火星液氧/甲烷推进剂原位制备技术研究进展

李梦竹^{1,2},张登攀¹,蒋榕培^{1,2},孙海云^{1,2},方 涛^{1,2}

(1. 北京航天试验技术研究所,北京 100074;

2. 航天绿色推进剂研究与应用北京市重点实验室,北京 100074)

摘 要:火星是人类深空探测的重要目标之一。利用火星上的大气、水等资源原位制备液氧、 甲烷等推进剂,不仅为火星探测器返回地球、开展长周期火星探测等提供能源,也为人类建立 火星生命保障系统提供必要的物质基础。分析了火星推进剂原位制备的重要性,对推进剂原位 制备的资源、技术方案进行了对比分析,并重点叙述了 CO₂ 捕集、水资源获取等方面的研究进 展,以期为该领域相关研究提供参考。

关键词:火星;液氧/甲烷;推进剂;制备 **中图分类号:** V511.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-4080 (2019) 03-0059-12

Review of In-Situ LOX/Methane Propellant Preparation on Mars

LI Mengzhu^{1,2}, ZHANG Dengpan¹, JIANG Rongpei^{1,2}, SUN Haiyun^{1,2}, FANG Tao^{1,2}

Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China;
 Beijing Key Laboratory of Research and Application for Aerospace Green Propellants, Beijing 100074, China)

Abstract: Mars is an important target for human's deep space exploration. Utilizing resources such as atmosphere and water on Mars to produce propellants such as liquid oxygen and methane could not only provide energy for Mars probe to return to earth and to carry out long term exploration on Mars, but also provide necessary material foundation for human to establish life support system on Mars. In order to provide references for domestic research on this area, the importance of in-situ propellant preparation on Mars, the available resources on Mars, and the differences between various methods of propellant preparation are analyzed. Furthermore, recent research ideas and achievements on CO_2 capture and conversion and water acquisition, which are two main components of the propellant production system, are summarized in this review.

Key words: Mars; LOX /methane; Propellant; Preparation

0 引言

目前,完成火星取样返回任务和载人探测返 回任务是世界各国深空探测的目标之一。在深空 探测任务中,推进剂的质量占了整个航天器质量 的绝大部分。火星推进剂原位制备技术是指在火 星上勘探、获取和利用其大气、土壤、水等天然 资源制备推进剂的技术。据估算,仅返回火星轨 道用的火星上升飞行器(Mars Ascent Vehicle, MAV)所需的推进剂为数十吨量级^[1]。火星距离 地球(0.55~4)亿千米,若将返回时需要的推进 剂全部从地球运输至火星,整个任务的成本将十

作者简介:李梦竹(1991-),女,博士,工程师,主要研究方向为航天液体推进剂化学与技术。

收稿日期: 2019-02-13; 修订日期: 2019-04-17

E-mail: limengzhu_gzyx@163.com

分昂贵。一方面是因为每多运送 1kg 物资到火星, 航天器从地球出发时的质量就需增加数百千克^[2]; 另一方面是因为常温推进剂比冲低,而低温推进 剂虽然比冲更高,但蒸发迅速,难以在轨长时间 贮存^[3]。因而,火星推进剂原位制备技术的显著 优势在于能够减少人类进行长期火星探测的推进 剂运输需求,从而简化飞行任务规模,降低任务 成本和风险,提高人类进行深空探测的能力和可 持续性^[4]。

美国从 20 世纪 50 年代开始将目光投向月球、 火星等天体的探索,并认识到有效利用地外星体 的资源原位制备得到推进剂对航天器进行燃料补 给是决定取样返回任务和载人探测任务成功开展 的先决条件[5],因而在半个多世纪的时间里对地 外星体原位资源利用技术(In-Situ Resource Utilization, ISRU) 进行了大量研究。2018年, 美国 国家航空航天局 (National Aeronautics and Space Administration, NASA) 总部联合其下属 4 个研 究中心召开了关于空间资源利用的圆桌会议, 讨 论关于月球、火星及其他小行星的资源利用技术 的研究进展和发展方向。2018年9月24日, NASA 发布了美国《国家太空探索活动报告》,对 于火星的探测计划在 2019 年决定火星采样返回任 务的实施架构,在2024年决定人类进入火星轨道 任务的架构并开始相关系统开发,在 2024 年之后 决定人类登陆火星表面需要的技术投资组合及时 间限。除美国外,俄罗斯和欧洲也发布了开展火 星取样返回和载人探测计划^[6]。

