

循環型空気再生システムにおける混相流に関する課題*

Issues Related to Multiphase Flow on Closed-loop Air Revitalization System

島 明日香**
SHIMA Asuka

桜井 誠人**
SAKURAI Masato

曾根 理嗣**
SONE Yoshitsugu

大西 充**
OHNISHI Mitsuru

米田 晶子***
YONEDA Akiko

阿部 孝之†
ABE Takayuki

Abstract Development of closed-loop air revitalization producing oxygen (O_2) from carbon dioxide (CO_2) exhaled by astronauts is required for future manned space missions. This paper shows recent research on two of three subsystems of a closed-loop air revitalization system: water generation from CO_2 reduction and water electrolysis to provide O_2 . Practical large-scale tests of CO_2 reduction and water electrolysis showed that various gas-liquid two-phase conditions in a reactor would be important to establish systems operated under microgravity.

Keywords: Closed-loop air revitalization, Reduction of carbon dioxide (the Sabatier reaction), Immobilized catalyst, Liquid/gas separator, Cathode feed electrolysis

1. はじめに

酸素 (O_2) の供給は、国際宇宙ステーション (ISS) に代表される有人宇宙活動において必要不可欠なもの1つであり、船内空気の二酸化炭素 (CO_2) 除去とあわせて「空気再生システム」と呼ばれている (Fig. 1A)。

現在、ISS では輸送船により地上から運ばれてくる水を電気分解することで O_2 を得ている。しかしながら、消費され続ける O_2 を補給し続けるには、現行の空気再生システムでは地上からの水の輸送が絶えず必要となる。この水の補給が、ISS や将来月や火星探査など人類の活動領域を拡大する際の物資輸送船の重量化、ひいてはコスト増に繋がることは、各国宇宙機関共通の課題とされている。そこで、ISS など閉鎖環境空間で水を生成し、地上からの輸送を抑えるべく考案された

のが、酸素を消費する一方で宇宙飛行士が排出し、船内空気より絶えず除去される CO_2 と、水電解で副成し、現在は廃棄されている水素 (H_2) とを再利用することで水を生成し、得られた水の電気分解により O_2 を再生する、次世代型の循環型空気再生システム (Fig. 1B) である。このシステムが実用化すれば、従来の CO_2 除去と O_2 供給に加えて、例えば長期有人ミッションに従事する宇宙船上で水の生成が可能となり、現在よりも長期間・長距離の有人宇宙活動が実施できると期待されている。(独)宇宙航空研究開発機構 (JAXA) でも、独自の循環型空気再生システム確立にむけ、微量有害ガスおよび CO_2 除去、 CO_2 還元、水電解の3つのサブシステムについて、それぞれ要素研究を実施しているところである [1, 2]。

