



炭化水素系ロケット燃料の熱分解吸熱特性に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2014-12-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 塚野, 徹 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00005124

炭化水素系ロケット燃料の
熱分解吸熱特性に関する研究

Study on Endothermic Characteristics of
Hydrocarbon Rocket Fuels

塚野 徹

目次

第 1 章 序論	1
1-1 宇宙輸送システム	1
1-2 再生冷却システム	3
第 2 章 研究概要	5
2-1 炭化水素化合物の熱分解吸熱特性	5
2-2 熱分解吸熱を利用した再生冷却システムの利点と課題	6
2-3 研究目的	8
第 3 章 熱分解吸熱特性の検証手法	9
3-1 供試流体の選択理由	9
3-1-1 メチルシクロヘキサン (MCH)	9
3-1-2 バイオエタノール	12
3-2 供試触媒の選択理由	14
3-3 実験による検証手法	15
3-4 準静的環境下における実験を用いた検証手法	16
3-4-1 実験方法	16
3-4-2 実験装置	16
3-5 動的環境下における検証手法	18
3-5-1 実験方法	18
3-5-2 実験装置	18

第 4 章	メチルシクロヘキサン (MCH) の熱分解吸熱特性.....	22
4-1	準静的環境下における実験の評価結果.....	22
4-1-1	触媒の効果について.....	22
4-1-2	滞留時間による吸熱量の推算.....	30
4-1-3	動的環境下における実験で使用する触媒量の決定.....	32
4-2	動的環境下における実験の評価結果.....	34
4-2-1	触媒の効果について.....	34
4-2-2	メチルシクロヘキサン (MCH) の吸熱量評価.....	37
4-3	メチルシクロヘキサン (MCH) の熱分解吸熱特性のまとめ.....	41
第 5 章	バイオエタノール (BE) の熱分解吸熱特性	43
5-1	準静的環境下における実験の概要.....	43
5-2	動的環境下における実験の評価結果.....	45
5-2-1	バイオエタノールの熱分解吸熱現象の評価.....	45
5-2-2	触媒の効果について.....	49
5-2-3	バイオエタノールの吸熱量の評価.....	54
5-3	バイオエタノール (BE) の熱分解吸熱特性のまとめ	58
第 6 章	再生冷却システムへの適用	59
6-1	触媒反応に影響を及ぼすパラメータ	59
6-2	EF を利用した再生冷却.....	70
6-3	触媒反応を利用した EF の再生冷却検討.....	75
第 7 章	結論	82

APPENDIX	84
A ギブズ自由エネルギーの計算	84
B バイオエタノール (BE) の反応考察	88
C 触媒作用について	94
参考文献	100
公表記録	102
謝辞	104

第 1 章 序論

近年，観測・測位衛星，国際宇宙ステーション，惑星探査衛星など宇宙利用が促進されている．宇宙利用の活発化に伴い，宇宙空間への輸送や宇宙環境特有の過酷な条件において様々な問題がある．中でも冷却特性については，宇宙輸送と宇宙環境利用の双方で問題になる．宇宙輸送分野においては，飛行速度の増加によって空気が断熱圧縮されることによる機体表面が加熱されることや，推力向上に伴う燃焼圧の増加によってロケットエンジン燃焼器内部の高い熱負荷などの性能向上に付随する問題である．宇宙環境利用分野においては，太陽と衛星の位置関係によって日照面と日陰になる部分が時間によって変化するため，内部機器や推進システムの熱設計にこれを考慮しなければならない．また，太陽光を熱源として用いた熱機発電システムが検討されてきた例もある^{1,2)}．

先行研究としては，宇宙輸送分野において推進システムに対して炭化水素系燃料の化学的吸熱を利用した冷却については検討例が報告されている^{3~6)}．また，炭化水素としてメタン (CH_4) に対して触媒を用いた水蒸気改質反応を利用した吸熱について実験による報告例がある⁷⁾．これらに対して本研究では，触媒効果を含めた熱分解吸熱反応について理論的，実験的に明確にすると共に化学的な吸熱をシステムの熱設計へ適用することについて検討し，吸熱効果による冷却能力の向上によって冷却流量の低減やシステムの小型化に寄与することなどを示す．特に，クリーン燃料として注目されるバイオエタノールに対して触媒反応を利用した吸熱特性については実験的に初めて検証する．

1-1 宇宙輸送システム

衛星などを宇宙空間に輸送する手段として，使い捨て型ロケット (Expendable Launch Vehicle, ELV) と再使用型宇宙往還機 (Reusable Launch Vehicle, RLV) の 2 種類に大別することができる．使い捨て型ロケットは，現在使用されている宇宙輸送システムであり，これまでの打ち上げ実績から高い信頼性を有するが，1 回の打ち上げごとに機体を製造することによる高い製造費お

よび大部分を廃棄することによる環境負荷などの問題がある。一方、再使用型宇宙往還機は、再使用することによる製造費の低減およびロケットに比べて廃棄部分が少ないことによる環境負荷の低減が見込める。しかしながら、過去に使用されたスペースシャトルは、再使用性が低く、整備費用の増加などにより現在は使用されていない。さらなる宇宙利用の活発化のためには、宇宙輸送システムの環境負荷およびコストの低減が必要であり、次世代の宇宙輸送システムとして完全再使用型の宇宙往還機が鋭意検討されている。

1-2 再生冷却システム

前述の宇宙輸送システムは大気中を高い飛行速度で飛翔する．超音速および極超音速で飛翔する機体には，推力向上に伴う燃焼圧力の増加によるエンジン燃焼室壁面への高い熱負荷および飛行速度の増加に伴う機体表面付近の空気が断熱圧縮されることによる機体表面への熱負荷などの問題がある．エンジンにおいては，熱負荷によって燃焼器および機体表面材料に対する高温熱疲労が信頼性，再使用性低下の要因の一つになる．このような熱負荷に対する冷却手段の一に燃料を冷媒として利用する再生冷却システムがあり，現在使用されているロケットにもエンジン燃焼室に対して再生冷却システムが適用されている．

例として図 1-1 に燃料を冷媒とする再生冷却システムを適用したロケットエンジンの概略を示す．

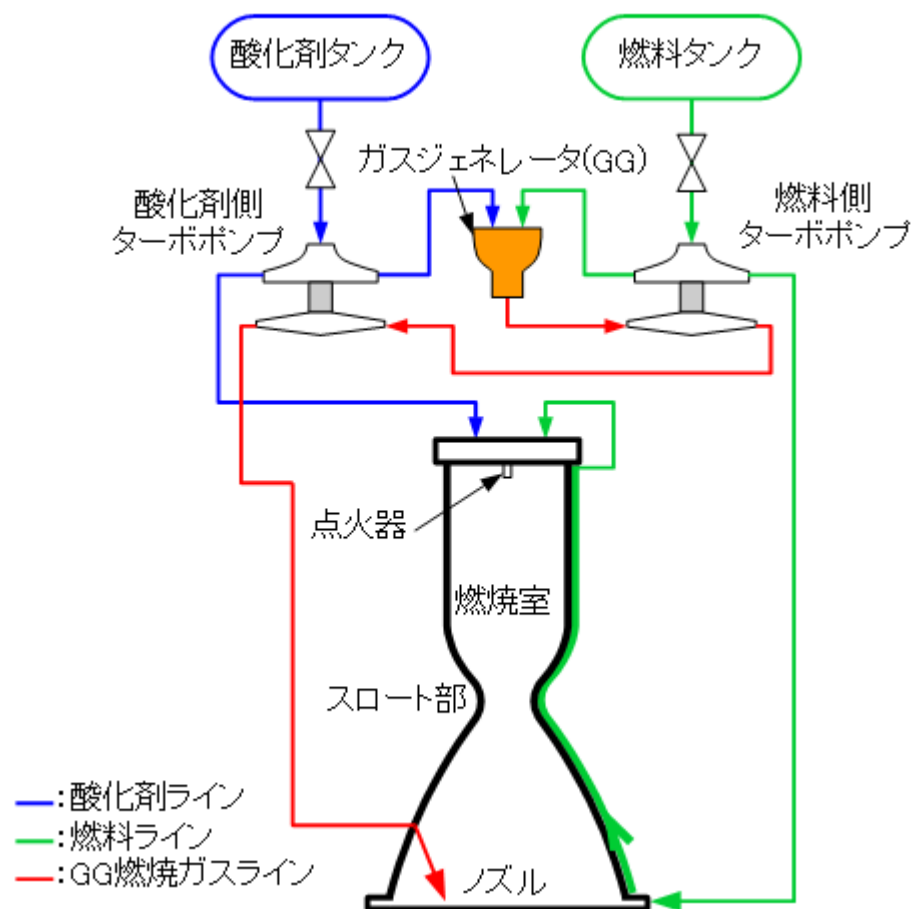


図 1-1 再生冷却システムを適用したロケットエンジンの概略

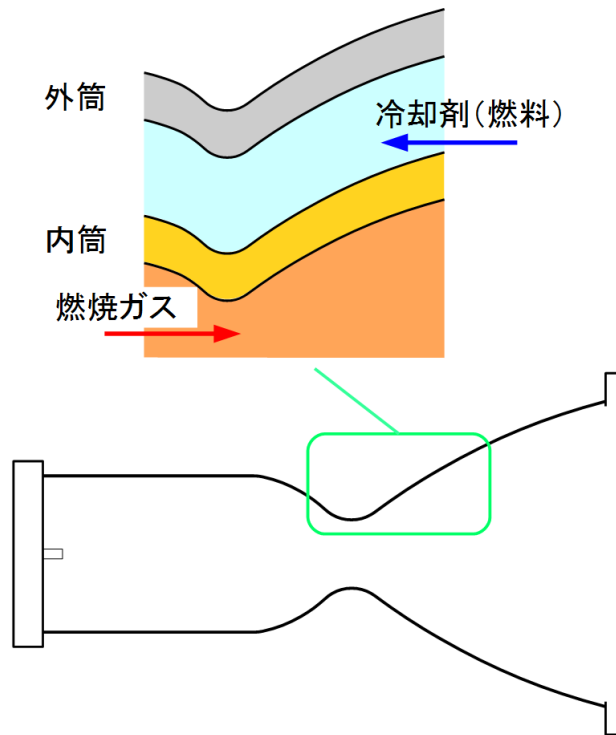


図 1-2 ロケット燃焼器の冷却溝断面

再生冷却システムを適用したエンジンは、燃焼室の壁面が図 1-2 に示すように冷媒となる燃料を流通させるための冷却溝が設けられ、二重構造となっている。酸化剤はポンプでの昇圧後、燃焼室へ送られる。一方で、燃料はポンプでの昇圧後、冷却溝を流通させることでエンジン燃焼室の壁面の冷却に用い、冷却溝流通後の燃料が燃焼室へ送られる。この時、熱伝達によって低下した壁面付近の燃焼ガスのエンタルピーは冷却溝内を流通する燃料へと転化されるため、熱損失によるエンジン全体の性能低下を低減するメリットがある。再生冷却は熱流束が比較的高く、特に熱流束が最大になるスロート部分では、冷却壁材料の破損につながる可能性がある。そこで、再生冷却システムを検討するにあたり、冷却溝内を流通する燃料の熱特性や化学的な反応の把握、また、材料の適合性などの基礎的な知見は必要不可欠である。

第2章 研究概要

2-1 炭化水素化合物の熱分解吸熱特性

炭化水素化合物が高温に曝されることで、周囲の熱が炭素－炭素間および炭素－水素間などの分子内の結合を切断する結合解離エネルギーとして消費されることから吸熱を示す。熱分解反応の特徴としては、温度によって反応速度が変化し、高温下において、より反応が促進される。また、適切な触媒を使用することで、反応開始温度、反応速度および反応経路などが変化する。

熱分解によって吸熱を示す一部の炭化水素系燃料は、熱分解吸熱性燃料（Endothermic Fuel, EF）と呼ばれ、極超音速機の再生冷却システムへの適用が検討されている^{3~7)}。EFは炭化水素化合物であるので、温度および触媒などを変化させることで、熱分解反応に影響を及ぼし、吸熱能力が変化する。そこで、実際のエンジンシステムにEFを適用するためには、炭化水素化合物について温度および触媒などの条件を変化させることによる反応性および吸熱量への影響を把握する必要がある。

2-2 熱分解吸熱を利用した再生冷却システムの利点と課題

再生冷却システムに対し、EF の熱分解による化学吸熱を利用することで、液体水素 (LH₂) と同等の冷却能力を有することが報告されている⁵⁾。表 2-1 に LH₂ と EF の代表例にケロシン系燃料の主要成分である環状飽和炭化水素の一つとしてメチルシクロヘキサン (Methylcyclohexane, MCH) の物性値を示す。

LH₂ は、単位質量当たりの低位発熱量および比熱が大きく熱的特性に優れており、極低温流体で熱容量が大きいことから高い冷却能力を有する燃料である。このため、再生冷却を利用した推進システムにおいて高い燃焼圧力での使用が可能であり、適用速度範囲を高く取ることができる。しかしながら、密度が小さいため推進剤タンクの大型化が避けられず、システムの重量増加につながる。また、極低温流体であることから断熱が必要であり、ガス漏洩対策も必要であることなどから取扱が容易ではない。

表 2-1 液体水素と MCH の物性値

物質名	炭化水素 (MCH)	液体水素
化学式	C ₇ H ₁₄	H ₂
分子量	98.18	2.016
低位発熱量 [MJ/kg]	43.86	120.0
沸点 (大気圧) [K]	374.1	20.38
貯蔵時の温度 [K]	300	20
密度 (貯蔵温度) [kg/m ³]	764	71.3
昇温条件 [K]	300→600	20→300
平均比熱 [kJ/(kg・K)]	2.22	12.4
物理的吸熱量 [kJ/kg]	987.5	3962
化学的吸熱量 [kJ/kg]	2086	—
総吸熱量 [kJ/kg]	3073	3962

一方で、EF は炭化水素系燃料であり、単位質量当たりの低位発熱量、比熱は LH_2 に比べて小さい。しかしながら、密度が LH_2 の約 10 倍であり、推進剤タンクの小型化が可能で、イナータ質量が軽減できる。また、極低温流体である LH_2 に比べ常温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。

表 2-1 の物理吸熱は、昇温条件のエンタルピー変化を表し、化学吸熱は熱分解反応によるエンタルピー変化を表している。また、総吸熱量は物理吸熱量と化学吸熱量の総和である。この表 2-1 より、EF の化学吸熱は物理吸熱の 2 倍以上の吸熱量を持つことがわかる。この化学吸熱である熱分解吸熱反応を再生冷却システムに適用することで冷却能力の向上に伴う熱負荷の軽減が期待できる。これにより炭化水素系燃料を用いた推進システムにおいて高い燃焼圧力を取ることも、または、冷却流量の低減に伴う圧力損失の減少が起こり、システムの圧力レベルを低下することができる。これにより小型の推進システムの構築が見込め、機体全体の小型化および設計の自由度が向上することになる。しかしながら、EF の熱分解過程には未解明な点が多く、ロケットや極超音速機への適用には熱分解過程および吸熱量などの熱分解特性を理論的、実験的に検証する必要がある。

過去の研究では、前述の MCH を用いた加熱流通実験の実施により、約 900 K 以上の高温条件下において、熱分解による吸熱現象の確認と吸熱量の定量的な測定がされており、EF を再生冷却システムに利用することの有用性が報告されている⁸⁾。しかしながら、EF による再生冷却を利用するには分解温度が高く、ロケットの再生冷却壁への熱負荷が大きいこと、コーキングが発生する可能性があることなど問題点が挙げられる。そこで、分解開始温度低下を目的とした触媒反応を利用した実験により、分解温度の制御性向上、吸熱量の増大による材料の高温疲労の低減および冷却流量の低減が期待できることが報告されている⁹⁾。また、クリーン燃料として期待されるバイオエタノール (Bioethanol, BE) についても同様に熱分解による吸熱特性を取得する加熱流通実験が実施され、EF としての利用の可能性が示唆されている¹⁰⁾。

2-3 研究目的

本研究では、炭化水素系燃料を用いた推進システムにおいて冷却能力の向上を図り、熱分解吸熱性燃料（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て、供試燃料に対して熱分解吸熱特性を理論的および実験的に検証した。供試燃料には、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的な成分であるメチルシクロヘキサン（MCH）と、クリーン推進剤として期待されるバイオエタノール（BE）を用いた。また、反応温度の低下と吸熱能力の向上を狙い、EF に対する触媒反応について理論的および実験的な検証によって基本的なメカニズムを明らかにした。特に BE については、ロケット燃料としての研究実績が少なく、触媒反応を利用した熱分解吸熱特性の把握は知見できない。

本研究で実施した研究内容を以下に示す。

- (1) 基礎となる準静的環境下における昇温実験によって触媒反応の温度の違いによる分解生成物の割合を取得することで反応経路を推定し、理論的に反応性を評価した。また、準静的環境下における等温実験によって触媒量の違いによる反応性を評価した。この結果に基づいて動的環境における実験で使用する触媒量を決定し、反応性を考慮した化学反応式から理論吸熱量を推算した。
- (2) エンジンへの適用を前提としたデータを取得することを目的として、吸熱を評価するために供試燃料の蒸気を流通させ、流量を増加した動的環境下における実験を行った。この実験から、触媒を用いた熱分解吸熱の現象を供試燃料の温度低下および分解後の成分によって特性を把握した。また、供試燃料の吸熱量を定量的に評価した。
- (3) EF に対して触媒反応を利用した熱分解吸熱の再生冷却システムへの適用をロケットエンジンシステムの簡易モデルにおいて検討した。

供試燃料、供試触媒の選定および実験方法などの具体的な検証手法の詳細は第 3 章で述べる。

第3章 熱分解吸熱特性の検証手法

本章では，EF の熱分解吸熱特性の検証に供試した流体および触媒とその選定理由について述べ，実施した準静的環境下および動的環境下における実験の方法と使用した装置について述べる．

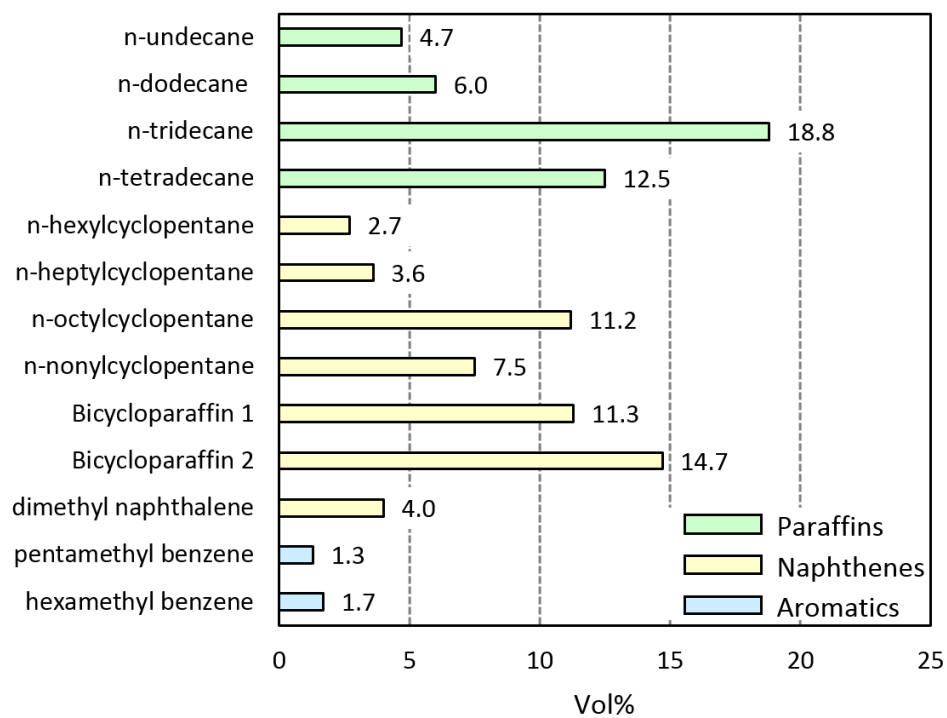
3-1 供試流体の選択理由

本研究では，炭化水素化合物としてメチルシクロヘキサン(MCH)およびバイオエタノール(BE)を EF の熱分解吸熱特性を検証する供試流体として使用した．供試流体の選択理由について以下に述べる．

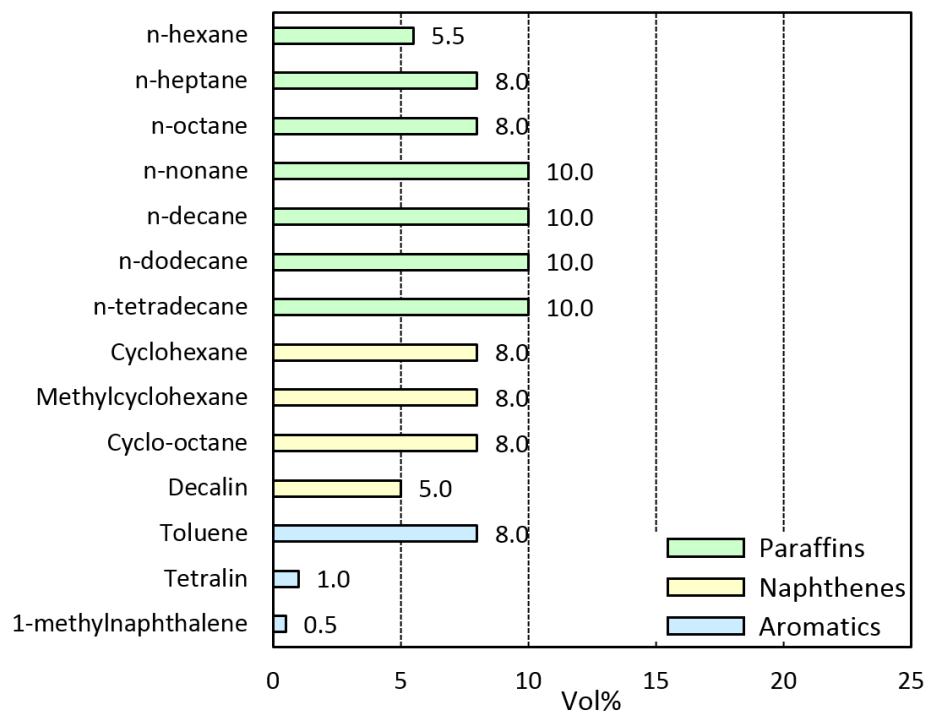
3-1-1 メチルシクロヘキサン (MCH)

図 3-1 (a) ～ (d) に種々のケロシン系燃料 (RP-1, JP-4, JP-5, JP-8) の組成を示す^{11,12)}．ケロシン系燃料は，パラフィン (Paraffin：鎖状飽和炭化水素)，ナフテン (Naphthene：環状飽和炭化水素)，アロマ (Aromatic：芳香族炭化水素) 等の種々の炭化水素で形成されている．

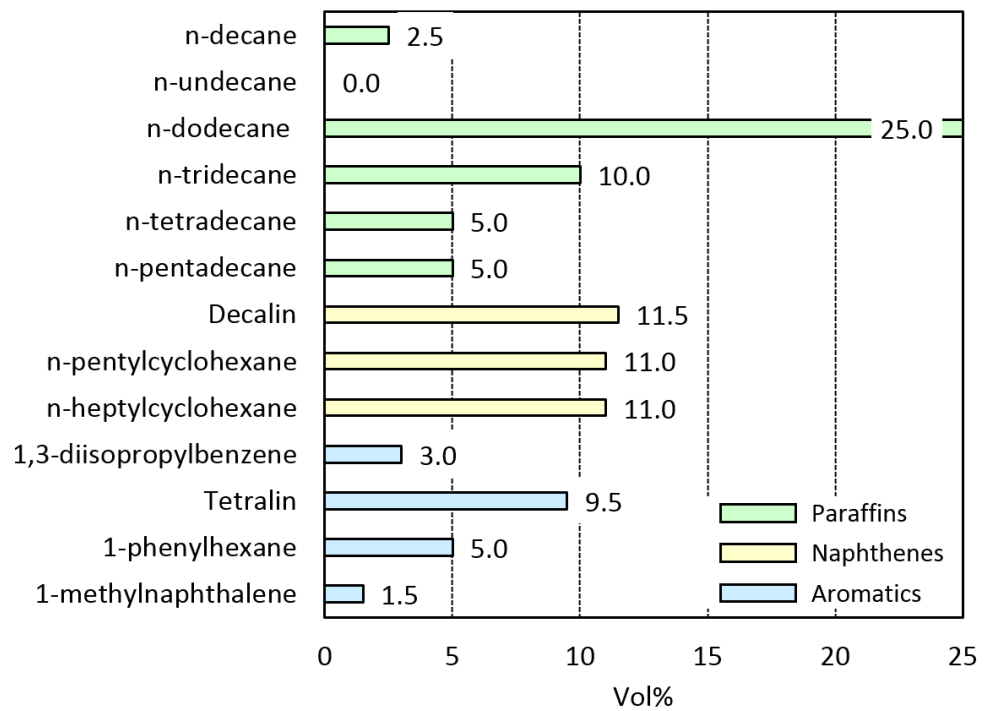
EF の候補となる炭化水素化合物として，芳香族炭化水素に水素を添加した環状飽和炭化水素が挙げられる．この環状飽和炭化水素から水素を放出する脱水素反応 (炭素－水素結合の切断) は他の熱分解反応 (炭素－炭素結合の切断) に比べ吸熱量が大きく，これをエンジンや機体の冷却システムに利用する試みが検討されている．



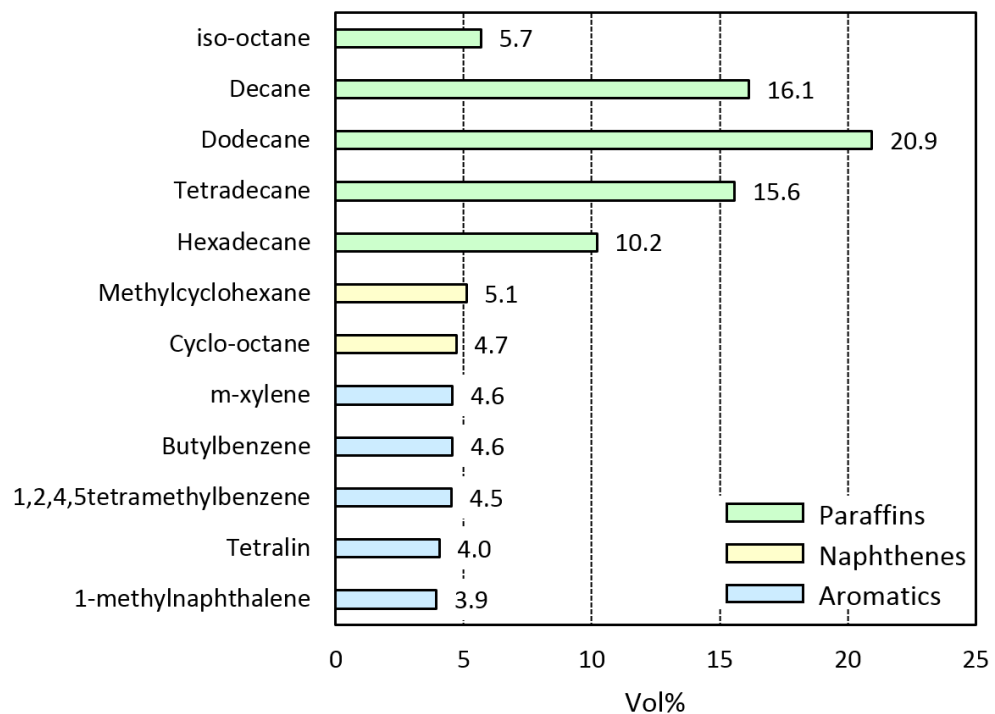
(a) RP-1



(b) JP-4



(c) JP-5



(d) JP-8

図 3-1 ケロシン系燃料の組成

EF の代表としてシクロヘキサン (C_6H_{12}), メチルシクロヘキサン ($C_6H_{11}CH_3$), デカリン ($C_{10}H_{18}$) が考えられている⁵⁾. 脱水素反応によりベンゼン (C_6H_6), トルエン ($C_6H_5CH_3$), ナフタレン ($C_{10}H_8$) の芳香族炭化水素がそれぞれ生成され, その中で, トルエンには発癌性が少なく比較的安全なため, 供試燃料には MCH を用いた. MCH はシクロヘキサン中の水素原子の一つをメチル基で置換した構造である. 図 3-2 に示すように炭素-炭素間の結合が切れる熱分解反応とトルエンを生成する脱水素反応の 2 種類に大きく分けられる. 熱分解反応はメタンの生成などの発熱を伴う反応を含む. さらに, 炭素-炭素間の結合が切れることで低級炭化水素が多く生成されるため, 煤状の炭素質が生じやすくなり, コーキングの原因となるため EF の反応として適さない. 一方で, 脱水素反応は比較的吸熱量が大きく, 冷却能力の向上が期待できる. 加えて, 適切な触媒を用いることで脱水素反応を促進させることができる.

