

2D06 循環型空気再生における二酸化炭素還元システムに関する研究

○島 明日香, 桜井 誠人, 曾根 理嗣, 大西 充 ((独)宇宙航空研究開発機構)
米田 晶子(日本ピラー工業株式会社)
阿部 孝之(富山大学水素同位体科学研究センター)

Development Status of CO₂ reduction system for Closed-Loop Air Revitalization
Asuka Shima, Masato Sakurai, Yoshitsugu Sone, Mitsuru Ohnishi (Japan Aerospace Exploration Agency)
Akiko Yoneda (Nippon Pillar Packing co.,Ltd.)
and Takayuki Abe (Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama)

Key Words: the Sabatier reaction, air-revitalization, titania-supported ruthenium catalyst, immobilization of catalyst

Abstract

JAXA is developing a Sabatier reactor generating water (H₂O) from carbon dioxide (CO₂) with hydrogen (H₂) for a closed-loop air revitalization system. For the reaction, we have developed titania-supported ruthenium (Ru/TiO₂) catalysts which promote the reaction at lower temperatures. In this paper, we demonstrate preparation of a scaling-test model of the catalyst and evaluation of its catalytic activities.

1. 目的および背景

循環型空気再生システムの開発は、将来の有人火星探査のような長距離・長期の有人活動を展開するうえで必要な生命維持技術の一つに数えられる。二酸化炭素の水素還元は、この循環型空気再生システムのサブシステムとして機能する。すなわち、人体から排出される二酸化炭素 (CO₂) を、酸素発生で副生する水素 (H₂)で水 (H₂O) に変換し、既存技術では独立して機能する二酸化炭素除去と酸素製造とを連結する役目を持つ (図 1)。

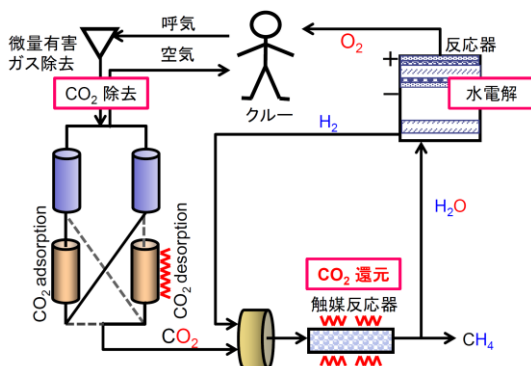
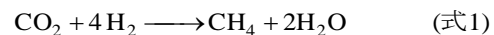


図 1 循環型空気再生システム

JAXA では現在、この CO₂ 還元にはサバチエ反応 (式 1) を用いた循環型空気再生システムの地上実証装置の開発に取り組んでいる。その中で、サバチエ反応の触媒には、筆者らがこれまで実用化検討を行ってきたルテニウム担持酸化チタン (Ru/TiO₂) 触媒^{1), 2)}の採用が検討されている。そこで筆者らは、昨年度の第 57 回宇科連で発表した実証装置スケールに大型化した固定化触媒 (図 2) の製造と性能評価³⁾に関して、さらに詳細な検討を実施した。その結果、理想的な化学量論量での反応、および実用時に想定される水素不足条件下での反応における触媒特性について知見を得たので報告する。



2. 結果と考察

2.1. 実験

昨年度発表より継続して用いた実証スケールの固定化触媒は、これまで製作してきた粉末および小型の固定化触媒の製法に基づいて製作された。外形はφ 5 cm x L 2 cm の円柱形であり、これを 3 つ連続で積層させたφ 5 cm x L 6 cm を 1 ユニットとして使用した (図 2)。



図2 実証スケール固定化触媒 (1ユニット)

触媒活性の評価するための評価用反応炉は、上記触媒を1ユニットごとに1つのフランジ付円筒容器に封入し、これを温度測定用熱電対ユニットと組み合わせて積層させることで構成される(図3, 4a)。反応炉は、評価開始とともに円筒容器の側面に貼りつけたシートヒータで設定温度まで加熱、その後はシートヒータ温度を基準にPID制御で温調される(図4b)。安全のため、評価実施中は反応炉全体を外側から断熱材で覆って使用した。なお、反応に導入するガスの予熱部や、反応で発生した熱を除去する冷却部は設けていない。

