

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04483

研究課題名（和文）亜酸化窒素の連鎖的自己発熱分解反応開始メカニズムの解明による事故防止技術の提案

研究課題名（英文）Proposal for accident prevention technology through the elucidation of the initiation mechanism of the chain self-heating decomposition reaction of nitrous oxide

研究代表者

和田 豊（Wada, Yutaka）

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：20553374

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では宇宙機への使用を期待される亜酸化窒素の突発的な爆発現象の解明することで、重大インシデントの防止を狙うものである。亜酸化窒素は、高い蒸気圧を有しロケットエンジンの酸化剤に使用した場合、加圧機構が不要となるためシステムの簡素化が可能になる。そこで、亜酸化窒素とコンタミネーションとなり得る物質に対して熱エネルギーを与え、連鎖的自己発熱分解反応の有無を調査した。炭化水素系では反応が見られるが、フッ素樹脂材料は自己発熱分解反応が無く、黒鉛材料では小粒径ほどに起こりやすく、材料内部への熱伝達の度合いが反応に起因すると示唆された。また、ニトロ化が反応を促進している可能性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、亜酸化窒素の連鎖的自己発熱分については炭化水素系の物質と反応することが知られていたが、そのきっかけとなる減少についての言及はなかった。本実験を実施したことにより、炭化水素系の物質の熱分解物質と、亜酸化窒素から遊離した酸素とが反応することがきっかけとなり全体的な亜酸化窒素の連鎖反応につながっていることを突き止めた。連鎖反応のきっかけが、可燃性ガスと酸素との混合気の反応であることを明らかにしたことは本研究が初めてであり、今後亜酸化窒素を用いる際に安全な運用を行うための指標として成果をまとめていく予定である。

研究成果の概要（英文）：This study aims to prevent significant incidents in spacecraft by elucidating the sudden explosion phenomena of nitrous oxide, which is anticipated for use in such vehicles. Nitrous oxide possesses a high vapor pressure, and when utilized as an oxidizer for rocket engines, it obviates the need for a pressurization mechanism, thereby simplifying the system. Consequently, we applied thermal energy to nitrous oxide and potential contaminants to investigate the presence or absence of a chain self-heating decomposition reaction. While reactions were observed in hydrocarbons, no self-heating decomposition reaction was found in fluororesin materials. In graphite materials, reactions were more likely to occur with smaller particle sizes, suggesting that the degree of heat transfer within the material influences the reaction. Furthermore, we uncovered the possibility that nitration may promote the reaction.

研究分野：航空宇宙工学

キーワード：亜酸化窒素 自己発熱分解 分解メカニズム 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究では宇宙機への使用を期待される亜酸化窒素 (Nitrous Oxide : N₂O) の突発的な爆発現象の解明することで、重大インシデントの防止を狙うものである。亜酸化窒素は毒性が低く、一般的には工業用の発泡ガスや笑気ガスと呼ばれ、医療用の麻酔ガスや食用ホイップクリームの泡立てに使用されている。N₂O は炭酸ガスと同様に、常温 (25) で 5 MPa となることから高い蒸気圧力を有している。高い蒸気圧を有することで自己加圧性を持ち、ロケットエンジンの酸化剤に使用した場合、加圧機構が不要となりシステムの簡素化が可能になる。加えて、自己発熱分解反応を起こすことから熱エネルギーを生み出すことができるため、宇宙分野では探査用の 1 液式スラスタや保温用の熱源への利用、ロケットエンジン用の点火器へ応用が期待される。しかしながら、N₂O の爆発事故が多々報告されている。2001 年にはオランダでタンク間での圧送中に突然タンクが爆発し、炎上する事故や 2007 年にはアメリカでロケットエンジン用噴射器の試験中に爆発するなどの報告が上がっている¹⁾。また、2017 年にフランスで泡立て器が爆発する死亡事故も発生している。主な事故原因として突発的な自己発熱分解による温度及び圧力上昇が原因と考えられているが、突発的に自己発熱分解が開始される条件は解明されていない。ガス状態での N₂O は約 600 ~ 650 , 触媒などがあると約 350 で自己発熱分解が開始することが知られている²⁾。しかし、現状では、詳細な自己発熱分解の要因、遷移点などは明らかになっていない為、可能な限り熱源から遠ざける。コンタミネーションなどが触媒の代わりとなり反応している可能性があることから、容器の清浄性に保つなど、推測での取り扱い方針がまとめられているに過ぎない。



図 1.1 亜酸化窒素移送中のタンク爆発事故 (文献 3)