* 2013.11.11 受付

** (独)宇宙航空研究開発機構 〒182-8522 東京都調布市深大寺東町 7-44-1
TEL: (050)3362-7282 FAX: (0422)40-3143 E-mail: shima.asuka@jaxa.jp

*** 日本ピラー工業株式会社

† 富山大学 水素同位体科学研究センター

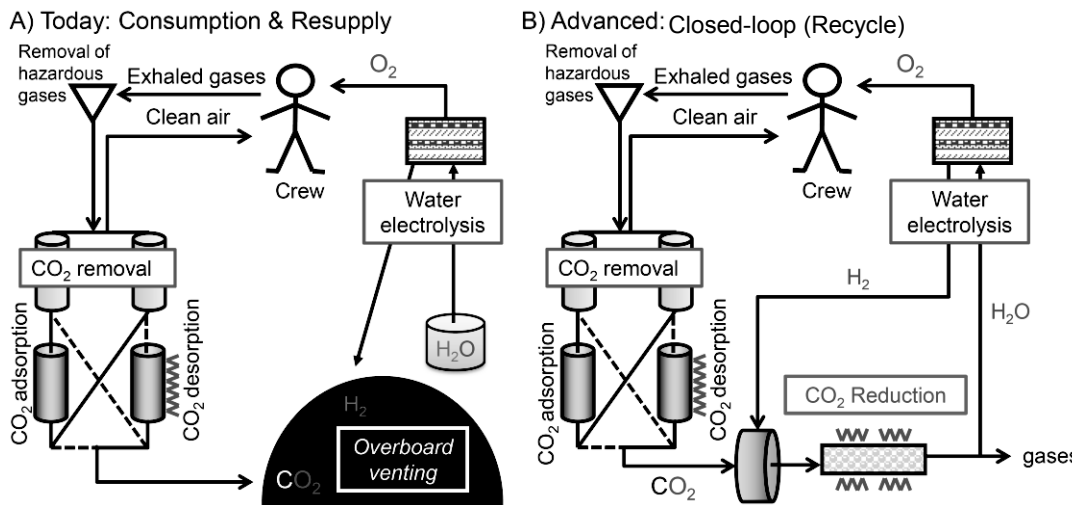


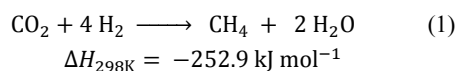
Fig. 1 Schematic of air revitalization of A) Today and B) Advanced.

将来の有人宇宙開発にとって早期の実用化が強く望まれる循環型空気再生システムではあるが、その確立にはいまだ多くの課題が残されている。その1つと考えられているのが、CO₂還元以降のシステム内に様々な濃度・純度で存在する水の分離精製である。地上では重力の影響で常に生じる気液の分離は、微小重力下では何らかの方法で人為的に起こさなくてはならないことは周知の事実である。そのため、システム検討の段階から宇宙利用を念頭においた設計や機能の選択が必須となる。他方、宇宙用システム製造のベースとなる地上試験では重力の影響を免れられないために、その試験結果における重力影響を明確化し、その後の宇宙システムの製造や運転条件の決定に反映させていくことが重要となる。本論文では、現在 JAXA が実施している CO₂還元と水電解について解説するとともに、ガス-水の二相系問題に対する取り組みについて紹介する。

2. CO₂ 還元の触媒開発：反応のスケールアップで見えてきた熱制御および生成水の課題

2.1 サバチエ反応による水生成

CO₂ と H₂ とから水を生成する反応は数多く知られているが、空気再生システムの次世代型の開発において世界的にも近年特に注目を集めているのが、水とともにメタン (CH₄) を生成するサバチエ反応 (式 (1)) である[3]。



サバチエ反応は、一般的なルテニウム-アルミナ系の固体触媒を用いた時に高活性を得られる温度が 300-400°C と他の反応に比べて比較的低い点、また発熱反応であるために理論的には反応開始時にしか熱エネルギーを必要としない点で、他の吸熱的な反応よりも熱力学的に有利である。加えて、副生する CH₄ が将来のエネルギー資源としての利用の可能性を秘めている。しかしながら、既に米国が行っているサバチエ反応による CO₂ 還元の ISS 上実証試験で、要求される反応速度を維持するためには理論値よりもはるかに高い触媒温度の設定と、大きな温度勾配を触媒層内に内包する必要があることが報告されているように [4]、システムとしての効率性、安全性を確保しながらの CO₂ 還元の実用化は容易ではない。

2.2 JAXA でのサバチエ反応に関する研究

世界各国で検討が進められている CO₂ 還元反応実用化に対して、筆者らは新しい触媒系を適用することで反応装置の運転温度自体を引き下げること検討している。多角パレルスパッタリング (BS) 法という乾式製法で得られるチタニア担持ルテニウム粉末触媒は、サバチエ反応において著しい低温化を達成することが知られている [5]。この触媒を宇宙技術へと実用化させることで、