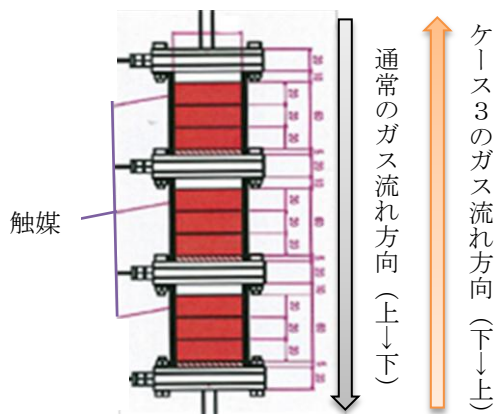


図3 CO₂還元反応炉概念外観図。赤色で示されているのが触媒。

触媒反応は、表1に示すケースごとに、反応温度に対するCO₂の還元率の変化を測定することで評価した。反応器に導入するガスの量は、人がおよそ一日に排出するCO₂量の平均流量である350 SmLMに

表1 触媒特性評価の実施条件

実験ケース	触媒ユニット	CO ₂ 量[SmLM]	H ₂ 量[SmLM]	ガス量論比	ガス方向	備考
1	3	350	1400	1:4	上→下	
2	3	350	805	1:2.3	上→下	還元率上限 58%
3	3	350	1400	1:4	下→上	
4	3	700	2800	1:4	上→下	
5	2	350	1400	1:4	上→下	
6	2	350	805	1:2.3	上→下	還元率上限 58%

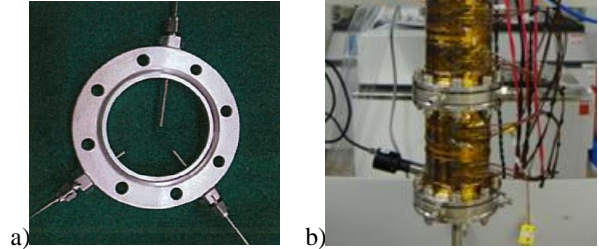
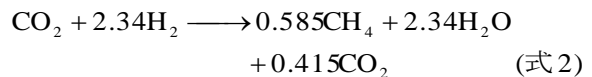


図4 a) 温度測定用熱電対ユニットと b) 評価用反応炉。反応炉側面の黄色い部分にはヒータが貼り付けてある。

対して、化学量論量のH₂ 1400 SmLMと、実用条件で考えられるH₂不足条件に当たる805 SmLMとをそれぞれ作用させた(ケース1, 2)。また、ガス量を二人前に増やした条件下でも反応を実施した(ケース4)。ケース3では、反応に重力が与える影響を検討するために、配管をつなぎ替え、ガス流れ方向を逆転させた上で反応を行った。更に比較として、反応容器の積層は維持したまま搭載する触媒量を2/3に減らした条件でも評価した(ケース6, 7)。

実用条件で考えられるH₂不足条件とは、循環型空気システムにおいて「必要最低限のO₂生成」を目的とした場合、発生するH₂の発生量は人体より排出される全CO₂を還元するには不足することを指す。これまでの有人宇宙活動の実績で、一人が1 mol CO₂を生成するときに消費するO₂量は約1.17 molであることが分かっている。このO₂をすべて水電解で賄うとすると、副生する2.34 mol H₂がサバチエ反応に供給できる水素量の上限となる(式2)。なお、本実験では、簡単のためH₂の係数を2.3として取り扱う。



2.2. 触媒反応の温度依存性

ケース 1, 2, 4 それぞれでの CO₂ 還元率を触媒槽内での最高温度の関数として表した結果を図 5 に示す。すべてのケースで、これまでの評価同様、反応温度の上昇に従って還元率の上昇が確認された。現時点で得られている各ケースでの最高還元率は、ケース 1 が 93%、ケース 2 が 57%、ケース 4 が 37% である。ケース 1, 2 とともに、220°C 以上の高い温度条件で反応のほとんどが進行していることが明らかとなった。ケース 4 については、反応温度をさらに上げて評価しようとしたところ、触媒温度が急速に上昇し、触媒の使用上限温度である 250°C を超えたことから直ちに実験を中断、還元率の取得には至っていない。これは、発生した反応熱によって反応炉の温度制御ができなくなったことによると考える。したがって、地上実証装置に本触媒を搭載する場合、設定温度によっては触媒の使用上限温度を超えてしまうことが十分に考えられることから、反応熱を除去できる冷却機構を備える必要があるといえる。

