

## 超臨界状態における炭化水素燃料の熱分解吸熱特性に関する研究 Study on Chemical Heat Sink of Liquid Hydrocarbon under Supercritical Condition

○宮浦 拓人, 志牟田 晃大 (東北大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻),  
大門 優, 富岡 定毅 (宇宙航空研究開発機構)

Takuto MIYAUURA<sup>\*1</sup>, Akihiro SHIMUTA<sup>\*1</sup>,  
Yu DAIMON<sup>\*2</sup> and Sadatake TOMIOKA<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup> Tohoku University, Graduate School of Engineering, Dept. of Aerospace Engineering

<sup>\*2</sup> Japan Aerospace Exploration Agency

**Abstract:** In this study, experiments on fuel thermal cracking were performed and chemical heat sink and thermally cracked composition of n-octane were evaluated. In addition, based on the experimental conditions, 0-dimensional reaction calculation was carried out and comparison with experimental results was conducted. Gaseous components of the thermally cracked n-octane under supercritical condition (temperatures of 712~935 K and pressure of 6 MPa) were measured by a gas chromatograph. Results indicated that the main components of the cracked gas were methane, ethylene, ethane and propane. It was found that the residence time and the fuel temperature had sizable impacts on the conversion rate and the chemical heat sink. Compared to the 0-dimensional reaction calculation results, the experiment result shows that the chemical heat sink for the conversion rate is smaller than the calculation. It is thought that this was due to the fact that the molar fraction of the alkane component of the experiment value was high and the mole fraction of the alkene component was low.

### 1. 緒言

近年, 宇宙利用促進を目指して, 現存する宇宙輸送機である使い捨て型宇宙輸送システムに代わる再使用型宇宙輸送システムへの注目が集まっている. 宇宙航空研究開発機構 (JAXA) の考案する再使用型宇宙輸送システムには, 比推力の向上を主目的として, 従来のロケットエンジンをスクラムジェットエンジンに内蔵する内蔵型ロケット複合サイクル (RBCC :Rocket-Based Combined Cycle) エンジンの搭載が計画されている[1]. 内蔵型の RBCC エンジンでは, 大出力ロケットの排気に晒されるため, スクラムジェットダクトの熱防護が大きな問題となる. この熱防護の手法として検討されているのが, 燃料を冷媒として用いる再生冷却システムである.

RBCC エンジンの燃料として有力なものに, 液体水素燃料と炭化水素燃料がある. 冷媒としての性能に注目すると, 液体水素燃料は比熱が大きく極低温であることから再生冷却に適していると考えられている. しかしながら, 密度の小ささに起因してタンク容積が大きくなることや, コストが高いなどの問題がある. 一方, 炭化水素燃料は常温で液体であり取り扱いが容易であることや, 液体水素燃料と比較して密度が大きいことからタンク容積を小さくできるという利点がある反面, 比熱が小さく吸熱量が小さいという問題がある. そのため, 冷却流路内において, 炭化水素燃料の熱分解反応に伴う化学的吸熱量の利用が提案されている[2]. また, 燃料の蒸発による熱伝達率の低下を防ぐため, 冷却流路内の燃料を超臨界状態とすることが求められている.

再使用型宇宙輸送システムへの炭化水素燃料の適用を実現するためには, 炭化水素燃料の熱分解反応における吸熱性能および分解ガス成分等の特性を把握し, システム設計段階において, それらの特性を数値解析により推定する手法を確立する必要がある. 炭化水素燃料の熱分解吸熱特性に関する既往の研究として, JetA-1 等の航空機燃料を用いた熱分解実験結果の報告[3,4]がある. しかしながら, 航空機燃料は多様な炭化水素成分を含み反応が複雑であるため, 数値解析による予測が困難である. そのため, 本研究では, 単一成分である n-オクタンを用いて熱分解実験を行い, 吸熱特性および分解ガス成分の測定を行った. また, 熱分解実験で得られた温度および圧力条件を用いて 0 次元反応計算を行い, 実験と数値解析結果との比較検討により, 熱分解吸熱特性推定手法の妥当性を評価した.