サバチエ反応の低温下、ひいてはシステムの省エネルギー化、安全性の向上に繋がるものと期待できる。

BS 触媒の宇宙実用化に向けた研究は、粉末の触媒の大量製作、大量製作条件下での触媒調製条件の最適化、さらにその二次成形と段階的に進めてきている。特に二次成形は、微小重力下となる ISS で触媒を粉末上のまま使用することがシステム上困難であることから、3 次元網目状構造体の骨格表面に粉末 BS 触媒を固定した初めての試みであった。その結果得られた「固定化触媒 (Fig. 2)」は、体積あたりの反応効率の向上させることに成功しており、触媒の実用性向上を着実に達成してきている[6, 7]。

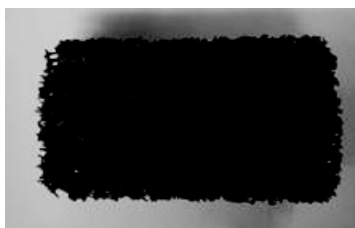


Fig. 2 An immobilized catalyst ($\phi = 2$ cm, $L = 3$ cm).

2.3 触媒反応器および反応のスケールアップ

現在筆者らが取り組むのは、これまでの研究を踏まえた上での、触媒の実用性をさらに高めるための反応器および反応のスケールアップである。前述の触媒二次成形の有用性を明らかにする研究は、宇宙飛行士 1 人が 1 日に排出する CO_2 量の 1/10 程度の反応スケールで実施しており、用いた触媒も直径 (ϕ) 2 cm、高さ (L) 3 cm の固定化触媒を複数積層させた状態で使用した、規模の小さいものであった。そのため、触媒性能の評価には成功したもの、反応実施中に取得できる温度履歴などのデータには限りがあった。今回の検討は、これまでのスケールでは観察できなかった触媒層の横方向の温度履歴の取得や、反応や装置のスケールアップが触媒系へ与える影響を明らかにすることなど、実証スケールでの触媒反応器製作や運転に関する知見を得ることを目的に実施した。

今回使用した触媒反応器の模式図を Fig.3 に示す。BS 粉末触媒を二次成形した $\phi = 5$ cm、 $L = 2$ cm の円筒形の固定化触媒を、Fig. 3 の着色部分を 3 段重ねとした触媒ユニット

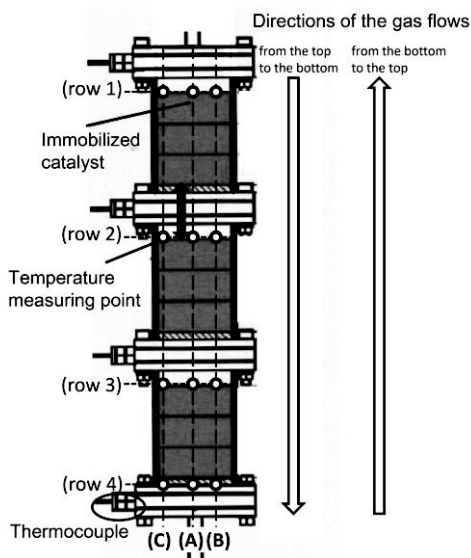


Fig.3 Schematic of a Sabatier reactor.

を作製し、これを積層させることで触媒体積合計が $\phi = 5$ cm、 $L = 18$ cm の触媒層を有する反応器とした。反応温度は触媒ユニットの上下端またはそのどちらか一方の触媒表面に熱電対を接触させて (Fig. 3、触媒層の○部分)、各点 2 秒ごとに温度を取得した。

製作した触媒反応器の性能は、次のように評価した。用いた評価装置の模式図を Fig.4 に示す。まず、宇宙飛行士 1 人が 1 日に排出する CO_2 量に相当する 350SmLM の CO_2 に対して、化学量論量の H_2 1400SmLM を加えた混合ガス気流下、触媒を反応槽外側面に貼り付けたシートヒーターで設定温度まで加熱して反応を促進させた。ヒーターの加熱と反応熱とで次第に触媒の温度は上昇し、やがて放熱量と発生する熱量とが平衡に達したところでほぼ一定となる。この状態を反応が定常に達したとみなし、この時得られたサンプルガスをガスクロマトグラフィ (GC) で分析し、 CO_2 の転換率を算出した。転換率は、触媒層を通過し、生成した水を凝結部で除いた後のサンプルガス中に含まれる生成 CH_4 と未反応 CO_2 の濃度から求めた (式 (2))。更に、反応に対する重力の影響を明らかとするために、ガスの通過を反応層上端から下端へと行う場合 (Fig.3 中 ↓ 方向。以下、上 → 下) と合わせて、反応層下端から上端へと反応ガスを通させた場合 (Fig.3 中 ↑ 方向。以下、下 → 上) での評価も実施した。