2.3. 重力が反応に与える影響

ケース 1 とケース 3 との比較では、導入するガス方向、すなわち重力が反応に及ぼす影響について検討した。図 6 に、各ケースの CO₂ 還元率の温度依存性を示す。ケース 1 に対して、ケース 3 ではヒータ

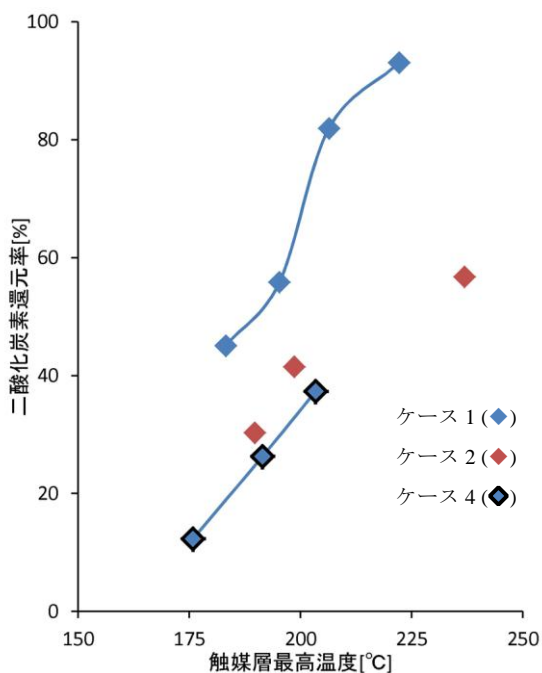


図 5 二酸化炭素還元率の温度依存性：ケース 1 (◆), 2 (◆), 4 (◆).

一の設定温度に対して触媒温度が顕著に上昇する傾向にあり、細かいプロットを取得することはできなかった。得られたプロットを比較すると、触媒の温度が約 200°C 程度の時、ケース 1 の場合は 55% と中程度の CO₂ 還元率を得たのに対して、ケース 3 では 37% と比較的低い転換率に止まる結果となった。また、CO₂ 還元率 90% を達成した時の触媒層最高温度は、ケース 1 の約 220°C に対して、ケース 3 では 240°C 以上と高温化する傾向が観察された。

