熱分解吸熱反応燃料の吸熱量の測定と評価^{*1}

Experimental Measurements and Verification of Heat Absorption of Endothermic Fuel

東 野 和 幸^{*2}・杉 岡 正 敏^{*2}・棚 次 亘 弘^{*2}・湊 亮 二 郎^{*2}

Kazuyuki HIGASHINO, Masatoshi SUGIOKA, Nobuhiro TANATSUGU, Ryojiro MINATO,

笹 山 容 資^{*3}・磯 田 浩 志^{*3}

Yosuke SASAYAMA and Hiroshi ISODA

Key Words: Endothermic Fuel, Methylcyclohexane, Endothermic Effect

Abstract: The pyrolysis of Methylcyclohexane (MCH) is investigated for the purpose of a regenerative cooling system of hypersonic propulsion by using Endothermic Fuel (EF). The experimental apparatus has heating tube made from INCONEL alloy where MCH would pass through and be decomposed. To confirm the effects of endothermic reaction on the heat absorption, heat fluxes are measured at 9 cross sections in this heating tube. For each section, temperatures are measured at the inner and the outer radii of heating tube and heat flux can be evaluated by these temperature differences. The experimental results show that the endothermic reaction of MCH can confine the temperature increment of MCH in the heating tube and increase the heat fluxes when its temperature was greater than 900 K. The numerical simulation can also indicate that MCH pyrolysis have begun around the same temperature. The chemical heat capacity by MCH pyrolysis can increase its total heat capacity to 1.4 times. These facts indicate the usefulness of the endothermic fuels and the possibilities of the regenerative cooling by them.

1. 緒 言

次世代の航空宇宙輸送システムの開発においては、高速飛翔体環境特有の機体への熱負荷増加やエンジン燃焼温度上昇が懸念されるため、より一層効率的な冷却システムが求められる。再生冷却システムはこのような技術要求を満足する手段の1つである。そしてシステム構築においては燃焼性能と冷却性能の最適化が不可欠である。

液体水素は、単位質量当たりの発熱量、比熱及び熱伝導率が大きいことから極超音速機の燃料の一候補として挙げられており、再生冷却システムに適応する。しかし密度が低い燃料タンクの大型化が避けられないという設計上の課題がある。

一方、炭化水素燃料は液体水素と比較して、単位質量当たりの比熱や発熱量が小さいが、密度は液体水素の11倍である。従って、燃料タンクは液体水素を用いる場合と比較して大幅に小型化できるため、機体設計上有利である。第1表に、液体水素と炭化水素燃料の主要成分の1つであるメチルシクロヘキサン (Methylcyclohexane, MCH) の物性値を示した。MCHは、環状飽和炭化水素化合物の一種でシクロヘキサンにメチル基が1個付いた構造である。環状

飽和炭化水素化合物はJP-7やJet A1といった航空用燃料に20～30 vol%程度含まれており、広く一般的に用いられている¹⁾。従ってMCHのような炭化水素化合物の熱分解時の吸熱特性を明らかにすることによって新たな再生冷却システムの構築が期待される²⁾。このように燃料の熱分解反応を再生冷却に利用する試みが積極的に研究されている³⁾。

2. 目 的

前章で述べたように、熱分解反応時における吸熱量を再生冷却に利用できる炭化水素燃料を熱分解吸熱反応燃料 (Endothermic Fuel) という。本研究では、熱分解吸熱反応燃料を将来の極超音速機の再生冷却システムに適用する可能性を検討するため、炭化水素燃料の主成分であるメチルシクロヘキサン (MCH: C₆H₁₁CH₃) の加熱試験を行い、熱分解反応と吸熱量に関する基礎データを計測することを目的とする。

3. 試 験 方 法

3.1 供試燃料 本研究で使用したMCHは関東化学(株)製で、成分は純度98[%]以上、水分0.1[%]以下である。MCHは白金等の触媒の下で加熱し続けると以下のような脱水素反応(熱分解反応)を起こして、トルエンと水素を生成することが知られている。