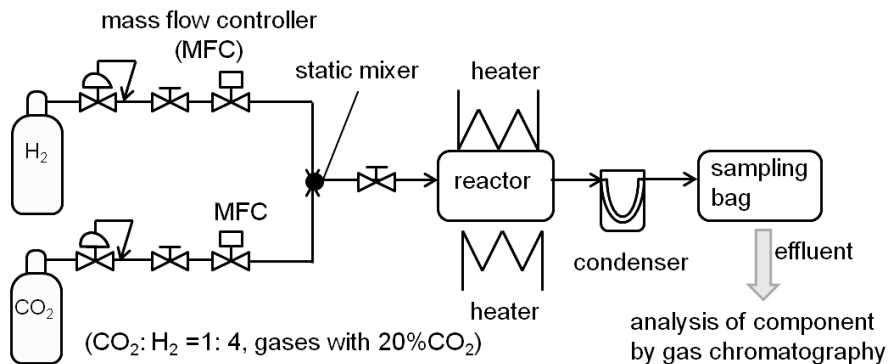


Fig.4 Experiment setup.

$$\begin{aligned}
 &(\text{CO}_2 \text{ 転換率})[\%] \\
 &= \frac{(\text{生成 CH}_4 \text{ 濃度})}{(\text{生成 CH}_4 \text{ 濃度}) + (\text{未反応 CO}_2 \text{ 濃度})} \times 100 \quad (2)
 \end{aligned}$$

2.4 反応における重力の影響

得られた CO₂ 転換率を、定常状態時に計測した触媒層内の最高温度の関数として表わした結果を Fig.5 に示す。シートヒーターの設定温度 180°C -200°C で反応を試みたところ、設定温度の上昇とともに触媒反応層内の温度は上昇し、CO₂ 転換率

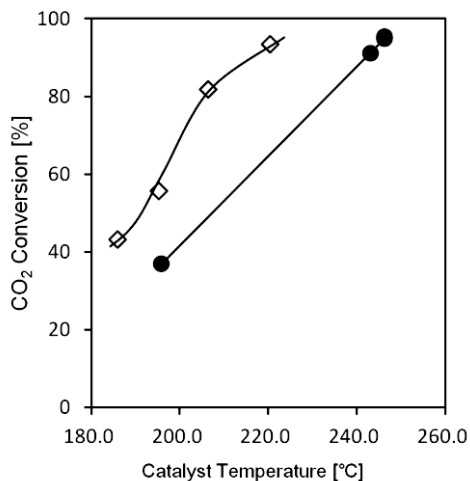


Fig.5 Temperature dependence of the CO₂ conversion at the Sabatier reaction over an immobilized catalyst ($\phi = 5 \text{ cm}$, $L = 18 \text{ cm}$) with mixed-gases flows from the top to the bottom of the reactor (\diamond) and from the bottom to the top of the reactor (\bullet).

が向上した。上→下流れの場合は触媒温度が最高 220°C程度まで上昇し、その時の CO₂ 転換率は 93%であった。前述の 1/10 スケール実験では触媒最高温度が 250°C程度の時 CO₂ 転換率 90%を達成しており、今回の大型触媒の製造及び反応のスケールアップ条件においても BS 触媒はその活性を維持できる事が示された。