### 2. 実験方法

**2.1 n-オクタンの熱分解実験** 実験は JAXA 角田宇宙センターにおいて熱分解実験装置を用いて行った. 図 1 に実験装置の概略図を示す. 燃料には n-オクタンを用いた. ランタンク内の n-オクタンは窒素ガスにより加圧される. 加圧圧力は 6 MPa とし, 熱分解後のすべての成分について超臨界圧力を達成している. 質量流量はコリオリ式流量計 (日本フローコントロール株式会社, RHM-15) を用いて測定した. 燃料は流量計を通過後, 予熱部にて, 熱分解反応を起こさない 420°C 程度まで加熱された. 予熱部内流路である配管は外径 16 mm, 内径 8 mm の無酸素銅製配管であり, 長さは 5 m である. 予熱部の温度は下流側配管外壁を熱電

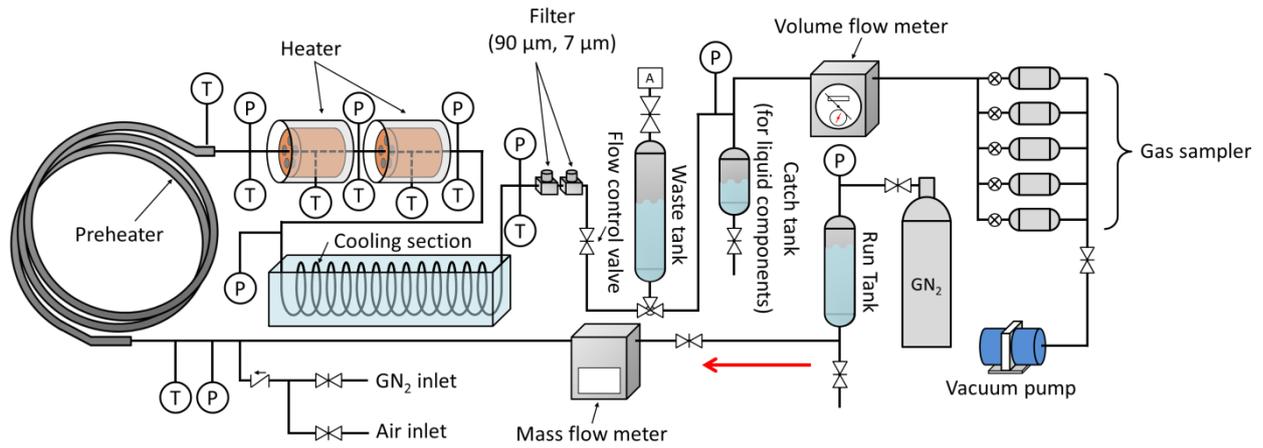


Fig. 1 Schematic diagram of the thermal cracking experimental system.

対を用いて測定し、温度が一定となるように制御することで定常的な加熱を実現している。予熱部を通過後、直列に接続した2機の供試部ヒータにて、熱分解反応が起きる温度まで流体を加熱した。供試部内流路である配管はそれぞれ、外径 1/4 インチ、内径 3.9 mm のステンレス製配管であり、長さは 110 mm である。供試部の温度は、予熱部と同様に配管外壁を熱電対を用いて測定し、温度が一定となることで定温壁条件を実現している。供試部を通過した流体は水浴により冷却され、液体成分と気体成分に分離され、熱分解により生じた炭化固形物を除去する目的で、7  $\mu\text{m}$  および 90  $\mu\text{m}$  のフィルタ (Swagelok, SS-4TF-K4-15) を設置している。流量は、フィルタ後方のメータリングバルブ (Swagelok, SS-SS4) により制御している。ガス成分を、後方に設置したガス採取タンクに5回採取し、ガスクロマトグラフ (Varian, CP-4900) で成分分析を行った。分析を行ったガス成分は、水素および炭素数が4以下の炭化水素である。実験条件を表1に示す。予熱部壁面温度および供試部圧力は全条件においてそれぞれ 723 K および 6.0 MPa で一定とした。熱分解反応において、試料温度および供試部滞留時間は、その分解特性の評価に重要な指標となる。本実験では供試部外壁温度を制御することで試料温度を、質量流速を制御することで滞留時間を調整した。