^{*1} © 2012 日本航空宇宙学会

平成22年11月19日、第54回宇宙科学技術連合講演会において発表。平成23年1月7日原稿受付

^{*2} 室蘭工業大学航空宇宙機システム研究センター

^{*3} 室蘭工業大学大学院工学研究科航空宇宙システム工学専攻

第 1 表 大気圧下での液体水素と炭化水素系燃料の比較

	液体水素 (LH ₂)	炭化水素燃料 (MCH)
貯蔵時の温度 (K)	20	300
密度 (kg/m ³)	70	774
貯蔵温度から 800 K までの熱容量	[MJ/kg] 11.70	1.61
	[MJ/m ³] 819.2	1243.6
蒸発潜熱 (kJ/kg)	[MJ/kg] 0.45	0.32
	[MJ/m ³] 31.39	246.72
298.15 K における比熱	[kJ/(kg K)] 14.30	1.84
	[kJ/(m ³ K)] 1001.3	1423.5
酸素との燃焼における低位発熱量	[MJ/kg] 119.95	43.72
	[GJ/m ³] 8.40	33.84

第 1 図 試験装置概要

熱分解に伴う吸熱量は、反応物と生成物の生成エンタルピー差で決定される。この脱水素反応では 204 kJ/mol の吸熱量があり、MCH の燃焼熱 (4564 kJ/mol) に対して比較的大きな吸熱量を有しているため再生冷却には有利になる。一方、MCH を液体の状態から 800 K まで加熱するのに必要なエンタルピーは 1.61 MJ/kg (157.6 kJ/mol) である。脱水素反応に伴う吸熱量はそれより大きいので、熱分解吸熱反応を冷却に用いることは極めて有効である。一般的に炭化水素燃料を加熱するとコーキングを起こして煤を生成し、それが燃料配管内に蓄積されると燃料配管の狭窄や、熱伝達の低下を引き起こす可能性がある。しかしトルエンは、安定なベンゼン環にメチル基が付いた構造を持っており、比較的コーキングを起こしにくい特性がある。そのため適当な触媒によって脱水素反応が起こるように反応をコントロールすれば、MCH は熱分解吸熱反応燃料として実用化が期待できる。また MCH は人体に対しては麻酔作用があるとの報告⁴⁾があるものの、大量に摂取しない限り際立った毒性がないので、扱い易い燃料でもある。

3.2 試験内容と実験装置 第 1 図に本試験で使用した加熱装置の概略を示す。MCH 液槽は図の右側に位置しているシリコンオイル液槽内に、2 kW の投げ込みヒーター 2 個とともに設置されている。この投げ込みヒーターはシリコンオイルを加熱し、MCH は加熱されたシリコンオイル

を介して約 433 K まで加熱される。気化した MCH の蒸気 (圧力約 0.2 MPaG) は、2 つのマイクロケプルエアーヒーター (各 3 kW) によって、熱分解が起こる手前の温度 (773 K 以下) まで加熱される。そして電気炉 (3.4 kW、光洋サーモシステム、KTF-050N1) 内に設置された加熱管を通して、熱分解反応を伴う場合の熱流束の計測を行う。加熱管を通過したガスは、加熱管の下流に設置されたサンプリングボトルに貯気されて、試験終了後にガスクロマトグラフによる成分分析に供される。ガスサンプリングされなかった加熱ガスは、有害物質が発生し拡散する可能性があるため、水槽中の水へ排出されるようにした。電気炉内に設置された加熱管は、第 2 図に示されたような全長 500 mm、外径 63 mm、内径 5 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。加熱管では管壁の内側と外側に熱電対を設置して、管壁の温度差を計測できるようにしている。これによって加熱管から MCH への伝熱量を把握することができる。