一方、ガス流れが下→上の場合では CO₂ 転換率は最大 95%まで得られたが、触媒層温度は 250°C 近くまで上昇した。また、触媒の温度が約 200°C 程度の時、上→下方向の場合は 55%と中程度の CO₂ 転換率を得たのに対して、下→上方向の場合は 37%と比較的低い転換率に止まる結果となった。これらは、ガスの流れる方向によって反応器内の触媒の働きが異なることを示唆する。そこで、上→下方向条件下で CO₂ 転換率 93%を得た時の触媒層内の温度分布と、下→上方向条件下で 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、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 (熱電対位置: Fig.3 中 row1-(A)) を除く反応層の大部分が 60°C程度と緩やかな温度分布を持つ (Fig.6A) 一方で、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上→下流れに比べて大きな温度勾配があること (Fig. 6B) が明らかとなった。これは、重力の影響でガスの流れる方向によって熱拡散やガス流路の違いが生じ、触媒層中での温度上昇および反応速度が変化したことが原因と考えられる。特に Fig. 6B でガス入口付近の温度差が顕著であるのは、下→上方向では熱対流

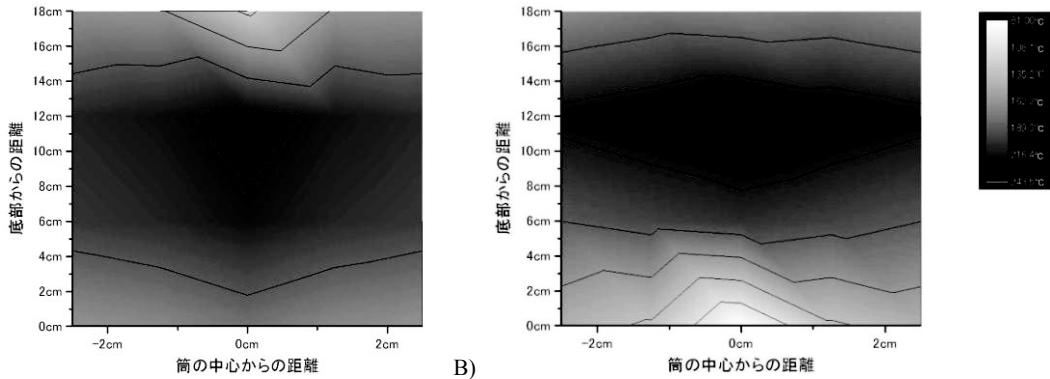


Fig.6 Temperature distributions in the Sabatier reactor under mixed-gases flows: A) from the top to the bottom of the reactor and B) from the bottom to the top of the reactor.

の影響で触媒層下部が温まりにくいと推測される。また、Fig.3 中で黒矢印 (⇔) で示される、触媒槽内の空隙が熱拡散やガスの対流へ与える影響も考慮する必要がある。このような温度履歴は、これまでの反応スケールおよび触媒が小さい実験では得られておらず、今後の反応器設計の指針となると考えている。

小規模実験とのもう一つの大きな違いは、触媒層内の温度勾配の大きさである。固定化触媒の有用性の検証で行った小スケールの実験では、触媒層内の温度勾配は転換率 90%を得た時でも 20°C 程度であった。しかしながら、上記の上→下方向条件で CO₂ 転換率 93%を記録した際の温度勾配は、流れ方向に最大で約 90°C と大幅に増加した。これは、触媒および反応スケールの大型化により反応器内での発熱量は増加したものの比表面積は減少

し、その結果自然に放熱される熱量に対して発生する熱量が大きくなったことで、触媒層内での熱の偏在が顕著になったことが原因と言える。一般的に、発熱反応の触媒反応器では局所的な反応速度の増加による過熱の影響で、反応器温度を一定に保つことが難しいとされている。本触媒系は、3次元網目状構造を採用することで粉末触媒やペレット触媒と比較して熱の偏在を軽減することに成功しているが[7]、今回のような実用スケールにおいては、重力による熱拡散に頼らない効率的な熱制御機構を持つことがやはり必要であると言える。

本研究で重力の影響が顕著に表れたのは、ガスの流れが下→上の時の、反応初期段階である。Fig.7 は、ヒーター設定温度 190°C で加熱した時の、加熱開始から約 20 分間の触媒層内温度変化の様子である。上→下の反応ガス気流下 (Fig. 7A) で