2016年,我国火星探测任务正式立项,计划 于 2020年发射火星探测器,一步实现"绕、落、 巡"的工程目标,"回"阶段的火星着陆探测和取 样返回的顶层任务规划也正在开展。其中,行星 表面推进剂获取与制备技术被列为制约我国实施 载人深空探测任务的瓶颈技术,给予了最优先发 展的评级,计划在 2050年前突破行星表面推进剂 制取技术,在火星任务以及后续任务中形成 应用^[7]。

1 火星资源

目前,人类已经发射了多颗探测卫星和探测 器来对火星的自然环境进行考察,如美国的海盗 号、机遇号和凤凰号火星探测器等。经分析发现, 火星的主要可利用资源是其大气和多种形式存在 的水资源,此外还包括太阳辐照和低温环境等[8]。

1.1 火星大气资源

火星大气的组成如表1所示,主要成分 CO₂ 占 95.4%,提供了火星上主要的氧源和碳源。由 于火星表面平均大气压只有地球表面的 0.6%,大 气密度约为地球的 1%,所以需要对其进行大幅度 压缩来进行化学反应,从而将化学反应容器的尺 寸和质量降低到比较经济和可控的范围。此外, 火星大气中布满尘埃,为了避免尘埃对于仪器的 不良影响,火星大气在进入反应容器之前必须进 行严格的除尘处理。

表 1 火星大气组成^[2]

Гаb. 1	Composition	of	Martian	atmosphere ^[2]
	000000000000000000000000000000000000000	~		

气体	分子式	组成/%
二氧化碳	CO_2	95.32
氮	N_2	2.7
氩	Ar	1.6
氧	O_2	0.13
水	H_2O	0.08
一氧化碳	СО	< 0.03

1.2 火星水资源

要将火星大气中 CO₂ 的碳和氧元素进行分离, 需要引入还原剂, H₂ 是理想的选择, 而获得 H₂ 最简单的方式是电解水。经探测, 火星上确实存 在水资源, 水的存在形式主要为两极地区的水冰、 地壳深层的水冰和地壳中的矿物水化物^[9-10]。此 外, 2018年, 欧洲航天局发布了火星快车探测器 关于火星水资源的最新探测成果, 证实了火星南 极地区冰层和尘埃层下存在液态水湖泊^[11]。

1.3 火星气候条件

火星大气层顶,远日点的太阳辐照常数 I_0 为 493W/m²,近日点为717W/m²,平均值为589W/m²; 透过火星大气后光强衰降为 0.607 I_0 ,衰减了约 40%,平均值为 357.5W/m²,是地球表面的 43%。火星上的太阳辐照可通过光电转化装置转 化为电能,供ISRU和探测设备等使用,也可通过 聚焦装置转化为热能加以利用。火星非常干燥, 温度低,地表温度白天可达 28°C,夜晚可低至 -132°C,平均为-57°C。火星的低温环境可以在 进行 CO₂的固化提纯、O₂和 CH₄的液化存储中 加以利用,但是巨大的温差和极端低温也对材料的性能和可靠性提出了很高的要求。此外火星的 大气压很低,不到地球的1%,所以对于仪器设备 的密封要求也很高。

2 液氧/甲烷推进剂在火星探测中的需求

火星大气中的 CO₂ 和多种形式存在的水资源 提供了推进剂原位制备所需的原料,其中氧元素 可以被提取出来形成 O₂ 作为氧化剂使用,碳元素 和氢元素可以被用来合成燃料^[12]。