**2.2 解析方法** 熱分解反応は前述のように滞留時間や試料温度により分解の進行度合いが異なる。そこで、分解の進行の指標として分解率  $\mu$  [%] を導入する。分解率は、分解ガスの質量流量と供給燃料の質量流量の比で式 (1) のように定義する。

$$\mu = \frac{\dot{m}_{\text{gas}}}{\dot{m}_{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $\dot{m}_{\text{in}}$  および  $\dot{m}_{\text{gas}}$  はそれぞれ、供給燃料および分解ガスの質量流量を表す。

熱分解を伴う試料の総吸熱量  $\Delta H_{\text{mix}}$  は、試料の温度上昇に使われた顕熱  $\Delta H_{\text{sens}}$  と、分解時に吸熱した化学的吸熱量  $\Delta H_{\text{endo}}$  に分けられる。本研究では、式 (2) に示すように、

Table. 1 Experimental condition.

No.	Preheat temp. [K]	Fuel temp. [K]	Mass flow rate [g/min]	Pressure [MPa]
1		722	50	
2		748	50	
3		775	50	
4		792	50	
5		823	50	
6	723	935	50	6.0
7		712	25	
8		775	25	
9		798	25	
10		839	25	
11		908	25	

顕熱と化学的吸熱量を合わせた総吸熱量および顕熱を供試部の下流と上流のエンタルピー差から算出した。また、式 (3) に示すように、総吸熱量から顕熱を差し引くことで化学的熱容量を算出した。顕熱は、供試部における燃料の温度上昇のみを考え、下流と上流での燃料のエンタルピー差を式 (4) より算出した。

$$\Delta H_{\text{mix}} = H_{\text{down,mix}} - H_{\text{up,C8H18}} \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{endo}} = \Delta H_{\text{mix}} - \Delta H_{\text{sens}} \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{sens}} = H_{\text{down,C8H18}} - H_{\text{up,C8H18}} \quad (4)$$

ここで、 $H_{\text{down,mix}}$  および  $H_{\text{up,C8H18}}$  はそれぞれ下流および上流のエンタルピーを表す。 $H_{\text{down,mix}}$  は、下流における各分解成分の質量分率およびエンタルピーそれぞれを  $Y_k$ 、 $H_{\text{down},k}$  とし式 (5) より算出した。

$$\begin{aligned} H_{\text{down,mix}} &= H_{\text{down,H2}} \cdot Y_{\text{H2}} + H_{\text{down,CH4}} \cdot Y_{\text{CH4}} \\ &\quad + \dots + H_{\text{down,C8H18}} \cdot Y_{\text{C8H18}} \\ &= \sum H_{\text{down},k} \cdot Y_k \end{aligned} \quad (5)$$

各成分のエンタルピーは、反応速度論に基づく化学反応のための解析ツール ANSYS Chemkin-Pro の熱物性ファイルに含まれる値を使用した。Chemkin-Pro の熱物性ファイルは NASA のデータベースをもとに作成されており、熱物性値は理想気体を仮定した温度の多項式で表現されている [5]。

### 3. 実験結果および考察

**3.1 分解成分のモル分率** 表 1 の実験条件 4, 5, 6, 9, 10 および 11 において分解率 1 % 以上の熱分解反応が認められた。同程度の滞留時間条件である実験条件 4, 5 および 6 の分解成分のモル分率を図 2(a) に、実験条件 9, 10 および 11 の分解成分のモル分率を図 2(b) に示す。分解ガスは 1 試験で 5 回採取し、平均値を縦軸の値、標準偏差をエラーバーとした。

分解ガスの主成分は、モル分率 10 % 以上の成分に注目すると、メタン、エチレン、エタンおよびプロパンであることがわかる。さらに、炭素数 3 以上の成分に関しては、アルケンの割合が高い傾向が認められる。水素に関しては、温度の低い条件においてモル分率が高い傾向にある。このことから、試料温度が低いと分解率は小さくなるものの、水素の生成により H 原子が多数奪われ、残った C 原子が結合をすることで炭化固形物が生じるコーキング現象を起こしやすくなると考えられる [4]。同程度の滞留時間では試料温度の上昇に伴い、アルケン成分のモル分率が増加する傾向が認められる。再生冷却に熱分解反応を用いる場合、二重結合をもつアルケン成分濃度を増加させることが望ましいことが示されている [6]。