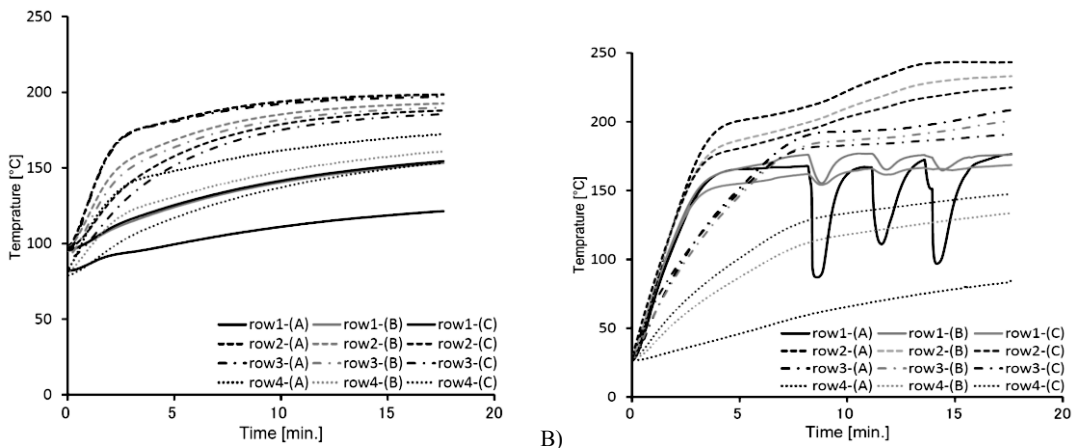


Fig.7 Temperature profiles in the Sabatier reactor under mixed-gases flows: A) from the top to the bottom of the reactor and B) from the bottom to the top of the reactor.

は、Fig.3 中に○で示された各温度測定点で加熱のごく初期段階で急激に温度が上昇した後は、約 5 分経過したところでヒーターの温度制御機能と反応による生成熱によって緩やかな温度上昇へと転じたことが確認された。下→上の反応ガス気流下 (Fig. 7B) でも、加熱初期の急激な温度上昇とその後の緩やかな温度上昇といった上→下方向気流下と同様な変化が一旦は観測された。ところがその後、Fig.3 で row1 と表わされている触媒層上部、すなわち下→上方向気流条件下での触媒層出口付近で、急激な温度の低下と再上昇が数度にわたって観測された。異なる設定温度の場合でも同様の温度変化が観測されている。これは、おそらく反応層の上、シートヒーターや断熱材に覆われていない部分で水蒸気が凝結し、その液滴が触媒層に落下して付着したために、熱の一部が蒸発熱として消費されたのであろうと推察している。上→下方向気流下では、たとえ反応層中で生成した水が液体となったとしても、液滴は重力と反応ガス気流下によって反応その下に滞留するために、このような現象は観測されなかったのであろう。微小重力下でも液滴の落下による急激な温度変化は起こりにくいと考えられるが、反応装置の保温に欠陥があると、生成した水が水電解装置へと輸送されずに装置内に滞留する可能性がある。装置内を循環する水量の減少や滞留による損失は、その後の O₂ 供給に大きな影響を与える。今回のガス流れを反転させた実験で観測された温度変化は、CO₂ 還元装置を他の要素と統合し、空気再生システムとして確立する際には、精密な温度制御による水の液相-気相の制御も、システム設計の重要な要素となることを示唆する。

2.5 サバチエ反応後のガス-水混相流からの水分離

サバチエ反応の最も重要な役割は、循環型空気再生システムが必要とする水を生成し、水電解装置へと送ることである。反応直後の水は、副生する CH₄、未反応の CO₂ および H₂ の混合ガス中に含まれる水蒸気として存在する。そこで現在 JAXA では、反応後は冷却により水蒸気を液相へと相転移させ、混合ガス-水の混相とした後に気液分離によって気相と分離することを計画している。この CO₂ 還元後の混相は、気相の中に水が液滴として漂っている、あるいは不連続に配管内を反応後のガスと共に移動する、比較的水量の少