2.1 液氧/甲烷推进剂的优势

利用火星大气中的 CO₂ 和矿物水化物进行火 星液氧/甲烷推进剂原位制备的方案最早由奥多明 尼昂大学的 Ash 等在 1976 年提出^[13],将 H₂O 经 电解分解为 H₂ 和 O₂, H₂ 与 CO₂ 在 Sabatier (萨 巴蒂尔)反应器中转化为 CH₄ 和 H₂O, O₂ 和 CH₄ 经液化储存作为推进剂使用,H₂O 循环电解, 多余的 O₂ 和 H₂O 供环控生保系统使用。除以上 路线之外,O₂ 还可能通过 CO₂ 固态电解或逆水气 变换反应 (Reverse Water Gas Shift, RWGS)与 电解水的联用制备,CH₄ 还可能通过基于质子传 导陶瓷的电化学 Sabatier 反应制备。

在所有碳氢燃料中, CH₄ 与液氧组成的推进 剂组合的比冲最高。如我国自主研发的 60t 级燃气 发生器循环液氧/甲烷发动机,采用单台富燃燃气 发生器、并联甲烷/氧双涡轮泵、推力室采用甲烷 再生冷却,该发动机真空比冲为 340s。此外, CH₄ 的燃烧性能和点火性能优于其他碳氢燃料, 且没有其他碳氢燃料在高温下易积碳的问题,加 之液氧/甲烷发动机安全性高、成本低、可重复使 用,因而成为深空探测航天器推进剂的理想 选择^[14]。

从火星自然资源条件来分析,火星具有充足 的制备 CH4 的原料 CO2 和 H2O。从制备技术来分 析,用来制备 CH4 的 Sabatier 反应的装置简单、 反应温度适中、活性和选择性都能达到很高的水 平,技术成熟度较高。因此,液氧/甲烷推进剂方 案是现阶段在火星上最容易实现的推进剂原位制 备方案。

液氧/甲烷推进剂方案被多项近期的火星探测 计划所采用。如 NASA 的 MARCO POLO(Mars Atmosphere and Regolith COllector/PrOcessor for Lander Operations)火星登陆项目便采用了这种方 案^[15]。我国的载人深空探测发展战略也指出,对 于行星表面推进剂获取及制备,应重点发展氢和 甲烷资源的获取及制备技术^[7]。

2.2 在火星同时制备 CH₄ 和 O₂ 的优势

在进行推进剂原位制备方法的研究之前,首 先需要评估的是火星推进剂原位制备的目标是仅 提供 O₂,还是同时提供 CH₄ 和 O₂。

两种方案各有其优缺点。仅制备 O_2 的方案 中, O_2 可通过 CO_2 固态电解或 RWGS 和电解水 的联合过程(该过程的净反应不消耗 H_2 和 H_2O , 所需的少量 H_2O 可从地球携带)来获得,不需要 在火星上进行水资源的开采,可减少水资源开采 和处理设备的质量,但是 CH_4 需要从地球携带。 同时制备 CH_4 和 O_2 的方案可以提供 100%的推进 剂,对于减少航天器的近地轨道初始总质量 (Initial Mass in LEO, IMLEO)和航天器的登陆 质量有显著影响,但是 CH_4 的生产需要通过 CO_2 的加氢实现, H_2 来源于水的电解,因而要实现 CH_4 的大量生产必须增加水资源开采和处理等系 统, IMLEO 和航天器的登陆质量会相应增加。

究竟采用哪种方案,需要对减重程度和经济 性进行更加系统的分析和比较。NASA 的格林研 究中心 (Glenn Research Center, GRC) 和约翰逊 航天中心 (Johnson Space Center, JSC) 联合对此 进行了计算和评估。首先,他们根据 NASA 的火 星任务设计给出了火星上升飞行器所需的 CH4 和 O₂的量,并根据参考框架设计(Design Reference Architecture, DRA) 5.0 所安排的时间表给出了 生产这些推进剂所需的时间,从而得出了单位时 间需要生产的推进剂的量,如表2所示^[16]。CH₄ 的生产需求在这里是最主要的,决定着需要多少 $H_2O 和 CO_2$ 作为原料,即需要处理多少大气和矿 物水化物。评估结果如图1所示,首先,相比于不 采用 ISRU 的 Case 0,采用 ISRU 只生产 O₂ 的 Case 1 对火星登陆器的减重程度为 73%, 这主要 是因为将大量的 O2 取代为轻得多的生产 O2 的设 备。Case 2 对应于火星样品返回任务,同时生产 O_2 和 CH₄,将 CH₄的质量取代为生产 CH₄设备 的质量,减重幅度进一步增大为94%。Case 3 对 应于载人火星探测任务,在生产推进剂的同时供 给生命保障系统对 O_2 和 H_2O 的需求,其登陆器 质量较 Case 2 有小幅上升, 但相比于 Case 1 仍然 有很大程度的下降[17]。

