

固体燃料表面の瞬間熱分解挙動を追う発生気体分析装置の開発

坂野文菜^{*1}、和田豊^{*1}、三島有二^{*2}、津越敬寿^{*3}、加藤信治^{*4}、堀恵一^{*5}、長瀬亮^{*1}

Evolved Gas Analysis for Flash Pyrolysis Reaction on Hybrid Rocket Fuels

Ayana Banno^{*1}, Yutaka Wada^{*1}, Yuji Mishima^{*2}, Takahisa Tsugoshi^{*3}, Nobuji Kato^{*4}, Keiichi Hori^{*5}, Ryo Nagase^{*1}

ABSTRACT

This study aims to investigate the influence of heating rate on pyrolysis behavior of paraffin oil, which is a main component of Low-melting-point-thermoplastic used for hybrid rocket fuel. These tests used two types of IA/MS devices to detect the pyrolysis products under different heating conditions. Under fast heating condition, the paraffin oil has unique spectra pattern that depends on pyrolysis temperature. No remarkable change on mass pattern was detected with increased temperature in slow heating test. The comparison of these results revealed that influence of heating rate of paraffin oil is agree with that of conventional sample, polyethylene.

Keywords: Solid fuel, Pyrolysis, Skimmer interface, Py-MS, IA/MS

概要

ロケット燃料表面の瞬間熱分解挙動を評価するため、パイロライザ-イオン付着イオン化質量分析法 (Py-IA/MS) を用いて熱分解ガスを測定した。従来の熱分析では反応炉と質量分析計をキャピラリーで接続することが一般的であるが、2018年の津越らの研究によるとキャピラリー接続型の質量分析計を用いた津越らの研究によると、接続管内で発生する熱分解物の副反応の影響が指摘されている。筆者らによる既往の研究では、キャピラリー接続型の質量分析装置を用いてパラフィンオイルの熱分析を実施したところ 750°C以上の熱分解温度域で芳香族化合物と推定されるピークが検出された。この結果は、キャピラリー内での副反応の影響が示唆されており、接続方式を変えたダイレクトな測定が望まれる。本稿では、先行研究で実施した誘導加熱型熱分解装置と IA/MS を細管で接続したキャピラリー接続型 Py-IA/MS の試験結果とスキマーインターフェース接続型 Py-IA/MS の結果を比較し、異なる発生ガスのピークパターンが生じたことについて報告する。

1. はじめに

ハイブリッドロケットに用いられる固体燃料は、Hydroxyl-terminated Polybutadiene (HTPB) のような熱硬化性樹脂もしくはパラフィンワックスのような熱可塑性樹脂が主に用いられる。これらのポリマーは、燃料表面を流れる酸化剤との境界において燃焼火炎を形成し、酸化剤の供給圧力やノズルスロット径を調整することで高温高圧の燃焼室内環境を維持する。Fig. 1は、燃焼室圧力2 MPa、酸化剤質量流束 $50 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の条件で燃焼させた低融点熱可塑性樹脂 (Low melting point thermoplastic, LT) 燃料の表面近傍における温度プロファイルである¹⁾。素線径 $25 \mu\text{m}$ のR型熱電対を用いて越そう内部から火炎帯近傍まで測定した結果、凝縮層と気相の境界付近は 10^4 K s^{-1} で加熱されていることが判明した。外部からの急激な熱の流入を受けたポリマーは、燃料表面において熱分解反応による熱分解ガスを生成することで燃焼を継続させる。ロケット燃料の燃焼過程を調査するためには、このポリマーの急速熱分解挙動を把握し、熱分解プロセスの特定や熱分解生成物を同定する必要がある。