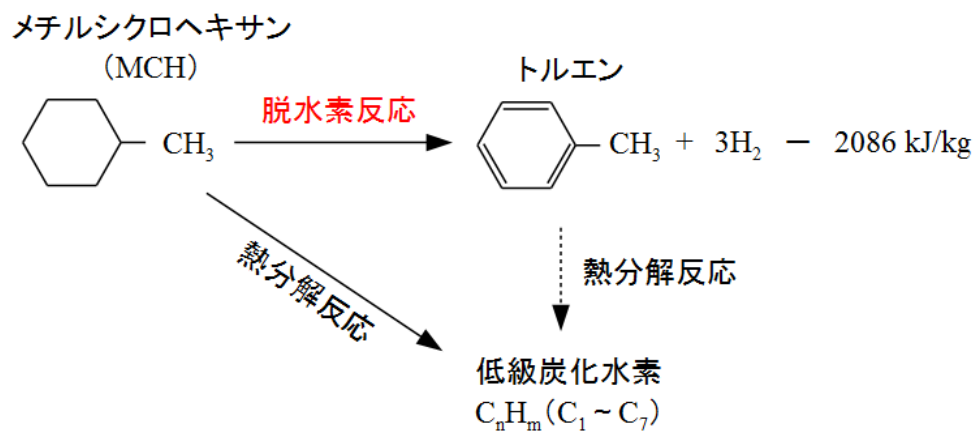


図 3-2 メチルシクロヘキサンの反応経路

3-1-2 バイオエタノール

バイオエタノール (BE) は, クリーン燃料として注目を集めている. BE は植物由来でありカーボンニュートラルの考え方から CO_2 の排出削減が期待でき, 環境適合性を有する. また, 自動車用燃料としての運用にも注目されているため, 低コスト生産基盤が構築されつつあり, 運用コ

ストの低減が期待できる。加えて、単位質量当たりの炭素量がケロシン系燃料に比べて少なく、燃焼によって発生する煤の付着の低減が期待できることから再使用性向上に寄与する。次世代宇宙輸送システムの要求を満たす燃料として期待される一方で、BE を燃料とするエンジンシステムの開発実績は少なく、実用化に向けて材料適合性、燃焼特性、冷却特性等のロケット燃料としての基礎特性を解明する必要がある。

BE は炭化水素化合物の一種であり、吸熱を伴った熱分解反応によって前述の EF としての機能を果たすことが期待できる。図 3-3 に BE の代表的な反応経路を示す。MCH の場合と同様に触媒反応によって比較的吸熱量の大きな脱水反応や脱水素反応を促進させることができ、吸熱能力の向上が期待できる。

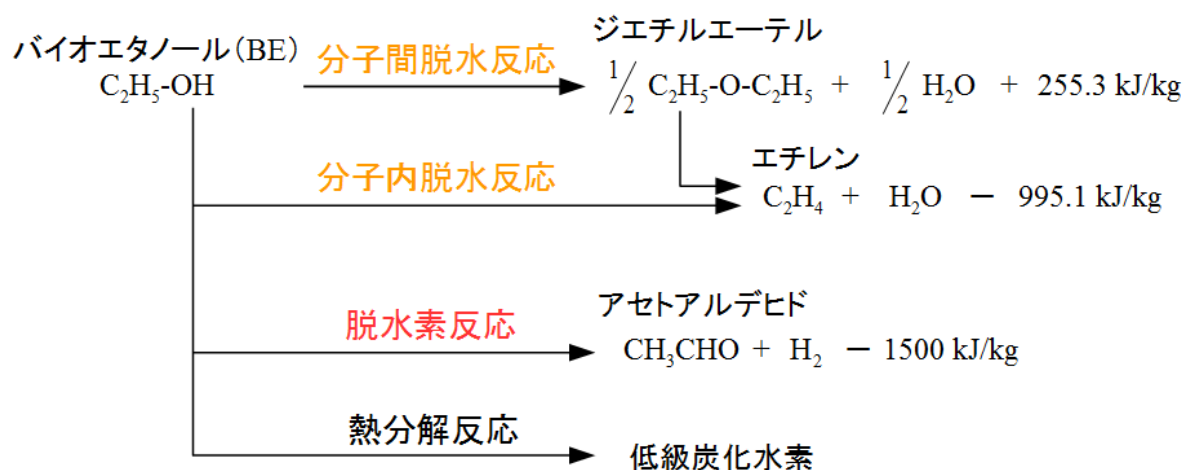
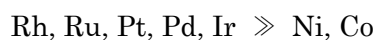


図 3-3 バイオエタノールの反応経路

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する。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反応中間体が形成され、反応機構が変化する。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 (Pt) および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) と Pt/Al₂O₃ を使用した。使用した触媒の選択理由を以下で述べる。

主に使用されている固体触媒は、遷移金属、遷移金属酸化物、典型金属酸化物、金属硫化物、金属塩等到大別される。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、Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu 等の元素である。また、活性には以下のような優劣があり、貴金属が触媒として脱水素反応に対して高活性である¹³⁾。



金属触媒は、外殻の d 軌道に電子が 8 ～ 10 個配置されている電子構造を有する遷移金属である。これは外殻の d 軌道に存在する電子の内、上位の電子は熱エネルギーによって容易に一つ外の s 軌道へ移動することができ、d 軌道に d-電子孔と呼ばれる空席ができる。この d-電子孔が電子親和力を有しており、これに反応分子の電子が入ることで触媒への吸着が生じるためである¹⁴⁾。Pt の外殻は 5d 軌道に 9 個、6s 軌道に 1 個の電子配置であり、5d-6s 間のエネルギー差が小さいことから電子親和力が高く、自動車排ガスの浄化や石油の改質に使用される触媒として一般的である。一方、 γ -Al₂O₃ は、反応物から電子対を受け取るルイス酸点を有しており、アルコールの脱水反応に対して工業用の代表的な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。Pt/Al₂O₃ は多孔質な γ -Al₂O₃ を担体として白金粒子を担持させた担持触媒である。Pt/Al₂O₃ の Pt 含有量は 0.5Wt% のものを使用した。

3-3 実験による検証手法

本研究では、熱分解吸熱の現象を確認するために、吸熱によって温度差が得られるように十分な量の供試流体を流通させる動的環境下における実験を行った。また、この動的環境下における実験で使用する触媒の形状と量を決定するために、極めて静かに状態が変化し、ある瞬間では静的であると仮定できる準静的環境下における実験を行い、触媒の形状と温度による反応性を評価した。実験による検証項目の一覧を表 3-1 に示す。ただし、過去の研究で実施され、結果が報告されているものについては印（※、※※）をつけており、この結果を参照した。

表 3-1 実験による検証項目一覧

供試流体	実験種別	供試触媒	実験目的
メチルシクロヘキサン (MCH)	準静的環境昇温実験	Pt (板, 粉末)	反応性の評価
		Pt/Al ₂ O ₃	動的環境で使用する触媒の選定
	準静的環境等温実験	Pt/Al ₂ O ₃	動的環境で使用する触媒量の決定
	動的環境実験	なし	吸熱量の評価※
		Pt/Al ₂ O ₃	触媒を用いた熱分解吸熱の確認 吸熱量の評価
バイオエタノール (BE)	準静的環境実験	γ-Al ₂ O ₃	反応性の評価
		Pt/Al ₂ O ₃	動的環境で使用する触媒の決定※※
	動的環境実験	なし	吸熱量の評価
		Pt/Al ₂ O ₃	触媒を用いた熱分解吸熱の確認 吸熱量の評価

※東野和幸らによって報告されている⁸⁾

※※山本康平らによって報告されている¹⁰⁾

3-4 準静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 の熱分解吸熱特性の検証のために、ある瞬間では静的であると仮定できる準静的環境下における加熱流通実験を行った。この準静的環境下における実験では、EF の供試流体として MCH を用い、昇温実験と等温実験を行った。昇温実験では触媒の形状と温度による反応性を評価し、等温実験では、高活性であった触媒形状において触媒量による反応性を評価した。この結果を用いて吸熱現象の把握のための動的環境下における実験で供試する触媒の形状および量を決定した。

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) を用いたガスクロマトグラフィーによってガス成分を分析した。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を用い、評価した。

3-4-2 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 3-4 に示す。実験装置は固定床流通反応装置であり、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、0 °C で一定に保った MCH 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 MCH の濃度が 0 °C における蒸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。電気加熱式ヒーターによって外部から一定温度になるように加熱されており、反応管内部で反応させる。ガスサンプリングポートは、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た。

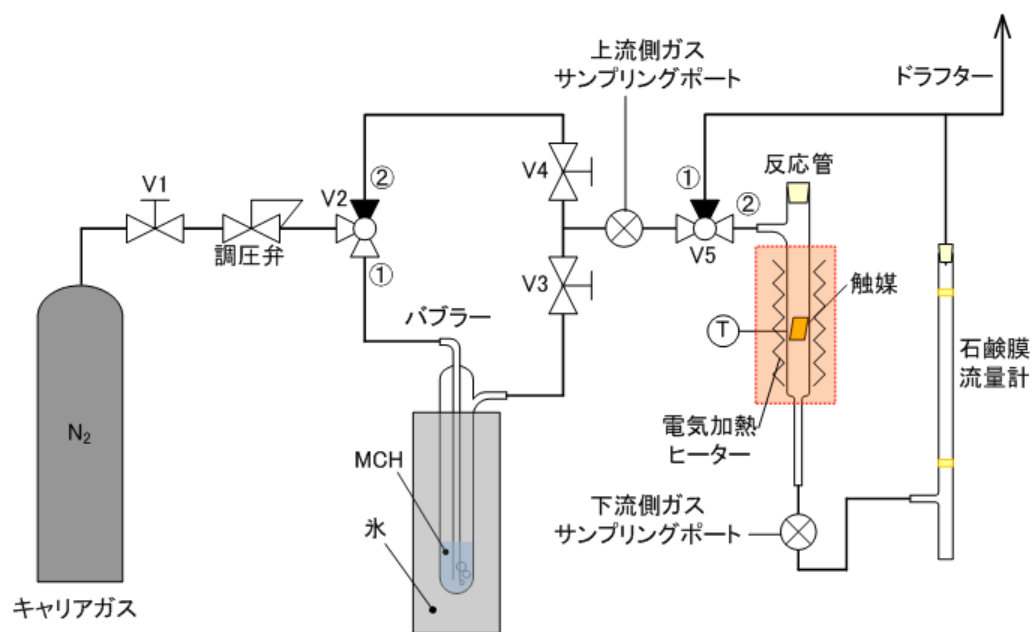


図 3-4 準静的環境下における実験の装置概要

3-5 動的環境下における検証手法

3-5-1 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。本実験では、吸熱現象を流体の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 は過去の研究において実施されており、本研究では BE について評価を行った。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。

3-5-2 実験装置

動的環境下における実験に使用した実験装置を図 3-4 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（ $2\text{ kW} \times 2$ ）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（ $3\text{ kW} \times 2$ ）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。図 3-5 に示すように、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できるようにしている。これによって加熱管から供試流体への伝熱量を算出することができる。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スヒーター（触媒リアクター部： $400\text{ W} \times 3$ 、配管部： $200\text{ W} \times 2$ ）を取り付け、実験直前まで予熱する。触媒

リアクターの概略を図 3-6 に示す. 触媒リアクターの入口と出口では, 温度(T_{CRIN} , T_{CROUT})と圧力(P_{CRIN} , P_{CROUT})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 (T_{CR1} ~3) 計測している.

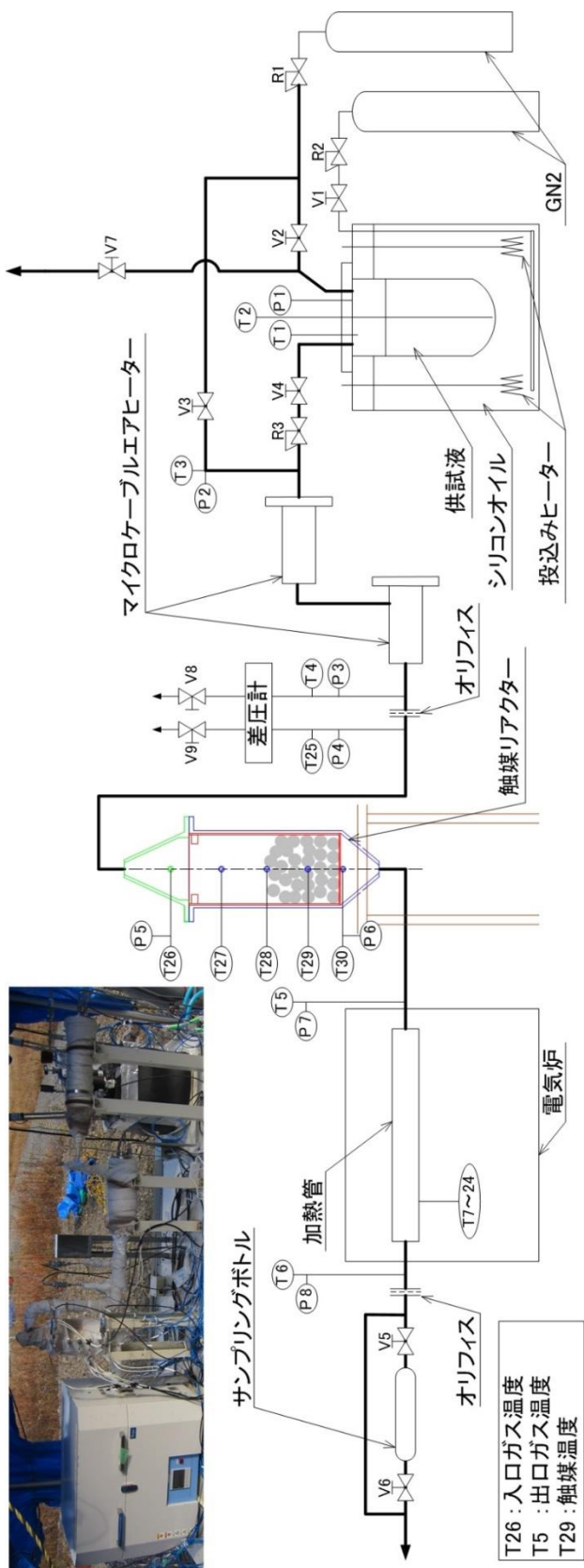


図 3-4 動的環境下における実験の装置概要

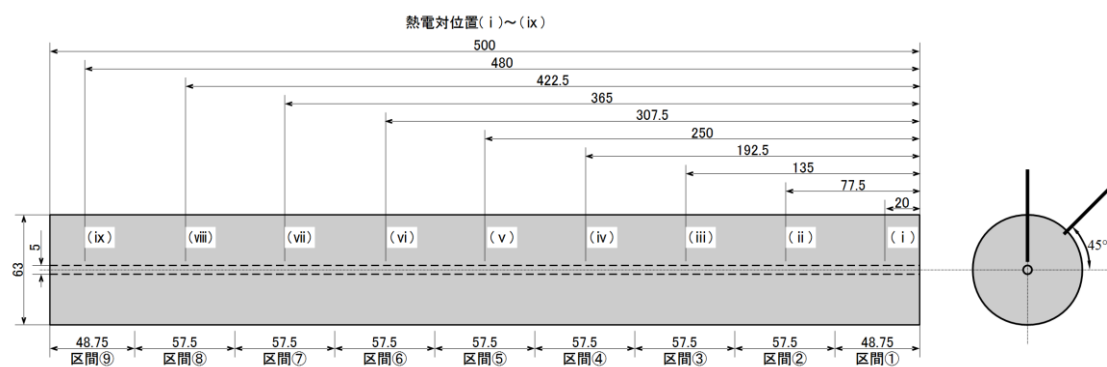


図 3-5 加熱管の熱電対位置

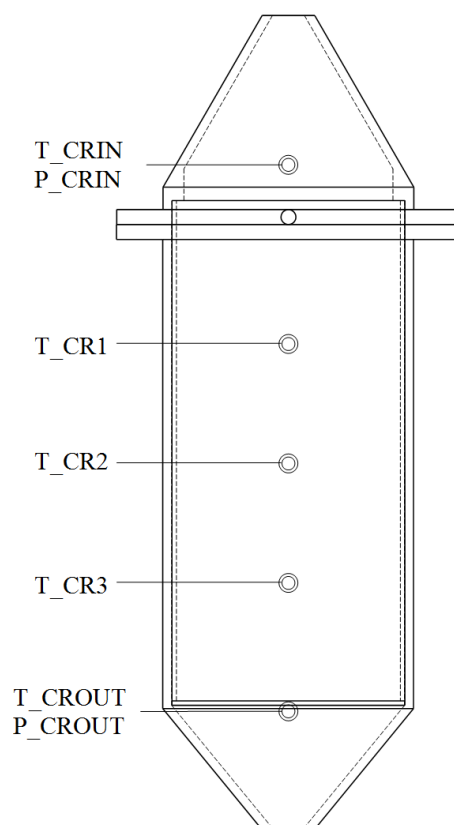


図 3-6 触媒リアクター概略

第 4 章 メチルシクロヘキサン (MCH) の熱分解吸熱特性

本章では、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としてメチルシクロヘキサン (MCH) に対して白金触媒を用いた準静的環境下および動的環境における加熱流通実験によって熱分解吸熱特性を実験的に検証した。また、反応の理論的な考察を行い、触媒を用いた熱分解吸熱特性の基本的なメカニズムを明らかにした。

4-1 準静的環境下における実験の評価結果

4-1-1 触媒の効果について

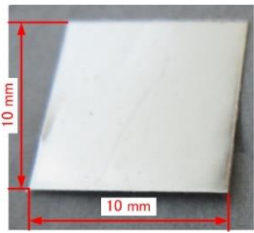
熱分解吸熱特性の検証として、準静的環境下において供試流体の MCH に対して触媒を用いた加熱流通実験を実施した。本実験では、動的環境下における実験で使用する触媒の選定と触媒量の決定のために、白金触媒の形状の違いによる反応性を評価し、供試流体と触媒との接触時間に対する反応性を評価した。

まず、準静的環境下における昇温実験による触媒の形状に対する反応性評価の結果について述べる。昇温実験の実験条件を表 4-1 に示す。混合ガス流量は供試流体の MCH とキャリアガスの GN_2 との混合ガスの体積流量を示しており、実験中を通してほぼ一定であった。また、MCH の質量流量は GN_2 の圧力 (0.1 MPaA) と MCH の 0 °C における蒸気圧との比によって算出した。触媒は白金の板および粉末、担体であるアルミナに白金を担持した白金/アルミナ担持触媒 (0.5wt% Pt/ Al_2O_3) の 3 種類を用いた。触媒は供試流体と接触する表面積が重要であるため、3 種類の触媒の表面積がほぼ均一になるように揃えた。表面積は Pt 板 6 枚の和を基準に $1.22 \times 10^3 \text{ mm}^2$ とした。ただし、Pt/ Al_2O_3 に関しては担体のアルミナに白金粒子が 0.5 wt% 担持された市販の担持触媒であり、白金の表面積を正確に算出することが困難であるため、Pt/ Al_2O_3 の球の表面積を採用した。評価に用いた供試流体が反応した割合を示す反応率と反応後の供試流体以外の成分の割合を示す選択率をそれぞれ式 (4-1), (4-2) に示す。

$$\text{反応率 [\%]} = \left(1 - \frac{\text{供試流体の area}}{\text{totalarea}} \right) \times 100 \quad (4-1)$$

$$\text{選択率 [\%]} = \frac{\text{各成分の area}}{(\text{totalarea} - \text{供試流体の area})} \times 100 \quad (4-2)$$

表 4-1 準静的環境下昇温実験の実験条件

供試流体	MCH		
キャリアガス	N ₂		
混合ガス流量	20 ml/min		
MCH 質量流量	2.3×10 ⁻⁵ g/s		
実験温度	373～1023 K (50 K 刻み)		
触媒	Pt		Pt/Al ₂ O ₃ (0.5wt%)
形状	板	粉末	粒状
	10×10× 0.1mm, 6 枚	粒径 50 μm	粒径 2.8～4.5 mm
触媒質量	1.1 g	0.44 g	2.0 g (Pt/Al ₂ O ₃)
			0.01 g (Pt のみ)
外観写真			

式 (4-1) (4-2) の area とは、ガスクロマトグラフィーの出力曲線が示すピーク面積を示す。使用した FID ガスクロマトグラフィーは炭素数に比例した出力を示すので、反応率と選択率の単位の % は質量% (wt%) を表す。式 (4-1) (4-2) の area とは、ガスクロマトグラフィーの出力曲線が示すピーク面積を示す。式 (4-1) における基準下流 area とは、実験温度において触媒を用いず反応管上流および下流でガスサンプリングしたデータを基にしている。式 (4-1) は反応過程におい

て、使用する FID ガスクロマトグラフィーでは検出できない成分も含めて反応率を計算するために用いた。昇温実験の結果として、図 4-1 に触媒形状による温度と反応率の関係を示す。ただし、反応率は昇温時と降温時の値の平均値を用いている。いずれの形状においても、約 400 ～ 700 K の温度範囲で反応が進行しており、触媒を用いない場合と比較して分解開始温度が約 350 K 低下していることが判明した。とくに $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合では Pt の板や粉末に比べ高い反応率を示した。800 K 以上の反応は触媒を用いない場合と同様の傾向にあり、触媒の有無によらない熱分解反応であることが分かる。

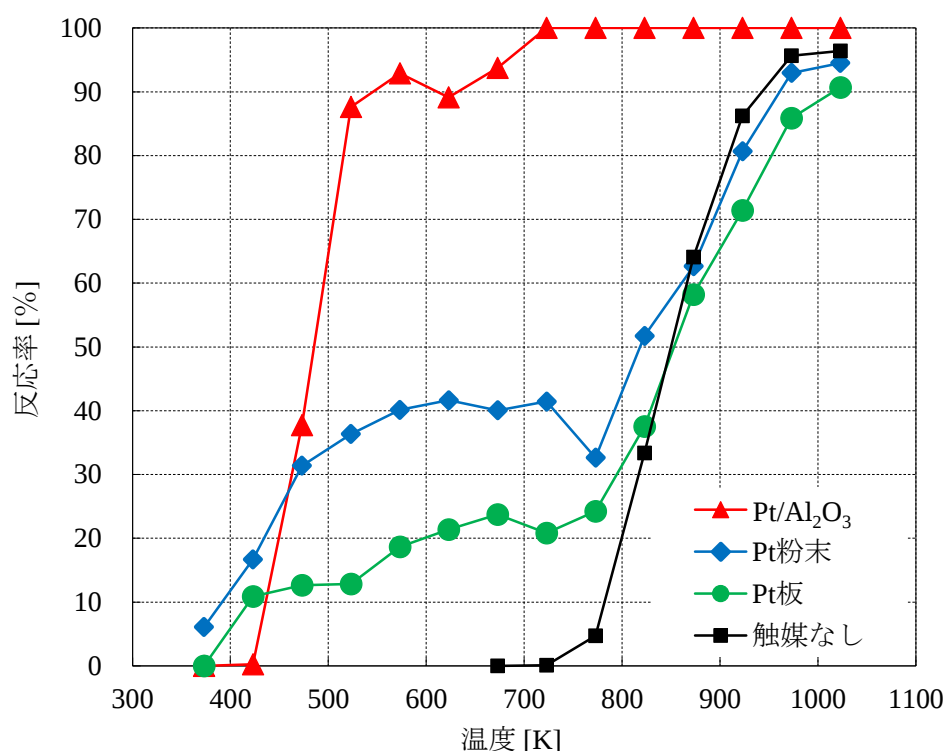
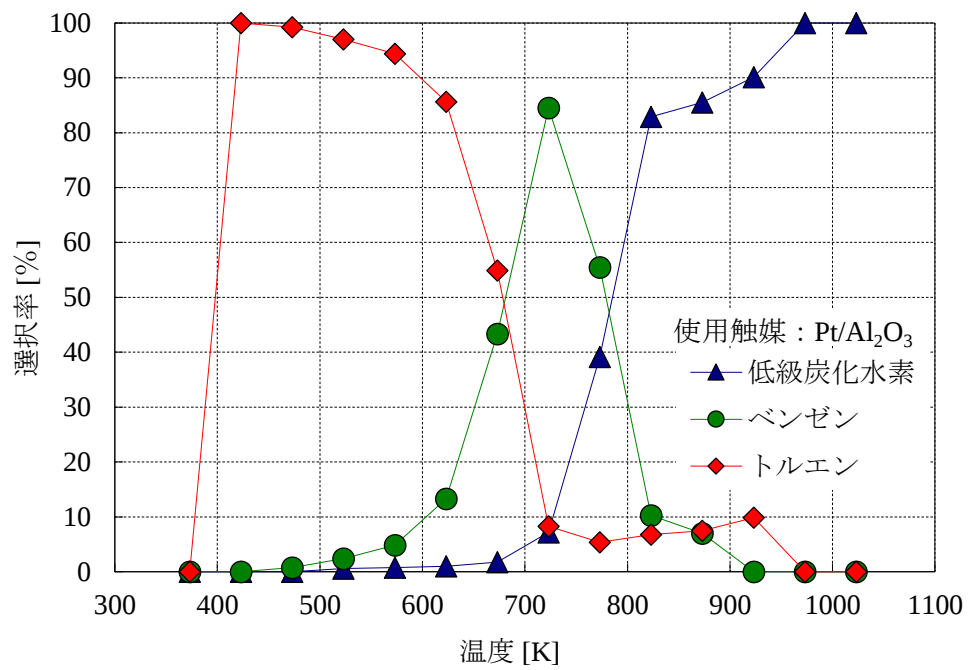
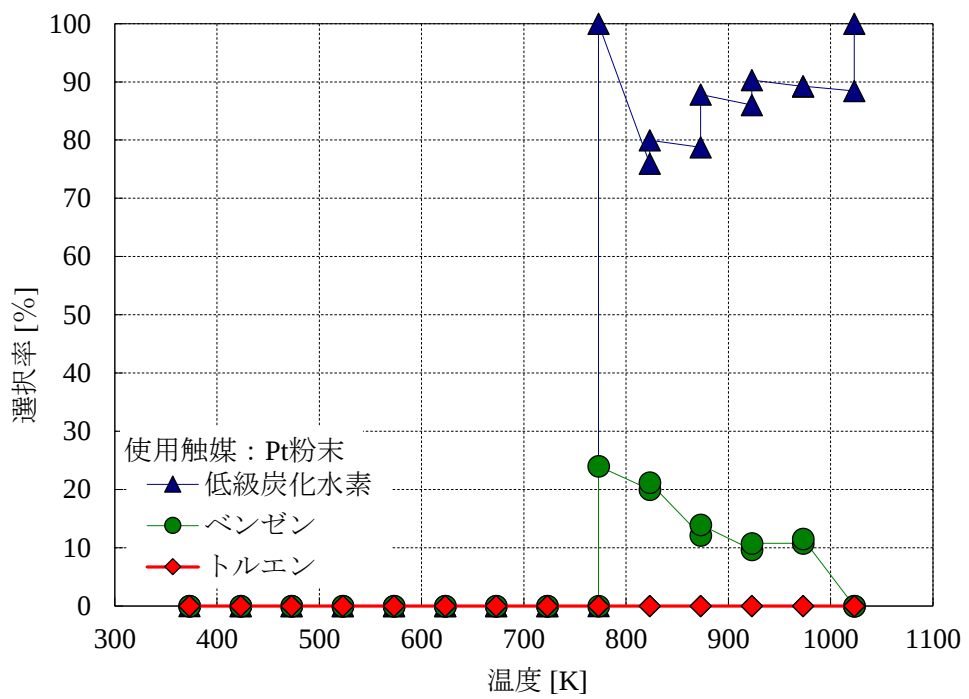


図 4-1 触媒形状による温度と反応率の関係

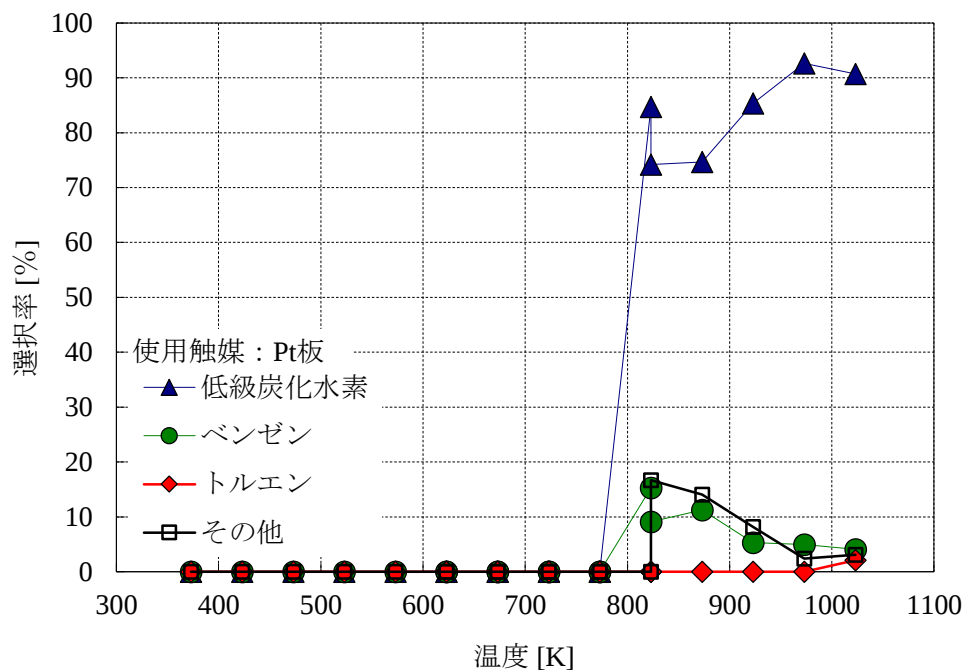
次に図 4-2 (a) ～ (c) に昇温実験での各触媒形状における温度と反応後の MCH 以外の各ガス成分の割合である選択率を示す



(a) Pt/Al₂O₃



(b) Pt 粉末



(c) Pt 板

図 4-2 温度と各成分の選択率の関係

また，得られた生成物から MCH の反応を推定した反応経路を図 4-3 に示し，表 4-2 に図 4-3 の番号に対応する反応式と熱量変化を示す．表 4-2 の標準反応エンタルピーは反応による熱量変化を示しており，正の値は吸熱反応，負の値は発熱反応をそれぞれ示しており，トルエンとベンゼンが生成する反応①と反応②が吸熱反応でそれ以外の反応は発熱反応であることが分かる．

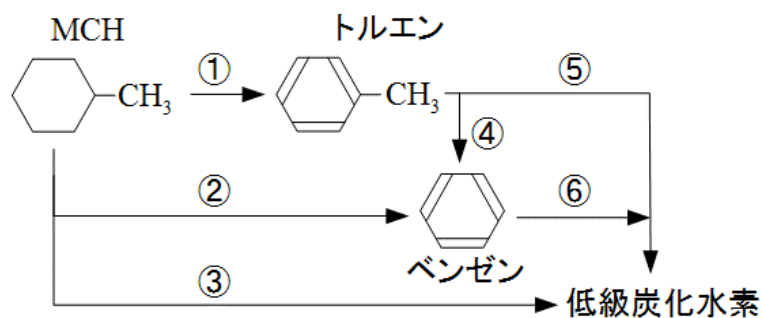


図 4-3 実験から推定した MCH の反応経路

表 4-2 MCH の反応の熱量変化

番号	反応式	標準反応 エンタルピー		標準反応 エントロピー
		ΔH_r°		ΔS_r°
		kJ/mol	kJ/kg	J/(mol・K)
C ₇ H ₁₄ （メチルシクロヘキサン）の反応				
①	C ₇ H ₁₄ → C ₇ H ₈ + 3H ₂	205.1	2089	368.8
②	C ₇ H ₁₄ → C ₆ H ₆ + CH ₄ + 2H ₂	162.4	1654	372.9
③	C ₇ H ₁₄ → 3CH ₄ + 5C + H ₂	-69.91	-712.0	368.5
C ₇ H ₈ （トルエン）の反応				
④	C ₇ H ₈ + H ₂ → C ₆ H ₆ + CH ₄	-42.67	-434.6	4.105
⑤-1	C ₇ H ₈ → 2CH ₄ + 5C	-200.1	-2038	80.43
⑤-2	C ₇ H ₈ + 2H ₂ → 3CH ₄ + 4C	-275.0	-2801	-0.3200
C ₆ H ₆ （ベンゼン）の反応				
⑥	C ₆ H ₆ + H ₂ → 2CH ₄ + 4C	-232.3	-2366	-4.425

加えて、表 4-2 の反応① ～ ⑥の反応について温度とギブズ自由エネルギーの関係を整理したグラフを図 4-4 に示す。ギブズ自由エネルギー ΔG_r は各反応について反応が生じる可能性の有無を示し、式 (4-3) で表すことができる。式 (4-3) において、 $\Delta G_r < 0$ の場合、正反応が生じる。 $\Delta G_r > 0$ の場合、たとえ触媒を用いたとしても、正反応が生じることはない。

$$\Delta G_r = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \quad (4-3)$$

ΔG_r [J/mol]: ギブズ自由エネルギー, ΔH_r° [J/mol]: 標準反応エンタルピー,
 ΔS_r° [J/(mol · K)]: 標準反応エントロピー, T [K]: 温度

図 4-4 より、550 K 以上では表 4-2 に示したどの反応も起こる可能性があることがわかる。実験結果とこれらの各反応の熱量変化などを踏まえて図 4-2 (a) ～ (c) で示した各触媒形状での反応に

ついて評価する.

