

再生冷却システムに利用する熱分解吸熱性燃料の特性評価

その他（別言語等）のタイトル	Characteristic Evaluation of Endothermic Fuel for Regenerative Cooling System
著者	塚野 徹, 山本 康平, 飯島 明日香, 笹木 康平, 湊 亮二郎, 杉岡 正敏, 棚次 亘弘, 東野 和幸
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	64
ページ	9-15
発行年	2015-03-13
URL	http://hdl.handle.net/10258/3771

再生冷却システムに利用する熱分解吸熱性燃料の特性評価

その他（別言語等）のタイトル	Characteristic Evaluation of Endothermic Fuel for Regenerative Cooling System
著者	塚野 徹, 山本 康平, 飯島 明日香, 笹木 康平, 湊 亮二郎, 杉岡 正敏, 棚次 亘弘, 東野 和幸
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	64
ページ	9-15
発行年	2015-03-13
URL	http://hdl.handle.net/10258/3771

再生冷却システムに利用する熱分解吸熱性燃料の特性評価

塚野 徹^{*1}, 山本 康平^{*1}, 飯島 明日香^{*2}, 笹木 康平^{*2}, 湊 亮二郎^{*3*4},
杉岡 正敏^{*4}, 棚次 亘弘^{*4}, 東野 和幸^{*3*4}

Characteristic Evaluation of Endothermic Fuel
for Regenerative Cooling System

Toru TSUKANO^{*1}, Kohei YAMAMOTO^{*1}, Asuka IJIMA^{*2}, Kohei SASAKI^{*2}, Ryojiro MINATO^{*3*4},
Masatoshi SUGIOKA^{*4}, Nobuhiro TANATSUGU^{*4}, Kazuyuki HIGASHINO^{*3*4}

(原稿受付日 平成 26 年 11 月 28 日 論文受理日 平成 27 年 1 月 22 日)

Abstract

There exists the regenerative cooling system using endothermic fuel for refrigeration as one of the means for cooling heat load of hypersonic vehicle. The hydrocarbon fuel has been known to exhibit the endothermic thermal decomposition reaction. Cooling capacity of the regenerative cooling becomes about three times by employing the endothermic reaction. In the present study, endothermic thermal decomposition characteristics were verified experimentally and analytically for the fuels tested in order to construct the regenerative cooling system using the endothermic thermal decomposition by the catalytic reaction of methylcyclohexane (MCH) and bioethanol (BE). From the experimental results, it was found that the decrease of initiation temperature in the decomposition of fuels was about 350 K for MCH and 150K for BE with the catalysts, respectively.

Keywords : Endothermic Fuel, Regenerative Cooling System, Catalytic Reaction, Methylcyclohexane, Bio Ethanol

1 序論

次世代の航空宇宙輸送システムにおいて、超・極超音速飛行体の機体に特有の空力加熱や推力増大によるエンジンへの熱負荷が大きな課題となる。そこで、この課題を解決する手段の一つとして燃料を冷媒とした再生冷却システムが考えられる。液体水素 (LH₂) は単位質量当たりの発熱量、比熱が大きく、極低温流体であることから再生冷却に

用いる燃料として優れている。しかし、取扱いが難しいことや密度が小さいことによるタンクの大型化などが問題となる。一方、炭化水素系燃料は極低温流体である液体水素 (LH₂) と比較して単位質量当たりの発熱量、比熱が小さいが、密度は液体水素の 10 倍程度あり、推進剤タンクの小型化が可能で、機体の質量を軽減でき常温で液体であるため断熱が不要であり、ガス漏洩対策が容易で取扱易い利点がある。しかし、比較的吸熱能力が低いことから炭化水素系燃料を利用した再生冷却システムは高熱負荷である高い燃焼圧では適さない。炭化水素化合物には熱分解によって吸熱反応を示すものがあり、このような炭化水素系燃料は熱分解吸熱性燃料 (Endothermic Fuel, EF) と呼ばれてい

*1 室蘭工業大学 航空宇宙システム工学専攻修了
*2 室蘭工業大学 航空宇宙システム工学専攻
*3 室蘭工業大学 もの創造系領域
*4 室蘭工業大学 航空宇宙機システム研究センター

る. この EF を再生冷却に利用する研究が行われており⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, 適用可能な速度範囲が飛躍的に向上することが期待できる.