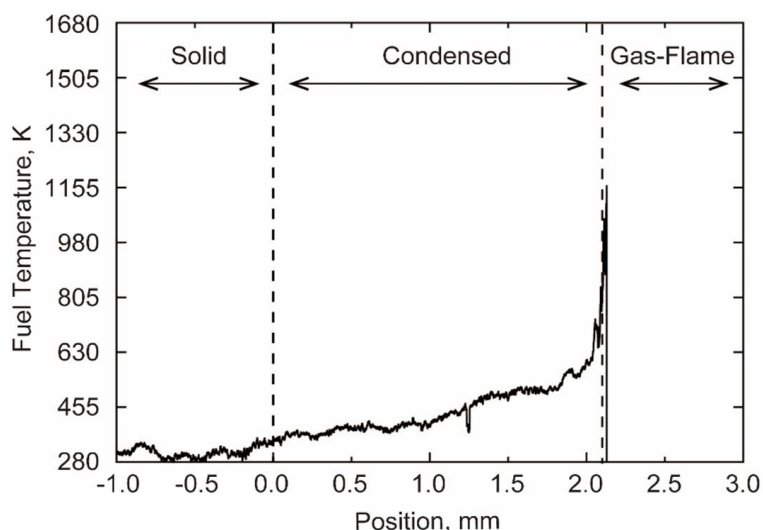


Fig. 1 Temperature profile of Paraffin-added thermoplastic elastomer, so called LT fuel, in burning at $P_c = 2$ MPa, $G_{ox} = 50$ kg m⁻² s⁻¹. The 25- μ m thermocouple measured about 10^4 K s⁻¹ as the heating rate in the gas-flame zone.

発生気体分析と質量分析を組み合わせたEGA-MSは、ポリマーの熱分解挙動を定性的もしくは定量的に測定する手法である。一般的な発生気体分析の装置では100 K min⁻¹前後の加熱条件における熱的挙動を対象とするため、ロケット燃料表面のような急速加熱環境を模擬することは難しい。そこで測定サンプルを急速加熱させる反応炉を用いた急速熱分解試験^{2,4}が報告されている。これらの装置は、反応炉と質量分析計の接続部にキャピラリーの細い管を用いている。従って反応活性の高い熱分解ガスが壁面に付着することによる安定化や、管内を通過する間に二次反応を起こす可能性が懸念されている。そこでキャピラリーを用いないスキマーインターフェース接続型の熱分解-質量分析計(Py-MS)が開発された⁵。このPy-MSと従来のキャピラリー接続型Py-MSでポリスチレンの熱分解生成物を比較した津越らの研究⁶では、後者の測定において二次反応を抑制した高分子量の成分の抑制が確認されており、熱分解ガスの測定には細管を用いないダイレクトな接続方式が適しているという知見が示されている。

ロケット燃料表面で急速熱分解された生成物の測定には、リアルタイム性と二次反応や安定化などの変性を抑制した技術が求められる。そこで本研究では、急速熱分解炉と質量分析計をダイレクトに接続したスキマーインターフェース接続型Py-MSの開発を進めている。熱分解炉で発生した熱分解ガスは、質量分析計の内部でイオン化され、四重極型の質量分離部において m/z の分子量情報に変換される。本装置では、フラグメントを発生させないフラグメントレスなイオン化法と呼ばれるイオン付着イオン化法(IA法)を採用しているため、熱分解ガスを壊すことなく測定することが可能となる。

本稿では、先行研究で実施した誘導加熱型熱分解装置とIA/MSを細管で接続したキャピラリー接続型Py-IA/MSの試験結果とスキマーインターフェース接続型Py-IA/MSの結果を比較し、異なる発生ガスのピークパターンが生じたことについて報告する。

2. 試験方法

2.1. パラフィンオイル

先行研究で実施したキャピラリー接続型Py-IA/MSの試験結果と比較するため、試験サンプルにはパラフィンオイルを用いた。このパラフィンオイルは当研究室で開発を進めている低融点熱可塑性樹脂燃料(LT燃料)^{7,8}のベース材料に採用されている。LT燃料は、4種類の化合物から構成される熱可塑性エラストマー樹脂である。ベース材料である油添エラストマーは、ゴム弾性成分としてスチレン系エラストマー13.1 mass%と、燃料の低融点化のためにパラフィンオイル49.4 mass%が配合されている。また、燃料と燃料ケースとの接着性向上および燃料の硬度調整を目的としてキシレン樹脂