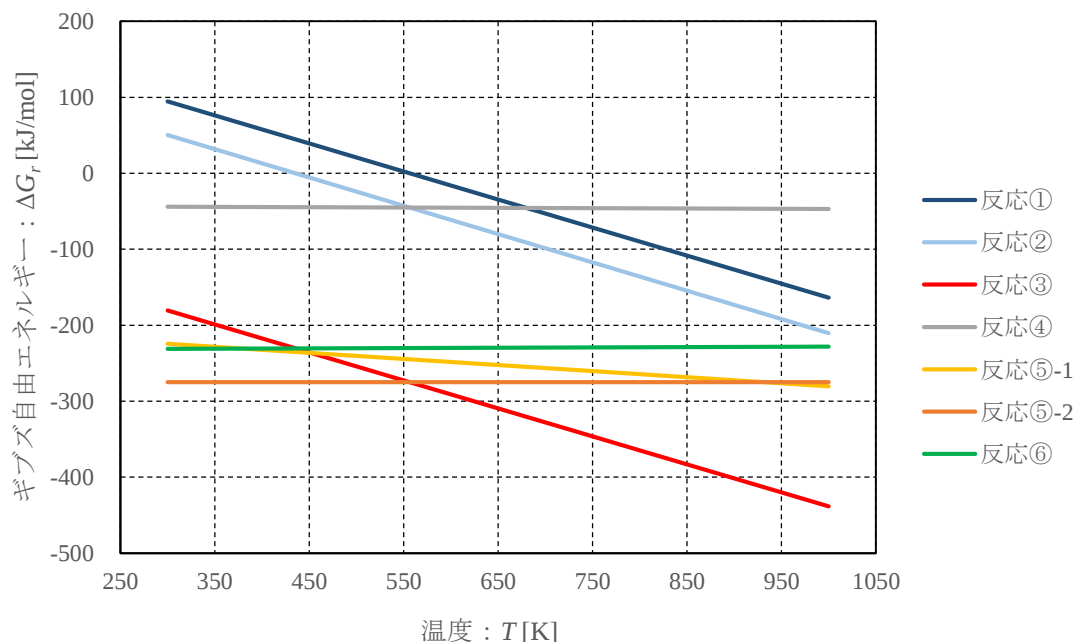


図 4-4 温度とギブズ自由エネルギーの関係

図 4-2 (a) の Pt/Al₂O₃ の選択率より, 各温度における反応後の生成物を選択率が異なっていることから, 触媒効果によって反応が選択的に進行していることが分かる. 423 K ~ 623 K の温度範囲で反応後の生成物の 90 % 以上がトルエンであることを示しており, 図 4-1 の反応率と合わせると 523 ~ 623 K で反応率とトルエンの選択率が高い. さらに, 反応温度上昇に伴いトルエンの選択率が低下していることから, 比較的高い吸熱を示す①の脱水素反応は 523 ~ 673 K の温度範囲で選択的に促進されていることが分かる. これは白金の触媒効果によって反応機構が変化し, 反応の活性化エネルギーが低下していると考えられる. 貴金属である Pt は水素原子を解離させる触媒作用があり, 炭素—水素間の結合を切断することで反応が進行する. 図 4-5 に推定した MCH の脱水素反応の反応機構を示す.

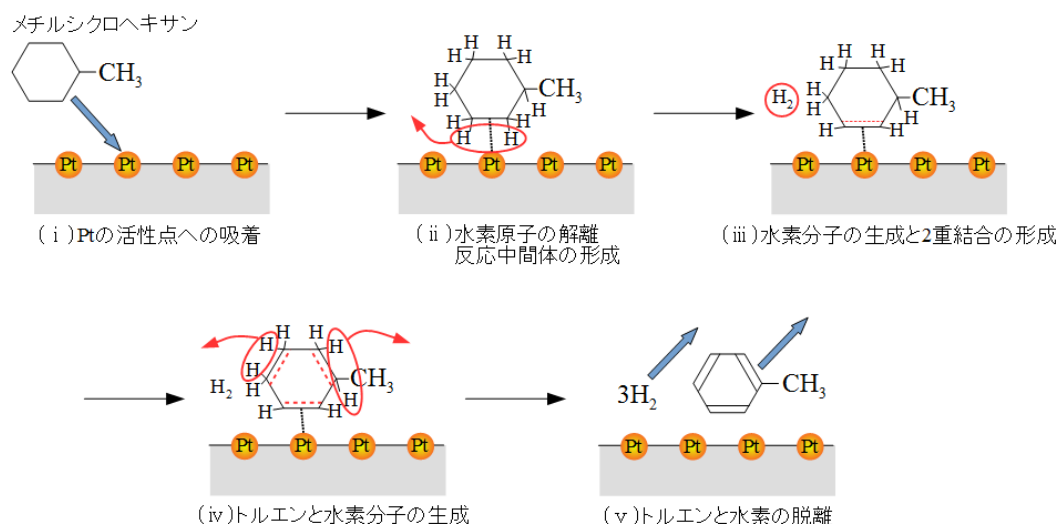


図 4-5 推定した MCH の脱水素反応の反応機構

673 K ~ 773 K の温度範囲ではベンゼンの選択率が増加していることから、生成されたトルエンのメチル基が水素で脱メチル化される④の反応および MCH からベンゼンが生成される②の反応が進行していることが分かる。また、773 K からは低級炭化水素の選択率が増加しており、図 4-1 の触媒を使用しない場合の反応率が増加する温度とほぼ一致することから、高温では MCH の熱分解反応③および生成したトルエン、ベンゼンの熱分解反応⑤、⑥が進行していることが分かる。これらのことから 523 ~ 673 K の温度範囲においてトルエンが生成する脱水素反応が進行することで高い吸熱量を有することが推定でき、それ以上の温度においては温度の増加に伴って吸熱量の減少および発熱量の増加が推定できる。

図 4-2 (b), (c) より、Pt 粉末および板の場合では、トルエンが生成されておらず、脱水素反応が進行していない可能性が高い。図 4-1 より、Pt 粉末および板は 400 K から反応していることを示しているが、図 4-2 (b), (c) では、400 ~ 800 K で選択率が 0 % であり、反応後のガス成分に MCH 以外の成分が検出されていないことを示している。これは反応管の下流でサンプリングした流体の MCH の量が減少していることから、使用したガスクロで検出できないような成分が生成されることや、炭化水素の重合物や炭素質が生成され、触媒表面に吸着していることが考

えられる。また、約 800 K から低級炭化水素とベンゼンの選択率が増加しており、Pt/Al₂O₃の場合と同様に MCH の熱分解反応である反応②および反応③、反応②により生成したベンゼンの熱分解反応である反応⑥などが進行していることが考えられる。このような反応率や選択率の違いは、白金粒子径が異なることで、活性を示す表面積が異なるためであると考えられる¹⁵⁾。特に Pt/Al₂O₃ が高活性を示すのは、白金微粒子が担体のアルミナ上で高分散状態になっているためである。

以上のことから、吸熱量の大きな脱水素反応を促進させるためには Pt/Al₂O₃ を用いることは有効である。また、800 K 以下の温度で MCH を反応させることによって、炭化水素中の炭素-炭素結合が切れる熱分解反応による低級炭化水素の生成を低減することになり、炭素析出の抑制に繋がる。また、表 4-1 に示すように実験に使用した触媒中の Pt の質量を比較すると Pt/Al₂O₃ では Pt 粉末の約 1/44, Pt 板の約 1/110 の白金質量でより効率良く反応を促進させることができる。したがって、再生冷却システムに白金を触媒として用いる場合には、少量で大きな吸熱効果が得られる担持触媒を使用することで製造コストの低減に繋がる。準静的環境昇温実験の結果から、触媒量による反応性評価を目的とした準静的環境等温実験には、Pt/Al₂O₃ を触媒に用いる。

4-1-2 滞留時間による吸熱量の推算

動的環境で使用する触媒の量の決定および吸熱量の推定のために準静的環境下における等温実験を実施した。本実験には、前述の触媒形状の違いによる反応性評価を目的とした準静的環境昇温実験において、MCH の脱水素反応に高い活性を示した Pt/Al₂O₃ を用いた。触媒と供試流体が接する滞留時間を定義し、滞留時間を変化させた実験の結果を述べる。実験条件を表 4-3 に示す。

表 4-3 準静的環境 573 K 等温実験の実験条件

供試流体	MCH
キャリアガス	N ₂
混合ガス流量	20 ml/min
MCH 質量流量	2.3×10 ⁻⁵ g/s
流通時間	150 min
実験温度	573 K
触媒	Pt/Al ₂ O ₃ (0.5wt%)
形状	粒状
	粒径 2.8~4.5 mm
質量	0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 g

実験温度は、昇温実験において最も脱水素反応が促進した 573 K とした。動的環境実験では、触媒を用いた熱分解吸熱の現象を把握するため、触媒通過前後で供試流体に十分な温度差が得られる吸熱量を推定し、使用する触媒の必要量を準静的環境実験の結果から決定した。キャリアガスの GN₂ と MCH の 0 °C の蒸気圧による混合ガスで流通させる準静的環境実験に比べ、動的環境実験では MCH の蒸気のみを流通させるため、MCH の質量流量は約 5.6×10⁴ 倍になり、流動状態が異なることから、MCH 流量と触媒質量との単純な割合で比較することは難しい。そこで、式 (4-3) に示すように反応器においての流体が触媒の充填区間を通過するまでの時間である滞留時間を用いて評価した¹⁶⁾。ただし、触媒体積は粒状の触媒を単純な球体として仮定した。また、吸熱量の推定を行うために、MCH の脱水素反応に着目し、式 (4-1) で示した反応率と反応後の生成物中に含まれるトルエンの割合から式 (4-4) に示すトルエン生成率を定義した。

$$t = \frac{V_t - V_{cat.}}{Q} \quad (4-3)$$

t [s] : 滞留時間, V_t [m³] : 反応器の触媒区間容 積, $V_{cat.}$ [m³] : 触媒体積,
 Q [m³/s] : 混合ガスの体積流量

$$\text{トルエン生成率 [\%]} = \text{反応率 [\%]} \times \text{生成物中のトルエンのモル分率} \quad (4-4)$$

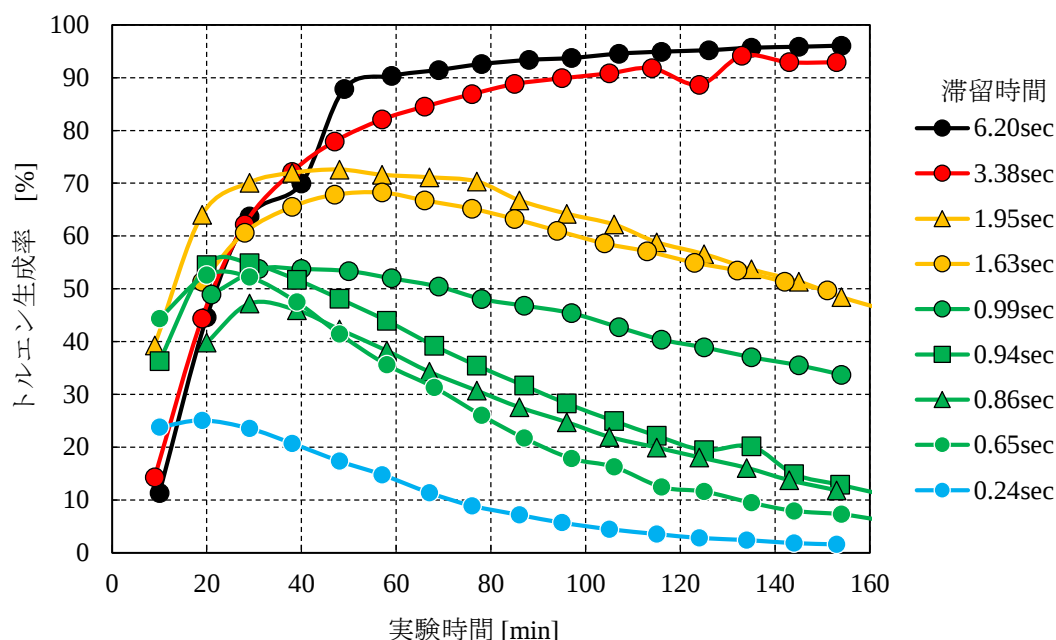


図 4-4 MCH の流通時間とトルエン生成率の関係 (573 K 等温)

式 (4-4) は反応によって生成されるトルエンの割合を表している．図 4-4 に MCH の流通時間と式 (4-7) で定義したトルエン生成率の関係を，式 (4-3) で定義した滞留時間で整理したものを示す．図 4-3 の結果より，触媒質量の変化により脱水素反応の割合が異なり，150 分の実験では，滞留時間が長いほど脱水素反応が促進されていることが分かる．特に滞留時間が 3.38 sec 以上では，MCH の 90 % 以上が脱水素反応によりトルエンに変化していることがわかった．したがって，供試燃料である MCH と接触させる $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒質量を変化させることで，脱水素反応による吸熱量を変化させることが可能である．

4-1-3 動的環境下における実験で使用する触媒量の決定

動的環境下における触媒を用いた加熱流通実験では，温度の低下によって吸熱現象を確認すると共に吸熱量を評価する．そこで，準静的環境における実験の結果を利用して，吸熱現象を確認

するために十分な温度差が得られる脱水素反応の反応割合と必要な触媒量を決定する。

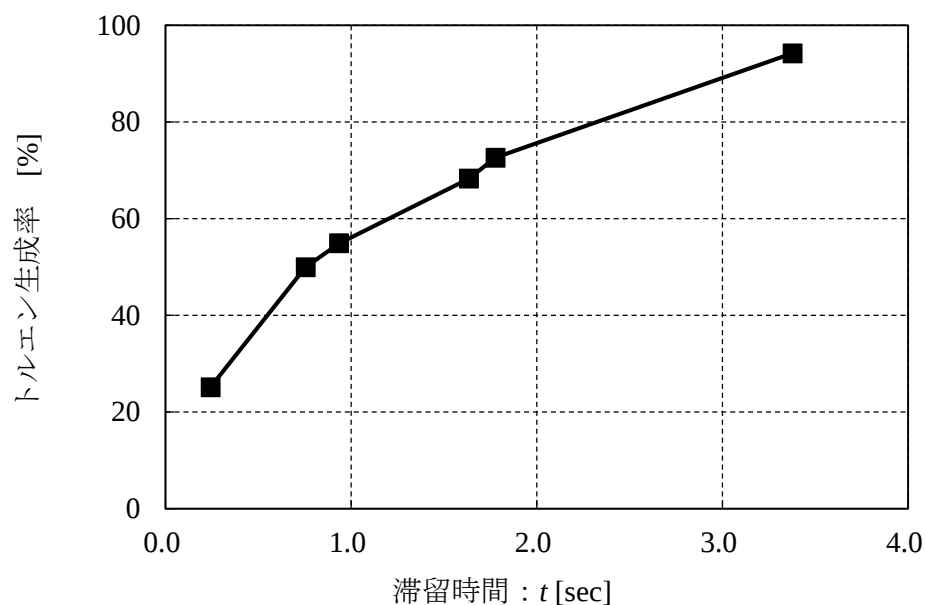


図 4-6 滞留時間とトルエン生成率の関係

図 4-4 において、各滞留時間に対するトルエン生成率の最大値を用いて整理したグラフを図 4-6 に示す。トルエン生成率を MCH の脱水素反応による吸熱量の割合と仮定すると、図 3-2 よりトルエン生成率 100 % の時の理論吸熱量は 2085.9 kJ/kg である。一方、573 K から 100 K 温度低下した時の MCH の比エンタルピーの差は約 247 kJ/kg である。過去の動的環境実験より⁸⁾、平均 MCH 流量 1.3 g/s を用い、図 4-6 の滞留時間に対するトルエン生成率を考慮すると、触媒質量 300 g の時、滞留時間は約 0.3 sec で、トルエン生成率は約 30 % となり、この時の予想される吸熱量は約 600 kJ/kg となる。したがって、動的環境実験で使用する触媒質量を 300 g と決定した。

4-2 動的環境下における実験の評価結果

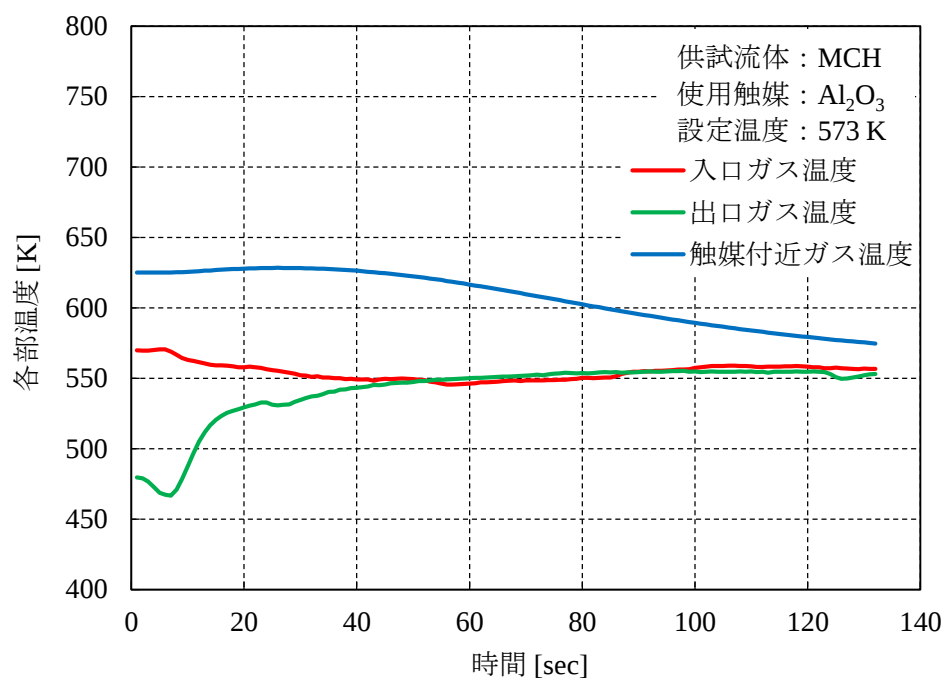
4-2-1 触媒の効果について

供試流体の MCH の蒸気を流通させた動的環境下における熱分解吸熱特性の評価結果について述べる．動的環境下における実験条件を表 4-4 に示す．

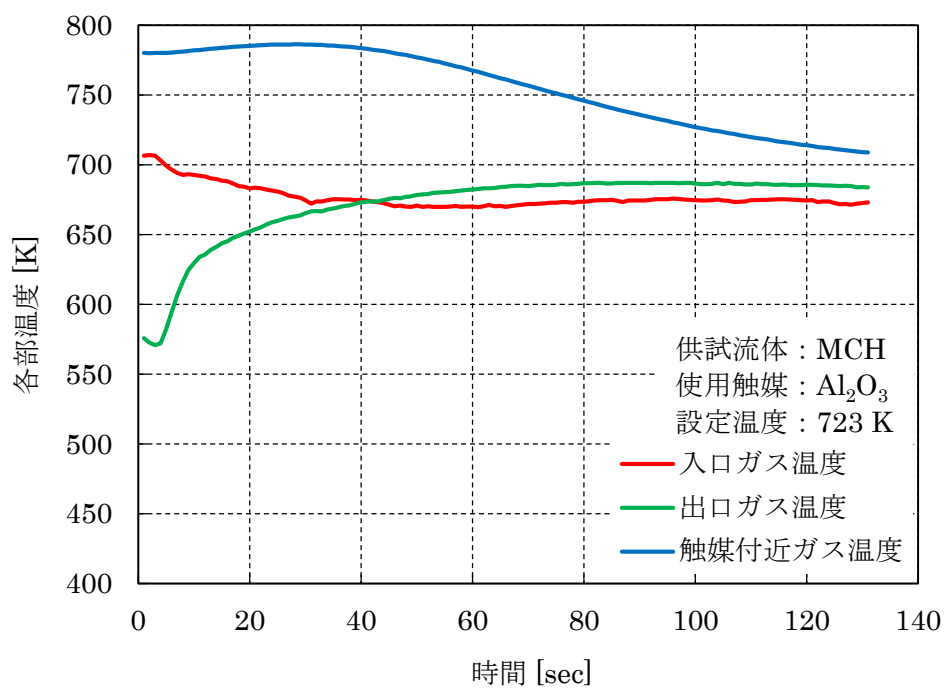
表 4-4 動的環境下における実験の実験条件

供試流体	MCH	
質量流量	1.2 ～1.6 g/s	
流通時間	120 sec	
実験温度	423～723 K	
使用触媒	Pt/Al ₂ O ₃ (0.5wt%)	γ-Al ₂ O ₃
触媒質量	300 g	
触媒形状	粒状	
触媒粒径	2.5 ～4.5 mm	2.0 ～ 4.0 mm
外観写真		

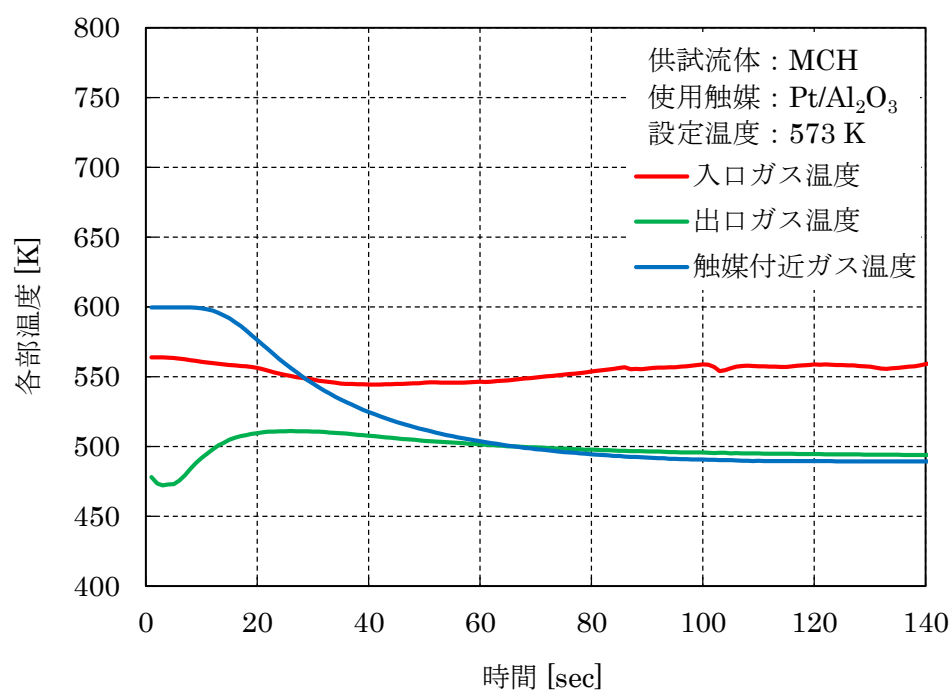
流量は圧縮性を考慮し，触媒リアクター上流に配置したオリフィス（φ2）によるチョーク流量から算出した結果，約 1.2 ～ 1.6 g/s であり，平均流量で約 1.4 g/s であった．触媒リアクター内部には Pt/Al₂O₃ または γ-Al₂O₃ を充填した．γ-Al₂O₃ は Pt/Al₂O₃ の担体で，飽和炭化水素化合物の分解に不活性であることから，本実験で使用した実験装置について触媒効果がない場合の装置特性を確認するために使用した．触媒量は 4-1-3 項で示した通り，準静的環境下における実験の結果を反映し，300 g とした．



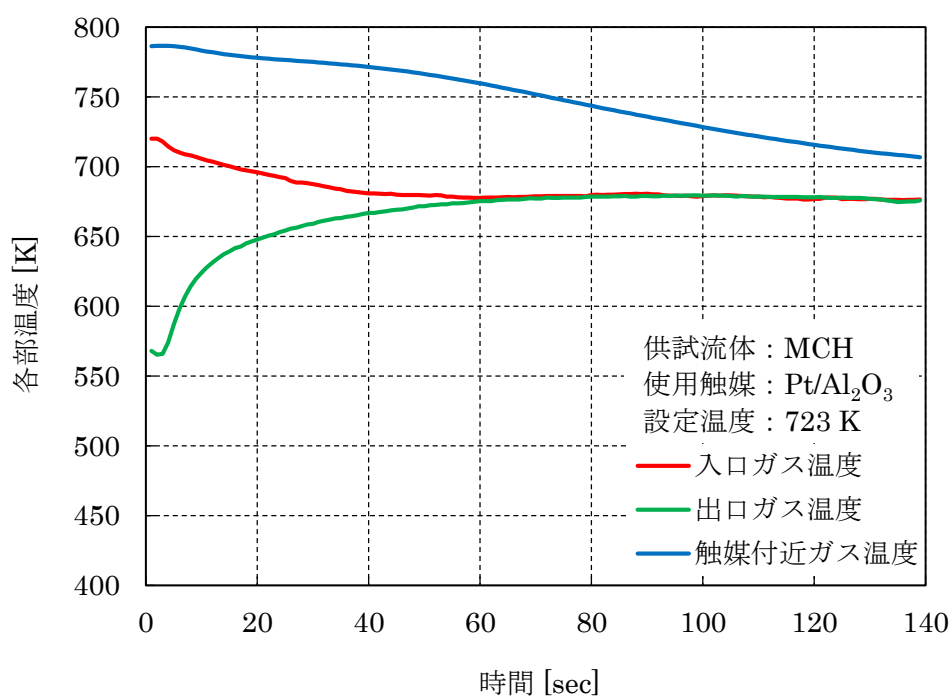
(a) Al_2O_3 , 573 K の場合



(b) Al_2O_3 , 723 K の場合



(c) Pt/Al₂O₃, 573 K の場合



(d) Pt/Al₂O₃, 723 K の場合

図 4-7 供試流体温度の時間変化

触媒リアクターの入口と出口および触媒付近の供試流体温度の時間変化のうち、 γ - Al_2O_3 および $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ について 573 K の場合と 723 K の場合を例として図 4-7 (a) ～ (d) に示す。図 4-7 より、約 60 秒から供試流体の温度がほぼ安定している。同図 (c), (d) より、 γ - Al_2O_3 の結果を見ると、723 K の場合の方が 523 K の場合に比べ、温度が高いが、どちらもほぼ同様の傾向を示している。同図 (a), (b) より、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の結果を見ると、573 K の場合では、触媒リアクターの入口と出口で約 60 K の温度差があるのに対し、723 K の場合では、入口と出口でほぼ同じ温度である。また、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の 723 K の場合では、 γ - Al_2O_3 の場合とほぼ同様の傾向を示しており、吸熱反応が進行していないと考えられる。