ない状態であると予想される。少量の水を損失少なく回収する方法として現在検討されているのが、遠心力を用いた回転式気液分離である (Fig.8)。

回転式気液分離器の原理は、回転するドラムの内側にガス-水混相流を導入し、水はドラムの内面に遠心力で張り付くことを利用して気液分離するものである。液相はドラム内側に取り付けられた管により系外に排出され、気相はドラム中心部より押し出し流により系外に排出される。

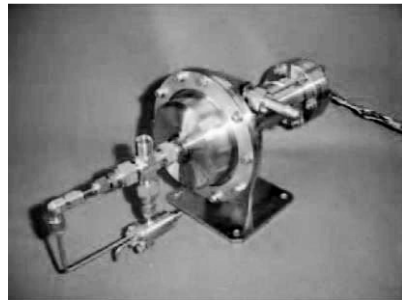
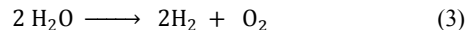


Fig. 8 Rotary liquid-gas separator.

3. 水電解におけるガス-水二相系の取り扱い

3.1 微小重力下での水電解

既に ISS で実用化されている O₂ 発生装置、すなわち水電解の反応は、式(3)で表わされるように非常にシンプルである。



しかしながら、実際にこの反応によって微小重力環境下で酸素を供給しようとする場合、水電解システムは地上で運用される装置に比べて複雑化

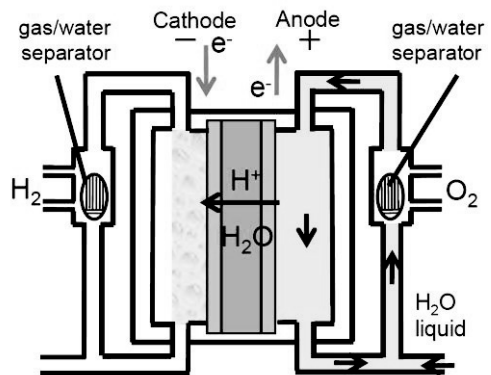


Fig. 9 Schematic of an anode feed water electrolysis.

する傾向にある。これは、一般的な水電解装置で採用されている O_2 発生側（アノード側）から水を供給するシステム（Fig. 9）では、発生した O_2 が多量の水に含まれた反応部より混相として排出されるため、発生した O_2 を決められた湿度で船内に供給するには水分除去が水電解セル後段に必須となるからである。一方、水素イオンは湿潤な電解セル膜内を循環水の一部を伴ってアノード側からカソード側へと移動し、 H_2 へと変換されることが知られている。 H_2 ガス排出と共に配管内を移動する水蒸気は、配管内やタンクで凝集し、ガス流れや装置に悪影響を及ぼす恐れがあることから、現在の使い捨て型のシステムでは勿論のこと、 H_2 気流中に含まれる水蒸気によってサバチエ反応が阻害される恐れのある将来の循環型空気再生システムでも、高精度での分離除去が必要となる。

そこで現在 JAXA が製作に取り組んでいるのが、従来技術とは逆のカソード側で水を循環させる水電解システムである。その模式図を Fig. 10 に示す。カソードフィードの場合、水が循環するカソード側で発生する H_2 はアノードフィードの水電解システムと同様に気液分離を必要とするが、膜のアノード側で発生した O_2 は多量の水に晒されることがないので、発生後の気液分離は不要となるか、既存の水電解システムに対して非常に小さい分離装置で対応できると考えられている。

3.2 水素ガスからの水の除去

2.5 で示した生成水と反応ガスとの分離では、少量の水を回収することを目的とした遠心分離による気液分離を採用しているが、水電解後は H_2 と循環水が混相流となっている。JAXA では、

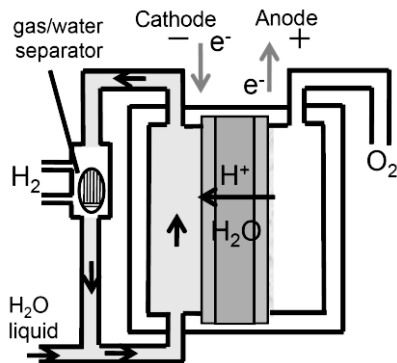


Fig. 10 Schematic of a cathode feed water electrolysis.