加熱量のコントロールは、電気炉の加熱設定温度を 773 K から 1273 K まで 50 K 刻みで変化させることによって行った。

加熱管における MCH への伝熱量は以下のように求められる。電気炉から燃料への単位加熱管長さ当たりの伝熱量は円筒内の伝熱方程式より、異なる加熱管半径位置での温

第2図 加熱管

度差から以下の式 (1) で与えられる。

$$q = \frac{2\pi\lambda(T_{ow} - T_{iw})}{\ln(r_{ow}/r_{iw})} \quad (1)$$

ただし、 λ は加熱管の熱伝導率 [W/m/K]、 T_{ow} と T_{iw} はそれぞれ温度計測位置における加熱管の外側と内側の温度を示している。また r_{ow} と r_{iw} は温度測定位置の外側と内側の半径である。本研究では、第2図に示すように9つの断面位置に、管の外側と内側に熱電対を設置して温度を計測した。温度測定断面は 57.5 mm ごとに等間隔で9断面設けられており、両端の温度測定位置は、加熱管端より 20 mm の位置にある。各断面における熱電対による温度測定位置の半径はそれぞれ $r_{in} = 4.5$ mm と $r_{out} = 28.5$ mm である。式 (1) で与えられた伝熱量を、第2図に示す解析区間の伝熱量と仮定し、9区間ごとに伝熱量を求めて、それらとを MCH への伝熱量として評価した。MCH の流量は、レギュレータでコントロールし、その流量は加熱管とマイクロケーブルエアーヒーターの間に設置されたオリフィスで流れをチョークさせて流量を計測する。各試験において、流量、圧力は約 1.1~1.7 g/s、約 1.6~2.3 MPa の範囲である。

4. 吸熱量評価

4.1 窒素ガスによる加熱装置の精度検証 本研究では、MCH 熱分解加熱試験を行う前に、実験装置の妥当性を評価するため、 N_2 ガスを加熱試験ガスに用いた場合の加熱試験を行い、同装置の特性把握と計測精度の確認を行った。

加熱管での単位ガス流量当たりの受熱量 Δq_{input} がすべて試験ガスのエンタルピー上昇に費やされた場合、 Δq_{input} と加熱管の入口及び出口の温度 T_{in} 、 T_{out} の関係は次の式 (2) で表される。

$$\Delta q_{input} = h(T_{out}) - h(T_{in}) \quad (2)$$

ただし、 h は試験ガスの比エンタルピーである。試験ガスを比熱一定の完全気体と見なした場合、式 (2) は式 (3) のように加熱管の入口と出口における温度変化 $\Delta T = T_{out} - T_{in}$ と Δq_{input} は比例関係で示される。

$$\Delta T = \frac{\Delta q_{input}}{C_P} \quad (3)$$

ここでは加熱管壁の温度差を計測することで、 Δq_{input} を式 (1) で求め、更に加熱管の入口と出口の温度を測定し、 ΔT と比エンタルピーの上昇を求めた。比エンタルピーの評価には文献5) または6) を引用した。加熱量 Δq_{input} と比エンタルピー増分及び温度増分の関係を、それぞれ第3図 (a)、(b) に示した。図中各点の温度の値は加熱管出口の温度を示している。また加熱管入口における N_2 ガスの温度は最大で 658.5 K、最小で 557.9 K であり、平均では 621.7 K であった。また加熱管外壁の最大温度と最小温度はそれぞれ 1249 K と 771 K であった。第3図 (a)、(b) にはそれぞれ式 (2)、(3) で示される理論線も示した。ただし式 (3) における定圧比熱 C_P は各試験条件における平均入口温度の値で評価した。これら2つの図から、実験で求めた加熱量は理論線とほぼ一致していることが分かる。これより、本実験装置を用いることによって、加熱管における流体への加熱量を適切に評価できることが示された。

4.2 MCH を用いた試験 前節で本装置の妥当性が示されたことから、試験ガスに MCH を用いて加熱試験を行い、加熱量とエンタルピー増加及び温度上昇の相関を計測した。第4図 (a) と (b) にそれぞれ加熱量 Δq_{input} と MCH のエンタルピー増加分、及び温度増加分の関係を示した。MCH の比エンタルピーのデータベース⁶⁾ より、これらの図にも MCH の理論エンタルピー曲線と加熱量-温度上昇線をそれぞれ示した。 N_2 ガスの場合とは異なり、出口ガス温度が 900 K 以上になってくると、加熱量を増やしても温度上昇が鈍くなってきていることが分かる。この温度以上になると MCH が熱分解し始めて、加熱量が熱分解に伴う吸熱量に費やされているためと考えられる。第4図 (a) より理論上の温度上昇と実際の温度上昇では、最大 150 K の差が生じていることが分かる。第4図 (b) には、加熱量に対する MCH エンタルピーの理論増加分の関係を示した。加熱量がある一定以上になると、理論的なエンタルピー上昇が抑制されることが分かり、両者の差は最大で 1.4 倍まで拡大している。この差は MCH の熱分解によって、吸収された吸熱量であると考えられる。