N₂O の自己発熱分解に関する定量的な研究として、Borisova, らがガス N₂O に対して、火花放電を用いてエネルギーを投入し、各圧力にて自己発熱分解の有無を定量化している⁴⁾。図 1.2 に Borisova, らの研究にて示される最小着火エネルギーを評価したグラフを示す。+ は着火、- は不着火である。最小着火エネルギーは圧力の -2.27 乗に比例することが明らかになり、1 気圧 (大気圧) 環境下では 1862 J が着火に至る最小エネルギーであるとのことである。

しかしながら、同じくタンクに貯蔵するメタンガスで 0.28 mJ であり、かつ、他のガスの最小着火エネルギーと比較しても非常に大きい値である。圧送中や噴射試験中にこれほどのエネルギーが投入されることは考えにくい。

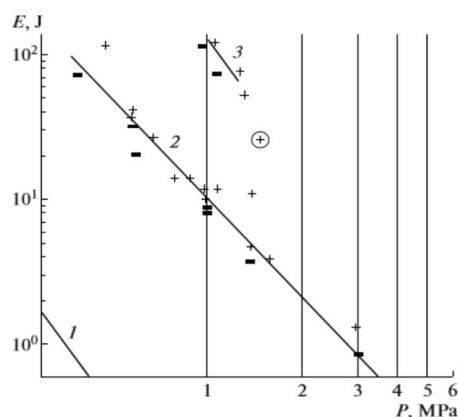


図 1.2 火花放電を用いた最小着火エネルギー (文献 4)

そこで、圧力容器内部のコンタミネーションが連鎖的に自己発熱分解を開始させる要因である可能性を考え、小型のステンレス製容器を製作し、容器内に N₂O ガスとコンタミネーションを加熱し、自己発熱分解反応の有無を調査した^{5),6)}。その結果、N₂O ガスを単純加熱した場合には連鎖反応と思われる現象は発生しなかった。しかし、容器内部の酸素濃度を計測したところ、酸素濃度が微小に増加していることが確認できた。これによって熱エネルギーを投入することで、亜酸化窒素が熱分解していること可能性が示唆された。次にコンタミネーションとして、0 リ

ングシール等に塗布する潤滑用グリスを用いて、加熱に載せ、試験を行ったところ突発的な圧力、温度上昇が確認された。

この結果から、自己発熱分解に達した可能性があると考えられる。加熱により生じた熱分解物質と亜酸化窒素が熱分解したことによる発生した酸素が反応し、急激な酸化反応または燃焼反応が生じた可能性があると考えている。しかし、現状で、熱分解を生じる物質は同定されておらず、圧力や温度などのパラメータが推定されていない。

亜酸化窒素が事故発熱分解に至るメカニズムを解明することで、亜酸化窒素に起因する自己発熱分解の事故防止に貢献できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は次の3つとしている。○様々な加熱条件における N2O の熱分解特性の定量化、○連鎖滴自己発熱分解を開始させる熱分解物質の同定、○反応解析ソフトウェアを用いた酸素と熱分解物質の反応性解析。これらの目標を達成する為に高圧力環境下でガス N2O を保持し、加熱させることが可能な分解器を新たに設計製作し、試験およびシミュレーションソフトを通して熱分解反応の定量化を行う。

これまでに N2O の分解反応に関しては火花放電を利用した投入エネルギーによる連鎖反応評価が行われてきたが、本研究では実際に保管容器内に使用されている物質が加熱された際に熱分解物質が連鎖反応を起こすことに着目している。

現在、放電エネルギー以外に連鎖分解反応を開始する現象を再現できているのは代表者らの研究のみである。これまで不明であったガス N2O の連鎖反応の開始要因である物質を同定し、反応メカニズムを解明するためには、より高いガス圧力下での実験の実施と、熱分解物質の同定が急務である。

3. 研究の方法

○様々な加熱条件における N2O の熱分解特性の定量化

これまでの研究ではグロープラグを用いて大気圧程度ガス亜酸化窒素環境下での試験をおこなった。グロープラグの加熱にはカーバッテリーを用いたことから厳密な投入エネルギー量や昇温レートを制御していない。また、液化亜酸化窒素を加熱する試験も熱分解特性の定量化を行う為にも必要である。その為、高圧力環境下でのガス及び液化亜酸化窒素を保持し、昇温レートの制御を行い加熱、その後内部の分解ガス濃度をガスクロマトグラフィーで定量化する試験を行う。これによって、亜酸化窒素に特定の熱エネルギーを加えた際の分解特性が定量化できると考えている。

○連鎖的自己発熱分解を開始させる熱分解物質の同定

連鎖的な自己発熱分解反応を生じさせる物質の同定を上記の試験機を用いて実施する。亜酸化窒素環境下での試験分解反応が見られた場合、分解が起こった物質を加熱し、発生した熱分解生成物をイオン付着イオン化質量分析装置にて、同定を行う。さらに、原因となる材料の活性化エネルギーを算出するために試料観察示差熱-熱重量同時分析装置 (TG-DTA) を用いた熱物性を調査する。