4-2-2 メチルシクロヘキサン (MCH) の吸熱量評価

吸熱量は触媒前後の流体の比エンタルピーの変化量として式 (4-5) より算出した。比エンタルピーは実験で得られた温度と圧力から NIST Thermophysical Properties of Hydrocarbon Mixtures Database (SUPERTRAPP) を用いて算出した。ただし、反応後の供試流体の全成分の割合を詳細に分析することは困難であったが、反応後の分析ができた成分のうち 90%以上が MCH であったことから、出入口の比エンタルピーは MCH の値を使用した。

$$Q_{CR} = h(T_{OUT}) - h(T_{IN}) \quad (4-5)$$

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,

ここで、比エンタルピーの変化量が 0 とは、触媒リアクターの入口と出口で供試流体に温度差がなく、比エンタルピーが変化していないことを示しており、負の値は吸熱を示す。リアクター入口の供試流体温度に対する式 (4-5) で算出した触媒リアクターの入口と出口における MCH の比エンタルピーの変化量を 2 種類の触媒 γ - Al_2O_3 および $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ について図 4-8 に示す。図 4-8 の比エンタルピーの変化量の各点は、独立した実験において流体の状態が安定している約 110 ～

120 秒の平均値である。実験結果のばらつきは、各実験において実験開始時の触媒温度および流体温度などの実験条件を厳密に合わせることが困難であり、実験装置特性によるばらつきである。リアクター入口の供試流体温度は供試流体の流通開始から終了までの約 120 秒間でほぼ設定温度で一定に保たれているため、これを各実験温度とした。

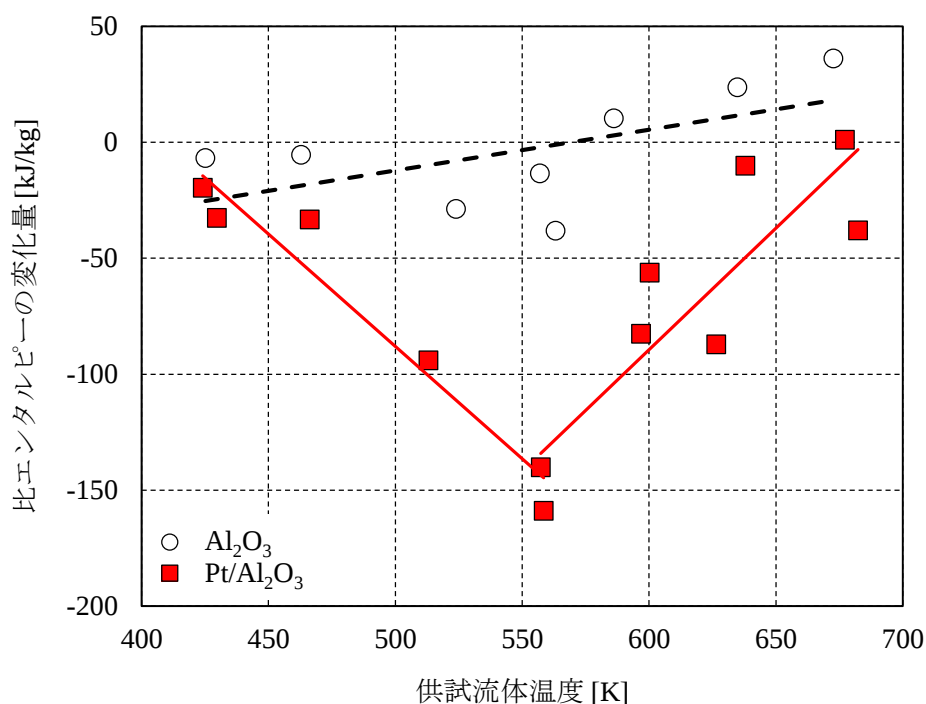


図 4-8 流体温度に対する比エンタルピーの変化量

実験データとして用いた値は流体が安定している 100 秒以降での値であり、各実験誤差は平均値に対して ± 1.5 %以内であった。担体である γ -Al₂O₃ 触媒を用いた場合には、触媒リアクターを MCH が通過する際、比エンタルピーの変化は温度上昇に伴い増加傾向ではあるが、その値は微小であり、熱分解反応が生じている可能性は低い。一方、Pt/Al₂O₃ 触媒を用いた場合には、約 560 K で熱量が最小値を示しており、この時の吸熱量は約 150 kJ/kg であった。また、再現性を確認した実験においても同様の傾向が見られた。触媒 Pt/Al₂O₃ と γ -Al₂O₃ を比較すると、 γ -Al₂O₃ の場合には、比エンタルピーの変化が微小であるが、Pt/Al₂O₃ の場合には、比エンタルピーの変化

が大きくなる温度が存在し，これは白金の触媒効果であると考えられる．

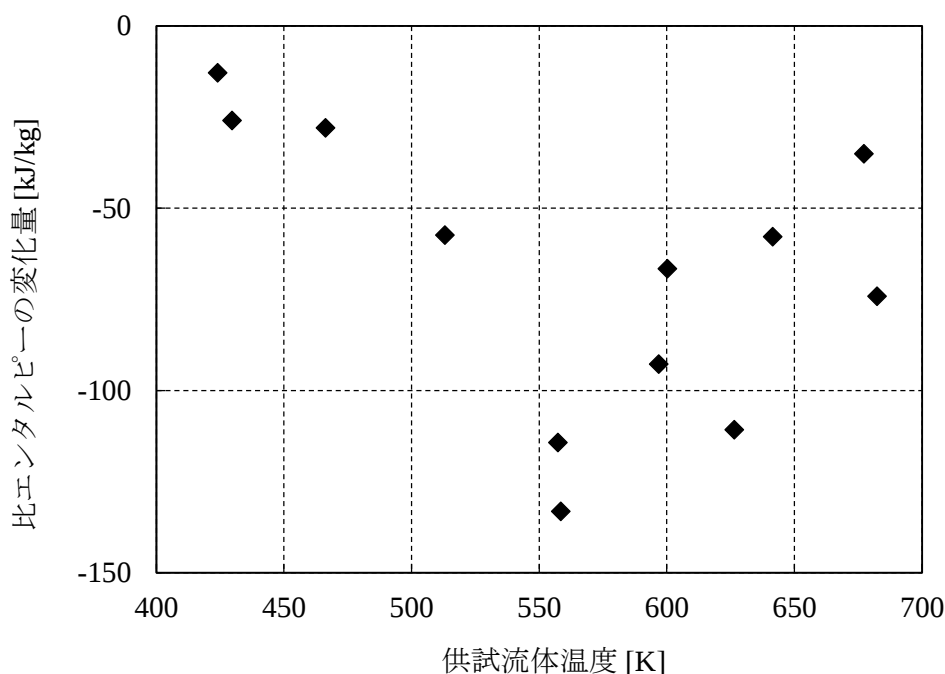


図 4-9 Pt/Al₂O₃ と γ-Al₂O₃ との熱量差

図 4-8 の比エンタルピーの変化量について Pt/Al₂O₃ と γ-Al₂O₃ の差をとったグラフを図 4-9 に示す．図 4-9 は，供試流体の MCH と反応しない γ-Al₂O₃ の値を差引くことで装置特性を排除した白金の触媒効果を示している．図 4-2 (a) より，準静的環境実験において，Pt/Al₂O₃ 触媒を用いた場合には，523～623 K の温度範囲で比較的吸熱量の大きな脱水素反応が促進され，それ以上の温度では吸熱反応に加えて発熱反応も進行している．動的環境実験においても図 4-9 に示すように約 560 K で吸熱量は最大になり，また，それ以上の温度では吸熱量が小さくなっている．これらの実験結果から，準静的環境において脱水素反応が促進される温度範囲と動的環境において吸熱量が大きくなる温度範囲は一致しており，更にトルエンが検知されていることから判断して動的環境における比エンタルピーの変化量の増加は脱水素反応による吸熱であるといえる．

4-1-3 項の準静的環境等温実験の結果に基づいて，動的環境実験に使用する触媒量を決定すると

ともに、その時に予想される吸熱量を算出した。動的環境で得られた実験結果と比較すると予想した吸熱量の約 25 % 程度であった。実際の吸熱量が予想した値と異なる理由として、吸熱量が多い 573 K では MCH の温度が約 50 K、触媒の温度が約 70 K 低下しており、吸熱により MCH および触媒自身の温度が低下することにより、実際に反応している温度が異なっているためであると考えられる。また、準静的環境と動的環境では MCH の質量流量が約 5.6×10^4 倍と流動状態が異なり、十分に触媒反応が進行していないことが考えられる。特にこのことが、実際の吸熱量が予想した吸熱量の約 25 % 程度となった大きな原因であると考えられる。このことは、反応後のガス成分分析の結果、90 % 以上を MCH が占めていたことから、MCH の約 10 % のみが反応していると考えられることから裏付けられる。

以上より、Pt/Al₂O₃ 触媒を用いて脱水素反応を進行させることによって、単純な熱分解による吸熱反応と比較して分解開始温度を約 400 K 低下でき、更に 523 ～ 623 K の範囲で吸熱量が多い脱水素反応を選択的に促進できたことから、より低温度での分解温度の制御と冷却能力の向上が実現できる可能性が明らかになった。

4-3 メチルシクロヘキサン (MCH) の熱分解吸熱特性のまとめ

熱分解吸熱性燃料 (EF) の特性を解明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としてメチルシクロヘキサン (MCH) に対して白金触媒を用いた準静的環境下および動的環境下における加熱流通実験によって熱分解吸熱特性を実験的に検証した。また、得られた実験結果から反応機構を推定し、触媒を利用した熱分解吸熱特性について理論的に検証した。MCH の熱分解吸熱特性について実験的、理論的な検証によって以下の知見を得た。

- 1) 準静的環境下における昇温実験によって、MCH に対して白金触媒を用いることで分解開始温度が約 350 K 低減できることを確認した。また、白金微粒子をアルミナに担持した $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いることで、523 ～ 623 K の温度範囲において比較的吸熱量が大きな脱水素反応を促進させることを確認した。 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いた実験によって得られた結果から、反応機構と反応による熱量変化を推定した結果、脱水素反応が促進される温度範囲において吸熱量が大きくなり、それ以上の温度では、吸熱量が減少することがわかった。
- 2) MCH に対して $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いた準静的環境下における等温実験によって、触媒量を変化させることで反応量が変化することを確認した。また、この結果を供試流体が触媒層を通過するまでの時間で定義した滞留時間で整理し、動的環境下における実験で使用する触媒質量と得られる吸熱量を推定した。
- 3) 動的環境下における加熱流通実験によって、MCH に対して $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いることで約 450 K から吸熱による温度の低下を確認し、約 560 K において吸熱量が最大になり、それ以上の温度では吸熱量が減少することを確認した。この結果は、準静的環境下における実験的および理論的な検証によって明らかにした温度に対する生成物の割合や熱量変化の傾向とよく一致する。また、準静的環境下における等温実験で推定した吸熱量に対して約 25 % という結果を得た。この差異は、準静的環境の場合に比べて動的環境の場合では、MCH の質量流量

は約 5.6×10^4 倍であることから流動状態大きく異なり，十分に触媒反応が進行していないことが考えられる．

以上のように，熱分解吸熱性燃料（EF）について，MCH を用いた理論的および実験的な検証によって熱分解吸熱特性の基本的なメカニズムを解明した．これにより，炭化水素系燃料の熱分解吸熱特性を活用した再生冷却能力の向上，および，再生冷却壁温度が制御できることによる再生冷却システムの長寿命化に寄与する．

第5章 バイオエタノール（BE）の熱分解吸熱特性

5-1 準静的環境下における実験の概要

過去の研究で実施されたバイオエタノールの準静的環境下における実験の概要を表 5-1, 5-2 に示す。触媒として、アルコールの脱水反応に活性を示す γ - Al_2O_3 および炭化水素化合物の脱水素反応に活性を示す $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた実験によって、BE の熱分解開始温度の低減が報告されている。また、BE の熱分解反応による生成物はメタン、エタン、エチレン、ジエチルエーテル、アセトアルデヒドであり、触媒の種類によって各温度における生成物の割合が異なることから、支配的になる反応が変化していることが報告されている¹⁰⁾。

表 5-1 BE の熱分解開始温度

触媒種類	熱分解開始温度
なし	約 650 K
γ - Al_2O_3	約 550 K
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	約 370 K

表 5-2 推定される熱分解反応

番号	反応式	標準反応 エンタルピー		標準反応 エントロピー
		ΔH_r°		ΔS_r°
		kJ/mol	kJ/kg	J/(mol・K)
C ₂ H ₅ OH（エタノール）の反応				
①	C ₂ H ₅ OH → 0.5(C ₂ H ₅) ₂ O + 0.5H ₂ O	-11.76	-255.3	-16.85
②	C ₂ H ₅ OH → CH ₃ CHO + H ₂	69.10	1500	112.2
③	C ₂ H ₅ OH → CH ₄ + CO + H ₂	49.81	1081	231.7
④	C ₂ H ₅ OH → C ₂ H ₄ + H ₂ O	45.84	995.1	125.3
(C ₂ H ₅) ₂ O（ジエチルエーテル）の反応				
⑤	(C ₂ H ₅) ₂ O → 2C ₂ H ₄ + H ₂ O	115.2	1554	284.4
⑥	(C ₂ H ₅) ₂ O → 2CH ₄ + H ₂ O + 2C	160.0	2159	552.7
CH ₃ CHO（アセトアルデヒド）の反応				
⑦	CH ₃ CHO → CH ₄ + CO	-19.30	-438.0	119.5

表 5-2 の各反応において，反応①および⑦のみが発熱反応であり，それ以外の反応は吸熱反応である．

5-2 動的環境下における実験の評価結果

5-2-1 バイオエタノールの熱分解吸熱現象の評価

供試流体のバイオエタノール（BE）の蒸気を流通させた動的環境下における熱分解吸熱特性現象の評価結果について述べる．動的環境下における実験条件を表 5-3 に示す．本実験では，不活性である窒素ガス（GN₂）を流通させることで，装置特性の確認および供試流体の BE との比較を行った．

表 5-3 動的環境実験の実験条件（BE，触媒なし）

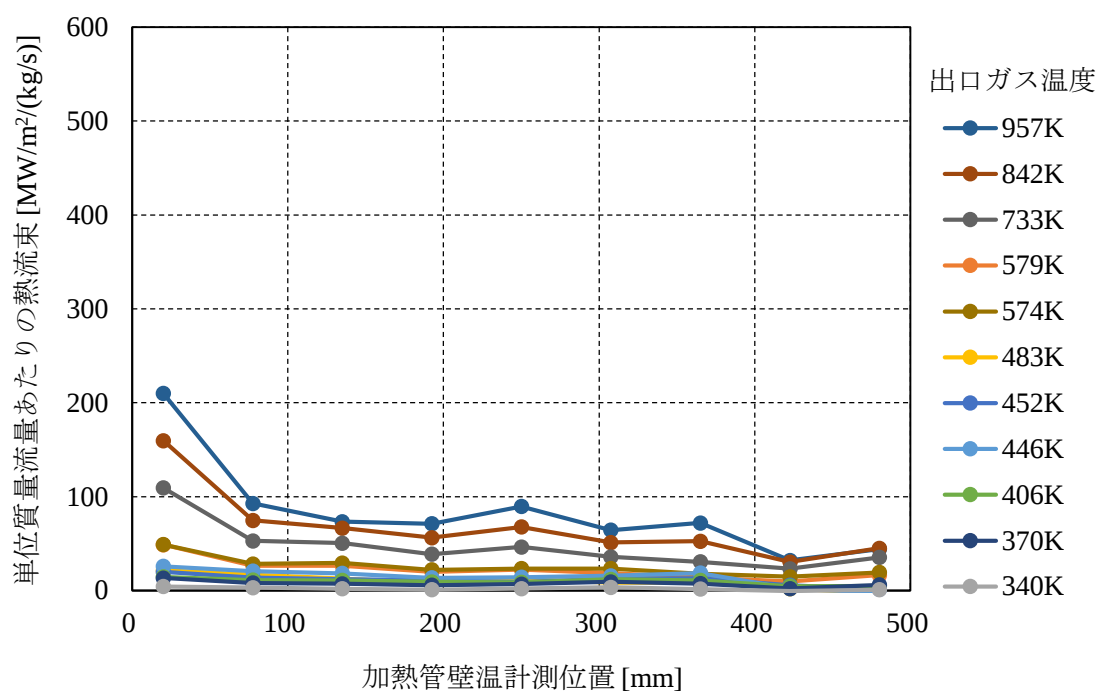
供試流体	BE（GN ₂ ）
質量流量	0.5 ～2.0 g/s
流通時間	120 sec
実験温度	400～950 K

図 3-5 に示したように，加熱管の内壁と外壁の温度を軸方向に 9 箇所計測し，各計測位置における電気炉からの投入熱量を式（5-1）から算出した．また，加熱管内の各計測点における流体の単位質量あたりの熱流束を式（5-2）より算出した．ただし，熱流束の面積は，図 3-5 に示したように各計測点に対応して軸方向に 9 つの範囲で分け，加熱管の内側の表面積とした．

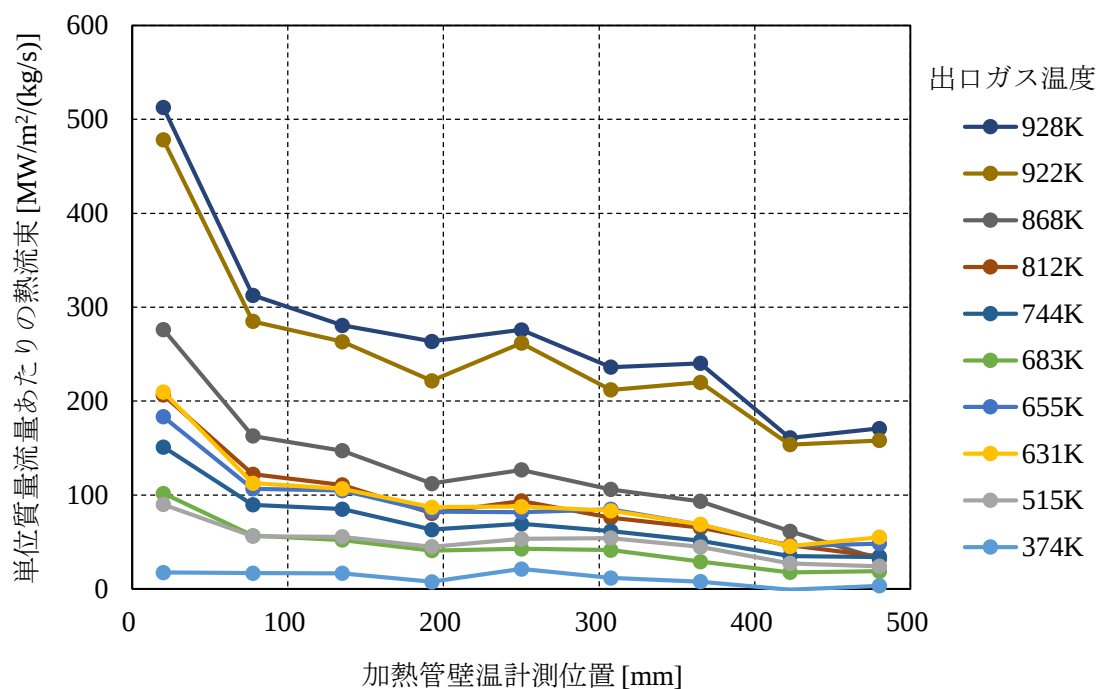
$$Q_{inp.} = \frac{2\pi\lambda L(T_{ow} - T_{iw})}{\dot{m} \ln\left(\frac{R}{r}\right)} \quad (5-1)$$

$$q_{inp.} = \frac{Q_{inp.}}{S} \quad (5-2)$$

$Q_{inp.}$ [J/kg] : 投入熱量, λ [W/(m・K)] : 加熱管熱伝導率, $\dot{m}$ [kg/s] : 質量流量,
 L [m] : 伝熱区間距離, R [m] : 加熱管外壁側半径, r [m] : 加熱管内壁側半径,
 T_{ow} [K] : 加熱管外壁温度, T_{iw} [K] : 加熱管内壁温度,
 $q_{inp.}$ [W・s/(kg・m²)] : 単位質量流量あたりの熱流束, S [m²] : 加熱管内側の表面積



(a) GN_2 の場合



(b) BE の場合

図 5-1 単位質量当たりの熱流束

横軸に温度の計測位置を示し、縦軸に式 (5-2) から算出した各計測位置における流体の単位質量流量あたりの熱流束を加熱管下流の流体温度で整理したグラフを GN_2 の場合と BE の場合で、それぞれ図 5-1 (a), (b) に示す。図 5-1 において温度の増加によって加熱管の温度差が増加し、単位質量あたりの熱流束が増大している。横軸の 0 の値は、加熱管の入口を示しており、熱流束が加熱管の入口付近で高い値を示しているのは加熱管の温度に比べて流体の温度が低く、熱の授受が大きいためである。 GN_2 の場合と BE の場合とを比較すると、加熱管下流の流体温度が同程度であっても熱流束は BE の方が高い値を示している。これは、 GN_2 に比べて BE の低圧比熱が 2 倍以上大きいため、流体への熱の供給が大きいためである。また、図 5-1 (b) より、BE の場合では、900 K を境に熱流束が飛躍的に増加しており、熱分解反応による吸熱効果であると考えられ、過去の準静的環境下における実験において熱分解による反応率が增加する温度範囲と一致することからも裏付けられる¹⁰⁾。

一方、加熱管の上流と下流の供試流体温度における比エンタルピーの変化量を供試流体の受熱量として式 (5-3) から算出した。比エンタルピーは実験で得られた温度と圧力から NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP) を用いて算出した。ただし、反応後の供試流体の全成分の割合を詳細に分析することは困難であったが、反応後の分析ができた成分のうち 90%以上を BE が占めていたことから、出入口の比エンタルピーは BE の値を使用した。

$$Q_{rec.} = h(T_{out}) - h(T_{in}) \quad (5-3)$$

$Q_{rec.}[\text{J/kg}]$: 受熱量, $h[\text{J/kg}]$: 比エンタルピー,

$T_{out}[\text{K}]$: 加熱管上流供試流体 温度, $T_{in}[\text{K}]$: 加熱管下流供試流体 温度

横軸に式 (5-1) から算出した投入熱量を示し、縦軸に式 (5-3) から算出した流体の受熱量を示したグラフを図 5-2 に示す。図 5-2 には、装置特性の把握のために流通させた GN_2 の場合と供試流体の BE を流通させた場合を併記しており、各点の温度は加熱管下流の供試流体温度を示している。まず、装置特性取得のための GN_2 の場合では、投入熱量の増加に伴って流体の受熱量も増加

している．また，投入熱量に比べ受熱量の方が小さいのは装置特性として熱損失があることがわかったので，これを基準として BE と比較する．

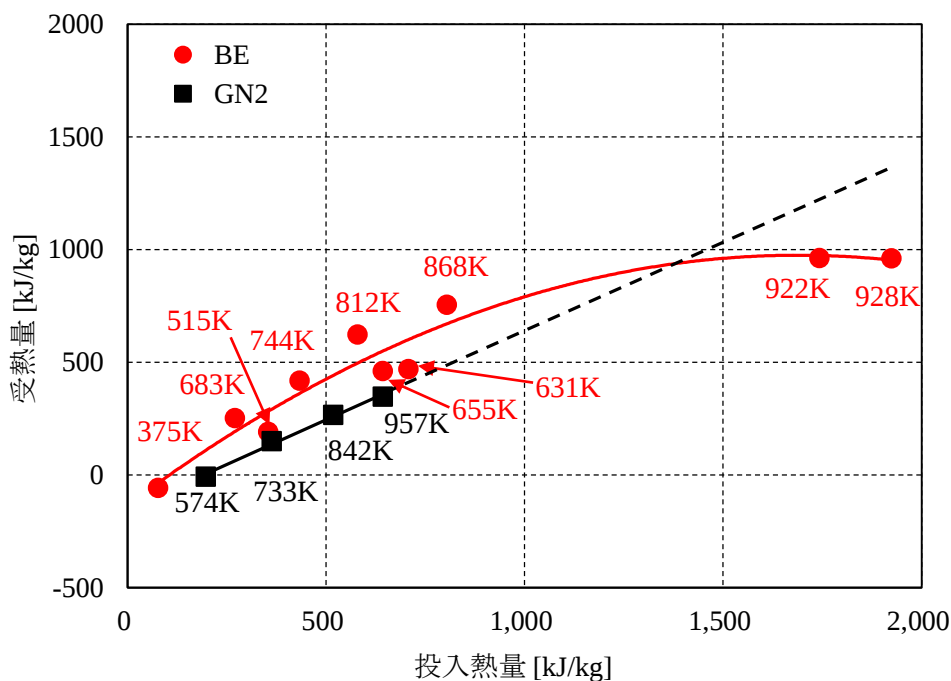


図 5-2 投入熱量と受熱量の関係

BE の場合では，約 900 K までは GN₂ の場合と同様に投入熱量の増加に伴って流体の受熱量が増加している．しかし，900 K 以上の温度では，投入熱量が増加しても受熱量が増加していない．投入熱量の増加は，式 (5-1) より加熱管の外壁と内壁の温度差が増加していることを示し，流体へ伝わる熱量が増加していることがわかる．次に流体の受熱量は，式 (5-3) より加熱管の上流と下流の供試流体温度における比エンタルピー差であり，受熱量が増加していないのは加熱管下流の供試流体温度が増加していないことを示している．投入熱量が増加しているにも関わらず加熱管内部で供試流体の温度が増加していないことに加え，過去の研究より¹⁰⁾，BE は 900 K 以上で熱分解反応が顕著になることから，吸熱を伴った熱分解反応が加熱管内部で進行し，供試流体温度が増加しなかったことがいえる．また，装置下流のサンプリングボトル近傍で微量の煤を目視で確

認していることから熱分解反応が進行していることがわかる。

以上より、バイオエタノールは 900 K 以上の温度において、熱分解反応が促進し、これによる吸熱現象を実験的に初めて確認することができた。

5-2-2 触媒の効果について

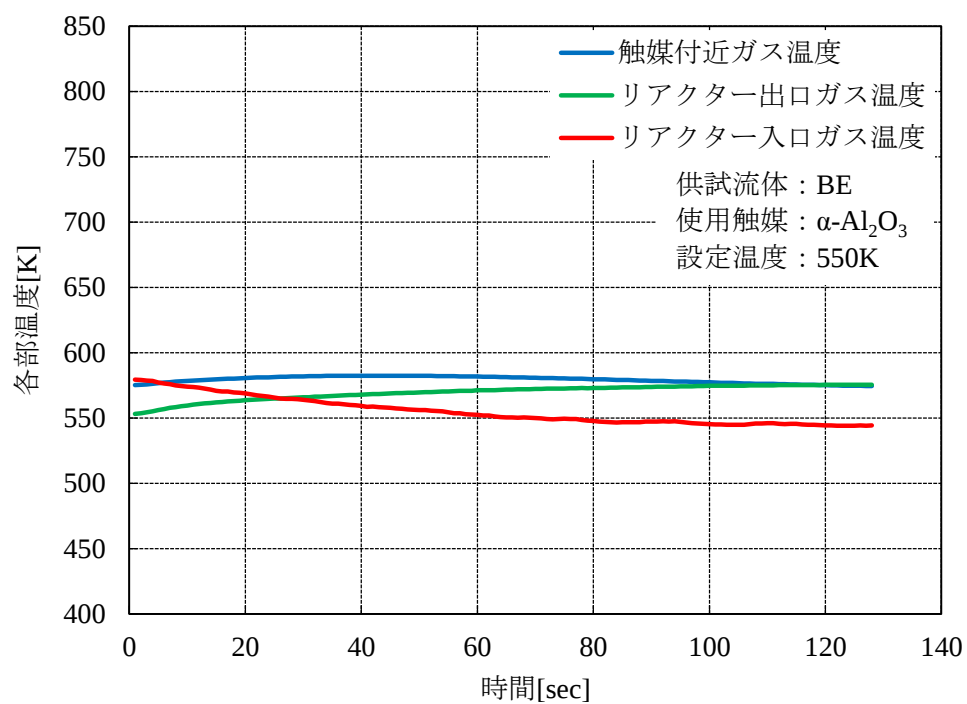
供試流体の BE の蒸気を流通させた動的環境下における熱分解吸熱特性に対する触媒の効果を検証した実験結果について述べる。BE に対して触媒を用いた動的環境下における実験の実験条件を表 5-4 に示す。第 4 章のメチルシクロヘキサンを用いた実験と同様に触媒リアクター内部に触媒を充填した。本実験で使用した触媒はアルコールの分子間脱水反応に活性を示す γ - Al_2O_3 および飽和炭化水素の脱水素反応に活性を示す白金を γ - Al_2O_3 に担持した $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた。また、 α - Al_2O_3 は BE に対して不活性であることから、 γ - Al_2O_3 および $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ との比較のために用いた。触媒量は MCH の場合と同様にして 300 g とした。

触媒リアクターの入口と出口および触媒付近の供試流体温度の時間変化のうち、実験の設定温度が 550 K および 750 K を例として α - Al_2O_3 の場合を図 5-3 (a) , (b) に、 γ - Al_2O_3 の場合を図 5-4 (a) , (b) に、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合を図 5-5 (a) , (b) にそれぞれ示す。

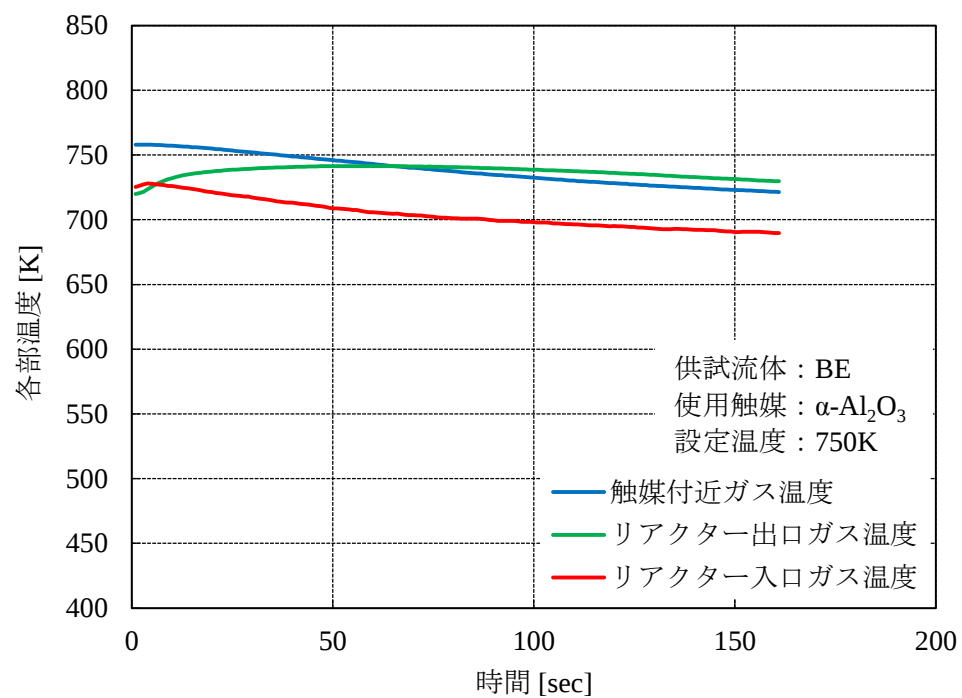
表 5-4 動的環境実験の実験条件 (BE, 触媒あり)

供試流体	BE		
質量流量	0.5 ～2.0 g/s		
実験温度	550～950 K		
使用触媒	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃ (0.5wt%)
触媒質量	300 g		
触媒形状	粒状		
触媒粒径	約 2.0 mm	2.0 ～4.0 mm	2.5 ～4.5 mm
外観写真			

図 5-3 (a), (b) の α -Al₂O₃ の結果より, 実験の設定温度 550 K の場合では, 約 120 秒間で大きな温度変化はなく, 750 K の場合では, 約 150 秒間で緩やかではあるが, 温度の減少が確認できる. この温度の減少は, 供試流体が流れることで触媒から熱を奪っているためであり, 触媒リアクターの入口より出口の供試流体温度の方が高いことから確認できる. また, 550 K の場合に比べ, 750 K の場合の方が単位時間あたりの温度の減少量が大きいことから, 外部への熱の逃げも考えられる.