31.3 mass%、融点の調整のために6.2 mass%ステアリン酸を添加している。

2.2. キャピラリー接続型 Py-IA/MS¹

本研究で用いた実験装置は、パイロライザ、質量分析装置、そしてキャリアガス供給部から構成される。パイロライザには、誘導加熱型熱分解装置であるキュリーポイントインジェクタ（日本分析工業株式会社製JCI-22S）を用いた。分析サンプルは、パイロホイルを用いた高周波誘導加熱法により0.2秒で熱分解温度まで昇温され、その後5秒間加熱保持される。パイロホイルには、758、863、1037、1193、1313 Kの熱分解温度に対応したものをそれぞれ使用する。パイロライザで分解された分子はHeのキャリアガス及びキャピラリーチューブを介して質量分析装置に送られる。質量分析計には、リチウムイオンLi⁺によるイオン付着イオン化質量分析の装置を用いた。各ピークは[M+Li]⁺イオンであり、基本的に1成分1ピークに対応する。

2.3. スキマーインターフェース接続型 Py-IA/MS

ロケットエンジン内部の燃焼のような過渡的な現象にみられる熱分解反応を正確に追うためには、リアルタイムな測定に加え、生成物の副反応や変性を抑えた測定技術が必要となる。しかし従来のキャピラリー接続型発生気体分析装置では、加熱炉で発生した熱分解物がキャピラリー内部で副反応を起こして変性すると報告されている⁵。従ってキャピラリー接続式に代わるよりダイレクトな接続方式を用いた分析装置として、Fig. 2に示すスキマーインターフェース接続型Py-IA/MSの開発を進めている。IRイメージ炉内に設置された固体や液体のサンプルは、赤外線によって熱分解物に分解される。このときの昇温速度は139 K min⁻¹であった。ジェットセパレーターの原理を用いたスキマーインターフェースによってN₂のキャリアガスと共に質量分析計へ運ばれた後、IA/MSによってダイレクトに測定される。この手法は、二次反応の抑制やリアルタイム計測が期待できるため過渡的な熱分解挙動の評価に適している。

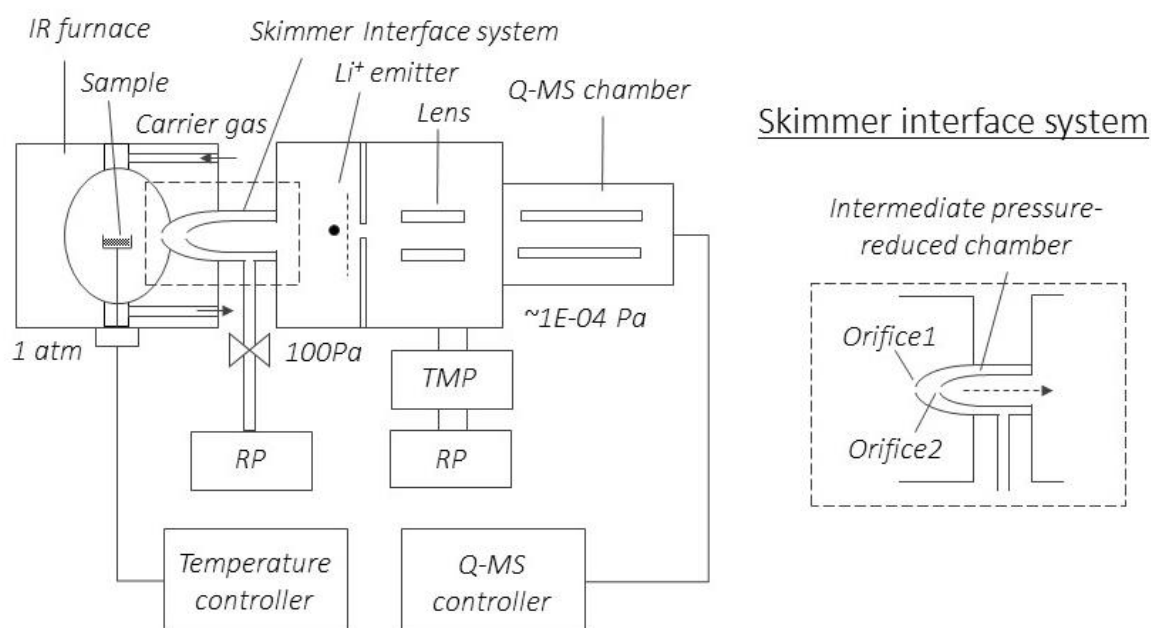


Fig. 2 Schematic diagram of Py-IA/MS with skimmer interface system. It consists of infrared image furnace, gas sampling system, and quadrupole mass spectrometer. The gas sampling system, which called the skimmer interface structure, is comprised of two of concentric quartz tubes with orifices for continuous and immediate sampling of the gases. A first orifice places between the furnace and an intermediate pressure-reduced chamber with the rotary pump, while the second one place between the intermediate chamber and the MS chamber with turbo molecular pumps. The gases decomposed from the samples are enriched after the second orifice, in consequence of the principle of a jet separator, and they are introduced into the MS chamber.