膜による分離手法を現在検討している。実験の様子を Fig. 11 に示す。写真左上の水電解セルで発生した H_2 は、混相流となり写真右下の水分離膜ユニットへと送られる。膜ユニットは疎水膜と親水膜とを向い合せて配置し、疎水膜から H_2 、親水膜から水が流れ出ることによって、 H_2 ガスと水を分離する仕組みとなっている。分離性能の評価は現在実施中であるが、遠心分離機構に対してほとんど消費電力が無く、気液分離を行うには有利な機構であると考えられる。

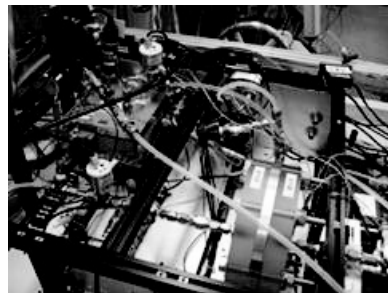


Fig. 11 Membrane liquid-gas separator and water electrolysis cell.

4. 結 言

将来の有人宇宙活動を支える循環型空気再生システムの構築を目指し、JAXA では既存技術よりも反応温度を下げられる触媒の開発や、システムの簡素化に資する新しい水電解方式の採用等、様々な要素技術の高度化に長年取り組んできています。最近の実用スケールでのシステム検討においては、水と気体の混在する混相流から、ターゲットとする成分を如何に効率良く相転移、また分離するかが重要であることが明らかになった。今後、各要素技術およびインターフェースの高度化により、宇宙実証に向けたシステム構築に臨む計画である。

謝 辞

本研究は、株式会社ケミックスからの技術協力を得て実施している。この場を借りて感謝の意を表す。

参考文献

- [1] Tachihara, S., Sato, N., Sakurai, M. and Ohnishi, M., Study Status of the ECLSS for Next Manned

- Space Mission in JAXA, Proc. of 40th International Conference on Environmental Systems, Paper No. AIAA 2010-6017 (2010).
- [2] Sakurai, M., Shima, A., Sone, Y., Oguchi, M., Ohnishi, M., Tachihara, S. and Sato, N., Air Revitalization in Orbit Demonstration for a Future Long-Duration Manned Mission, Proc. of 42nd International Conference on Environmental Systems, Paper No. AIAA 2012-3428 (2012).
- [3] Lunde, P. J. and Kester, F. L., Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 13(1), 27-33 (1974).
- [4] Samplatsky, D. J., Grohs, K., Edeen, M., Crusan, J. and Burkey, R., Development and Integration of the Flight Sabatier Assembly on the ISS, Proc. of 41st International Conference on Environmental Systems, AIAA-2011-5151 (2011).
- [5] Abe, T., Tanizawa, M., Watanabe, K. and Taguchi, A., CO₂ Methanation Property of Ru Nanoparticle-loaded TiO₂ Prepared by a Polygonal Barrel-sputtering Method, Energy Environ. Sci., Vol. 2, 315-321 (2009).
- [6] Shima, A., Sakurai, M., Sone, Y., Ohnishi, M., Yoneda, A. and Abe, T., Development of the Sabatier Reaction Catalyst for Practical Space Systems, Int. J. Microgravity Sci. Appl. Vol. 30(2), 86-93 (2013).
- [7] Shima, A., Sakurai, M., Sone, Y., Ohnishi, M. and Abe, T., Development of a CO₂ Reduction Catalyst for the Sabatier Reaction, Proc. of 42nd International Conference on Environmental Systems, Paper No. AIAA 2012-3552 (2012).
-