関連する研究として, ケロシン系燃料の主要成分である環状飽和炭化水素の代表例としてメチルシクロヘキサン (Methylcyclohexane, MCH) およびクリーン燃料として注目されるバイオエタノール (Bio Ethanol, BE) を用い, EF の効果を実験的に検証した研究結果を報告している⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

2 研究目的

本研究では, EF を利用した再生冷却システムを構築することを目的とし, 供試燃料に MCH および BE を用いた触媒反応を含む熱分解吸熱特性を理論的および実験的に検証した.

3 熱分解吸熱特性の検証手法

3.1 供試燃料の選択理由

炭化水素化合物 (BE 含む) の反応の中で, 炭素-水素間の結合が切れる脱水素反応は炭素-炭素間の結合が切れる熱分解反応に比べて吸熱量が大きく, 再生冷却への適用が期待できる. 既存のケロシン系燃料の成分の中で環状飽和炭化水素は約 60 % を占めており⁽⁶⁾, EF としての効果を示す成分として考えられている⁽³⁾. 特に MCH は, 脱水素反応によって生成するトルエンは発癌性が少なく比較的安全である. このことから本研究の供試燃料の一つに MCH を用いた. MCH はシクロヘキサンの水素原子をメチル基で置換した構造であり, 図 1 に示すような反応経路が考えられる. 前述の通り, 脱水素反応は高い吸熱能力を有し, 触媒反応を利

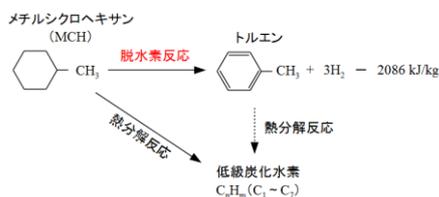


図 1 MCH の主な反応経路

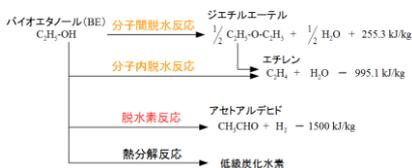


図 2 BE の主な反応経路

表 1 EF と LH₂ の物性

燃料	EF		LH ₂
	BE	MCH	
化学式	C ₂ H ₅ OH	C ₇ H ₁₄	H ₂
分子量	46.09	98.18	2.016
低位発熱量 [MJ/kg]	26.82	43.86	120.0
沸点 [K]	351.5	374.1	20.38
貯蔵時の温度 [K]	300	300	20
密度 (貯蔵温度) [kg/m ³]	784	764	71.3
昇温条件 [K]	300→600	300→600	20→300
平均比熱 [kJ/(kg·K)]	2.02	2.22	12.4
物理的吸熱量 [kJ/kg]	612.0	987.5	3962
化学的吸熱量 [kJ/kg]	1500	2086	-
総吸熱量 [kJ/kg]	2112	3073	3962

用することで選択的に促進させることができる. また, カーボンニュートラルであることからクリーン燃料として期待される BE を用いた. BE の分子構造は工業用エタノールと同様であり, 図 2 に示すような反応経路が考えられ, 環状飽和炭化水素と同様に EF としての運用が期待できる. 特に BE はロケット燃料としての運用実績がなく, 熱分解吸熱をはじめとする燃料の特性についての知見を得ることは重要な研究課題である.

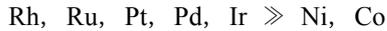
使用した供試燃料と LH₂ の物性を比較した表を表 1 に示す. 表 1 の物理的吸熱は昇温条件のエンタルピー変化を表し, 化学的吸熱は熱分解吸熱反応によるエンタルピー変化を表している. また, 総吸熱量とは, 物理的吸熱量と化学的吸熱量の総和である. 化学的吸熱の利用によって吸熱能力は約 3 倍になり, EF を用いた再生冷却システムは高い熱負荷低減下への適用が期待できる.

