

熱分解吸熱反応燃料の触媒脱水素反応特性に関する研究：特にシクロヘキサンについて

著者	山口 研太, 塚野 徹, 東野 和幸, 杉岡 正敏
雑誌名	室蘭工業大学航空宇宙機システム研究センター年次報告書
巻	2011
ページ	54-56
発行年	2012-07
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008778

- 山口 研太(航空宇宙システム工学専攻 M1)
- 塚野 徹(航空宇宙システム工学専攻 DC1)
- 東野 和幸(航空宇宙機システム研究センター 教授)
- 杉岡 正敏(航空宇宙機システム研究センター 特任教授)

1. はじめに

1.1 背景

次世代の航空宇宙輸送システムの開発において、極超音速機用のジェットエンジンやロケットエンジンでは比推力向上のためエンジン燃焼温度が増加し、冷却が課題となっている。

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は小さいが、密度は液体水素の 10 倍以上あることからタンクを小型化することが可能で、常温で液体であるため取り扱いが容易である。この炭化水素燃料は加熱により熱分解反応を起こし吸熱することが知られており、その吸熱量を冷却に利用した熱分解吸熱反応燃料 (Endothermic Fuel, EF)として再生冷却システムに組み込むことで、液体水素と同等の吸熱効果が得られると見込まれる。

1.2 水素と EF の物性値比較

水素と EF の物性値を表 1 に示す。どの EF も水素と比べて密度が 10 倍以上あるが反面比熱が低く、そのため昇温吸熱量も 5 分の 1 程度になる。しかし脱水素吸熱量を合わせた総吸熱量は水素と同等以上であり、この脱水素吸熱量が EF を利用する際の重要な要素となっている。本研究では総吸熱量が最も高いシクロヘキサンを使用する。

表 1 水素と EF の物性値

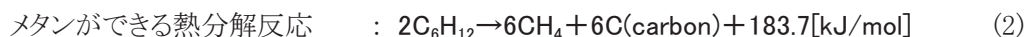
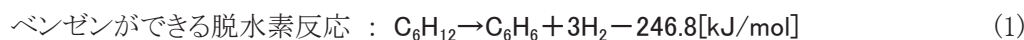
名称	水素	シクロヘキサン	メチルシクロヘキサン	デカリン
化学式	H ₂	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₁ -CH ₃	C ₁₀ H ₁₈
分子量	2.02	84.16	98.18	138.24
沸点(K)	20.23	353.7	373.9	468.7
融点(K)	13.8	279.5	146.4	229.8
密度(kg/m ³)	70.96	777.6	768.7	895.3
比熱(kJ/kg.K)	9.45	1.264	1.384	1.211
物理吸熱量(kJ/kg)	2520 (50? 250K)	489.84 (290? 550K)	519.22 (290? 550K)	472.42 (290? 550K)
化学吸熱量(kJ/kg)	—	2443.1	2085.9	2411.6
総吸熱量(kJ/kg)	2520	2932.94	2605.12	2884.02

1.3 シクロヘキサンの反応経路

本研究で使用するシクロヘキサンの反応経路を図 1 に示す。また生成される低級炭化水素をメタンと仮定すると化学反応式は以下の式(1)(2)のように表すことができる。



図 1 シクロヘキサン反応経路図



シクロヘキサンは脱水素反応でベンゼンと水素に分解する時に総吸熱量の約8割の吸熱が行われるが、熱分解反応による吸熱量は脱水素反応に比べわずかである。また発生する低級炭化水素は高温でコーキングを引き起こし流れや伝熱を妨げる。そのため脱水素反応を促進する効果のある白金触媒で脱水素反応を促進し、シクロヘキサンから直接低級炭化水素を発生させる熱分解反応(図1③の反応)を抑制することでシクロヘキサンの吸熱効果が向上すると予想される。

2. 研究目的

本研究では EF の再生冷却システムへの適用可能性を検討するため、白金担持触媒を用いてシクロヘキサンの脱水素反応を促進し、パルス式反応装置(図2)を使用し反応温度や触媒効果などの基礎データを取得した。また分解反応の変化を調べ、触媒効果を確認するため同様の実験をベンゼン、エタノールに対しても実施した。

3. 実験条件・実験装置

3.1 実験条件

実験条件、装置条件を表2、表3に示す。

表2 実験条件

反応管温度	373~773 [K]
試料	シクロヘキサン, ベンゼン, エタノール
液体試料注入量	2 [μl]
触媒	和光純薬製Pt-Al ₂ O ₃ (Pt担持量5%) 0.1 [g]

表3 装置条件

試料注入口温度	358 [K]
反応管経路加熱	373 [K]
キャリアーガス(He)流量	20 [cc/min]
カラム	シリコンDC550 3 [m]

3.2 パルス式反応装置

パルス式反応装置の概略図を図2に示す。パルス式反応装置は測定の毎にガスクロ注入口から液状の試料をマイクロシリンジで注入した。試料を触媒と反応させるため一度外部の加熱した反応管で反応後ガスクロ内に戻し生成物を分析するという仕組みである。そのため試料注入、触媒の入れ替えが容易であり、操作も簡便である。