(a) 単位質量当たりの加熱量と比エンタルピー上昇の関係 (図中の温度は加熱管外壁温度)

(b) 単位質量当たりの加熱量と温度上昇の関係 (図中の温度は加熱管外壁温度)

第 3 図 窒素ガスを用いた加熱試験結果

次に最大加熱時 (電気炉設定値 1273 K) における MCH ガスのガスサンプリングを示す。できるだけ多くの化学種の存在を捉えるため、ガス成分分析にはカラムの異なる FID ガスクロマトグラフィー 2 台と TCD ガスクロマトグラフィー 1 台を用いて分析を行った。第 2 表はその時の主な分解ガスの化学種成分の一覧である。この表より、84% の MCH が熱分解していることが判明した。また水素の存在も確認できることから、メチルシクロヘキサンは脱水素反応が起こっていることが分かるが、熱分解ガスにはメタンやエチレンなどの低分子量の炭化水素が多く含まれていることから、MCH の熱分解は、トルエンと水素を発生する脱水素反応というより、炭素結合が切れた Thermal Cracking が主であったことが分かる。トルエンと水素を生成する脱水素反応は白金等の触媒が必要であると考えられる。

本節の結果からも、MCH の投入熱量に対して温度が上がらなくなる現象は脱水素反応や熱分解反応による吸熱反応により吸熱されたためと考えられる。

電気炉から MCH に与える熱流束を、加熱管の温度差から計測した。第 5 図は縦軸に単位質量流量当たりの熱流束、横軸に加熱管軸方向における熱流束測定区間をとったグラ

(a) 単位質量当たりの加熱量と比エンタルピー上昇の関係 (図中の温度は加熱管出口温度)

(b) 単位質量当たりの加熱量と温度上昇の関係 (図中の温度は加熱管出口温度)

第 4 図 MCH を用いた加熱試験結果

第 2 表 ガス成分分析結果

MCH	16%
Methane	36%
Hydrogen	2%
Ethane	
Ethylene	46%
Benzene	
Other hydrocarbon	

フである。グラフの左側が上流側 (管入口) で右側が下流側 (管出口) に相当する。

第 5 図 (a) の N_2 のグラフを見ると、電気炉の設定温度を 873 K から 1273 K まで 100 K ずつ昇温させると、熱流束はほぼ一定に上昇していることが確認できる。加熱区間ごとの加熱量を積分すると、大体電気炉の設定温度を 100 K 上昇させると、加熱管全体で約 1.1~1.3 倍の熱流束の増加となっていた。その一方で MCH の加熱試験における熱流束は、電気炉の設定温度を 1073 K から 1173 K に上昇させた時で、熱流束が大幅に増加していることが分かる。また上記電気炉設定温度では加熱管出口の MCH 温度がそれぞれ 898 K と 990 K であったことから、MCH を 900 K 以

第3表 MCH の熱分解反応モデル⁸⁾（単位：kmol, m, K, sec）

	反応式	A	E/R
1	$\text{MCH} \rightarrow 0.05\text{H} + 0.35\text{CH}_3 + 0.3\text{C}_2\text{H}_5 + 0.05\text{cy-C}_6\text{H}_{10} + 0.3\text{C}_4\text{H}_6$ $+ 0.3\text{C}_2\text{H}_4 + 0.35\text{C}_3\text{H}_6 + 0.2\text{C}_4\text{H}_8 + 0.15\text{i-C}_4\text{H}_8 + 0.2\text{C}_5\text{H}_{10}$	5.00E+17	41300
2	$\text{R} + \text{MCH} \rightarrow \text{RH} + \text{R-C}_7\text{H}_{13}$ $\text{R-C}_7\text{H}_{13} \rightarrow 0.05\text{H} + 0.28\text{CH}_3 + 0.35\text{C}_2\text{H}_5 + 0.15\text{n-C}_3\text{H}_7 + 0.10\text{i-C}_3\text{H}_7$ $+ 0.12\text{p-C}_4\text{H}_7 + 0.20\text{C}_2\text{H}_4 + 0.12\text{C}_3\text{H}_6 + 0.39\text{C}_4\text{H}_6$ $+ 0.05\text{cy-C}_5\text{H}_8 + 0.05\text{cy-C}_5\text{H}_6 + 0.29\text{C}_5\text{H}_8 + 0.10\text{cy-C}_6\text{H}_{10}$	5.00E+13	15100