**3.2 分解率と化学的吸熱量** 図 3 に、試料温度に対する分解率を、滞留時間ごとに示す。各点は 5 点のデータの平均値であり、標準偏差をエラーバーとした。滞留時間に関わらず、試料温度の上昇に伴い、分解率も増加する傾向が認められる。また、滞留時間が長いほど傾きが大きいことから、より熱分解反応が進むことがわかる。滞留時間 0.43~0.52 s では約 100 K の温度上昇に対し分解率は約 7 % 増加しているのに対して、滞留時間 0.90~1.01 s では約 2 倍の 14 % 増加している。よって、滞留時間は分解率に大きく影響していることが示された。

図 4(a) および (b) に、試料温度に対する総吸熱量および顕熱の関係を、滞留時間ごとにそれぞれ示す。図 4(a) と (b) ともに試料温度 780 K 程度から熱分解が生じ、温度の増加とともに総吸熱量と顕熱の差は大きくなっていることがわかる。これは、化学的吸熱量が増加していることを意味する。顕熱は温度に対してほぼ線形に増加していることがわかる。

図 5 に試料温度に対する化学的吸熱量の関係を示す。分解率同様、試料温度の上昇に伴い、化学的吸熱量も増加する傾向が認められる。また、滞留時間が長いほど傾きが大きいことがわかる。滞留時間 0.43~0.52 s では約 100 K の温度上昇に対し化学的吸熱量は約 60 kJ/kg 増加しているのに対して、滞留時間 0.90~1.01 s では 100 kJ/kg 増加している。

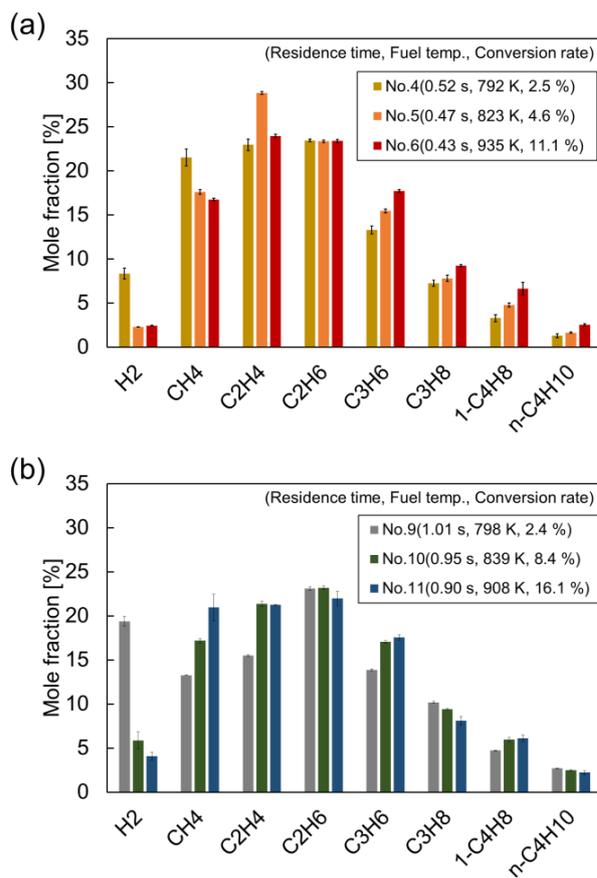


Fig. 2 Gaseous products of reacted fuels at the residence time of (a) 0.43~0.52 s and (b) 0.90~1.01 s.

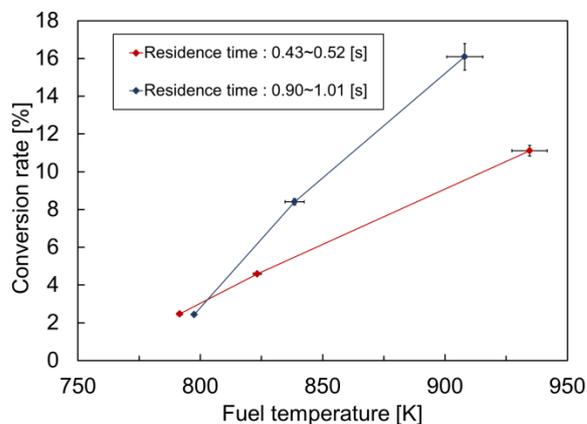


Fig. 3 Conversion rate of n-octane as a function of fuel temperature.