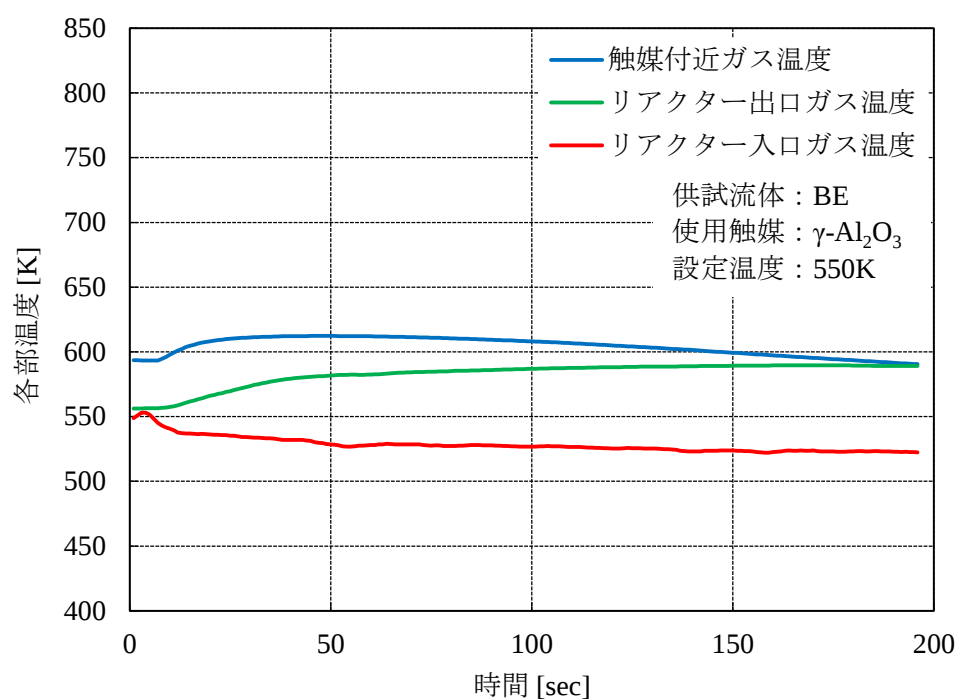


(a) 550 K の場合

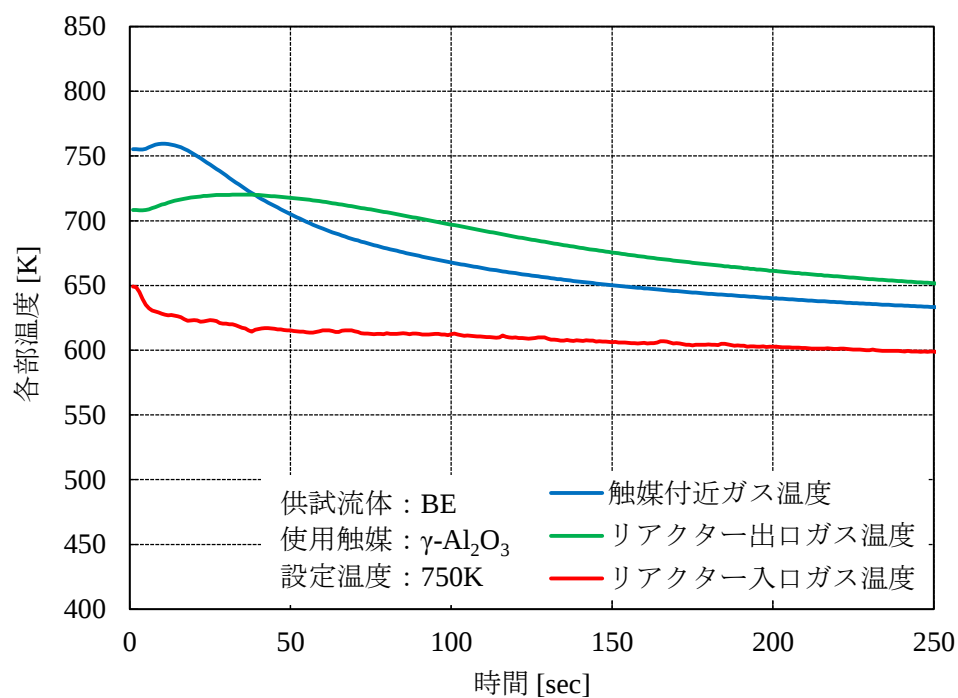


(b) 750 K の場合

図 5-3 供試流体温度の時間変化 (α - Al_2O_3)

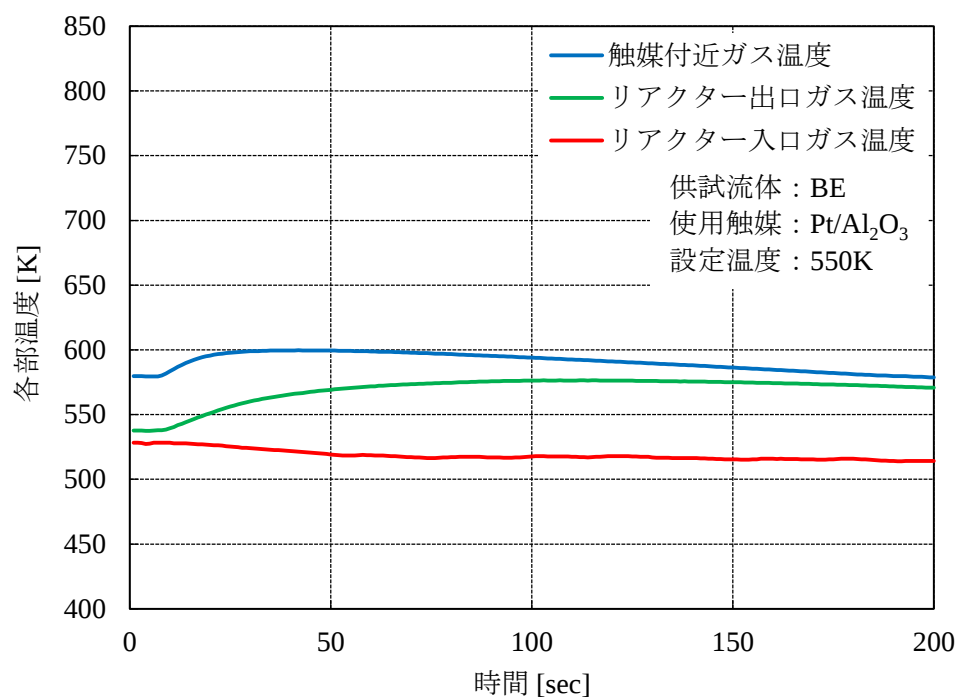


(a) 550 K の場合

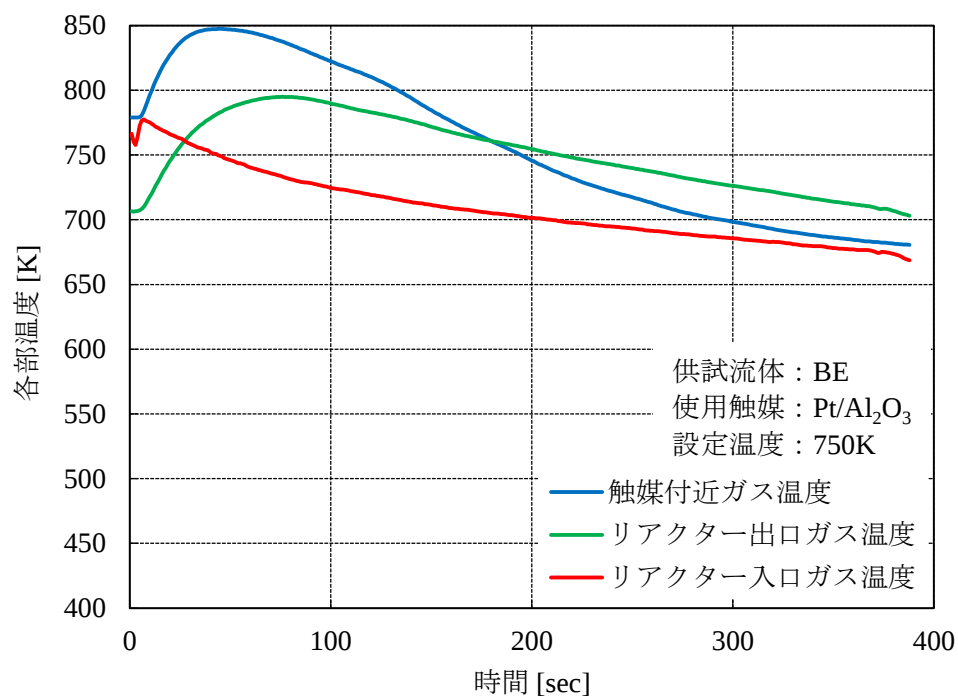


(b) 750 K の場合

図 5-4 供試流体温度の時間変化 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)



(a) 550 K の場合



(b) 750 K の場合

図 5-5 供試流体温度の時間変化 (Pt/Al₂O₃)

図 5-4 (a), (b) の γ - Al_2O_3 の結果より, 550 K の場合では触媒リアクター出口の供試流体温度が約 200 秒間で上昇傾向にある. これは流通開始時の触媒温度の方が触媒リアクター入口での供試流体温度より高いためである. また, この温度では, 表 5-2③に示すようにエタノールの分子間脱水反応が進行しており, 僅かながら発熱していることなども考えられる. 750 K の場合では, 触媒付近の供試流体温度が最大になった時刻から約 240 秒間で約 130 K 低下しており, 図 5-3 (b) で示した α - Al_2O_3 , 750 K の場合と比較して吸熱反応が進行していることが確認できる. このとき, 表 5-2④に示すように前述のエタノールの分子間脱水反応によって生成したジエチルエーテルの熱分解反応が進行することで吸熱を示していると考えられる. リアクター出口の供試流体温度に比べて触媒付近の供試流体温度の低下が大きいことから, 触媒が充填されている中心付近で反応が大きく進行していることがわかる. また, 反応後の供試流体がリアクターを通過することで温度の高いリアクターの外壁などと熱交換しており, 出口付近では供試流体の温度が高くなっていると考えられる.

図 5-5 (a), (b) の $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の結果より, 550 K の場合では, 図 5-4 (a) で示した γ - Al_2O_3 , 550 K の場合とほぼ同様の傾向を示している. 750 K の場合では, 図 5-4 (b) で示した γ - Al_2O_3 , 750 K の場合とほぼ同様の傾向を示しており, 触媒付近の供試流体温度が最大になってから約 240 秒間で 150 K の温度低下を確認した.

5-2-3 バイオエタノールの吸熱量の評価

供試流体の BE について触媒を用いた場合の吸熱量の評価結果を示す. 式 (5-4) に示すように, 比エンタルピーの変化量は, 触媒リアクター内の供試流体の最大温度における比エンタルピーと温度が安定した時点での温度における比エンタルピーの差をとして定義した. この時 5-1 項と同様に比エンタルピーは実験で得られた温度と圧力から NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP) を用いて算出した. ここで式 (5-4) は触媒リアクター内の時間的なエンタルピーの変化を表しており, 比エンタルピーの変化量が 0 を示す場合では,

リアクター内の供試流体に温度差がなく，比エンタルピーが変化していないことを示す．負の値は触媒リアクター内の供試流体の温度が低下しており，吸熱反応が進行していることを示す．

$$Q = h(T_{\max}) - h(T_{\text{end}}) \quad (5-4)$$

Q [J/kg]: 供試流体の比エンタルピーの変化量, h [J/kg]: 比エンタルピー,

$T_{\max}$ [K]: 触媒リアクター内供試流体の最大温度,

T_{end} [K]: 触媒リアクター内供試流体の安定温度

触媒リアクター内の供試流体の最大温度に対する式 (5-4) で算出した比エンタルピーの変化量を 3 種類の触媒 α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 および $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ について検証した結果を図 5-6 に示す．ここで α - Al_2O_3 は BE の熱分解反応に対して不活性であることから， γ - Al_2O_3 および $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ との比較のために用いた．

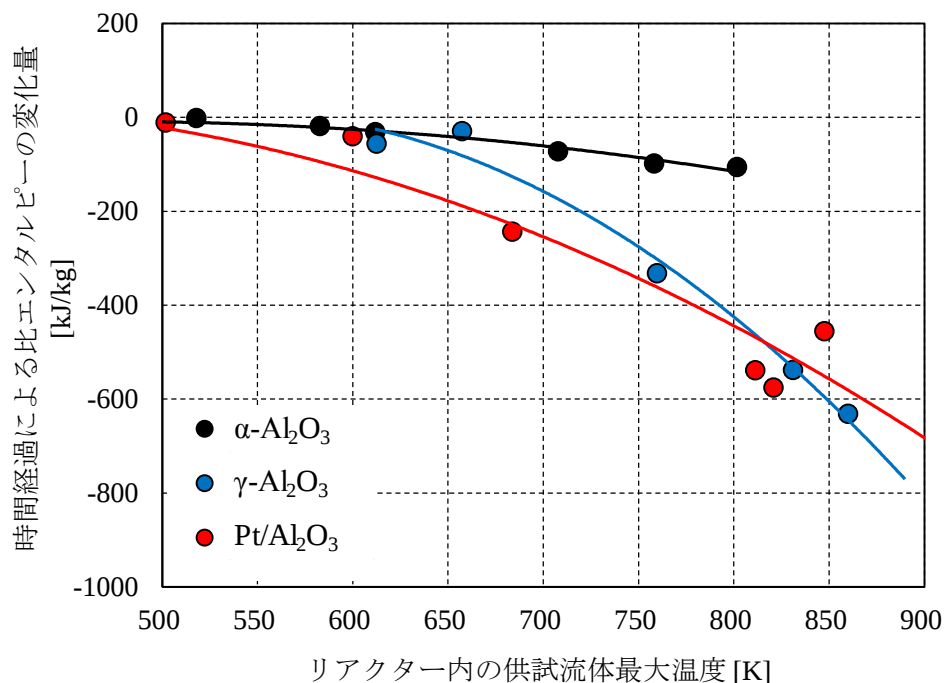


図 5-6 供試流体温度と比エンタルピーの変化量

α - Al_2O_3 の場合では，温度増加に伴ってエンタルピーの変化量は緩やかにではあるが負の方向

に増加している．5-1 項で述べた触媒を用いない場合の熱分解吸熱特性の検証結果より，熱分解反応のみが進行し，吸熱反応が顕著になるのは 900 K 以上である． α - Al_2O_3 は触媒として不活性であることから，図 5-6 に示す温度範囲においては熱分解反応による吸熱の効果は小さく，熱の移動などの装置特性が支配的であることがわかる．

γ - Al_2O_3 の場合では，温度の増加によって吸熱量は増加傾向にあり，約 750 K で急激に増加している．約 850 K の時に吸熱量は -600 kJ/kg となり， α - Al_2O_3 の場合と比較すると触媒効果によって反応が著しく促進されていることが分かる．このとき， γ - Al_2O_3 は BE の電子対を受容するルイス酸として作用し，表 5-2 の反応①に示す分子間脱水反応が進行することでジエチルエーテル (DE) と水が生成する．この反応は発熱反応であるが，DE は高温で反応⑤のように分子内脱水反応によって，エチレンと水が生成する吸熱反応が進行する．化学反応の熱量は経路に因らず反応物と生成物から決まるため，最終的な熱量の変化は反応④と同様になり，吸熱を示すことが分かる．加えて，高温では，反応③，⑥に示すような BE および DE の熱分解反応が進行していると考えられる．

$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合では，温度の増加によって吸熱量が増大しており， γ - Al_2O_3 の場合と同様の傾向を示していることから触媒効果によって反応が促進されていることが分かる． γ - Al_2O_3 用いた場合と $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合を比較すると 800 K 以上の高温域では，同等の吸熱能力を有している．しかしながら， $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合では，650 ～ 700 K の比較的低い温度範囲からでも吸熱現象を確認することができ，適用温度範囲の幅が広がると共に吸熱能力の向上が期待できる．

これは， $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の白金粒子は 0.5wt% と非常に少量であるため，BE の多くは γ - Al_2O_3 と同様に，反応① → ⑤のような逐次反応が支配的であると考えられるが，白金は反応分子中の水素原子を解離させる触媒作用があることから，白金粒子に吸着した少数の BE 分子は反応②に示す脱水素反応が進行することや， γ - Al_2O_3 の分子間脱水反応が生じる際の水素を解離する活性化エネルギーを低減させることで反応が促進されていることなどが反応温度の低減の理由として考えられる．また， γ - Al_2O_3 および $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 共に，約 850 K で煤状の炭素の析出が顕著になり，コーキ

ングが懸念されることから低い反応温度域での利用が望ましい。

以上より，BE に対して γ - Al_2O_3 および $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用い，分子間脱水反応や脱水素反応を進行させることによって，単純な熱分解反応と比較して吸熱効果が得られる温度を約 250 K 低減することを実験的に初めて検証した。これにより，BE を用いた再生冷却についてより低温度での分解温度の制御と冷却能力の向上が見込めることを示した。

5-3 バイオエタノール (BE) の熱分解吸熱特性のまとめ

熱分解吸熱性燃料 (EF) の特性を解明することを目的として、クリーン燃料として注目されるバイオエタノール (BE) について加熱流通実験を実施し、熱分解吸熱の現象を理論的および実験的に初めて検証し、以下の知見を得た。

- 1) BE を用いた加熱流通実験の結果として 900 K 以上の温度では、加熱によって BE のエンタルピーは増加せず、熱分解反応による吸熱効果について実験的に初めての知見を得た。この結果は BE の熱分解反応が顕著になる温度範囲とよく一致している。
- 2) BE に対して触媒を用いた加熱流通実験では、 γ - Al_2O_3 および $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を触媒として用いることで BE の吸熱効果が得られる温度を約 250 K 低減できることについて実験的に初めての知見を得た。この反応は、 γ - Al_2O_3 が作用する分子間脱水反応によってジエチルエーテル (DE) が生成し、加えて、高温環境下で DE の分子内脱水反応が進行する逐次反応による吸熱である。また、温度の増加によって吸熱量の増加傾向を確認した。

以上より、クリーン燃料として注目される BE について、触媒効果を含む理論的および実験的な検証によって熱分解吸熱特性の基本的メカニズムについての新たな知見を得た。これにより、BE を再生冷却に用いたクリーンな推進システムにおいても、熱分解吸熱特性を活用した再生冷却能力の向上、および再生冷却壁温度が制御できることによるシステムの長寿命化に寄与する。

第 6 章 再生冷却システムへの適用

6-1 触媒反応に影響を及ぼすパラメータ

熱分解吸熱性燃料 (EF) について触媒反応を利用した再生冷却システムを構築するにあたり、高圧環境で限られた容積を比較的大きな流量で流通するなどの特有の条件下であることを考慮する必要がある。そこで、この特有の条件が触媒反応に対して影響を及ぼすと考えられるパラメータについて以下のように整理した。

- 1) 温度と反応の関係
- 2) 圧力と反応の関係
- 3) 単位質量当たりの触媒表面積
- 4) 反応速度と時間の関係

各項目についての詳細検討を以下に示す。

1) 温度と反応の関係

4-1 項で示した準静的環境下における実験より、温度を変化させることによって反応率や反応の選択性が異なることから、触媒反応において温度が変化することで反応速度が変化し、吸熱能力が変化する。また、約 800 K 以上の高温になると炭素-炭素間の結合が切断される熱分解反応が促進され、炭素質の析出 (コーキング) が顕著になる。したがって、実機の再生冷却システムへの適用には、800 K 以下であり、触媒反応によって吸熱能力が増大する温度以上での使用が効果的である。本研究の実験結果から、メチルシクロヘキサン (MCH) およびバイオエタノール (BE) を例にし、触媒を用いた場合の EF の適用温度範囲を表 6-1 に示す。また、適用温度範囲内において吸熱能力が高く、利用に適していると考えられる温度を最適温度として併記した。

表 6-1 EF の適用温度範囲

流体	触媒	適用温度範囲	最適温度
MCH	Pt/Al ₂ O ₃	500 ～ 800 K	570 K
BE	γ -Al ₂ O ₃	700 ～ 800 K	750 K
	Pt/Al ₂ O ₃	600 ～ 800 K	700 K

2) 圧力と反応の関係

触媒反応は一般的に図 6-1 (i) ～ (v) に示すように触媒表面の活性点への吸着によって生じる。この時、拡散と吸着は、式 (6-1) に示すような反応分子の触媒表面の活性点への衝突頻度が関係する。吸着速度は式 (6-2) のように衝突頻度と吸着確率との積で表すことができ、吸着確率は反応分子が吸着していない空位な活性点の数に比例する。また、触媒反応において、触媒表面への拡散過程が律速段階になることが多いため、反応速度への影響が大きいことがわかる。すなわち、式 (6-1) より衝突頻度は圧力に比例することから、触媒反応は高压環境である冷却溝内において有利に働くことが考えられる。本研究では、圧力による影響を実験的に検証しておらず、実機適用のためには圧力と反応の関係を実験的に検証することは今後の課題である。

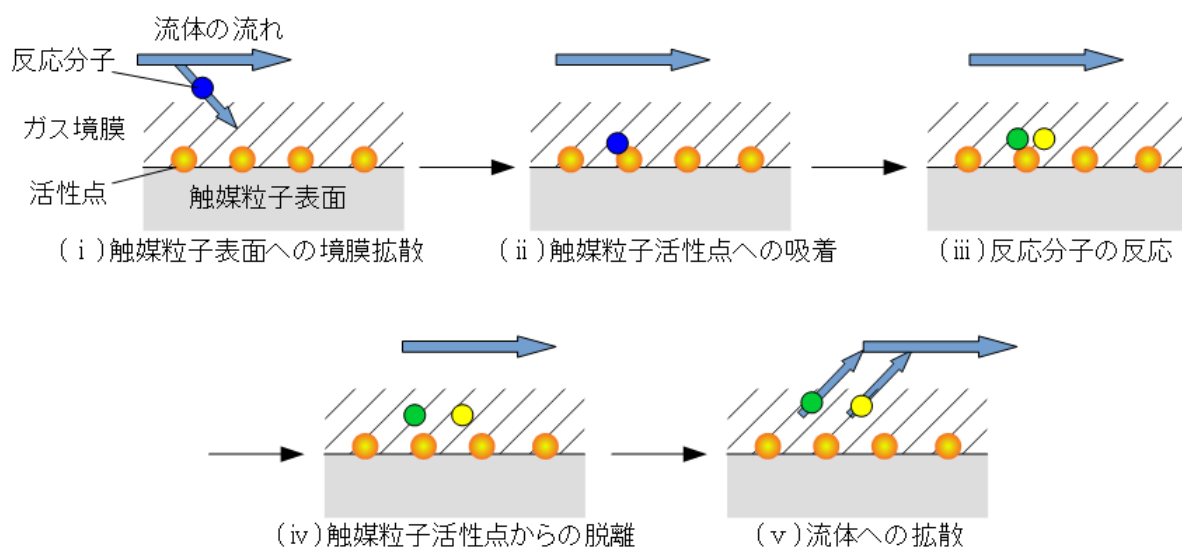


図 6-1 触媒反応のメカニズム

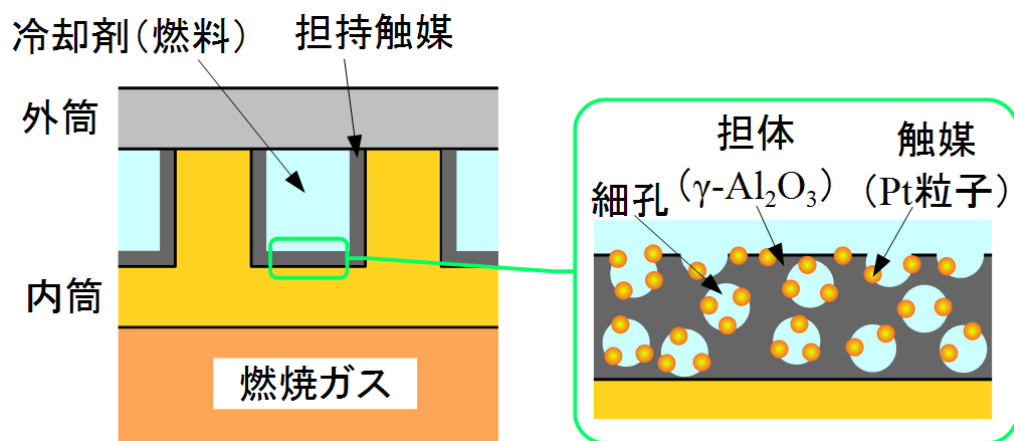
$$Z = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot M \cdot k_B \cdot T}} \quad (6-1)$$

$$r_{ad} = \sigma \cdot Z \quad (6-2)$$

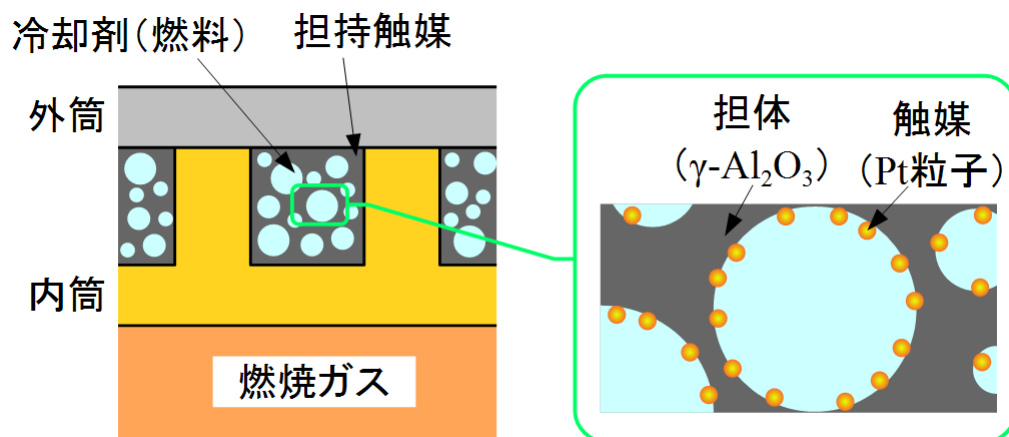
Z [$1/(m^2 \cdot s)$]: 単位面積・時間あたりの壁面への衝突頻度, P [MPaA]: 圧力,
 M [kg]: 反応分子の質量, k_B [J/K]: ボルツマン定数, T [K]: 温度, σ [-]: 吸着確率,
 r_{ad} [$1/(m^2 \cdot s)$]: 吸着速度

3) 単位質量あたりの表面積

4-1 項で示した準静的環境下における実験の結果より, 流体と接触する触媒の表面積の大小によって反応の割合が変化することがわかる. 接触する触媒の表面積を大きくすることで反応率が増大し, 冷却能力が向上する. このことから本研究における実験で使用し, 効果が得られている担持触媒を用いることは, 限られた距離で冷却することが求められる燃焼器の再生冷却に対して有効であるといえる. ここで, 細孔を有する担体を冷却溝内に配置し, 触媒粒子を細孔内に高分散にする冷却溝モデルを図 6-2 (a), (b) に示す. 図 6-2 (a) は冷却壁の表面に担持触媒を配置し, 触媒の表面に燃料を接触させることで反応を促進させるモデルである.