反応解析ソフトウェアを用いた酸素と熱分解物質の反応性解析

反応性解析では化学反応シミュレーションを行うことで熱分解反応を起こす物質の連鎖反応開始モデルを完成させる。熱分解反応解析の為に化学反応シミュレーションソフト、Chemkin-Pro に内蔵されている熱分解反応解析システムを導入し、シミュレーションソフトと試験で得たデータとの比較及び合わせこみを行う。

4. 研究成果

まず、亜酸化窒素の主な事故原因の1つである突発的な自己発熱分解を誘発させる物質を同定する為に図 4.1 に示すようなグロープラグによって熱エネルギーを投入する熱分解試験装置を作成した。試験材料は当研究室で技術開発を行っているハイブリッドロケットエンジンの燃焼器作成に使用している材料を中心に亜酸化窒素環境下及び酸素環境下での材料加熱試験を行った。

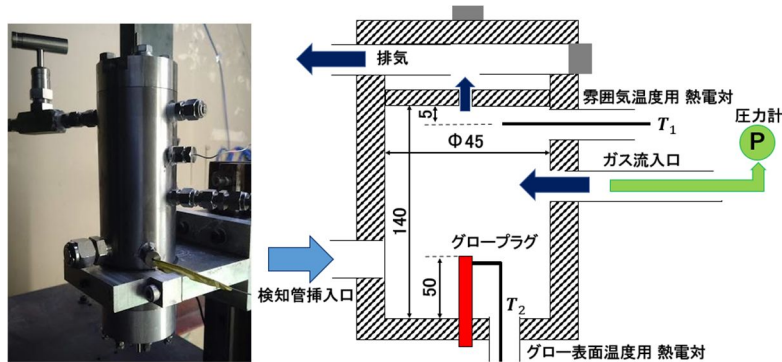


図 4.1 試験機外観および内部構造

フッ素系樹脂材料は亜酸化窒素及び酸素環境下では熱分解反応と見られる圧力温度上昇は見られなかった。一方で、ハイブリッドロケットの燃焼促進材料として研究されている五酸化バナジウムは亜酸化窒素では反応と見られる挙動はあったものの、酸素環境下では反応と見られる挙動は起こらなかった。

また、試験に使用した材料をイオン付着イオン化質量分析装置を用いて構成物質の解析を行った。反応が起こったと考えられる材料では炭化水素系物質が含有しており、炭化水素系物質が亜酸化窒素に熱分解反応に起因している可能性が高いことが分かった。

一方で、フッ素樹脂に含まれる C-F 結合の解離エネルギーが 552kJ/mol と他の結合と比較しても高いことから⁷⁾熱分解反応を起こすに至らなかったと考えられる。

また、耐熱ノズル及び燃焼促進剤として用いられる黒鉛材料は材料の寸法により反応の有無が異なった。特に、2~3 mm ほどの黒鉛材料では亜酸化窒素及び酸素の反応は見られず、16 μm ~ 2 μm 程度の微粒径では反応と見られる現象が起こった。

黒鉛材料は 500 °C 以上で酸化反応を起こすことが知られており⁸⁾、体積が小さくなったことにより、黒鉛内部へ伝熱が行いやすくなることで僅かに発生したラジカル酸素との反応が促進され爆発的な反応に推移した可能性が高い。

すなわち、黒鉛材料については黒鉛内部の温度度合いによって反応の有無が別れる可能性が高いことが示唆される。

そこで、さらなる同定を進めるため表 4.1 に示すように炭化水素に付属する官能基ごとに変化があるのかを同定する為の試験を行った。

その結果、全てにおいて熱分解反応と見られる圧力・温度上昇が見られた。しかし、分解が起こった試験内部に図 4.2 のようなこれまでの試験では見られなかった物質が付着していた。

表 4.1 試験に用いた官能基種

試薬名	化学式	分子量
ナフタレン	C ₁₀ H ₈	128.17
ナフトール	C ₁₀ H ₈ O	144.17
メチルナフタレン	C ₁₁ H ₁₀	142.2
ナフタレン酢酸	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	186.21

そこで、付着物をイオン付着イオン化質量分析装置にて同定を行ったところ、 $m/z=180$ にピークが見られており、解析装置で付着する Li イオンを考慮するとニトロナフタレン（分子量 173.17）である可能性が示唆される。他の物質でも同様な計測結果となった。

この結果から、亜酸化窒素の熱分解反応はニトロ化が寄与している可能性が高いことが示唆された。ニトロ化では 201kJ/mol の反応熱が生じる。

文献(9)で示されている N2O 反応熱と比較した場合、本試験では採取した残渣物の質量計測結果から分解機内部の 0.9 ~ 1 %ほどの亜酸化窒素がニトロ化した可能性がある。