3.2 供試触媒の選択理由

本研究では, 比較的低い温度で吸熱効果の大きな反応を促進させるために触媒反応を利用した. 反応分子に対して適切な触媒を用いることで, 触媒へ吸着する過程である種の反応中間体が形成され, 反応経路が変化する. これによって, 特定の反応に必要な活性化エネルギーを低減させることができ, 反応開始温度の低減および選択的な反応の促進が可能になる. 供試燃料である MCH の脱水素反応を促進させる触媒として白金アルミナ担持触媒 (Pt/Al₂O₃) を用い, BE の脱水反応および脱水素反応を促進させる触媒として γ-アルミナ (γ-Al₂O₃) および Pt/Al₂O₃ を使用した. 使用した触媒の選択理由を以下に述べる.

触媒反応において, 一般的に水素化や脱水素反応に活性を示すのは遷移金属のうち, 主に Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt の 10 元素であ

る。また、活性には以下のような序列があり、炭化水素化合物の脱水素反応に対して白金族が触媒として一般的に高活性である⁷⁾。



一方、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、反応物から電子対を受け取るLewis酸点を有しており、アルコールの脱水反応に対する代表的な工業用触媒として用いられている。

本研究では、単位質量当たりの表面積を大きくして高活性とするために多孔質な粒状の触媒を用いた。 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ は多孔質な $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を担体として白金粒子を高分散担持させた担持触媒である。 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ のPt含有量は0.5 wt%のものを使用した。

3.3 準静的環境下における実験を用いた検証手法

3.3.1 実験方法

EFの熱分解吸熱特性の検証のために、定常的に反応が進行して、ある瞬間では静的であると仮定できる準静的環境下での実験を行い、反応温度による反応性を評価した。本実験の実験条件を表2に示す。本実験では、供試流体のガスサンプリングを行い、水素炎イオン化型検出器(Flame Ionization Detector, FID)および熱伝導度検出器(Thermal Conductivity Detector, TCD)を用いたガスクロマトグラフィー(GC)によってガス成分を分析した。GC分析より、供試流体が反応した割合を示す反応率および反応後の供試流体以外の成分の割合を示す選択率より反応の進行を評価した。

表2 準静的環境下における実験の条件

供試流体	MCH		BE	
キャリアガス	N ₂			
混合ガス流量	20 ml/min			
実験温度	373~1023 K		373~1273 K	
触媒	なし	Pt/Al ₂ O ₃ (0.5wt%)	なし	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pt/Al ₂ O ₃ (0.5wt%)
形状	—	粒状 粒径	—	粒状 粒径
触媒質量	—	2.8~4.5 mm	2.0~4.0 mm	2.8~4.5 mm
	—	2.0 g	2.0 g	2.0 g

3.3.2 実験装置

準静的環境下における実験に使用した実験装置の概要を図3に示す。実験装置はバブラー、反応管、電気加熱式ヒーター、ガスサンプリングポートで構成される。バブラーでは、一定温度に保った供試液にキャリアガスのGN₂を流通させることで、反応系全体で混合ガス中の供試液の濃度が蒸

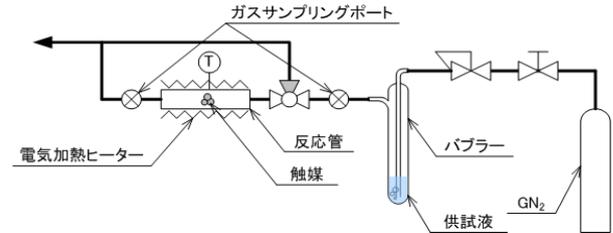


図3 準静的環境下における実験の装置概要

気圧で一定としている。反応管では、内部に供試した触媒を設置し、バブラーで混合されたガスが導入される。反応管は電気加熱式ヒーターによって外部から所定温度になるように加熱されており、反応管内部の触媒と反応させる。ガスサンプリングポートを反応管の上流側と下流側に設置し、反応前後のガスを採取し分析した。