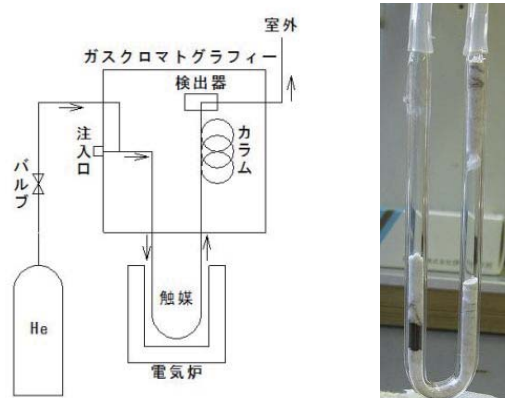


図2 パルス式反応装置概略図・反応管写真

4. 実験結果

4.1 反応率・選択率の定義

次項で使用する反応率と選択率を以下のように定義する。

$$\text{反応率} = \frac{\text{試料以外に検出されたピーク面積の合計}}{\text{検出された全てのピーク面積の合計}}$$

$$\text{選択率} = \frac{\text{検出された各物質のピーク面積}}{\text{試料以外に検出されたピーク面積の合計}}$$

4.2 シクロヘキサン脱水素・分解反応

シクロヘキサン／5 % Pt- Al₂O₃ の実験結果を図 3 に示す. 触媒を反応管に入れず加熱した場合は 773K まで反応は起こらなかったが, 白金担持触媒を使用した場合は 473 K で反応が始まり 573 K で反応率 100 %となる. また 673 K まではベンゼンが主生成物であり, 723 K から生成したベンゼンの分解が進行し低級炭化水素の選択率が増加している.

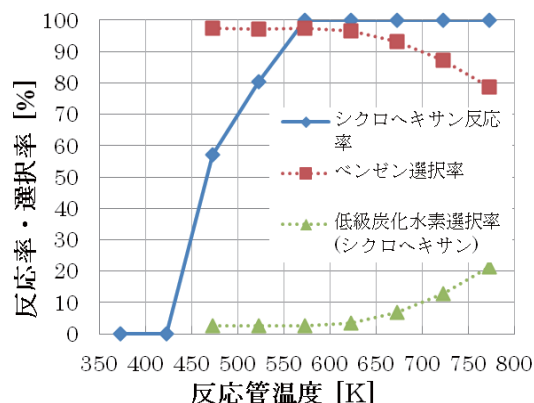


図 3 シクロヘキサン／5%Pt-Al₂O₃ 実験結果

4.3 ベンゼン分解反応

次にベンゼン／5 % Pt- Al₂O₃ の結果を図 4 に示す. ベンゼンの場合も触媒を使用しない場合では 773K まで反応は起こらないが, 白金担持触媒を使用した場合は 723K で分解反応が始まり, これはシクロヘキサンの低級炭化水素選択率が増加する温度と一致する. この結果から, シクロヘキサンは 5%Pt- Al₂O₃ 触媒により 473~673 K の範囲では脱水素反応が主反応経路となることがわかる.

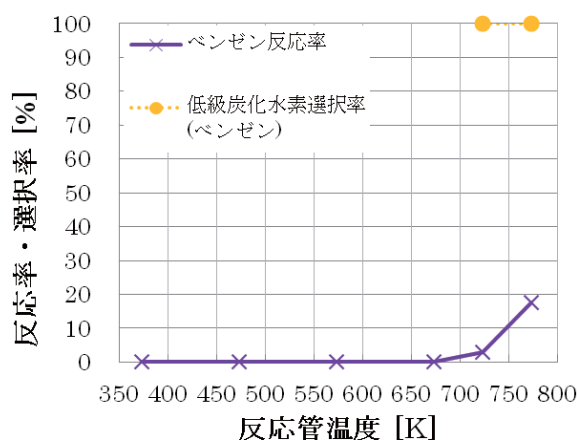


図 4 ベンゼン／5 % Pt- Al₂O₃ 実験結果

4.4 エタノール分解反応

最後にエタノール／5 % Pt- Al₂O₃ の実験結果を図 5 に示す. エタノールの場合も触媒を使用しない場合は 773 K まで反応が起こらず, 白金担持触媒を使用した場合は 473 K から反応が始まり, 773 K で反応率が 100 %になる.

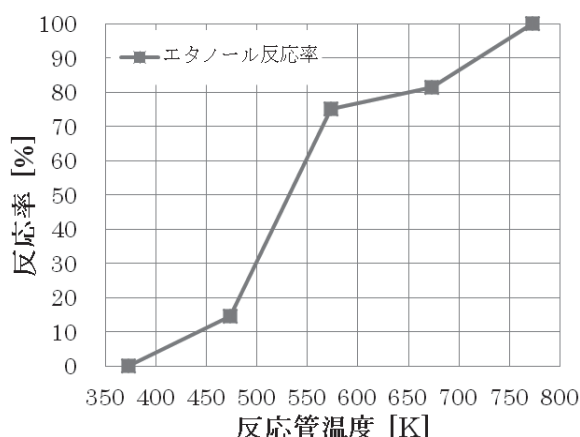


図 5 エタノール／5 % Pt- Al₂O₃ 実験結果

5. まとめ

本研究ではシクロヘキサンの脱水素反応を促進し吸熱効果を高めるため, 白金担持触媒を用いて実験を行い, 取得したデータを基に仮定したモデルについて再生冷却システムへの適用

を検討し以下の結果を得た. シクロヘキサンは 5%Pt- Al₂O₃ 触媒存在下では反応開始温度が 300 K 以上低下し, 473~673 K の範囲で脱水素反応が主反応経路となり, この範囲で EF として使用することで吸熱効果が高まることがわかった. また 5%Pt- Al₂O₃ 触媒によるエタノールの分解反応においても 300 K 以上反応開始温度が低下し, Pt-Al₂O₃ 触媒は炭化水素系燃料の EF 用触媒として有効であると考えられる.