図 8 UDMH 熱分解反応速度の温度依存

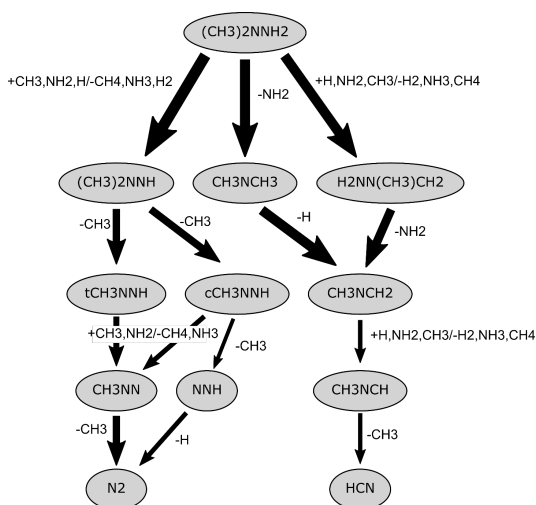


図 9 UDMH 熱分解反応の反応経路解析

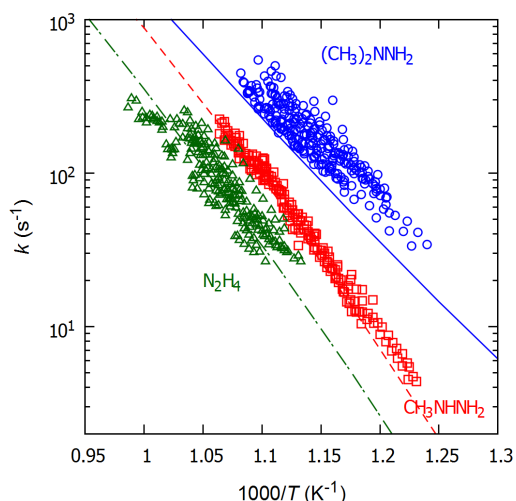


図 10 ヒドラジン誘導体の熱分解反応速度の温度依存

<引用文献>

Sun, H. and Law, C. K., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 3748-3760.  
 Zhang, P. et al., *Proc. Combust. Inst.*, **2011**, *33*, 425-432.  
 Kerr, J. A. et al., *J. Chem. Soc. B*, **1963**, 3217-3225.  
 Eberstein, I. J. and Glassman, I., *10th Symp. (Int.) Combust.*, **1965**, *10*, 365-374.  
 Just, Th., *Deutsche Luft-und Raumfahrt Forschungsbericht*, No. DLR FB 70-30, **1970**.  
 Kanno, N. et al., *Int. J. Chem. Kinet.*, **2014**, *46*, 489-499.  
 Vaghjiani, G. L., *Int. J. Chem. Kinet.*, **2001**, *33*, 354-362.  
 Lucassen, A. et al., *Combust. Flame*, **2012**, *159*, 2254-2279.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計7件)

Nozomu Kanno, "Theoretical study for the reaction between hydrazine derivatives with OH", 25th International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena, July 2018, Lille, France.

Yuto Fukui, Yuki Chinou, Nozomu Kanno, "Theoretical study of dissociation reactions of tetramethyl diamino alkanes", 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June 2018, Nara, Japan.

宮川弘基, 奥野正嗣, 菅野望, 谷洋海, "モノメチルヒドラジン/四酸化二窒素プール燃焼火炎構造の数値解析", 2017年11月, 富山

Kanji Kokubo, Nozomu Kanno, "Theoretical study of the reaction  $(CH_3)_2NNH_2 + NO_2$ ", 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June 2017, Nagoya, Japan.

菅野望, "ヒドラジン誘導体の熱分解機構", 第54回燃焼シンポジウム, 2016年11月, 仙台

Nozomu Kanno, Hironori Hondou, "Detailed chemical kinetics model for thermal dissociation of UDMH", 24th International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena, July 2016, York, UK.

Nozomu Kanno, Hironori Hondou, "Theoretical study for the decomposition reaction of

unsymmetrical dimethyl hydrazine”,  
32nd Symposium on Chemical Kinetics  
and Dynamics, June 2016, Saitama,  
Japan.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

菅野 望 (KANNO, Nozomu)  
名城大学・理工学部・准教授  
研究者番号：40529046

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし

(4) 研究協力者なし