3. 結果及び考察

3.1. キャピラリー接続型 Py-IA/MS によるパラフィンオイルの熱分解

キャピラリー接続型Py-IA/MSを用いてパラフィンオイルの熱分解試験を実施した結果をFig. 3に示す。 C_nH_{2n} のアルケン類化合物には緑のハイライトを、芳香族化合物には赤色のハイライトを、 C_nH_{2n+2} のアルカン類化合物には青のハイライトを用いた。低温域では、パラフィンオイルの断片化に起因するアルケン類と推測されるピークが相対的に高分子量で検出された。中温域では、構造的に安定なベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物と推定されるピークが顕著に検出された⁹。高温域では、先の芳香族化合物のピークが相対的に減少し、他の温度域では検出されなかった低分子量を含むアルカン類が検出された。以上の結果から、熱分解温度の上昇に伴いパラフィンオイルから発生する熱分解生成物に変化が生じることが確認された。

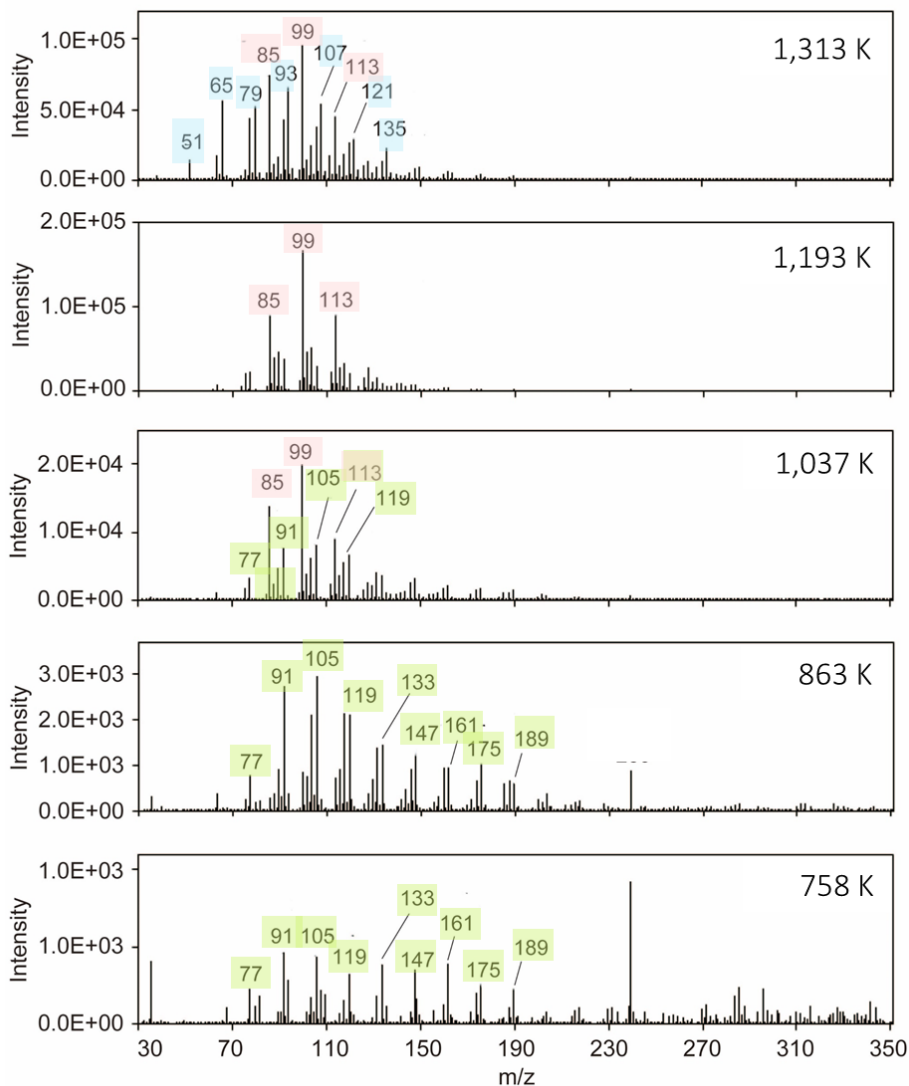


Fig. 3 The mass spectra of paraffin oil obtained by Py-IA/MS with capillary system under fast heating condition¹. C_nH_{2n} Alkene compounds in Green highlights, Aromatic compounds in Red highlights, C_nH_{2n+2} Alkane compounds in Blue highlights. Under each temperature condition, the paraffin oil produced unique Py-MS spectra.

3.2. スキマー接続型 Py-IA/MS によるパラフィンオイルの熱分解

スキマーインターフェース型Py-IA/MSを用いてパラフィンオイルの熱分解生成物を測定した際の

マススペクトルをFig. 4に示す。 C_nH_{2n} のアルケン類化合物には緑のハイライトを、 C_nH_{2n+2} のアルカン類化合物には青のハイライトを用いた。熱分解温度の変化に因らず全ての温度域でアルカン類と推測されるピークが検出された。1273 Kではアルケン類とされるピークも相対的に多く検出される結果となった。一方で、芳香族化合物のピークが検出されなかった。