3.4 動的環境下における実験を用いた検証手法

3.4.1 実験方法

EFの熱分解吸熱現象の確認および吸熱量の評価を目的として動的環境下における加熱流通実験を行った。表3に実験条件を示す。本実験では、吸熱現象を温度差によって確認するため、吸熱による温度差が得られるように十分な流通量の供試流体を流通させた。触媒を用いない場合の吸熱特性の検証には、厚みのある金属製の加熱管に供試流体を流通させ、加熱管の半径方向を通過した熱量と供試流体が加熱管を通過することで変化した熱量で評価した。MCHの熱分解は過去の研究において実施されており⁸⁾、本研究ではBEについての評価を行った。また触媒を用いた場合の吸熱特性の検証には、触媒を充填した円筒形の触媒リアクター内部に供試流体を流通させ、分解反応を起こさせる。触媒リアクター内の供試流体のエンタルピー変化によって吸熱量を評価した。

表3 動的環境下における実験の条件

供試流体	MCH	BE (GN ₂)	BE	
質量流量	1.2~1.6 g/s	0.5~2.0 g/s	0.5~2.0 g/s	
実験温度	423~723 K	400~950 K	550~950 K	
使用触媒	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pt/Al ₂ O ₃ (0.5wt%)	なし	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pt/Al ₂ O ₃ (0.5wt%)
触媒質量	300 g	—	300 g	
触媒形状	粒状	—	粒状	
触媒粒径	2.0~4.0 mm	2.5~4.5 mm	—	約2.0 mm 2.0~4.0 mm 2.5~4.5 mm

3.4.2 実験装置

動的環境下における実験に使用した装置を図4に示す。密閉したタンク内に供試流体を封入し、外部からシリコンオイルを介して電気ヒーター(2

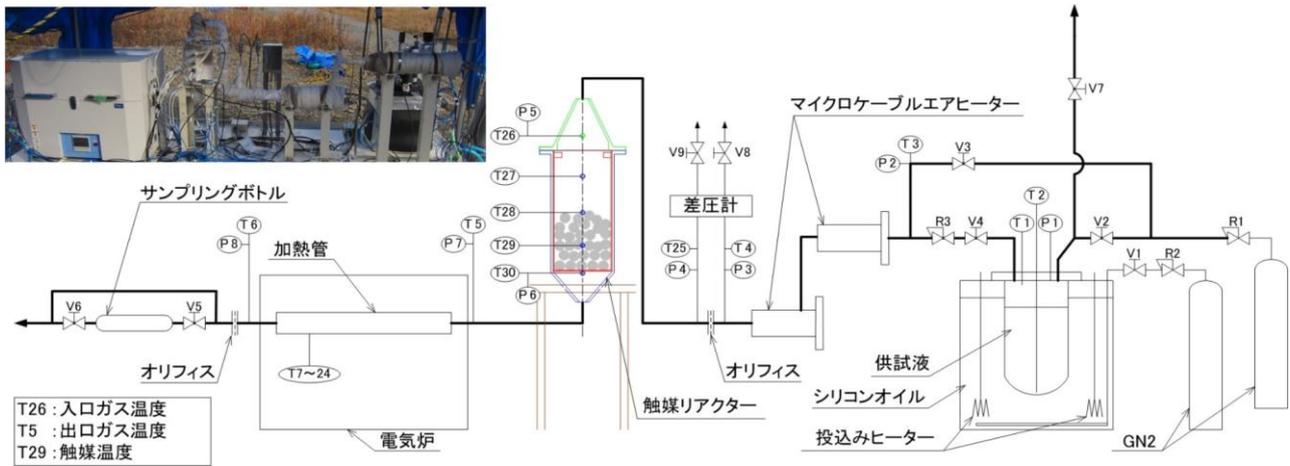


図4 動的環境下における実験の装置概要

kW×2) で約 423 K まで加熱することで自己加圧 (約 0.2 MPaG) された供試流体の蒸気が装置内に供給される. 更に 2 基のエアヒーター (3 kW×2) を用いて供試流体を段階的に設定温度まで昇温する. 触媒を用いない実験の場合, 電気炉 (3.4 kW) 内に設置した加熱管内に供試流体を流通させ, 実験温度まで昇温し, 反応させる. 加熱管は全長 500 mm, 内径 5 mm, 外径 63 mm の円筒形状になっており, その材質は代表的な高温材料である INCONEL600 である. 加熱管の管壁の内側と外側に熱電対を 9 箇所ずつ設置して管壁の温度差を計測し, 加熱管から供試流体への伝熱量を算出した.