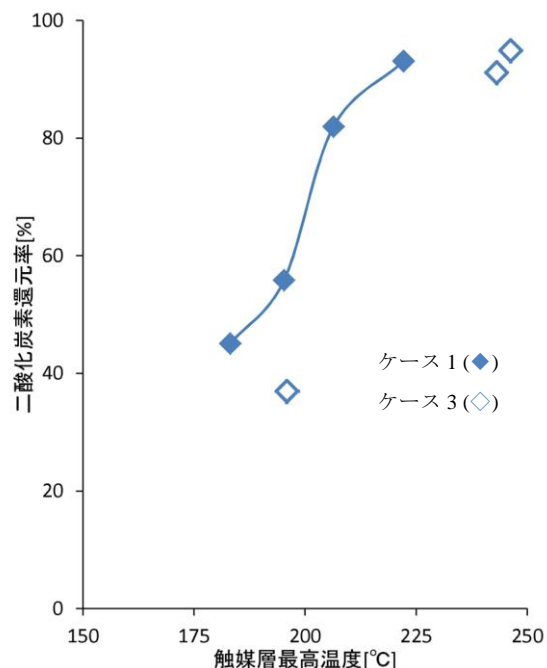


図 6 二酸化炭素還元率の温度依存性：ケース 1 (◆), 3 (◇). ケース 1 のデータは、図 5 と同一。

異なる温度傾向をより詳細に検討するために、ケース 1 で CO₂ 転換率 93% を得た時の触媒層内の温度分布と、ケース 3 で CO₂ 転換率 91% を得た時の触媒層内温度分布を比較した。その結果、ガスの流れる方向によって温度分布が大きく異なることが明らかとなった。すなわち、ケース 1 のガス流れが上→下方向の時はガス入口の触媒層上端中央付近を除く反応層の大部分が温度差約 60°C 程度の緩やかな温度分布を持つ (図 7a) 一方で、ケース 3 の下→上方向ではガスの入口にあたる触媒層下端に広がる低温部分が大きく、その上の触媒層にもケース 1 に比べて大きな温度勾配があった (図 7b)。これは、重力下で発生する自然対流の影響で、反応炉の上部ほどより温まりやすく、逆に下部は温まりにくいために、反応炉内で大きな温度差が生じ、このうちごく一部の高温域触媒上で反応が進行したものとする。一方、ケース 1 のように上→下とガスを流した場合は、上

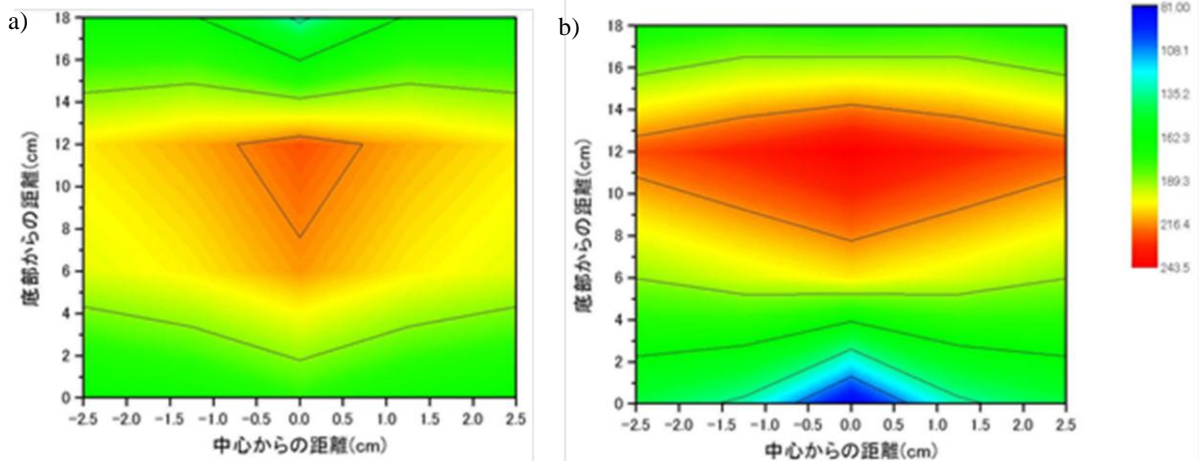


図7 a) ケース1でCO₂還元率93%の時の触媒層温度分布の2次元イメージ. b) ケース3でCO₂還元率91%の時の触媒層温度分布の2次元イメージ.

→下への強制対流が発生し、それによる熱分布の平坦化されたものとする。本項の解析的手法による詳細な検討は、別の論文⁴⁾にて報告する。

2.4. 触媒量が反応に与える影響

図7からも明らかのように、今回の大型化した反応炉中では予想以上に大きな温度分布が生じた（これまでの小型触媒反応炉では、ガス流れ方向に10℃程度の温度勾配にとどまっていた）。このことは、反応が触媒層全体ではなく、そのうちの一部で進行していることを示唆する。特に、予熱なしで導入されるガスとの接触が多く、ガスの昇温に熱が奪われやすい触媒層の入り口付近と、反応の大半が進行した後のガスがやってくる触媒層の出口付近では、反応がほとんど進行していない可能性がある。そこで、反応炉に積層する触媒ユニットを減らし、反応における触媒量の寄与を実験的に検討した。