よって、n-オクタンの熱分解反応において、滞留時間および試料温度の増加に伴い、分解率および化学的吸熱量は増加することが分かった。

## 4. 0次元反応計算

**4.1 0次元反応計算手法** 本研究では、熱分解実験で得られた温度および圧力条件を用いて 0次元反応計算を行い、実験と数値解析結果との比較検討を行った。その解析手法

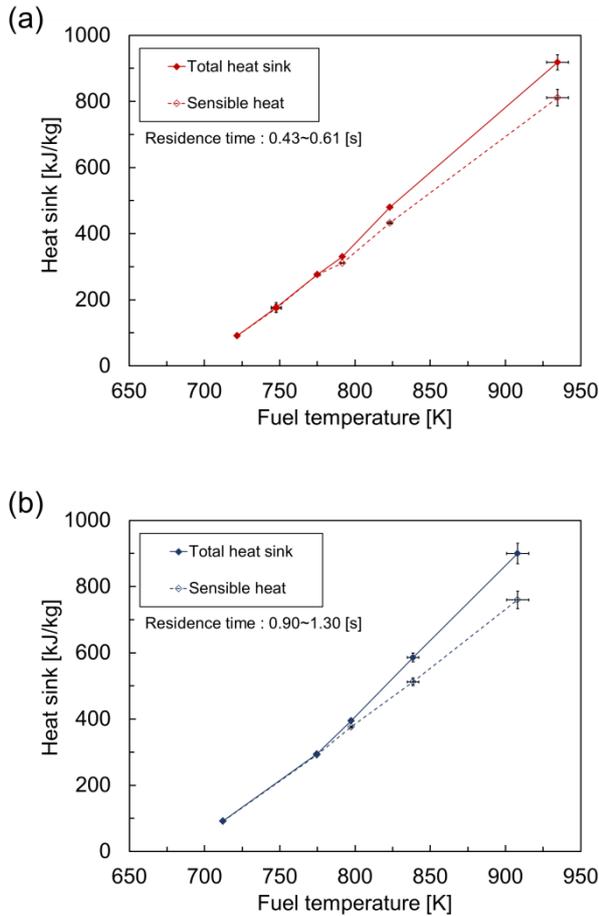


Fig. 4 Total heat sink and sensible heat of n-octane as a function of fuel temperature at the residence time of (a)0.43~0.52 s and (b)0.90~0.1.01 s.

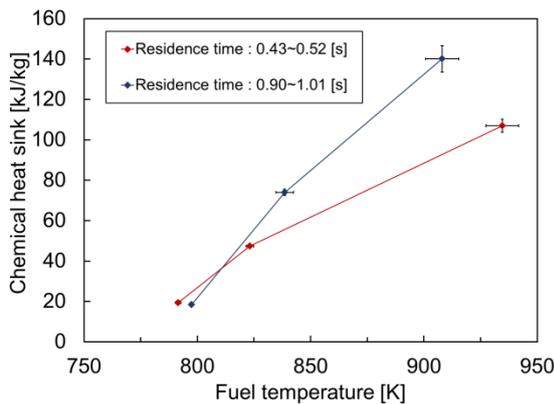


Fig. 5 Chemical heat sink of n-octane as a function of fuel temperature.

を述べる。

計算は Cantera を用いて行った[7]. 反応モデルには, 反応モデル構築ツール KUCRS (Knowledge-basing Utilities for Complex Reaction System) を用いて作成した n-オクタンの反応モデルを利用した. KUCRS は, 炭化水素の酸化・燃

焼反応などの気相化学反応モデル開発のためのツールである[8]. KUCRS で作成した n-オクタンの反応モデルには, 生成物としてプロパンおよび n-ブタンが含まれていない. しかしながら, 本研究の実験結果よりこれらの成分が生成されることを確認している. そのため, プロパンおよび n-ブタンに関する反応モデルを KUCRS を用いて作成し, n-オクタンの反応モデルに組み込み使用した. n-オクタン, プロパンおよび n-ブタンを組み合わせた反応モデルの化学種の数は 550 種であり, 反応式は 3689 式である. ここで, このモデルは燃焼モデルであり酸素を含むが, 本研究の実験は無酸素環境化で行ったため, 計算においても O 原子を含まない反応のみを用いた.