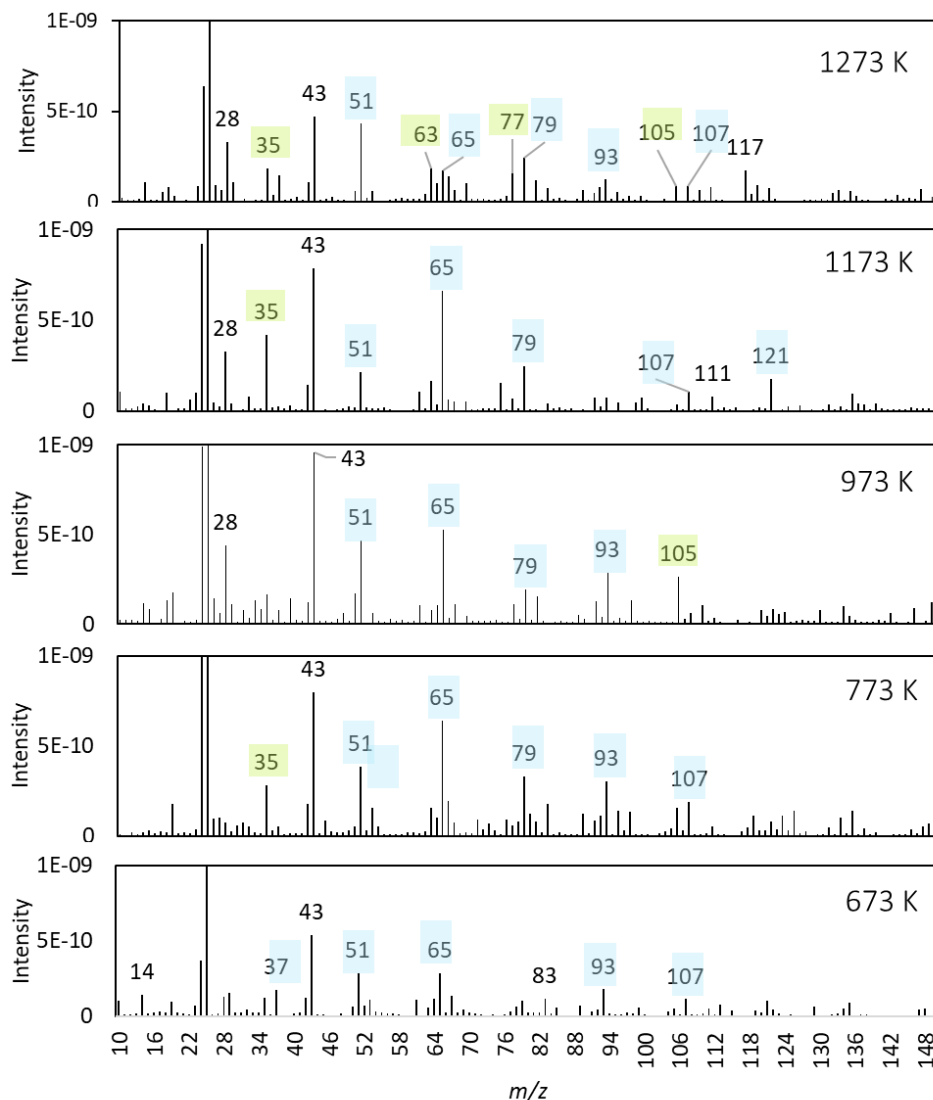


Fig. 4 The mass spectra of paraffin oil obtained by Py-IA/MS with skimmer interface system at 139 K min^{-1} . C_nH_{2n} Alkene compounds in Green highlight, Aromatic compounds in Red highlights, C_nH_{2n+2} Alkane compounds in Blue highlights. $m/z = 25$ and 28 is the peaks of H_2O and N_2 , respectively. No remarkable change on mass pattern was detected with increased temperature.

4. まとめ

- スキマーインターフェース接続型 Py-IA/MS を用いた熱分解試験では、従来のキャピラリー接続型 Py-IA/MS で検出された熱分解温度を特徴づけるマスピークは見られなかった
- キャピラリー接続型で検出された芳香族化合物のピークが検出されなかったことから、スキマーインターフェースの使用によって熱分解生成物の副反応を抑えた測定が可能になったと考えられる

参考文献

- [1] Banno, A., Wada, Y., Mishima, Y., Tsugoshi, T., Kato, N., Hori, K., and Nagase, R., “Behavior of a Paraffin-based Thermoplastic Polymer Used in Hybrid Rocket Fuel, 11th International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion & Energetic Materials, ISICP2018-23817, 2018.
- [2] Arisawa, H., and Brill, T.B., Flash Pyrolysis of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) I: Analysis and Implications of the Gaseous Products, *Combustion and Flame*, vol. 106(1–2), pp. 131–143., 1996.
- [3] Chiaverini, M.J., Harting, G.C., Lu, Y.-C., Kuo, K.K., Peretz, A., Jones, H.S., Wygle, B.S., and Arves, J.P., Pyrolysis Behavior of Hybrid-Rocket Solid Fuels Under Rapid Heating Conditions, *Journal of Propulsion and Power*, vol. 15(6), pp. 888–895, 1999.