次に触媒を用いる実験の場合, 触媒を充填した円筒形の触媒リアクター内に供試流体を流通させ, 分解反応を起こさせる. 触媒リアクターの温度を設定温度で安定させるために触媒リアクターと上流配管の外部にシーブヒーター (触媒リアクター部: 400 W×3, 配管部: 200 W×2) を取り付け, 実験直前まで予熱する. 触媒リアクターの入口と出口では, 温度と圧力をそれぞれ計測し, 触媒を充填している箇所の温度を 3 点計測している.

4 MCH の熱分解吸熱特性

4-1 準静的環境下における実験の評価結果

熱分解吸熱特性の検証として, 準静的環境下において供試流体の MCH に対して Pt/Al₂O₃ 触媒を用いた加熱流通実験を実施した. 実験結果として, 図 5 に温度に対する反応率を触媒の有無で比較したグラフを示し, 図 6 に Pt/Al₂O₃ 触媒を用いた場合の温度に対する分解生成物の割合を示す. 図 5 より, Pt/Al₂O₃ 触媒を用いることで MCH の反応

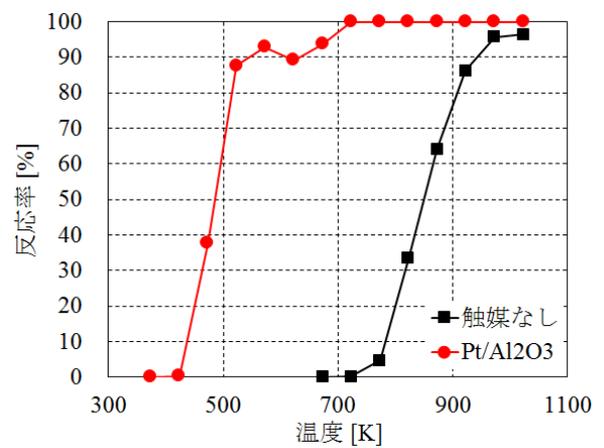


図5 MCH に対する Pt/Al₂O₃ の触媒効果

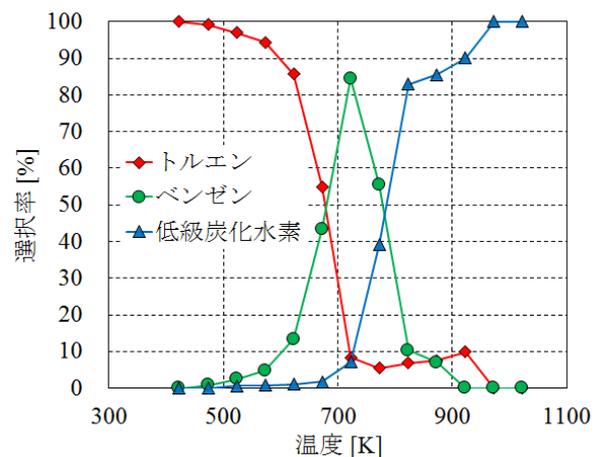


図6 MCH の分解生成物の割合 (Pt/Al₂O₃)

開始温度を 750 K から 400 K まで, 約 350 K 低減できることを確認した. 図 6 より, 反応させる温度によって分解生成物の割合が変化することから, 反応の制御が可能である. すなわち, 吸熱能力向上の可能性を示した. 特に, 比較的大きな吸熱量

を有する MCH からトルエンが生成する脱水素反応は、図 5 と図 6 の結果から約 523 ~ 623 K の範囲で促進されており、EF への適用にはこの温度範囲での利用が効果的である。