計算条件は, 圧力 6 MPa, 温度 900 K および 1000 K とし, 等温・等圧条件とした.

**4.1 計算結果と実験結果の比較** 図 6 に分解率に対する化学的吸熱量の関係を, 時間ステップ 0.4 s および 0.9 s での 0 次元計算の結果とともに, 滞留時間別に示す. 実験結果に注目すると, 分解率の増加に伴い化学的吸熱量は増加している. また, 滞留時間に関わらず, 分解率に対する化学的吸熱量の傾きは一致する. この傾向は 0 次元計算結果においても確認できる. しかしながら, 実験結果は 0 次元計算結果と比較して, 同分解率における化学的吸熱量が小さい結果となった. 実験と計算ともに, 化学的吸熱量は各分解成分のエンタルピーから算出しているため, 計算結果との相違は分解成分の違いに起因する.

ここで, 図 7(a)および(b)に実験条件 No.6 および No.11 と, 0 次元計算の分解成分のモル分率を示す. 図 7(a)と(b)ともに, モル分率の大小関係は概ね一致しているが, 実験の方が水素とアルカン成分のモル分率が高く, アルケン成分のモル分率が低い傾向が認められる. メタンや C2~C4 のアルカンは C2~C4 のアルケンと比較してエンタルピーの値が小さいため, これらのモル分率の違いにより, 実験結果の化学的吸熱量を過小評価する結果となった.

分解成分が一致しない要因の 1 つにコーキング現象が考えられる. 実験結果でアルカンのモル分率が高いということは, 分解成分において C 原子に対して H 原子の数が多くなるため, 残った C 原子同士が結合しコーキングを起こしていると考えられる.

また, 計算結果は 0 次元計算のものであり, 配管断面の温度勾配や速度勾配といった流れの現象を考慮していないことも要因の 1 つとして考えられる. 図 7(a)および(b)より, 0 次元計算は温度条件によって分解成分および同分解率に達する計算時間が大きく異なっていることがわかる. 分解率 11.1% に達する計算時間は, 温度条件 900 K および 1000 K でそれぞれ 1.613 s および 0.038 s であり, 分解率 16.1% に達する計算時間は, 温度条件 900 K および 1000 K でそれぞれ 2.348 s および 0.057 s であった.

以上のことより, 0 次元反応計算は, n-オクタンの熱分解実験結果と概ねの傾向は一致しているが, 値の差異が大きいことが分かった. そのため, 0 次元反応計算は吸熱特

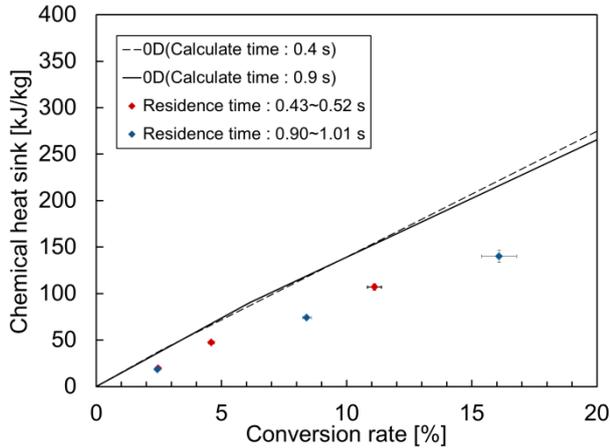


Fig. 6 Chemical heat sink of n-octane as a function of conversion rate.