(a) 冷却壁表面の担持触媒モデル



(b) 冷却溝内の担持触媒モデル

図 6-2 再生冷却流路への担持触媒の配置例

一方，図 6-2 (b) は冷却溝内全体に担持触媒を配置し，細孔内に燃料を流通させることで反応を促進させるモデルである．また，図 6-2 (a)，(b) には担持触媒の拡大図を示しており，担体中の細孔の表面に微細な触媒粒子が高分散に担持されている．本研究では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Pt の微粒子を担持した Pt/ Al_2O_3 を用いたため，図 6-2 においても同様に担体に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を，触媒に Pt 粒子を例として表記した．表面積を大きくするために冷却流路壁面や冷却流路内に担持触媒を用いる場合，流路内の閉塞による圧力損失の増大に留意する必要がある．また，担体となる物質についても振動や熱応力を受けることなどを考慮して選択する必要がある，加えて担体に選択した物質について細孔径の制御などが実機適用への今後の課題である．

4) 反応速度と時間の関係

実機への適用には反応速度を考慮する必要がある．反応速度を考えるために反応の割合を以下のように時間で整理した．

- ・接触時間：触媒化学的に評価する触媒質量と反応させる供試流体の質量流量との比
- ・滞留時間：工学的に評価する触媒充填箇所の空間容積を供試流体が通過する時間

4-1-2 項で示した MCH の準静的環境下における触媒量を変化させた実験結果に対して触媒化学的な接触時間および工学的な滞留時間を比較し、実機再生冷却に触媒反応を適用する評価パラメータを検討した。以下の式 (6-3) ～ (6-6) に接触時間と滞留時間を示す。また、反応の速度式は式 (6-7) のように表すことができる。式 (6-7) を式 (6-8) のように表し、時間と式 (6-8) のグラフの近似直線から反応速度定数を算出することができる。ただし、時間は接触時間と滞留時間をそれぞれ代入して用いた。

$$W / F = \frac{m_{Pt}}{q_{mass}} \quad (6-3)$$

W / F [s]: 接触時間, m_{Pt} [g]: Ptの質量, q_{mass} [g / s]: 供試流体の質量流量

$$V_{cat.} = N_{cat.} \cdot \pi \cdot d_{c.a.}^2 \quad (6-4)$$

$$V_t = A_t \cdot L_{cat.} \quad (6-5)$$

$$t = \frac{V_t - V_{cat.}}{q_{vol.}} \quad (6-6)$$

$V_{cat.}$ [m^3]: 触媒の見掛けの体積, $N_{cat.}$ [個]: 触媒の個数, $d_{c.a.}$ [m]: 触媒の平均粒径,
 V_t [m^3]: 触媒充填体積, A_t [m^2]: 反応器の断面積, $L_{cat.}$ [m]: 触媒の充填高さ,
 $q_{vol.}$ [m^3/s]: 体積流量, t [s]: 滞留時間

$$\frac{d\eta}{dt} = k(1 - \eta) \quad (6-7)$$

$$kt = -\ln(1 - \eta) \quad (6-8)$$

k [1/s]: 反応速度定数, η [-]: トルエン生成率

実機への検討のため、検討モデルとして私用したロケットエンジンの仕様を表 6-2 に示す。

表 6-2 検討モデルのロケットエンジン仕様^{17,18)}

推進薬	—	LOX／RP-1
推力	F	756 kN (77.1 ton)
比推力	I_{SP}	252.9 sec
燃焼圧	P_c	4.12 MPaA (42 kgf/cm ² A)
混合比	O/F	2.15
膨張比	ε	8
収縮比	ε_c	1.6
冷却溝本数	N_p	292 本
冷却溝長さ	L_c	2.163 m
冷却溝内径	d_i	10.4 mm
燃料質量流量	m_f	96.8 kg/s
冷却溝一本当たりの 燃料流量	m_{fl}	0.331 kg/s
燃料密度	ρ_f	456.9 kg/m ³ (MCH, 5.8 MPaA, 570 K)
体積流量	$q_{vol.}$	7.25×10^{-4} m ³ /s
冷却溝一本当たりの 体積	V	1.84×10^{-4} m ³
冷却溝内滞留時間	t	0.253 sec

まず，接触時間 W/F を用いて評価した場合について述べる．図 6-3 に接触時間とトルエン生成率の関係を示し，図 6-4 に式 (6-8) で表した反応速度の関係を示す．接触時間で評価した場合，図 6-4 の近似直線の係数（赤字）として反応速度定数 8.96×10^{-3} が得られた．

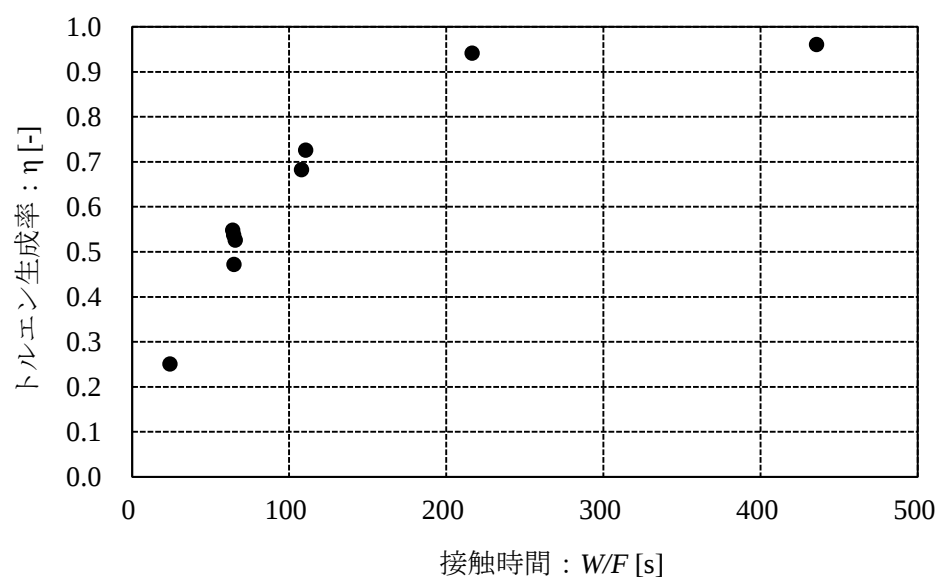


図 6-3 接触時間とトルエン生成率の関係

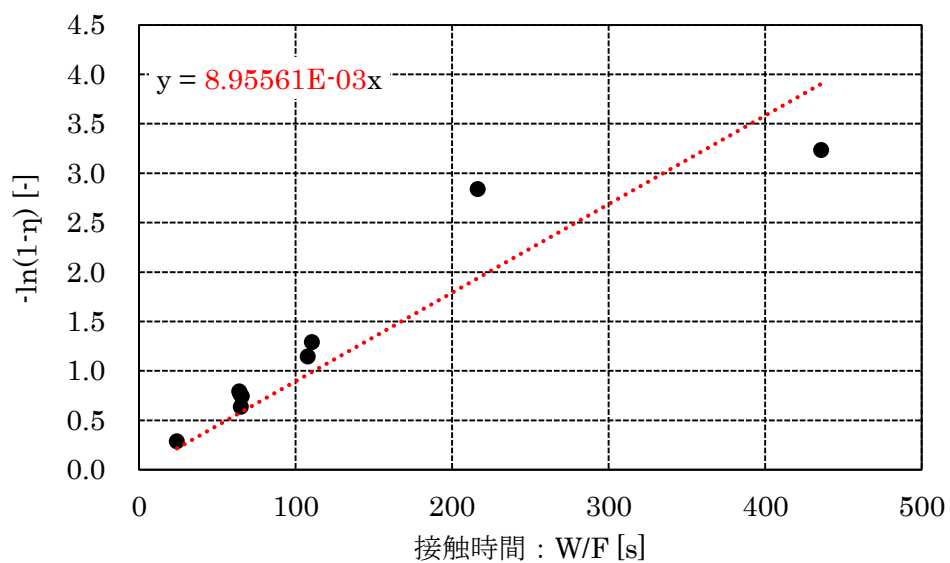


図 6-4 反応速度定数（接触時間基準）

表 6-2 の質量流量より，トルエン生成率にたいする必要な白金量の関係を式（6-9）から算出し，
図 6-5 に示す。

$$m_{Pt} = -\frac{q_{mass}}{k} \ln(1-x) \quad (6-9)$$

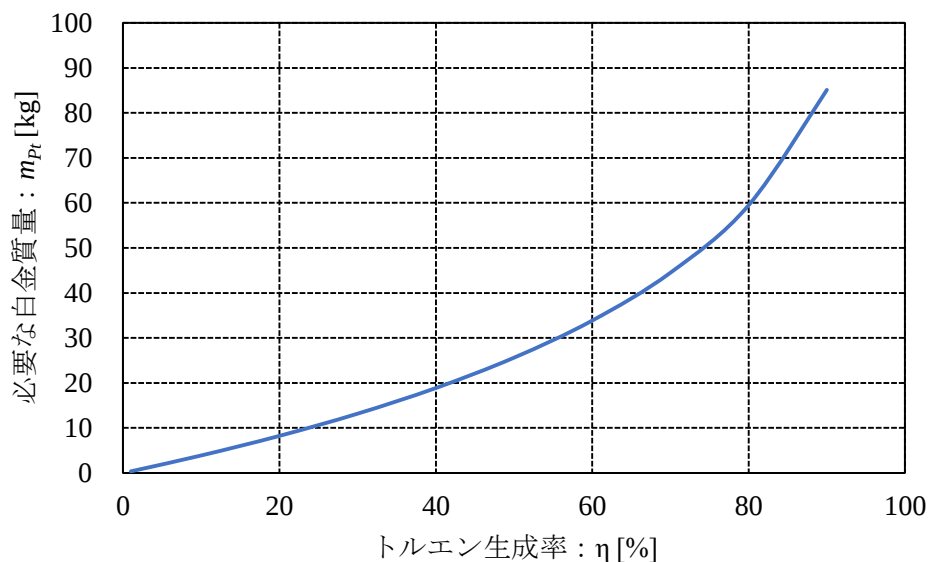


図 6-5 トルエン生成率と必要な白金量の関係

図 6-5 より，単純な質量で比較すると，多量の白金が必要になり，トルエン生成率 20 %の場合を例にしても冷却溝 1 本当たり 8 kg の白金が必要になる．この結果を 4-2 項の動的環境下における実験で考えると，Pt/Al₂O₃ : 300 g ($m_{Pt}=1.5$ g)，MCH : 約 1.5 g/s (平均値) であり，W/F は 1 であり，図 6-3 と比較するとほぼ反応していないことになる．しかしながら，動的環境下における実験では，触媒反応による吸熱効果が実証されており，少なくとも 20 %程度は反応していると考えられる．これは，準静的環境下における実験で，キャリアガスとの混合流体として装置内を流通させており，供試流体の質量流量に比べてキャリアガスによって流通する流速が大きいことによる差異である．よって基礎実験と適用するモデルとの濃度が大きく異なる場合，単純な質量比で検討を行うことは困難である．

次に滞留時間 t を用いて評価した場合について述べる．図 6-6 に滞留時間とトルエン生成率の関係を示し，図 6-7 に式 (6-8) で表した反応速度の関係を示す．滞留時間で評価した場合，図 6-

7 の近似直線の係数（赤字）として反応速度定数 **0.609** が得られた。

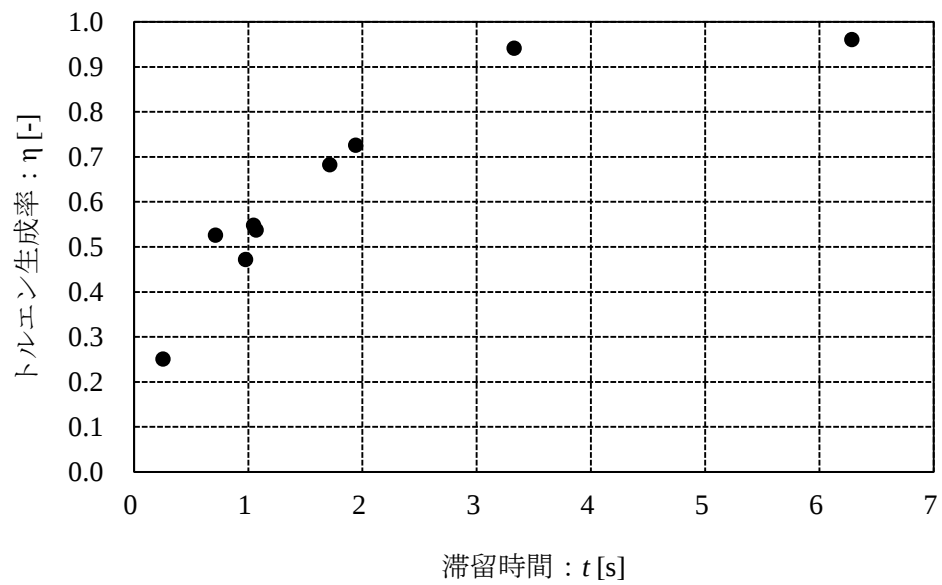


図 6-6 滞留時間とトルエン生成率の関係

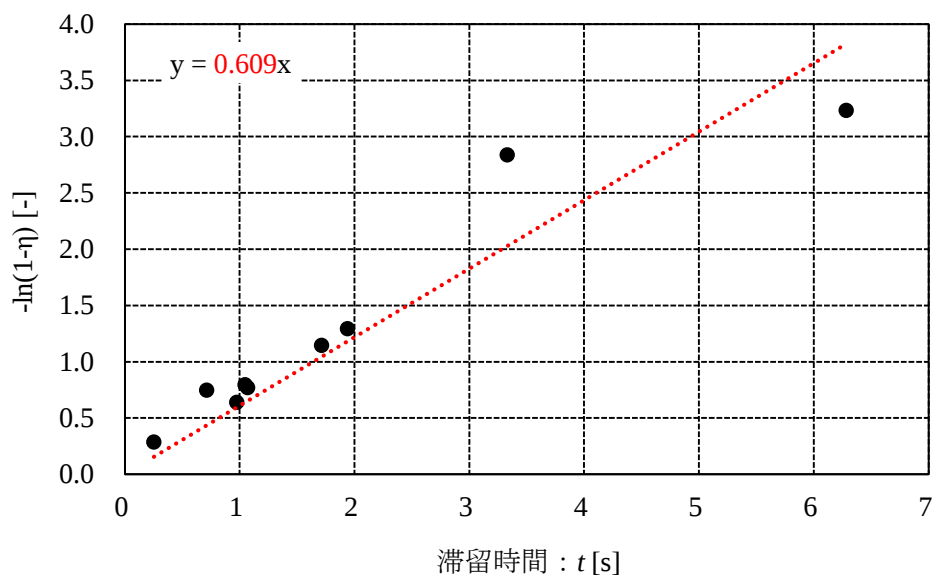


図 6-7 反応速度定数（滞留時間基準）

式 (6-8) より，式 (6-10) が得られ，図 6-7 より得られた反応速度定数を代入すると，反応時間とトルエン生成率の関係を図 6-8 のように表すことができる．

$$\eta = 1 - \frac{1}{e^{kt}} \quad (6-10)$$

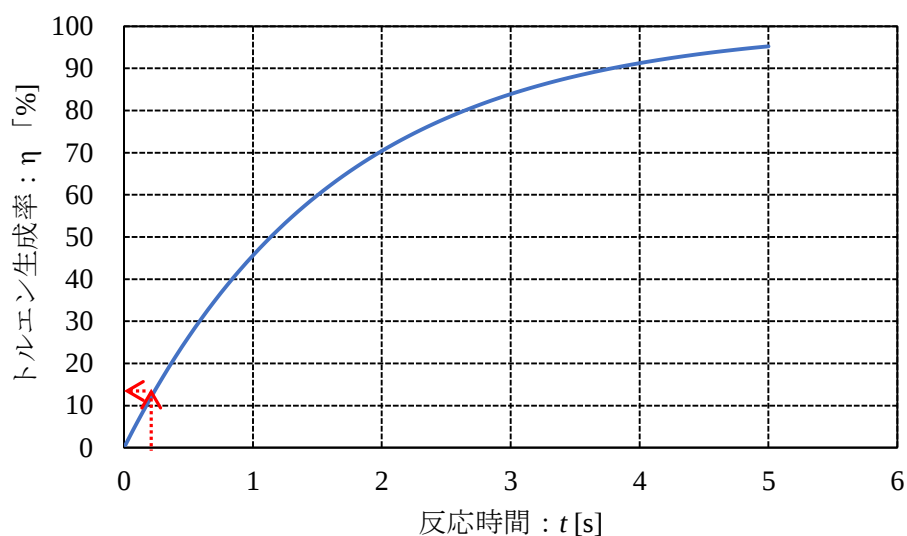


図 6-8 反応時間とトルエン生成率の関係

ここで，図 6-8 中の赤矢印は表 6-2 で示した検討モデルの冷却溝内滞留時間と対応しており，このときのトルエン生成率は約 15 %である．供試流体が流れ去るまでの時間である滞留時間で評価すると，実機を想定した検討モデルにおいて反応が進行すると考えられる．

以上より，触媒化学的に評価する接触時間で整理すると，反応を進行させるために必要な触媒量が過大になり，現実的ではない．また，工学的に評価する滞留時間で整理すると，反応までに必要な時間と冷却溝内の滞留時間の値は同じオーダーにあり，反応を進行させることは可能であると考えられる．

触媒と接触している時間である滞留時間と反応が終了するまでの時間である反応時間との大小で触媒反応の進行の割合が決定すると考えられる．（滞留時間）＞（反応時間）の場合，反応を制

御することが可能である。しかしながら、(滞留時間) < (反応時間) の場合、反応が終わる前に触媒との接触する箇所を通過してしまい反応が十分に進行せず、吸熱能力が減少することになる。したがって、反応時間に対する滞留時間と反応性の関係を考慮して冷却流路に触媒を配置する必要がある。

6-2 EF を利用した再生冷却

実験結果を基に熱分解吸熱性燃料（EF）を再生冷却へ適用することを検討した結果を示す．EF は炭化水素系（BE 含む）の燃料であることから，再生冷却のモデルは過去のケロシン系燃料のロケットエンジンを参考にした^{16,17)}．6-1 項の表 6-2 で示したモデルを用いて検討を行い，冷却能力の推算に用いた簡易モデルの概略を図 6-9 に示す．ここで，図 6-9 のモデルは計算の簡便のため表 6-2 に示すロケットエンジンの冷却溝一本を模擬した単純な円管である．本検討では，MCH の実験結果を利用し，簡便のためにいくつかの仮定を設けて計算した．冷却流路において用いた仮定を以下に示す．

- (i) 冷却溝の入口と出口の温度に着目し，熱流束は伝熱面の軸方向に対して分布を持たず，一様であるとする．
- (ii) 冷却溝側壁の 1/2 の高さまでを伝熱面とする．
- (iii) 冷却溝入口の燃料温度は 300 K とする．
- (iv) 冷却溝内の圧力は燃焼圧の 1.4 倍とする．

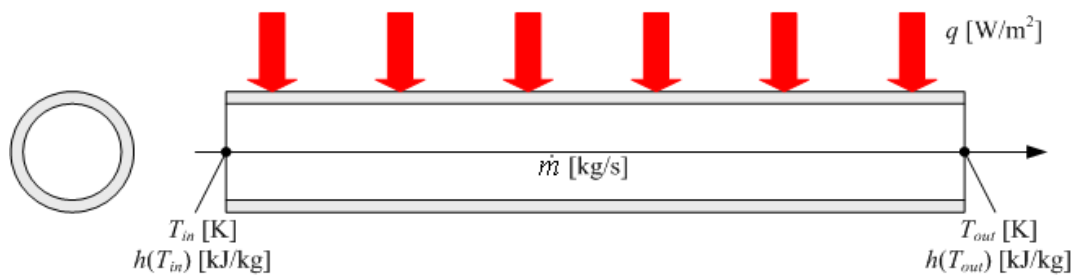


図 6-9 冷却能力推算の簡易計算モデル

ロケットエンジンはノズル内で燃焼ガスの剥離が生じないように考慮する必要がある，地上燃焼試験においてノズルスカーを分離することなどを考え，それに伴って冷却溝の長さも決定する必要がある．剥離限界となるノズル内静圧と周囲圧力との比は式（6-11）で定義される¹⁹⁾．

$$\frac{P_{wall}}{P_{amb}} = 0.583 \left(\frac{P_{amb}}{P_c} \right)^{0.195} \quad (6-11)$$

P_{wall} [MPaA]: ノズル壁面静圧, P_{amb} [MPaA]: 大気圧, P_c [MPaA]: 燃焼圧

燃焼圧に対する剥離限界となるノズル内静圧およびその時の膨張比の関係を図 6-10 に示す.

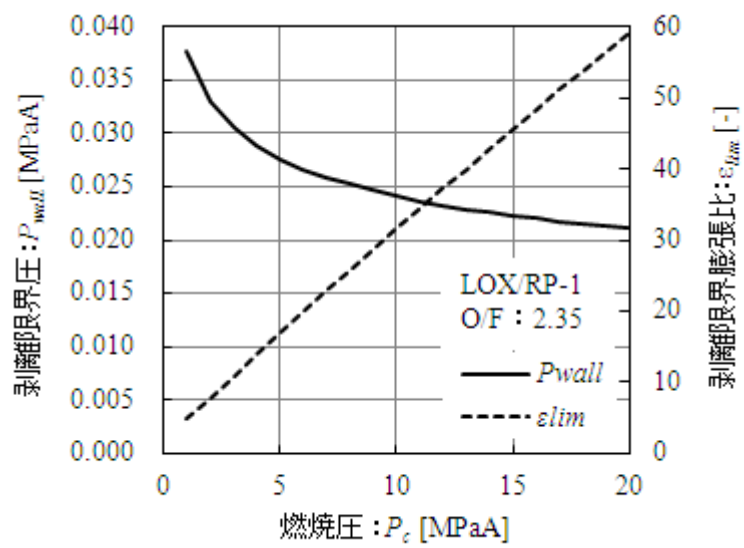


図 6-10 燃焼圧に対する剥離限界圧および膨張比

表 6-2 の条件では燃焼圧 4.12 MPaA, 膨張比 8 であり, グラフよりノズル内の流れは剥離しないものと考えられる. よって冷却溝長さはロケットエンジン表面の軸方向長さを採用した. 伝熱面積 S は, 仮定 (ii) を用いて円管内部の表面積の 1/2 として式 (6-12) で表される.

$$S = \frac{1}{2} \pi d_i L_c \quad (6-12)$$

S [m²]: 伝熱面積, d_i [m]: 冷却溝内径, L_c [m]: 冷却溝長さ

推進薬の質量流量は推力と比推力を用いて式 (6-13) を用い、さらに混合比と冷却溝の本数から冷却溝 1 本当たりの燃料の質量流量を算出した。

$$\dot{m}_t = \frac{F}{I_{SP}} \quad (6-13)$$

燃焼器の熱流束は燃焼圧と関係がある²⁰⁾。検討に用いた燃焼圧と仮定 (i) より、簡易モデル全体の平均熱流束を算出した。ここで平均熱流束は過去の LOX/ケロシン系ロケットエンジンの熱流束分布からスロート部の熱流束の 25 % と算出することができ²¹⁾、これを採用した。EF による影響は図 6-9 の簡易モデルにおいて、式 (6-14) に示すように出口のエンタルピーを算出し、その温度によって評価した。

$$h(T_{out}) = h(T_{in}) + \frac{q \cdot S}{\dot{m}_{f1}} \quad (6-14)$$

$h(T_{in})$ [J/kg]: 流路入口のエンタルピー, $h(T_{out})$ [J/kg]: 流路出口のエンタルピー,
 q [W/m²]: 熱流束, S [m²]: 伝熱面積, $\dot{m}_{f1}$ [kg/s]: 冷却溝1本当たりの燃料の質量流量

燃料について以下の仮定を用いた。

(M- i) RP-1 に含まれる環状飽和炭化水素 (58 %) は全て MCH とする。

(M- ii) 表 6-3 に示す反応条件においてのみ反応が進行するものとする。

表 6-3 MCH の反応条件

反応温度	570 K
触媒	Pt/Al ₂ O ₃
反応率	93 %
トルエン選択率	94 %

3-1 項 図 3-2 と表 6-3 から MCH の脱水素反応による吸熱量を求めると 1823.5 kJ/kg (179.0 kJ/mol) であるので、仮定 (M-i) より、RP-1 の吸熱量は 1057.6 kJ/kg とする。計算結果として、出口温度は 403 K となり、表 6-3 で定義した 570 K より小さくなったことから、EF の効果を利用できる温度範囲まで昇温されていない。

次にこのモデルの冷却溝内の滞留時間を式 (6-15) および式 (6-16) より算出した。この時、冷却溝内の燃料の密度が変化することで流速が変化することから、密度変化に寄与する燃料温度で流速と滞留時間を整理したものを図 6-11 に示す。

$$u_f = \frac{\dot{m}_{f1}}{\rho_f \cdot A_c} \quad (6-15)$$

$$t_s = \frac{L_c}{u_f} \quad (6-16)$$

u_f [m/s]: 冷却溝内燃料の流速, $\dot{m}_{f1}$ [kg/s]: 冷却溝1本当たりの燃料の質量 流量,
 ρ_f [kg/m³]: 燃料の密度 (MCHで仮定), A_c [m²]: 冷却溝断面積,
 t_s [s]: 冷却溝内の滞留時間, L_c [m]: 冷却溝長さ

図 6-11 より、滞留時間は約 0.05 ～ 0.4 sec である。一方、第 4 章の準静的環境の実験では、滞留時間が約 0.2 sec の時、吸熱を示す反応率は約 25 %であった。実機の再生冷却流路を流通させる滞留時間の範囲内ではあるが、十分に反応が進行しておらず、触媒反応を適用するために対策を講じる必要がある。

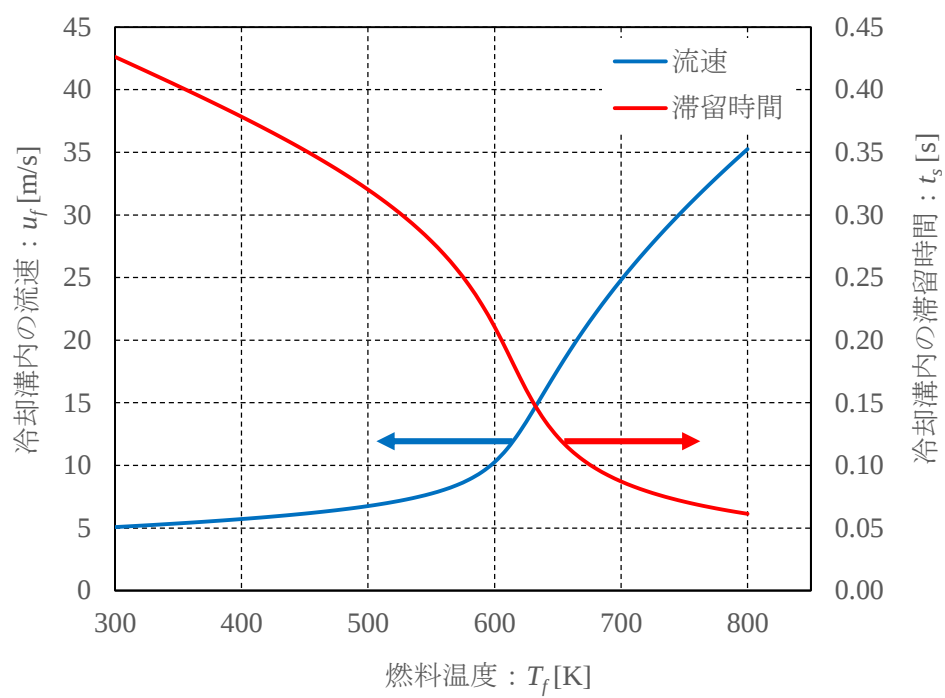


図 6-11 燃料温度に対する冷却流路内の流速と滞留時間

6-3 触媒反応を利用した EF の再生冷却検討

触媒反応を利用した熱分解吸熱を再生冷却に適用するにあたり，6-1 項で検討した触媒反応に影響を及ぼすパラメータの中で，特に温度と滞留時間が問題になることが 6-2 項での計算結果より分かった．そこで，これらの問題への対策案を検討した．

①温度が高い状態で燃焼器壁面の再生冷却溝に流入させる．

ロケットエンジンの場合，図 6-12 に示すように燃焼器内のスロートより上流部分に熱交換器を配置し，熱交換器で昇温後に冷却溝に流入させる．極超音速機（RBCC を仮定）の場合，図 6-13 に示すように機体表面の冷却に使用するとともに昇温し，燃焼器の冷却流路に流入させる．冷却溝に流入させた直後から触媒反応が開始するため，冷却溝内での滞留時間を長く確保でき，反応を安定させることができる．熱交換器を追加するロケットエンジンの場合では，重量が増加することが考えられる．