4-2 動的環境下における実験の評価結果

MCH の吸熱効果を確認するために行った動的環境下における実験結果として、温度に対する比エンタルピーの変化量を図 7 に示す。比エンタルピーの変化量は式 (1) のように定義し、負の値は吸熱であることを示す。

$$Q_{CR} = h(T_{OUT}) - h(T_{IN}) \quad (1)$$

Q_{CR} [J/kg]: 比エンタルピーの変化量

h [J/kg]: 比エンタルピー

T_{in} [K]: リアクター入口供試流体温度

T_{out} [K]: リアクター出口供試流体温度

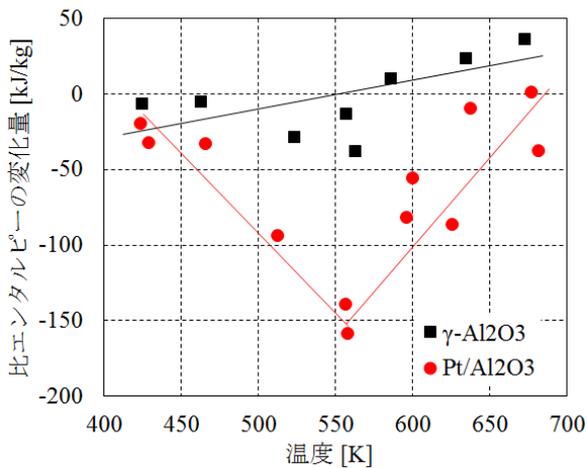


図 7 MCH の吸熱効果

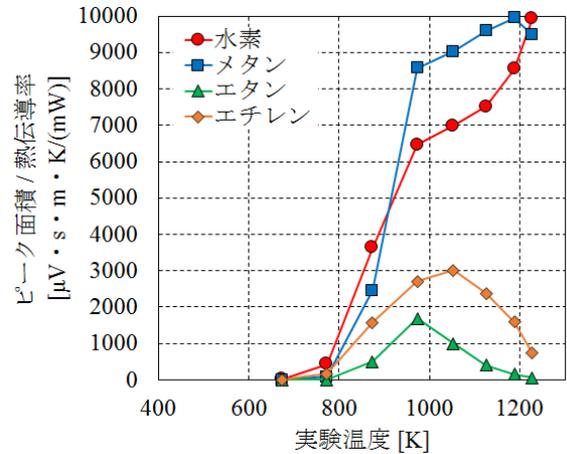
図 7 より、Pt/Al₂O₃ と γ -Al₂O₃ を比較すると、 γ -Al₂O₃ の場合では、比エンタルピーの変化が微小である。Pt/Al₂O₃ の場合では、約 560 K で比エンタルピーの変化量が最大となり、この時の吸熱量は約 150 kJ/kg であった。この大きな吸熱効果は白金触媒によるものであり、準静的環境下における実験で脱水素反応が促進された温度と一致することからも裏付けられる。

5 BE の熱分解吸熱特性

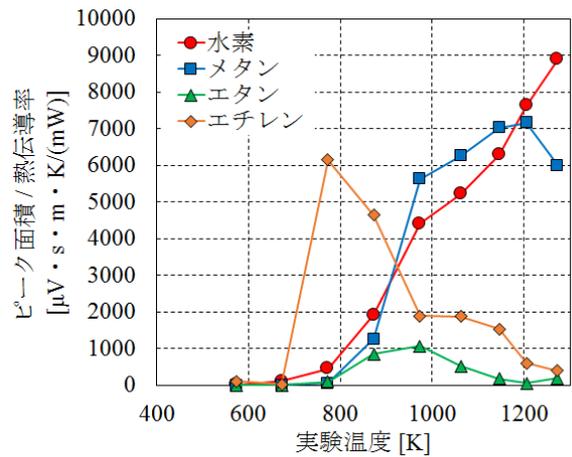
5-1 準静的環境下における実験の評価結果

BE の熱分解反応を評価するために行った準静

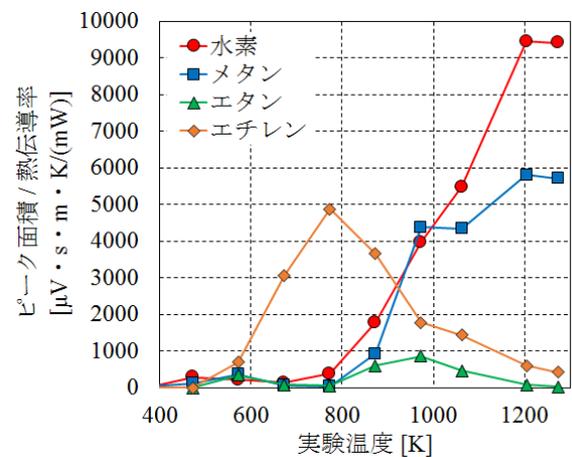
的環境下における加熱流通実験の結果を図 8 (a) ~ (c) に示す。図 8 より、触媒を用いることで反応開始温度が約 800 K から約 650 K まで低減できることを確認した。また、反応生成物が変化して