以上より亜酸化窒素環境下での官能基の熱分解反応メカニズムではニトロ化が起因している可能性が示唆できる。

亜酸化窒素の自己発熱分解のメカニズムを解明する手段として、グロープラグを用いて各種材料を加熱し、自己発熱分解反応と考えられる急激な温度・圧力上昇が起こるか試験を行った。

その後、試験に用いた材料を質量分析し、自己発熱分解に起因する材料の同定を行ったところ以下の結果を得た。

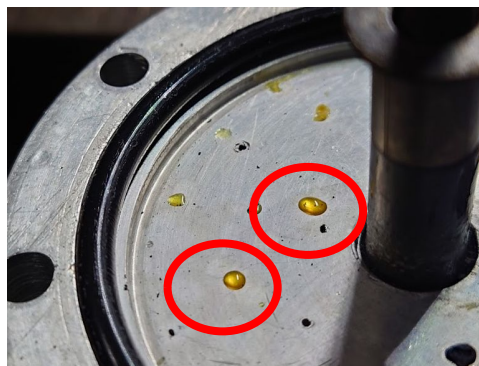


図 4.2 試験機内部に残留した物質（赤丸部）

反応した材料には炭化水素系物質が含有されていた。

フッ素樹脂材料は総じて自己発熱分解反応が見られなかったが、C-F 結合の乖離エネルギーが高いことが起因している可能性が高いと考える。

黒鉛材料についての反応は粒径が小さいほどに起こりやすく、材料内部への熱伝達の度合いが反応に起因すると示唆される。

炭化水素に付随する官能基種に反応の違いはなく、ニトロ化が反応をさらに促進している可能性が示唆される。

これらの結果から、高温のガス亜酸化窒素環境下では炭化水素を含有する物質や数ミクロン程度の黒鉛が含有される材料との混触をさけることで突発的な亜酸化窒素の自己発熱分解反応を防止することができることが解明された。なお、潤滑材はフッ素樹脂系を用いることで自己発熱分解反応を起こさず安全に使用できると考えられる。

文献

- 1) 平岩徹夫, 竹腰正雄, 小野文衛, 齋藤俊二, 川口淳一郎, “1500N クラス N2O/EA エンジン試験と供給系安全対策について”, JSASS 北部支部 2015 年講演会, p11.
- 2) 井出雄一郎ら, “亜酸化窒素の化学分解熱を利用した発電システムの研究” Presented at the 31st ISAS Space Energy Symposium, 24 February, 2012.
- 3) Konrad Munk ら “Nitrous Oxide Trailer Rupture July 2, 2001”
- 4) Borisova, ら “Critical Conditions for Nitrous Oxide Ignition, 2009.
- 5) 永井佑弥, 栗田浩之, 川端洋, 和田豊, “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”, 令和元年度宇宙輸送シンポジウム, STCP-2019-032, 2019.
- 6) 永井佑弥, 渡辺謙太郎, 和田豊, “異物混入による亜酸化窒素ガスに対する触媒効果の調査”, 日本機械学会年次大会 2020, J19102, 2020.
- 7) 細井秀樹, “C-F 結合を切る!: 有用フッ素化合物をつくる新プロセス”, 有機合成化学協会誌, Vol. 59 No. 5 2001, pp416-417
- 8) 岡田純, “人造黒鉛の酸化消耗についての二三の実験結果”, 炭素, 1961 年 1961 巻 29 号 p. 11-15
- 9) C.R. Mulvihill, et.al, “A shock-tube study of the $N_2O + M \rightleftharpoons N_2 + O + M$ ($M = Ar$) rate constant using N2O laser absorption near 4.6 μm ”, Combustion and Flame, Vol. 224, pp.6-13 (2021)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 石井 雅人, 和田 豊
2. 発表標題 事故防止に向けた亜酸化窒素との反応性調査
3. 学会等名 2022年度春季研究発表会(オンライン)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井 雅人, 和田 豊
2. 発表標題 亜酸化窒素を酸化剤とする ハイブリッドロケットの宇宙空間での利用について
3. 学会等名 安全工学シンポジウム2022(オンライン)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井 雅人, 和田 豊,
2. 発表標題 海上着水したハイブリッド ロケット用酸化剤タンクの再使用に向けた検討
3. 学会等名 令和4年度宇宙輸送 シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. Ishii, Y. Wada, S. Tokudome
2. 発表標題 Investigation of Nitrous Oxide Reactivity to Prevent Accidents
3. 学会等名 13-ISICP (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石井 雅人, 和田 豊
2. 発表標題 事故防止に向けた亜酸化窒素との反応性調査
3. 学会等名 火薬学会2022年度春季研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------