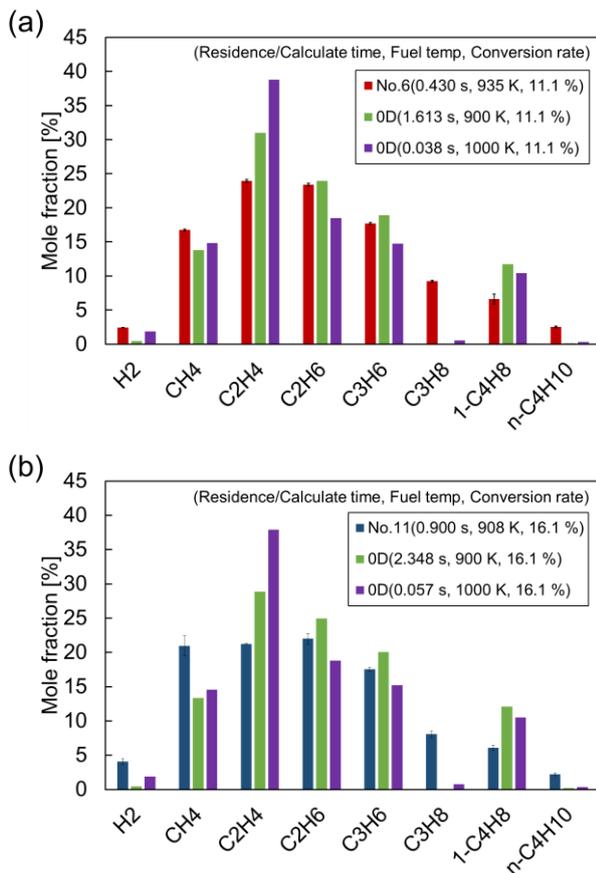


Fig. 7 Comparison of Experimental result and 0D calculation result of Gaseous products of reacted fuels at the conversion rate of (a)11.1 % and (b)16.1 %.

性を推定する手法としては不十分であると言える。従って、n-オクタンの熱分解吸熱特性を推定する手法を確立するためには、熱分解反応に加えて流動を考慮した数値計算を実施し、分解成分のモル分率と分解率、化学的吸熱量について比較を行う必要があると考える。

## 5. 結 語

本研究では、n-オクタンの熱分解実験を行い、その熱分解吸熱特性を評価した。また、実験条件を踏まえて0次元反応計算を行い、実験結果との比較検討を行った。得られた知見を以下に示す。

1. 本実験条件におけるn-オクタンの分解成分の主成分は、メタン、エチレン、エタンおよびプロパンであった。
2. 試料温度の低い条件において、水素のモル分率が高い傾向が認められた。試料温度が低いと水素の生成によりH原子が多数奪われ、残ったC原子が結合をすることで炭化固形物が生じるコーキング現象を起こしやすくなると考えられる。
3. n-オクタンの熱分解実験において、滞留時間および試料温度の増加に伴い、分解率および化学的吸熱量は増加することが分かった。
4. 0次元反応計算結果と比較して、実験結果は分解率に対する化学的吸熱量が少ない結果となった。これは、実験値のアルカン成分のモル分率が高く、アルケン成分のモル分率が低いことに起因する。
5. 0次元反応計算では、実験における温度勾配や速度勾配等といった流れの現象を考慮していないため、実験環境を模擬した、熱分解反応と流動を考慮した数値計算を行う必要があると考える。

## 参考文献

- [1] Sadatake Tomioka et al., "System Analysis of a Hydrocarbon-Fueled RBCC Engine Applied to a TSTO Launch Vehicle", T JPN SOC AERONAUT S, Vol. 12, No. ists29, pp. 91-99, 2014
- [2] 塚野 徹 他, "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", 室蘭工業大学紀要第 64 号, 9~15, 2014
- [3] Fengquan Zhong et al., "Thermal Cracking and Heat Sink Capacity of Aviation Kerosene under Supercritical Conditions", 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2-5 August 2009
- [4] Tim Edwards, "Fuel Composition Influence on Deposition in Endothermic Fuels", 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, November 2006
- [5] Reacting Design, "CHENKIN Theory Manual", July, 2013
- [6] Tim Edwards, "Cracking and Deposition Behavior of Super-critical Hydrocarbon Aviation Fuels", Combust. Sci. Technol., Vol. 178, pp. 307-334, 2006
- [7] Akira Miyoshi, KUCRS software library.  
Available from: <http://akrmys.com/KUCRS/>
- [8] Chemical Kinetics, Thermodynamics, Transport Process  
Available from: <http://www.cantera.org/docs>