(a) N₂

(b) MCH

第5図 加熱管の各断面における熱流束の軸方向変化

上に加熱すると熱分解反応が起きて、吸熱反応による熱流束の増加が起こるものと考えられる。なお、加熱管入口での N₂ と MCH の熱流束の違いは加熱管入口温度を 600～700 K の範囲に調整しているため、各ガスの物性の違いによるものと考えられる。

5. MCH 熱分解に関する解析

前節で述べた実験結果から、MCH は 900 K 以上に加熱すると熱分解反応が起こることが実験的に確認された。本研究では、MCH の熱分解反応を数値シミュレーションによって再現することを試みた。

MCH の熱分解反応に関する詳細素反応モデルには、主なものだけでも 300 近くの素反応を考慮する必要がある⁷⁾、数値解析でそれらをすべて扱うのは容易なことではない。一方で Granata らは第 3 表に示すような 2 段階の反応式

第6図 MCH の熱分解反応数値解析結果

で成り立つ反応モデルを提唱している⁸⁾。この反応モデルにおける、アレニウス型反応速度定数 k に関する速度定数を第 3 表に示した。

$$k = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (4)$$

本研究では解析の容易さの面から、この反応モデルを使って MCH の熱分解反応をシミュレーションしてみることにした。第 6 図は、MCH 100% のガスを大気圧下で、加熱温度を一定に保持した場合の、MCH モル分率の時間履歴を示したものである。この解析結果も MCH は 873～973 K を境に熱分解反応が開始することを示している。これらの解析結果は本研究の実験結果の傾向と一致している。MCH の熱分解開始温度が、実験的にも解析的にも 873～973 K から開始していることが分かる。

6. 結 言

本研究では、次世代極超音速機等の再生冷却システムへの応用を目的に、メチルシクロヘキサン (MCH) の熱分解吸熱反応と吸熱量を評価した。MCH の熱分解開始温度を実験的・解析的に同定した。これらの結果は以下の通りとなる。

- ① 分解吸熱作用により温度上昇が理論値と比較して最大で 150 K 近く低下することが確認された。
- ② その際、熱分解を伴った MCH の等価的熱容量は最大で約 1.4 倍増加していた。
- ③ Granata らによる、MCH の 2 段階熱分解反応モデルを用いて、数値シミュレーションを行った結果、MCH は 873 K から 973 K にて熱分解反応が起こる。これは実験結

果の傾向と一致している。

以上から、熱分解吸熱反応による吸熱量を定量的に評価することができ、再生冷却システムに利用する燃料として熱分解吸熱反応燃料を利用することの有用性を示すことができた。今後は白金等の触媒を用いることによって、再生冷却システムにより適用できるように MCH の熱分解反応をコントロールしていくことが課題である。

参 考 文 献

- 1) Edwards, T.: Liquid Fuels and Propellants for Aerospace Propulsion: 1903–2003, *J. Propul. Power*, **19** (2003), pp. 1089–1107.
- 2) Landar, H. and Nixon, A. C.: Endothermic Fuels for Hypersonic Vehicles, *J. Aircraft*, **8** (1971), pp. 200–207.
- 3) Powell, O. A., Edwards, T., Norris, R. B., Numbers, K. E. and Pearce, J. A.: Development of Hydrocarbon-Fueled Scramjet Engine: The Hypersonic Technology (HyTech) Program, *J. Propul. Power*, **17** (2001), pp. 1170–1176.
- 4) 関東化学株式会社: メチルシクロヘキサン製品安全データシート, 2010.
- 5) Chase, M. W.: NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, Maryland, 1998.
- 6) National Institute of Standard and Technology (NIST) Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- 7) Orme, J. P., Curran, H. J. and Simmie, J. M.: Experimental and Modeling Study of Methylcyclohexane Pyrolysis and Oxidation, *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006), pp. 114–131.
- 8) Granata, S., Faravelli, T. and Ranzi, E.: A Wide Range Kinetic Modeling Study of the Pyrolysis and Combustion of Naphthenes, *Combust. Flame*, **132** (2003), pp. 533–544.