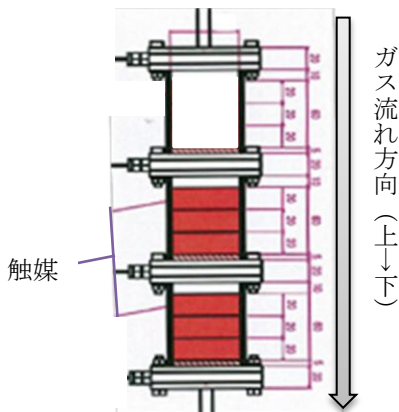


図8 ケース5, 6でのCO₂還元反応炉概念外観図。赤色で示されているのが触媒。

触媒の低減は、図8の示すように、全体の容器はそのままに最上段ユニットを除いた条件で実施した。ここに、上→下方向に350 SmLM CO₂と、その4倍のH₂（ケース5）および2.3倍のH₂（ケース6）をそれぞれ混合したガスを導入し、CO₂還元率を測定した。得られた結果をケース1, 2とそれぞれ比較したものを図9に示す。化学量論量のH₂を導入したケース5では、ケース1の同じ温度領域で得られたCO₂還元率の約30%減となった。これは、図7a)で観

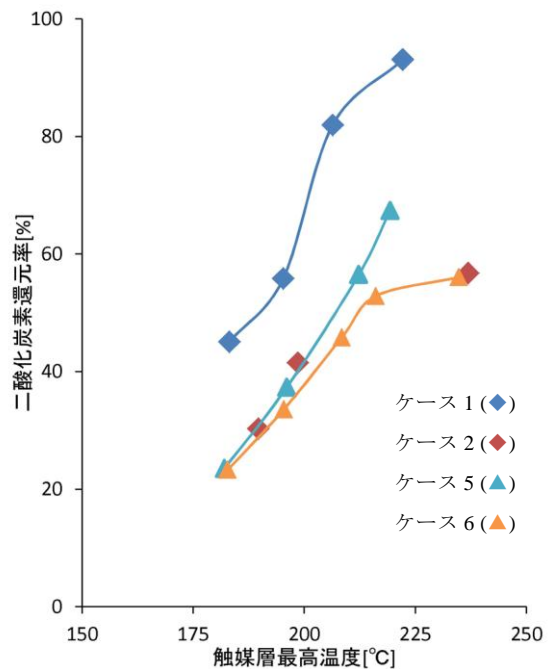


図9 二酸化炭素還元率の温度依存性：ケース1 (◆), 2 (◇), 5 (▲), 6 (△). ケース1および2のデータは、図5と同一。

察された、ケース 1 の触媒層の比較的溫度が低い領域でも反応が進行していたことを示唆する。一方、水素不足条件のケース 2 とケース 6 との比較では、200°C 付近の CO₂ 還元率に 10% 程度の開きがみられたものの、それ以外では良い一致を示した。H₂ が不足し、触媒の処理する CO₂ 量が減っている条件下での反応であったことから、この結果は妥当といえる。地上実証装置では、水素の導入量を幅広く変化させることで装置特性を評価することを予定している。ただし今回の結果を踏まえると、実機製作時にはシステムを運用する際の CO₂ と H₂ との比率を考慮した反応炉設計が重要となると予測される。

合講演会講演, 2D07, 日本航空宇宙学会, 2014.

3. 結論

サバチエ反応は、将来の有人宇宙活動においてその実用化が望まれている、人体から排出される CO₂ から酸素を再生する空気再生技術のサブシステムとして注目されている。しかしながら、その実用化に向けては未だ課題が多く残されている。これに対し、我々はこれまで研究してきたサバチエ反応用の新しい触媒について、その実用性を検討する実証スケールでの触媒製作、並びにその評価を行ってきた。これにより、要素スケールの実験では見えてこなかった反応特性などが明らかになった。今後は、解析的手法も取り入れながら、より実用性の高い反応炉およびシステム開発を目指していく予定である。

4. 謝辞

本研究で用いた触媒の開発にあたっては、株式会社ケミックスより技術的サポートを頂戴した。また、本稿の実験データ取得に関しては、須田美穂子氏に多大なる協力を頂いた。ここに記して深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi: *Energy Environ. Sci.*, 2, pp. 315-321, 2009.
- 2) 島明日香, 桜井誠人, 曾根理嗣, 大西充, 米田晶子, 阿部孝之, *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, 30, pp. 86-93, 2013.
- 3) 島明日香, 桜井誠人, 曾根理嗣, 大西充, 米田晶子, 阿部孝之, 第 57 回宇宙科学技術連合講演会講演集[DVD-ROM], JSASS-2013-4442, 日本航空宇宙学会, 2013.
- 4) 青木伊知郎, 島明日香, 第 58 回宇宙科学技術連