(a) 触媒なしの場合



(b) γ -Al₂O₃ の場合



(c) Pt/Al₂O₃ の場合

図 8 BE の熱分解生成物

いることから反応経路が変化していることがわかり、エチレンが生成していることから図 2 と比較すると、脱水反応による吸熱が生じていることが考えられる。また、 γ - Al_2O_3 に比べて $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合の方が比較的低温で反応が開始されることから、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を EF 用触媒として用いる方が再生冷却溝の高温熱疲労をより低減できるため有利であるといえる。また、BE の脱水素反応によって生成するアセトアルデヒドは微量であり、環境負荷が小さいことがわかった。

5-2 動的環境下における実験の評価結果

BE の熱分解吸熱特性を評価することを目的とした動的環境下における加熱流通実験の結果を図 9 および図 10 に示す。図 9 は流体への投入熱量と受熱量の関係を示しており、比較のため装置特性を示す GN_2 を用いた実験結果を併記した。各点の温度は加熱部出口の流体の温度を示している。 GN_2 の場合、温度の増加に伴い、投入熱量と受熱量が比例的に増大している。一方、BE の場合、900 K

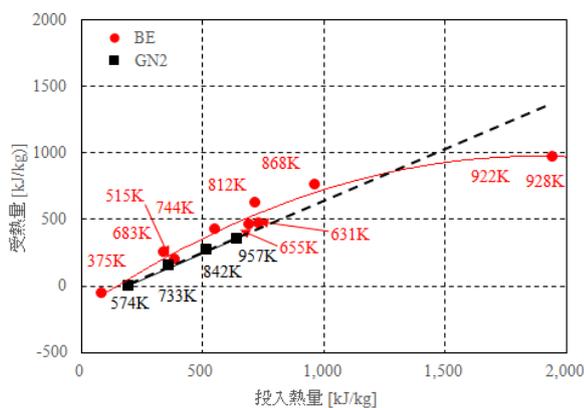


図 9 BE の吸熱特性

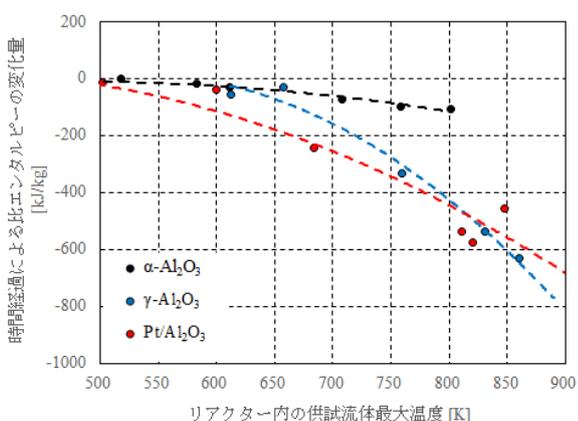


図 10 BE の触媒を利用した吸熱特性

までは GN_2 と同様の傾向を示しているが、900 K 以上では、投入熱量に対して受熱量が小さく、熱量が熱分解によって消費されていることがわかる。これは図 8 (a) に示した準静的環境下において反応生成物が増加し、熱分解反応が促進されている温度範囲と一致していることから明らかである。

図 10 は、触媒付近の流体温度の最大温度と流通終了時の温度との温度差に対応する時間経過による比エンタルピーの変化量を用いて評価した。触媒効果の比較のために BE の熱分解反応に対して不活性な α - Al_2O_3 を用いた実験によって装置特性を併記した。 α - Al_2O_3 の場合、温度増加によって熱量の変化は極めて微小である。