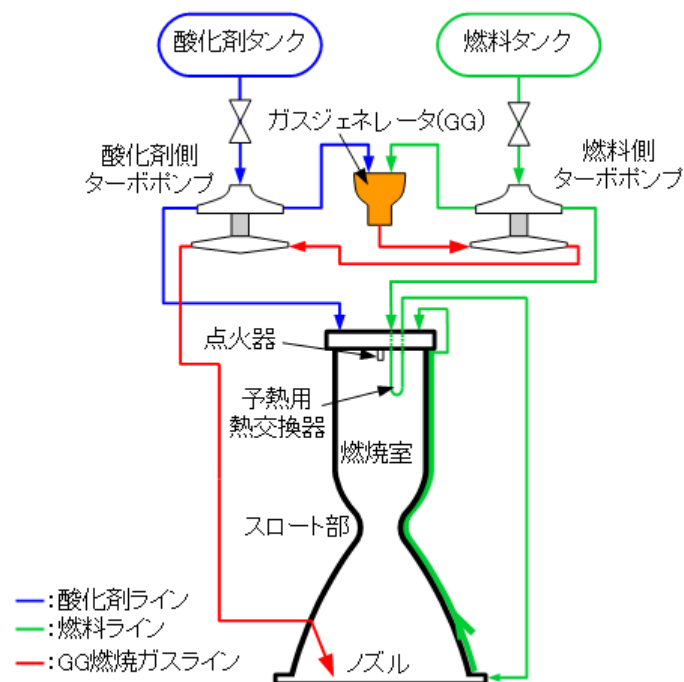


図 6-12 ロケットエンジンの再生冷却システム（予熱）

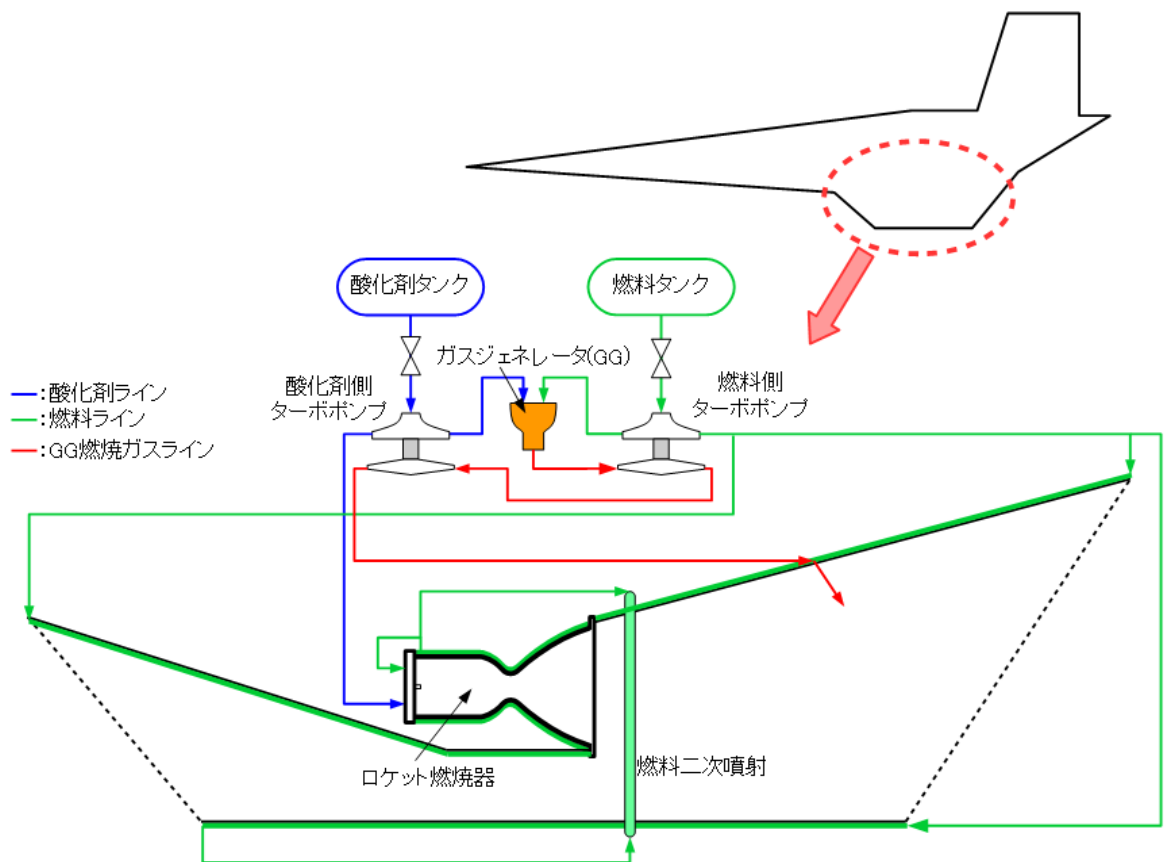


図 6-13 RBCC エンジンの再生冷却システム（機体&燃焼器の冷却）

冷却溝に流入させる入口温度を変化させた時，EF の効果による冷却溝の出口温度を計算した結果を図 6-14 に示す．計算過程および条件は 6-2 項と同様である．図 6-14 より，触媒反応による吸熱によって，反応温度である 570 K で燃料の温度上昇が抑制されている．また，反応は冷却壁の触媒近傍でより促進されていると考えられ，冷却剤側の壁温が反応温度と等しいと仮定すると，式 (6-17) より，燃焼ガス側壁温は 614 K となる．計算に使用した値は表 6-4 の通りである．

$$q = \frac{\lambda}{t} (T_{wg} - T_{wc})$$

$$T_{wg} = T_{wc} + \frac{q \cdot t}{\lambda} \quad (6-17)$$

q [J/kg]: 熱流束, λ [W/(m² · K)]: 熱伝導率, t [m]: 冷却溝肉厚,
 T_{wg} [K]: 燃焼ガス側壁温, T_{wc} [K]: 冷却剤側壁温

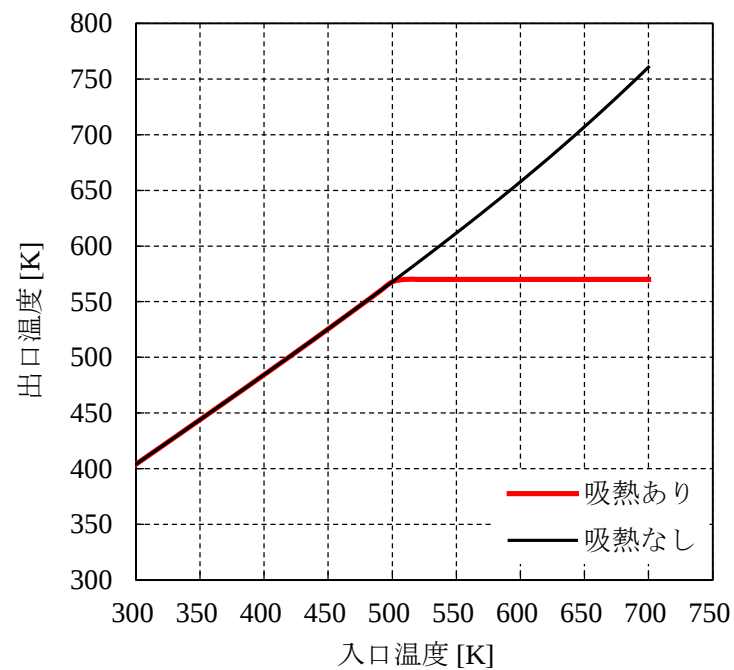


図 6-14 吸熱による出口温度の変化

表 6-4 冷却壁温計算結果

項目	記号	単位	値	備考
熱流束	q	W/m ²	8.18×10^6	表 6-2 より
熱伝導率	λ	W/(m · K)	375	銅を仮定
冷却壁厚み	t	m	0.002	
冷却壁温度差	ΔT	K	43.6	
冷却剤側壁温	T_{wc}	K	570	
燃焼ガス側壁温	T_{wg}	K	614	

②冷却流量の低減

燃料ポンプから出た燃料を、冷却流路を経由させるラインとインジェクターに直接流すラインにバイパスする。ロケットエンジンの場合の概略を図 6-15 に示す。冷却溝側に流通させる流量を 1.0 ～ 0.1 倍の範囲で変化させた際の出口温度で評価した。この時の計算結果として横軸に変化させた流量の割合をとり、縦軸に出口温度をとったグラフを図 6-16 に示す。図 6-16 の斜線部は、

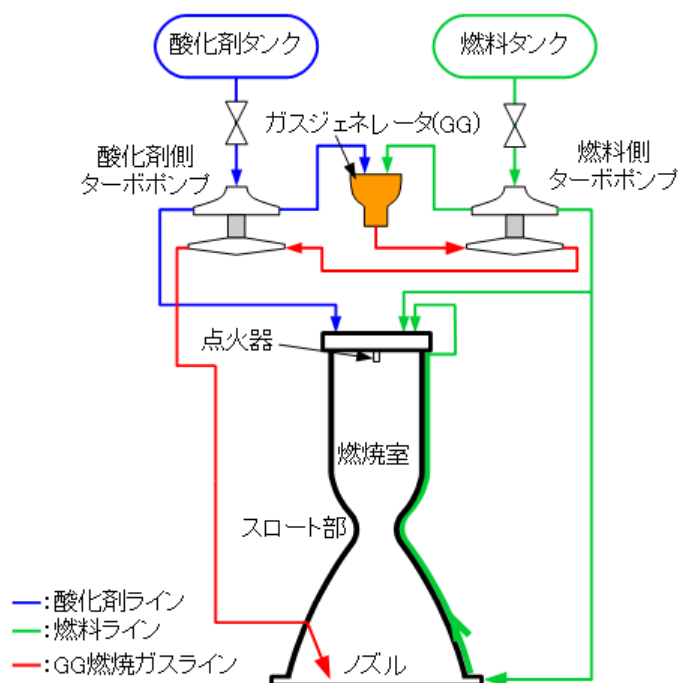


図 6-15 ロケットエンジンの再生冷却システム（燃料流路バイパス）

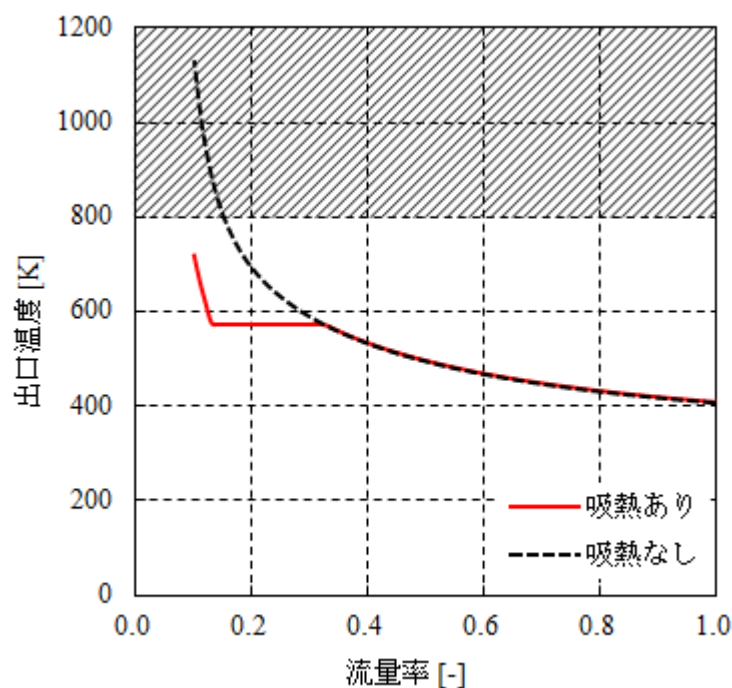


図 6-16 吸熱効果による温度変化

コーキングの恐れがある温度を示しており、4-1 項の図 3-3 (a) より、低級炭化水素の選択率が增大する 800 K 以上とした。図 6-16 より、流量率 1.0 ～ 0.4 までは吸熱効果の有無に関わらず、出口温度に差異は見られない。しかし流量率 0.4 以下まで流れを絞ると、吸熱の有無によって温度差が大きくなり、吸熱なしの場合では、急激に温度が増加し、コーキングの温度域に達している。一方で、吸熱ありの場合では、表 6-3 で仮定した 570 K でほぼ一定となる。このことから EF による吸熱の効果は大きく、流量を 20 % 程度まで低下させても冷却溝内部での温度上昇が低減されることがわかる。ここで冷却流量が 20 % の時を仮定した場合の推進システムへの影響を検討した。

まず、燃料を供給するターボポンプについて考えると、式 (6-18) より、燃料ポンプが供給する燃料の圧力は 77 % まで低減することができる。式 (6-19) より、ポンプの昇圧量 ΔP とポンプ揚程 ΔH は比例関係にあり、また、ポンプ回転数 n と揚程 ΔH は式 (6-20) のような関係があることから、燃料側ポンプ回転数は 88 % まで低減することができる。

$$\frac{P'_{pout}}{P_{pout}} = \frac{0.2 \times 1.4P_c + 0.8 \times P_c}{1.4P_c} = 0.77 \quad (6-18)$$

$$\Delta P_p \propto \Delta H \quad (6-19)$$

$$\sqrt{\Delta H} \propto n \quad (6-20)$$

P_{pout} [MPaA]: ターボポンプ出口圧力, P_c [MPaA]: 燃焼圧

ΔP_p [MPaA]: ターボポンプでの昇圧量, ΔH [m]: ポンプ揚程, n [rpm]: ポンプ回転数

一方で、ポンプの条件を一定として考えると、冷却溝における燃料の圧力損失が小さくなり、インジェクターに供給される燃料の圧力が増加する。式 (6-21)、(6-22) は冷却流量を低減しない場合と冷却流量を低減した場合の燃焼圧を示しており、式 (6-23) はこれらの比によって冷却流量低減による燃焼圧の変化の割合を示す。ここで、燃料の圧力損失低減率 α は式 (6-18) で算出した 0.77 を用い、O/F は表 6-2 より 2.15 を用いた。

$$P_c = \frac{O/F \cdot P_{ox} + P_{fu}}{O/F + 1} \quad (6-21)$$

$$P'_c = \frac{O/F \cdot P_{ox} + \frac{1}{\alpha} P_{fu}}{O/F + 1} \quad (6-22)$$

$$\frac{P'_c}{P_c} = \frac{O/F \cdot P_{ox} + \frac{1}{\alpha} P_{fu}}{O/F \cdot P_{ox} + P_{fu}} \quad (6-23)$$

P_{ox} [MPaA]: 酸化剤供給圧力, P_{fu} [MPaA]: 燃料供給圧力, α [-]: 燃料の圧力損失低減率

式 (6-23) より、冷却流量低減の有無による燃焼圧の比は 1.095 と算出することができ、約 10 % の燃焼圧増加が見込め、これによって約 10 % の推力向上が見込める。

以上より、触媒反応を利用した熱分解吸熱性燃料 (EF) を再生冷却システムへ適用することにより、燃焼器壁面の温度を約 140 K 低減することができ、また、冷却流量を約 20 % まで低減することで圧力損失を低減することができ、同程度の推力におけるエンジンの性能向上や信頼性向上

に大きく寄与することが明らかになった.

第 7 章 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、以下のように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は初の試みである。

- (1) 理論的には、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共に吸熱量を増加することができる。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が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 の双方で熱分解反応による吸熱現象を確認し、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。また、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、実機へ適用するにあたり重要なパラメータの一つについて知見を得た。
- (3) EF を再生冷却システムへ適用した場合を考え、エンジン冷却溝の簡易モデルによる検討を実施した結果として、EF による吸熱効果によって冷却溝内部を流通させる燃料の流量を約 20 % まで低下させても温度上昇を抑制することが可能である。

以上より、EF を利用した再生冷却を推進システムに適用することで、冷却流量の低減によって

システム全体の圧力レベルを低下させることによる信頼性向上，または燃焼圧力の向上によるエンジンシステムの小型化に寄与する．

APPENDIX

A ギブズ自由エネルギーの計算

本研究では、触媒を用いた準静的環境下における実験において反応後のガス成分分析を行い、各温度での生成物とその割合を明らかにした。また、得られた生成物から反応式を推定し、反応の熱量変化から推定した反応式の妥当性を検証した。本項では、この熱量変化の計算として反応による反応エンタルピーとギブズ自由エネルギーについて述べる。

ギブズ自由エネルギー ΔG_r は触媒の有無に因らず、反応する可能性の有無を示し、式 (A-1) で表すことができる。

$$\Delta G_r = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \quad (\text{A-1})$$

ΔG_r [J/mol]: ギブズ自由エネルギー, ΔH_r° [J/mol]: 標準反応エンタルピー,
 ΔS_r° [J/(mol·K)]: 標準反応エントロピー, T [K]: 温度

ここで、標準反応エンタルピー ΔH_r° および標準反応エントロピー ΔS_r° の算出方法は以下の通りである。式 (A-2) の反応を仮定すると



A, B, C, D: 化学式, a, b, c, d 化学量論係数

A~D それぞれの化学物質に対して標準生成エンタルピー ΔH_f° , 標準エントロピー ΔS° は物性値表を参照する。また、標準生成エントロピー ΔS_f° は化学物質 A~D それぞれについて、表 A-1 に示す基準となる標準エントロピーを式 (A-3) に代入して算出する。

$$\Delta S_f^\circ = x \cdot S^\circ(\text{C}) + \frac{1}{2}y \cdot S^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2}z \cdot S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) \quad (\text{A-3})$$

表 A-1 基準標準エントロピー²²⁾

物質		状態	標準エントロピー S° [J/(mol・K)]
炭素	C	s	5.74
水素	H ₂	g	130
酸素	O ₂	g	205

標準反応エンタルピー ΔH_r° は反応物と生成物の標準生成エンタルピーの差として式 (A-4) より算出する.

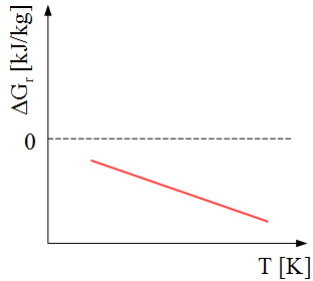
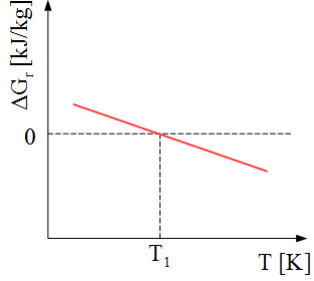
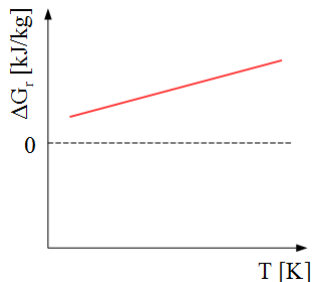
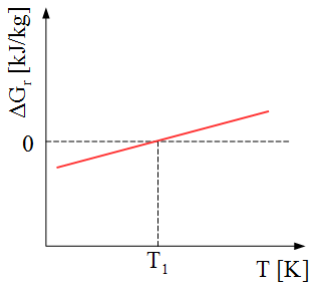
$$\Delta H_r^\circ = \{c \cdot \Delta H_f^\circ(\text{C}) + d \cdot \Delta H_f^\circ(\text{D})\} - \{a \cdot \Delta H_f^\circ(\text{A}) + b \cdot \Delta H_f^\circ(\text{B})\} \quad (\text{A-4})$$

同様に, 標準反応エントロピー ΔS_r° は式 (A-3) で算出した A~D の各化学物質の標準生成エントロピーを用いて式 (A-5) より算出する.

$$\Delta S_r^\circ = \{c \cdot \Delta S_f^\circ(\text{C}) + d \cdot \Delta S_f^\circ(\text{D})\} - \{a \cdot \Delta S_f^\circ(\text{A}) + b \cdot \Delta S_f^\circ(\text{B})\} \quad (\text{A-5})$$

式 (A-1) において, $\Delta G_r < 0$ の場合, 正反応が生じる. $\Delta G_r > 0$ の場合, たとえ触媒を用いたとしても, 正反応が生じることはない. 反応による熱量変化を考えると, $\Delta H_r^\circ > 0$ で吸熱を示し, $\Delta H_r^\circ < 0$ で発熱を示す. 式 (A-1) より, ΔH_r° が小さい方が, $\Delta G_r < 0$ となりやすいことから, 発熱反応は起こりやすく, 吸熱反応は起こりにくい. 温度と ΔG_r との関係は以下の表 A-2 のように整理できる

表 A-2 温度と ΔG_r との関係

$\Delta S_r^\circ > 0$	① 	② 
	温度に因らず反応する可能性がある。	$T > T_1$ で反応する可能性あり
$\Delta S_r^\circ < 0$	③ 	④ 
	温度に因らず反応しない。	$T < T_1$ で反応する可能性あり $T > T_1$ で反応する可能性なし

本文の第 4 章と後述する APPENDIX B でギブズ自由エネルギーを算出する際に用いた反応に係する物質の熱的性質を表 A-3 に示す。前述の通り、標準生成エンタルピーおよび標準エンタルピーについては物性値表を参照し、標準生成エンタルピーは各物質に対して、表 A-1 に示した値を式 (A-3) に代入して算出した。

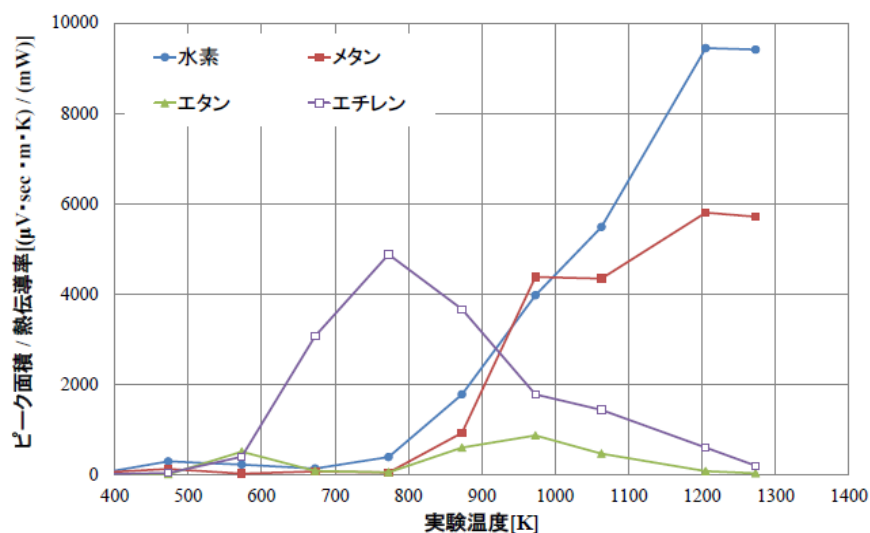
表 A-3 反応に関係する物質の熱的性質²²⁾

物 質		状態	標準生成 エンタルピー	標準 エントロピー	標準生成 エントロピー
			ΔH_f°	S°	ΔS_f°
			kJ/mol	J/ (K · mol)	J/ (K · mol)
メタン	CH ₄	g	-74.87	186.14	-80.75
エタン	C ₂ H ₆	g	-83.8	229.1	-174.11
プロパン	C ₃ H ₈	g	-104.7	270.2	-269.32
エチレン	C ₂ H ₄	g	52.47	219.21	-53.42
エタノール	C ₂ H ₅ OH	l	-277.0	160.1	-345.62
		g	-235.2	282.6	-223.12
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	l	-191.8	117.3	-257.84
		g	-166.1	264.2	-110.94
ジエチルエーテル	(C ₂ H ₅) ₂ O	l	-279.3	253.5	-524.85
		g	-252.1	342.78	-435.57
水	H ₂ O	l	-285.83	69.91	-163.18
		g	-241.826	188.723	-44.37
一酸化炭素	CO	g	-110.525	197.565	89.31
メチルシクロヘキサン	C ₇ H ₁₄	l	-190.1	247.9	-706.31
		g	-154.7	343.45	-610.76
ベンゼン	C ₆ H ₆	l	49	173.26	-252.91
		g	82.6	269.09	-157.08
トルエン	C ₇ H ₈	l	12.4	220.96	-341.52
		g	50.4	320.55	-241.93

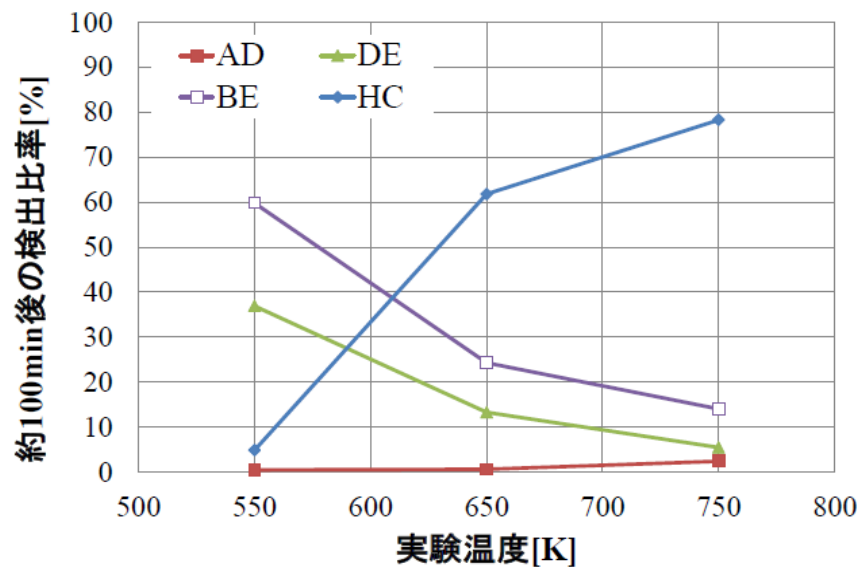
B バイオエタノール (BE) の反応考察

過去の研究で実施されたバイオエタノール (BE) に対して触媒を用いた準静的環境下における加熱流通実験の結果から反応式を推定し、熱量変化およびギブズ自由エネルギーから反応の妥当性を検討した。

図 B-1 (a) および (b) に過去の BE に対して白金アルミナ担持触媒 ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を用いた実験において反応後の供試流体のガスサンプリングを行い、ガスクロマトグラフィーによって得られた生成物の割合を示す¹⁰⁾。同図 (a) は熱伝導度型検出器 (Thermal Conductivity Detector, TCD) の分析結果を示し、(b) は水素炎イオン化型検出器 (Flame Ionization Detector, FID) の分析結果を示す。ここで、図 B-1 (b) の各成分は、アセトアルデヒド (AD)、バイオエタノール (BE)、ジエチルエーテル (DE)、低級炭化水素 (HC) を示す。



(a) TCD を用いた分析結果



(b) FID の分析結果

図 B-1 Pt/Al₂O₃ を用いた BE の反応の生成物の割合 ¹⁰⁾

図 B-1 (a), (b) から推定した Pt/Al₂O₃ を触媒として使用した場合の BE の反応経路を図 B-2 に示す。また、表 A-3 および式 (A-4), (A-5) を用いて、図 B-2 で示した各反応の熱量変化を表 B-1 に示す。

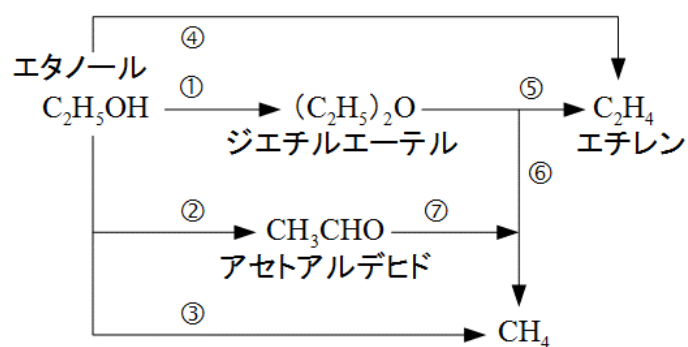


図 B-2 実験から推定した BE の反応経路 (Pt/Al₂O₃ 使用)

表 B-1 エタノールの各反応の熱量変化

番号	反応式	標準反応 エンタルピー	標準反応 エントロピー
		ΔH_r°	ΔS_r°
		kJ/mol	J/ (K・mol)
C ₂ H ₅ OH(エタノール)の反応			
①	C ₂ H ₅ OH → 0.5(C ₂ H ₅) ₂ O + 0.5H ₂ O	-11.76	-16.85
②	C ₂ H ₅ OH → CH ₃ CHO + H ₂	69.10	112.2
③	C ₂ H ₅ OH → CH ₄ + CO + H ₂	49.81	231.7
④	C ₂ H ₅ OH → C ₂ H ₄ + H ₂ O	45.84	125.3
(C ₂ H ₅) ₂ O(ジエチルエーテル)の反応			
⑤	(C ₂ H ₅) ₂ O → 2C ₂ H ₄ + H ₂ O	115.2	284.4
⑥	(C ₂ H ₅) ₂ O → 2CH ₄ + H ₂ O + 2C	160.0	552.7
CH ₃ CHO (アセトアルデヒド) の反応			
⑦	CH ₃ CHO → CH ₄ + CO	-19.30	119.5

表 B-1 の各反応において、反応①および⑦のみが発熱反応であり、それ以外の反応は吸熱反応である。表 B-1 と式 (A-1) より、温度とギブズ自由エネルギーの関係を整理したグラフを図 B-3 に示す。図 B-3 より、反応①のみ ΔG_r は温度に因らずほぼ 0 であり、700 K 以上では正の値をとることから反応が進行しなくなる可能性がある。反応①以外の反応は 650 K 以上で負の値を示すことから、反応に必要な活性化エネルギーを超えることができれば反応が進行する。反応①はエタノールの分子間脱水反応であり、Pt/Al₂O₃ 中の Al₂O₃ の触媒効果によって反応機構が変化し、反応の活性化エネルギーが低下することでジエチルエーテル (DE) が生成される。図 B-1 (b) と比較すると 700 K 付近で DE の生成される割合が減少しており、実験結果と一致する。