- [4] Gascoin, N., Fau, G., Gillard, P., and Mangeot, A., Experimental flash pyrolysis of high density polyethylene under hybrid propulsion conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 101, May, pp. 45–52, 2013.
- [5] Tsugoshi, T., Revolution of Evolved Gas Analysis/Mass Spectrometry, *Bunseki Kagaku*, vol. 67(3), pp. 135–143, 2018
- [6] Arii, T., Evolved Gas Analysis-Mass Spectrometry (EGA-MS) Using Skimmer Interface System Equipped with Pressure Control Function, *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, vol. 53(4), pp. 211-216, 2011.
- [7] Wada, Y., Jikei, M., Kato, R., Kato, N., and Hori, K., Application of Low Melting Point Thermoplastics to Hybrid Rocket Fuel, *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, vol. 10, pp. 1–5, 2012.
- [8] Kawabata, Y., Wada, Y., Kato, N., Hori, K., Nagase, R., Study on Improvement of Mechanical Characteristics of LT Fuels for Hybrid Rocket, *Proceeding of International Conference on Flow Dynamics*, 2015.
- [9] Morishita, S., Conversion of Constituents of Marine Fuel Oil into Aromatization and Carbonization on Pyrolysis, *Journal of the Japan Institution of Marine Engineering*, vol. 27(3), pp. 231-237, 1992.

* 平成 30 年 X 月 X 日受付 (Received X, XXXX 2018)

*1 千葉工業大学大学院 (Chiba Institute of Technology)

*2 神戸工業試験場 (Kobe Material Testing Laboratory Co., Ltd.)

*3 産業総合技術研究所 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

*4 型善 (Katazen Corporation)

*5 宇宙科学研究所 (ISAS/JAXA)