一方、 γ - Al_2O_3 と $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合では、触媒効果によって約 650 K と比較的低温で吸熱効果を得られており、反応温度の増加に伴い大きな吸熱効果が得られることがわかる。また、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の方が γ - Al_2O_3 に比べ吸熱効果を得られる温度が約 50 K 低く、Pt の触媒効果が現れていると考えられる。このような吸熱が得られる動的環境下での温度範囲では、図 8 (b), (c) に示すように準静的環境下において分解生成物を得られる温度範囲と高い精度で一致する。

6 結論

本研究では、熱分解吸熱性燃料 (EF) を利用した再生冷却を適用した推進システムを構築することを目的として、ケロシン系燃料の主要成分の一つである環状飽和炭化水素の代表例としてメチルシクロヘキサン (MCH) およびクリーン燃料として注目されるバイオエタノール (BE) を用いて、熱分解吸熱特性を理論的および実験的に明らかにした。特に BE については、触媒を用いた熱分解吸熱特性の理論的および実験的な検証の前例はなく、初の試みである。

本研究で得られた成果を以下に示す。

- (1) 理論的には、MCH および BE での EF は炭素-炭素間の結合を切断する熱分解によって吸熱を示し、触媒反応を利用することで結合解離エネルギーが大きい炭素-水素間の結合を切断する脱水素反応などの活性化エネルギーが低下することで、反応温度を低下させると同時に吸熱量を増加させることができた。

また、実験結果から反応経路および反応機構を推定し、反応温度によってこれらが変化

することで吸熱効果に変化することを明らかにした。

- (2) 実験による研究結果として、MCH および BE の両者で熱分解反応による吸熱現象を確認した。特に BE の吸熱現象について初めての知見を得た。また、触媒を利用することで熱分解による吸熱効果が得られる温度が低下することについて実験的に初めての知見を得た。このことは理論的な検証と傾向が一致することからも裏付けられる。

MCH の場合では、Pt/Al₂O₃ を用いることで約 400 K から吸熱効果を得られ、約 550 K で吸熱量は最大となった。

BE の場合では、 γ -Al₂O₃ および Pt/Al₂O₃ を用いることで約 650 K から吸熱効果を得られ、温度上昇に伴って吸熱量の増加傾向を確認した。

- (3) 実用的応用に対しては、本研究での基礎的知見を基にして、滞留時間で反応を整理することで、流動状態が大きく異なる場合においても吸熱能力をある程度推定することができ、実機へ適用する際の重要なパラメータについての情報も得ることができることを明らかにした。

- (7) 服部英, 多田旭男, 菊池英一, 瀬川幸一, 射水雄三: 新しい触媒化学, 三共出版, 1988, p4-7.
 (8) 東野和幸, 杉岡正敏, 棚次亘弘, 湊亮二郎, 笹山容資, 磯田浩志: 熱分解吸熱反応燃料の吸熱量の測定と評価, 日本航空宇宙学会論文集, Vol.60, No.3 (2012), p115-12

文献

- (1) H. Lander and A. C. Nixon : Endothermic Fuels for Hypersonic Vehicles, Journal of Aircraft, Vol.8, No.4 (1971), p200-207.
 (2) Alexander Kuranov and Alexey Korabelnikov : Atmospheric Cruise Flight Challenges for Hypersonic Vehicles Under the Ajax Concept, Journal of Propulsion and Power, Vol.24, No.6 (2008), p1229-1247.
 (3) 小野文衛, 竹腰正雄, 斎藤俊仁, 植田修一: 有機ハイドライドの推進剤としての可能性について, 第 52 回宇宙科学技術連合講演会講演集 (2008), p577-582.
 (4) 塚野徹, 杉岡正敏, 棚次亘弘, 東野和幸: 白金触媒を用いた熱分解吸熱性燃料の吸熱量の測定と評価, 日本航空宇宙学会論文集, Vol.62, No.5 (2014), p150-156.
 (5) 山本康平, 塚野徹, 湊亮二郎, 杉岡正敏, 東野和幸: バイオエタノールの熱分解反応に関する研究～特に準静的環境における熱分解特性～, 第 57 回宇宙科学技術連合講演会講演集 (2013).
 (6) Tim Edwards : Liquid Fuels and Propellants for Aerospace Propulsion 1903-2003, Journal of Propulsion and Power, Vol.19, No.6 (2003).