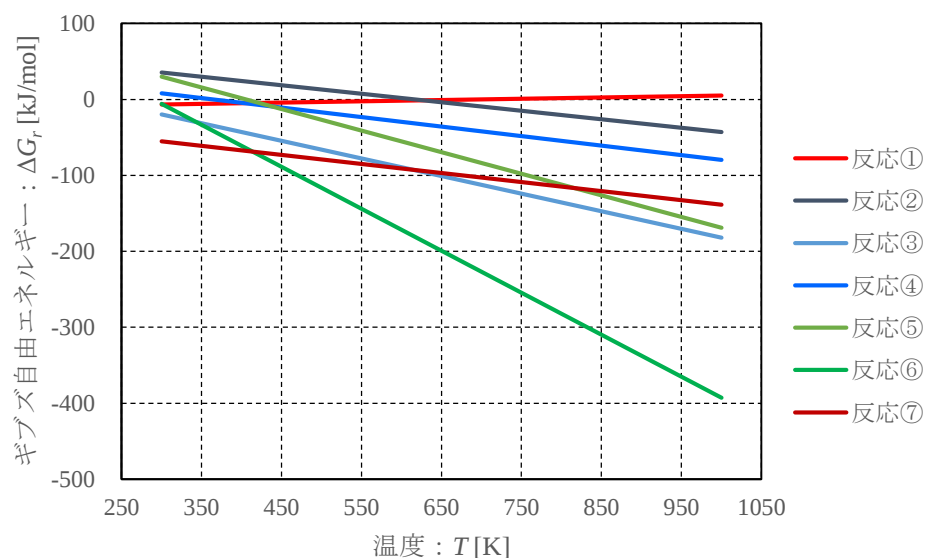


図 B-3 温度とギブズ自由エネルギーの関係 (BE の反応)

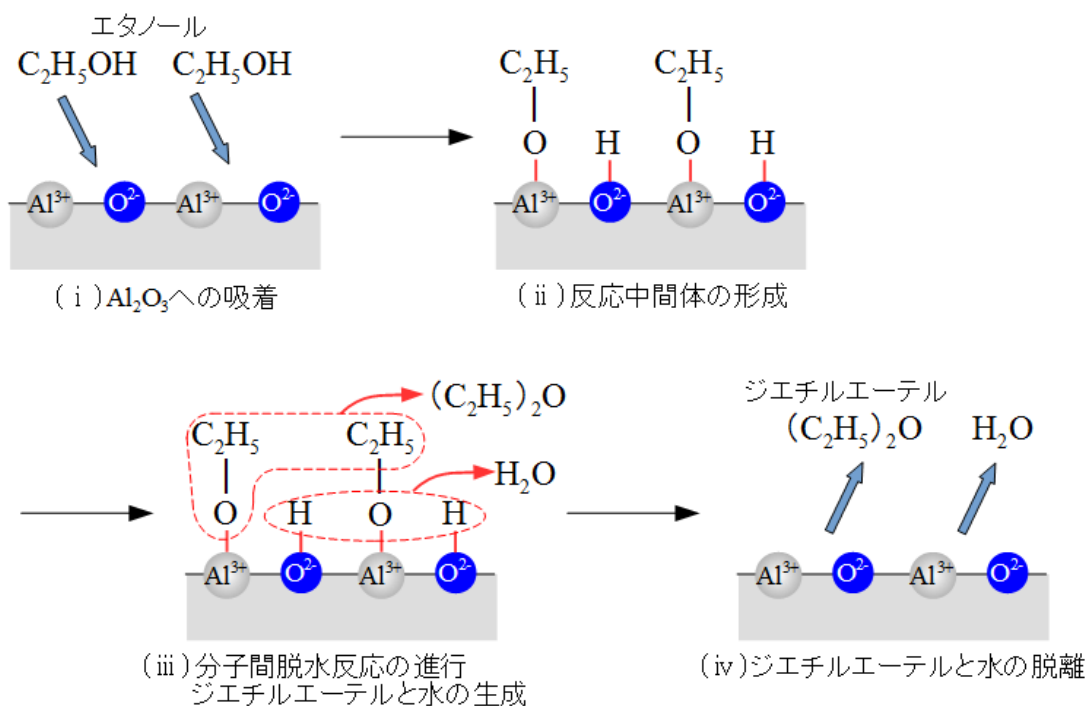


図 B-4 推定したエタノールの分子間脱水反応の反応機構

推定したエタノールの分子間脱水反応によって DE が生成する反応の反応機構を図 B-4 に示す。

エタノールの分子間脱水反応は、図 B-4 (i) ~ (iv) のように Pt/Al₂O₃ の担体である γ -Al₂O₃ が反応分子の電子対を受容するルイス酸として作用することによって水素原子が解離し、反応中間体の形成および反応が進行する。

図 B-1 (a) より、約 650 K でエチレンの割合が増加していることから、エタノールの分子内脱水反応である反応④および分子間脱水反応（反応①）によって生成した DE の脱水反応である反応⑤が起こっている可能性がある。エタノールの分子内脱水反応（反応④）は反応分子に H⁺ を供与するブレンステッド酸で起こる反応であり、反応分子の電子対を受容するルイス酸である γ -Al₂O₃ 表面においては起こらない反応であることから、エチレンの生成は反応①→⑤の逐次反応によるものである。

図 B-1 (b) より、750 K においてアセトアルデヒドが生成しており、表 B-1 の反応②が進行していると考えられる。また、図 B-3 より、反応②の ΔG_r は約 650 K 以上で負の値を示すことから、650 K 以上で反応が開始されることから実験結果と一致する。この反応は白金などの貴金属の触媒効果によって反応分子内の水素が解離することで生じる脱水素反応であり、反応機構は B-5 (i) ~ (iv) のように進行すると考えられる。

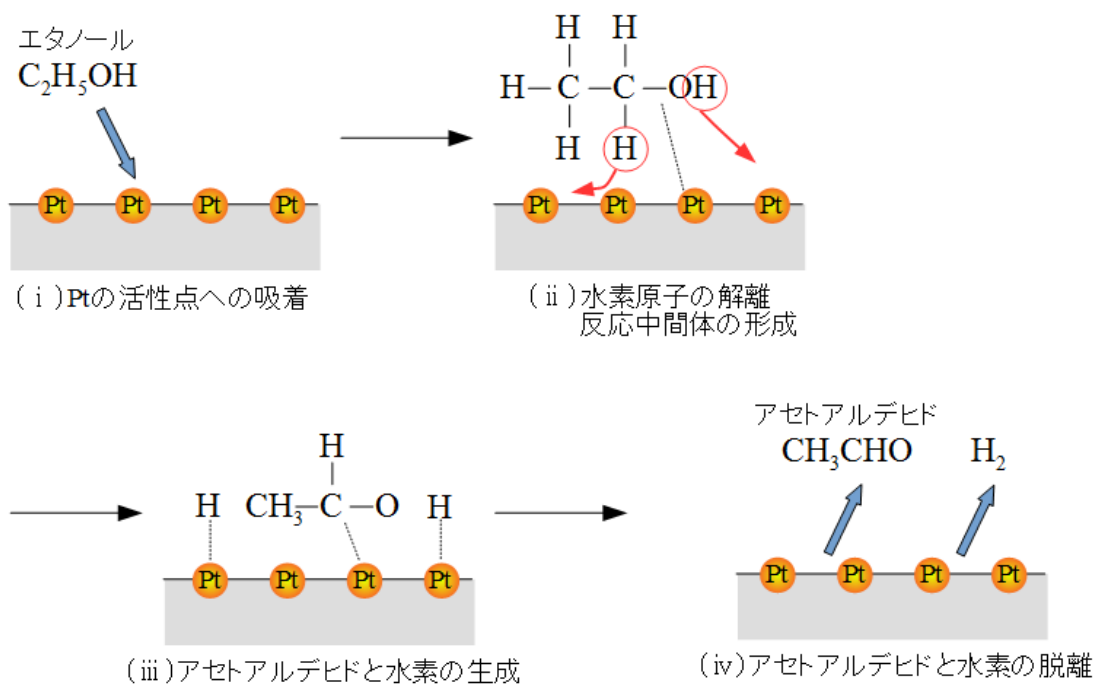


図 B-5 推定したエタノールの脱水素反応の反応機構

以上より，エタノールの反応は触媒反応を利用することで吸熱反応が支配的になることがわかる．約 600 K から脱水反応が起こり，約 650 K から脱水素反応が起こる．それ以上の温度では，熱分解反応が起こり，何れも吸熱反応である．これは本文第 5 章で述べた動的環境下における触媒を用いた実験でも 650 K から吸熱効果が得られ，実験温度の上昇に伴い吸熱量が増加傾向であったこととも一致する．

C 触媒作用について

第3章では、触媒選定の理由を述べ、第6章では、熱分解吸熱性燃料（EF）に対して触媒反応を利用した再生冷却システムについて具体的に検討した。その際、再生冷却溝の特有の環境下において触媒反応に影響を及ぼすと考えられるパラメータについて整理し、実験から得られた知見を基に考察を述べた。本項では、一般的な触媒反応および触媒活性のパラメータについてまとめ、第3章の触媒選定に対して補足的に述べる。

式（C-1）に示すようなある化学反応を仮定すると、この反応の反応速度は式（C-2）、（C-3）で表すことができる。ただし、反応次数は1次とする。



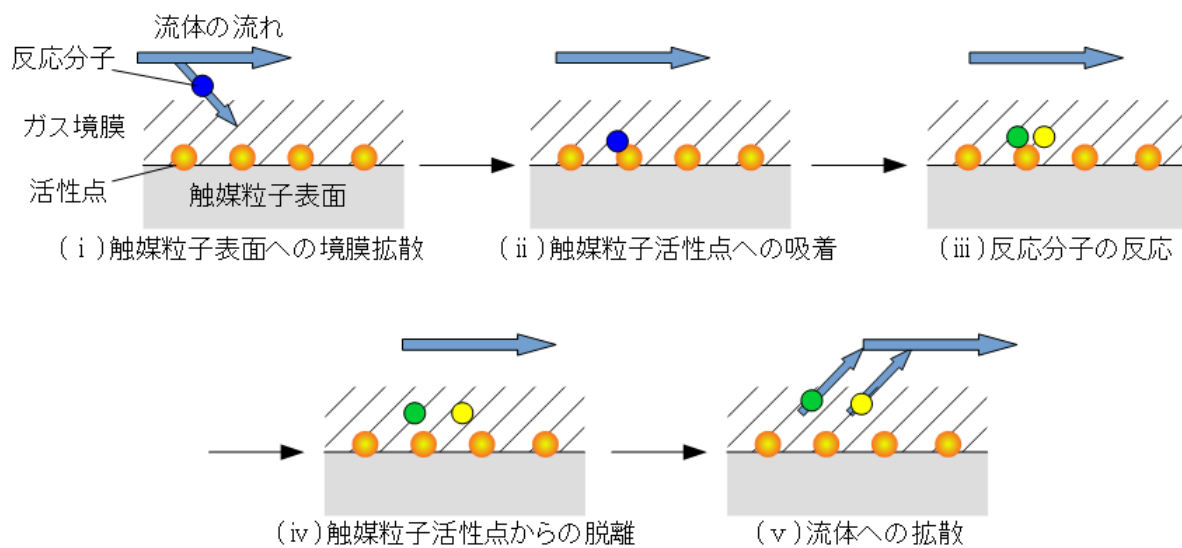
A, B, C, D : 化学式, a, b, c, d 化学量論係数

$$r = k [A]^a [B]^b \quad (C-2)$$

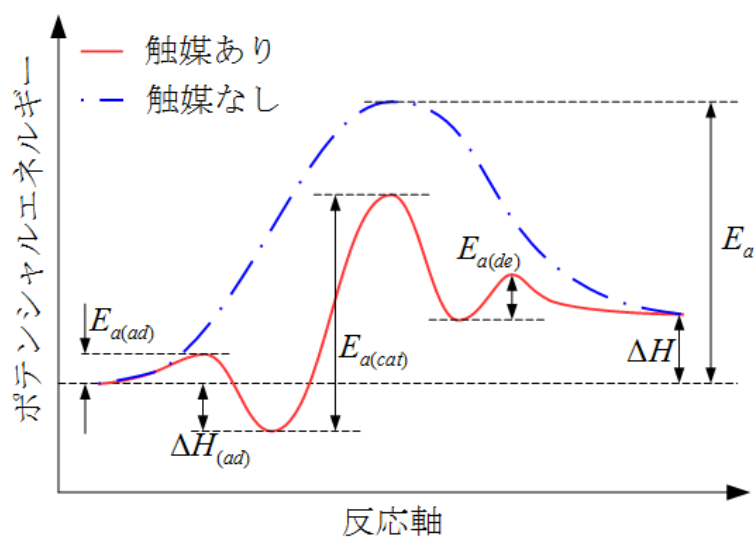
$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (C-3)$$

r [1/s] : 反応速度, k [1/s] : 反応速度定数, A [1/s] : 頻度因子, E_a [J/mol] : 活性化エネルギー, R [J/(mol·K)] : 気体定数, T [K] : 温度

式（C-3）中の活性化エネルギー E_a の大小によって反応速度が大きく変化し、 E_a が小さい程反応速度が大きくなる。ある二つの併発反応1と2があり、 $E_{a1} > E_{a2}$ であれば、反応2の反応速度の方が大きく、反応2による生成物が相対的に多くなるといえる。触媒を用いることにより図C-1に示すように、触媒粒子の活性点に反応分子が反応中間体を形成して化学吸着されることで反応経路が変化する。このため、図C-2に示すように触媒によって特定の反応の活性化エネルギーが低下し、反応の速度が増大することで選択的に反応が進行する。



C-1 触媒反応による吸着と脱離



E_a : 活性化エネルギー, $E_{a(cat)}$: 触媒を用いた場合の 活性化エネルギー,
 $E_{a(ad)}$: 吸着活性化エネルギー, $E_{a(de)}$: 脱離活性化エネルギー,
 ΔH : 反応熱, $\Delta H_{(ad)}$: 吸着熱

図 C-2 反応のエネルギープロフィール

次に、金属触媒の活性に影響を及ぼす条件として主に、金属の電子的性質、金属結晶の表面構造の2つの項目が考えられ、これら2つの項目についてそれぞれ述べる。

(1) 金属の電子的性質について

固体触媒のうち、本研究で使用した遷移金属触媒の電子的性質について述べる。遷移金属触媒は、水素分子や炭化水素化合物などの水素原子を含有する分子に対して水素原子を解離させる作用を有する。遷移金属は最外殻の s 軌道に電子が配置され、内殻の d 軌道に電子が配置されることから、原子番号が近い原子の最外殻電子の数はほとんど変わらず、化学的性質に類似性がみられる。表 C-1 に遷移金属元素とその外殻の電子配置を示す。例として、本研究で使用した Pt の場合、6s 軌道に電子が 1 個、5d 軌道に電子が 9 個配置されていることを示している。図 C-3 に電子軌道のエネルギー準位を示し、各軌道の表記は表 C-1 と同様である。原則として電子は内殻のエネルギー準位の低い軌道から順番に配置される。しかしながら、図 C-3 の 4s 軌道と 3d 軌道などのように内殻と外殻のエネルギー準位が逆転する軌道が存在し、これらの軌道間のエネルギー差は小さい。このため、熱などのエネルギーを加えることによって軌道間の電子の移動が容易であり、特に遷移金属の場合では、d 軌道から s 軌道に電子が移動ことで d 軌道に d-電子孔と呼ばれる空位が生じ、反応分子との化学吸着が進行する。d 軌道に満たされる電子数が多いほど s 軌道との相対的なエネルギー準位が小さくなり、d-電子孔が生じやすくなることから、8～10 族の金属元素が、触媒活性が高い。また、この傾向は原子番号が大きい（表 C-1 では下段）ほど強くなり、白金族（第 5-6 周期、第 8-10 族）元素が高活性を示す²³⁾。

表 C-1 遷移金属元素の電子配置

3 族	4 族	5 族	6 族	7 族	8 族	9 族	10 族	11 族	12 族
Sc 4s ² ,3d ¹	Ti 4s ² ,3d ²	V 4s ² ,3d ³	Cr 4s ¹ ,3d ⁵	Mn 4s ² ,3d ⁵	Fe 4s ² ,3d ⁶	Co 4s ² ,3d ⁷	Ni 4s ² ,3d ⁸	Cu 4s ² ,3d ⁹	Zn 4s ² ,3d ¹⁰
Y 5s ² ,4d ¹	Zr 5s ² ,4d ²	Nb 5s ¹ ,4d ⁴	Mo 5s ¹ ,4d ⁵	Tc 5s ¹ ,4d ⁶	Ru 5s ¹ ,4d ⁷	Rh 5s ¹ ,4d ⁸	Pd 5s ⁰ ,4d ¹⁰	Ag 5s ¹ ,4d ¹⁰	Cd 5s ² ,4d ¹⁰
—	Hf 6s ² ,5d ²	Ta 6s ² ,5d ³	W 6s ² ,5d ⁴	Re 6s ² ,5d ⁵	Os 6s ² ,5d ⁶	Ir 6s ² ,5d ⁷	Pt 6s ¹ ,5d ⁹	Au 6s ¹ ,5d ¹⁰	Hg 6s ² ,5d ¹⁰

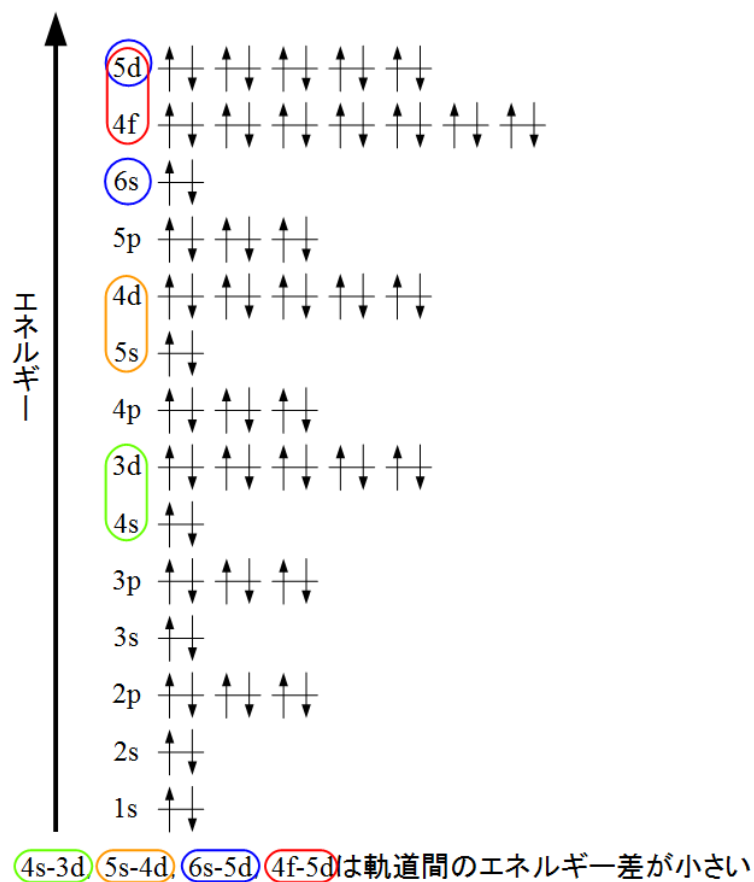


図 C-3 電子軌道のエネルギー準位

(2) 金属の結晶表面の構造

金属の結晶表面の構造による触媒活性の傾向について述べる。触媒反応では、触媒表面に露出している原子に反応分子が吸着することで反応が進行することから、触媒粒子の表面積の増加に伴い、触媒活性が増加する。このため、図 C-4 に示すような粒子径の小さいクラスターと呼ばれる複数の金属原子の小集団が担体上に高分散になっている担持触媒は、触媒として機能する表面積が大きく、触媒活性が高い。担持触媒に担持する微粒子の金属クラスターは粒径が 10 nm 以下のナノ粒子であり、少量で大きな触媒効果を発揮することができる。

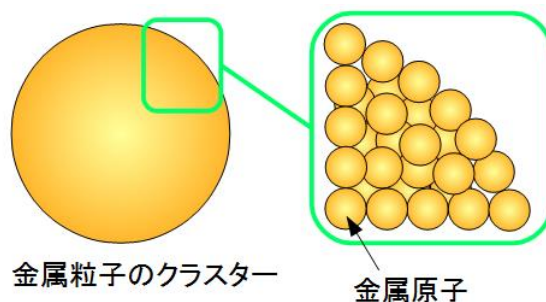
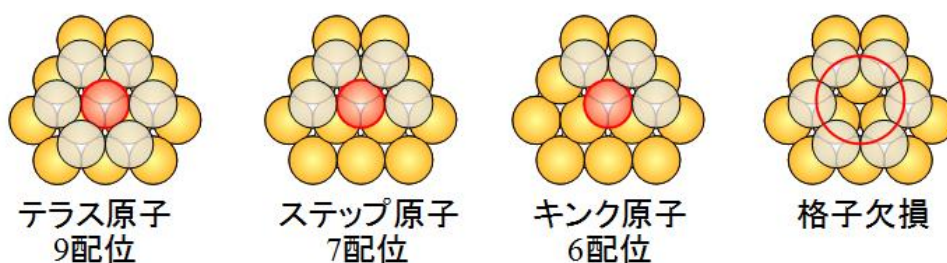


図 C-4 金属粒子のクラスターと原子

また，クラスターの結晶内部の原子に比べ，表面の原子配列は図 C-5 に示すように配位数が異なり，この配位数によっても活性が変化する．図 C-5 (a) は原子配列の断面を示しており，表面原子を第 1 層とし，一つ内側の内部原子を第 2 層とする．図 C-5 (b) は，結晶表面に露出している原子の配列の例を示しており，テラス，ステップ，キンクは赤い丸で表示した第 1 層の原子に対する第 1 層および第 2 層の原子の配位数を併記している．



(a) 原子配列の断面



(b) 配列と配位数

図 C-5 結晶表面原子の配列

また、格子欠損は赤い円で囲んでいるように一部の原子が抜け落ちていることを示している。一般にテラス原子に比べてキンク原子の方が、配位不飽和度が高く高活性となりやすく、格子欠損については欠損周囲の原子の配位不飽和度が高活性となやすい。このような表面原子の配位数の差異によって反応の活性が異なる反応は構造敏感性反応と呼ばれ、同一の反応分子においても構造敏感な反応と構造鈍感な反応があり、反応の選択性がある。したがって、推進系の再生冷却システムに対して触媒反応を利用した熱分解吸熱性燃料を適用する場合、微視的な触媒調整を制御することで吸熱能力の向上に寄与するといえる。

参考文献

- 1) 塚野徹, 吹場活佳, 棚次亘弘 : 軌道上での運用を目的としたスターリングサイクル発電機の研究, 第 54 回宇宙科学技術連合講演会講演集, JSAAA-2010-4425, (2010).
- 2) Toru Tsukano : Thermal Energy Storage System for Stirling Cycle Electric Generator in Orbit, The 28th International Symposium on Space Technology and Science, 2011-q-06s, (2011).
- 3) H. Lander and A. C. Nixon : Endothermic Fuels for Hypersonic Vehicles, Journal of Aircraft, Vol.8, No.4 (1971), pp. 200-207.
- 4) O. A. Powell, J. T. Edwards, R. B. Norris, K.E. Numbers and J. A. Pearce : Development of Hydrocarbon-Fueled Scramjet Engines: The Hypersonic Technology (HyTech) Program, Journal of Propulsion and Power, Vol.17, No.6 (2001), pp. 1170-1176.
- 5) 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), pp. 577-582.
- 6) Dennis H. Petley and Stuart C. Jones : Thermal Management for a Mach 5 Cruise Aircraft Using Endothermic Fuel, Journal of Aircraft, Vol.29, No.3 (1992), pp. 384-389.
- 7) 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), pp.1229-1247.
- 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), pp.115-120.
- 9) 前田大輔, 笹山容資, 杉岡正敏, 東野和幸 : 空気吸込式エンジン冷却システムに用いる熱分解吸熱反応燃料に関する実験的研究 (金属の触媒効果について) , 第 55 回宇宙科学技術連合講演会講演集 (2011).
- 10) 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).
- 11) Tim Edwards, Lourdes Q. Maurice : Surrogate Mixtures to Represent Complex Aviation and Rocket

- Fuels, Journal of Propulsion and Power, Vol.17, No.2 (2001).
- 12) Tim Edwards : Liquid Fuels and Propellants for Aerospace Propulsion 1903-2003, Journal of Propulsion and Power, Vol.19, No.6 (2003).
 - 13) 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, pp.4-7, 65.
 - 14) 田部浩三 : 触媒のはたらき, (株) 化学同人, 1988, pp.13-31.
 - 15) 上松敬禧, 中村潤児, 内藤周式, 三浦弘, 工藤昭彦 : 触媒化学, 朝倉書店, 2004, pp.76-92.
 - 16) 小野嘉夫, 御園生誠, 諸岡良彦 編 : 触媒の事典, 朝倉書店, 2000, pp. 359.
 - 17) 長島隆一, 泉田昌之 : ブースタ・エンジンのノズル膨張比増大による性能向上の可能性, 宇宙輸送シンポジウム (1981), pp.330-348.
 - 18) 富田信之, 前田則一, 長谷川恵一, 幸節雄二, 鬼頭克巳 : ロケット工学基礎講義, コロナ社, 2004, pp.246-247.
 - 19) NASA : LIQUID ROCKET ENGINE NOZZLES, NASA SPACE VEHICLE DESIGN CRITERIA (CHEMICAL PROPULSION), SP-8120 (1976), pp.17.
 - 20) Ron Bates, Tim Edwards, Michael L. Meyer : Heat Transfer and Deposition Behavior of Hydrocarbon Rocket Fuels, AIAA Paper 2003-0123 (2003).
 - 21) 熊川彰長 : 高圧炭化水素ロケット燃焼器の冷却, 日本航空宇宙学会誌, 第 37 巻, 第 427 号 (1989), pp.380-386.
 - 22) 日本化学会 : 化学便覧基礎編Ⅱ, 改訂 5 版, 丸善株式会社, 2004, pp.291-304.
 - 23) 田部浩三 : 触媒のはたらき, 増補改訂, 1988, pp.25-31.

公表記録

1 査読付き論文

- (1) 塚野徹, 棚次亘弘, 杉岡正敏, 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, 第 62 巻, 第 5 号, (2014) (掲載予定).
- (2) 塚野徹, 前田大輔, 笹山容資, 杉岡正敏, 東野和幸, 再生冷却システムに用いる熱分解吸熱性燃料に関する触媒効果についての実験的研究 (投稿予定).

2 国際学会

- (1) Toru Tsukano : Thermal Energy Storage System for Stirling Cycle Electric Generator in Orbit, The 28th International Symposium on Space Technology and Science, Okinawa, Japan, 2011.6.

3 国内学会

- (1) 塚野徹, 山本康平, 杉岡正敏, 棚次亘弘, 東野和幸, 炭化水素燃料における熱分解吸熱反応, 第 11 回 HASTIC 学術講演会, 札幌, 2014.2.
- (2) 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吸熱反応に関する研究～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, 鳥取, 2013.10.
- (3) 塚野徹, 杉岡正敏, 東野和幸, 白金触媒を用いたメチルシクロヘキサンの熱分解吸熱特性, 第 10 回 HASTIC 学術講演会, 札幌, 2013.2.
- (4) 塚野徹, 東野和幸, 杉岡正敏, 白金触媒を用いた熱分解吸熱反応燃料の吸熱量評価と再生冷却システムに関する研究, 第 56 回宇宙科学技術連合講演会, 大分, 2012.11.
- (5) 山口研太, 杉岡正敏, 東野和幸, 塚野徹, 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, 日本航空宇宙学会北部支部 2012 年講演会, 室蘭, 2012.3.

- (6) 佐藤紘之, 塚野徹, 棚次亘弘, 電氣的な負荷変動によるフリーピストン形スターリングサイクル発電機の特性, 日本航空宇宙学会北部支部 2012 年講演会, 室蘭, 2012.3.
- (7) 塚野徹, 佐藤紘之, 棚次亘弘, 宇宙用フリーピストン形スターリングサイクル発電機の負荷変動による発電特性, 第 9 回 HASTIC 学術講演会, 札幌, 2012.3.
- (8) 塚野徹, 吹場活佳, 棚次亘弘, 軌道上での運用を目的としたスターリングサイクル発電機の研究, 第 54 回宇宙科学技術連合講演会, 静岡, 2010.11.
- (9) 塚野徹, 吹場活佳, 棚次亘弘, 宇宙用スターリングサイクル発電機に関する実験的研究, 第 53 回宇宙科学技術連合講演会, 京都, 2009.9.

4 解説記事

- (1) 東野和幸, 杉岡正敏, 塚野徹, バイオエタノールによる液体ロケットエンジンの研究開発, 化学工学学会誌 特集号, Vol.7, No.12, (2013)p.870-872.

謝辞

本論文の終わりに臨み、本研究の遂行にあたり終始懇切なる御指導，御鞭撻を賜りました本学航空宇宙機システム研究センター 東野和幸教授に心より厚く感謝の意を表します。研究によって学ぶ機会を与えて頂いただけでなく，多方面での御助言，御指導を賜り，博士課程の3年間を大変有意義に過ごすことが出来ました。

本研究の遂行にあたり化学の面より貴重な御指導，御助力を賜りました本学航空宇宙機システム研究センター 杉岡正敏名誉教授に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり御指導，御鞭撻を賜り，航空宇宙機システム研究センターにて様々な研究活動を行う機会を与えて頂いた本学航空宇宙機システム研究センター 棚次亘弘名誉教授に心より厚く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり，御指導，御助力を賜りました航空宇宙機システム研究センター 湊亮二郎助教に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり，御指導，御助力を賜りました航空宇宙機システム研究センター 中田大将特任助教に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行に対し，苦楽を共にし，私を支えてくださった航空宇宙システム工学専攻修士課程修了 山本康平君，航空宇宙システム工学専攻修士課程2年 飯島明日香さん，笹木康平君に深く感謝の意を表します。

最後に日頃より様々な面でご協力を頂きました航空宇宙システム工学専攻の皆様に深く感謝の意を表します。

2014年8月19日

室蘭工業大学大学院工学研究科
博士後期課程 航空宇宙システム工学専攻
塚野 徹