表 2 用于	于火星上升 ⁻	飞行器液氧/	′甲烷生产	需求分析[16]
--------	--------------------	--------	-------	----------

Tab. 2 Production requirements of LOX /methane

propellant for Mars ascent vehicle^[16]

	物质 种类	总质量需求/kg	480d 不间断生产的 生产速率需求/(kg/h)
CH4 生产需求	CH_4	6978	0.61
		15701	1.36
为满足 CH ₄ 生产需求所 需的原料量	H_2O	(含水率为 2%的矿 物水化物 785050)	·(含水率为 2% 的矿 物水化物 68.2)
	CO_2	19190	1.67
O2 生产结果	O_2	27912	2.43





由以上分析可知,为火星上升飞行器提供全 部推进剂的方案较之仅提供 O₂ 的方案具有更好的 经济性。

3 水资源的获取

在整个火星 ISRU 中,水的获取处于资源利用 的最前端,能在火星获得多少水影响整个 ISRU 的 设计和产量。

3.1 水资源的存在形式

火星地壳中可供利用的水资源主要存在于矿物水化物和地下的水冰中,矿物水化物又分为表层颗粒状土壤和表层矿物。这几种形式的水资源的含水量、分布、开采和其中水的提取各有特点,下面进行简要比较和说明^[18]。

表层颗粒状土壤的含水量较低, 仅为 1%~ 3%, 且其中水的提取需要 300℃~400℃的高温, 但是其分布于地表且呈颗粒状, 易于开采, 且能 在火星的绝大部分地区获得, 可将其收集后转运 到集中的土壤处理设备进行处理。

表层矿物包括硅酸盐、硫酸盐、碳酸盐等, 含水量为5%~10%,它们也分布于地表,加热至 150℃~200℃可将其中的水提取出来,但是由于 矿物的硬度大,因而开采困难,还需进行粉碎研 磨,且这些矿物(如硫酸盐)仅在火星的赤道和 中纬度等特定的地区有较丰富的矿藏。

地下水冰的含水量较高,大于 90%,加热至 100℃~150℃即可将其中的水提取出来,但是地 下水冰的利用具有很大问题。一方面,水冰位于 地下 1m~3m 的深度,挖掘困难,需要使用钻孔 机等;另一方面,如果以地下水冰作为水源,前 期需要对其分布进行大量勘测,且登陆器的登陆 位置也受限于水冰资源存在的位置。

尽管在火星上发现了液态水和水冰,但是由 于其分布于火星极地和地表较深处,以目前的技 术水平对其勘探和开采的难度极大,因而火星近 地表面矿物水化物中水的提取被认为是近期在火 星获取水的主要途径。

3.2 水的提取方法

矿物水化物中水的提取采用加热的方式进行, 对于不同的矿物,加热到不同的温度会有 H₂O 等 不同的物质挥发出来。如 Sanders^[2]进行了加热矿 物到不同温度并实时监测挥发物种类和浓度的实 验,结果如图 2 所示。

图 2 中,对于所加热的矿物样品,在温度 300℃时会有 40%~50%的 H₂O 释放出来,同时 伴随少量 HCl和 H₂S的产生;在温度为 300℃~ 450℃时会有 80%以上的 H₂O 释放出来,同时因 为矿物中高氯酸盐等的分解产生 CO₂和 O₂,还有 少量 HCl和 H₂S的产生;在温度高于 450℃后会 有大量的 HCl、H₂S和 SO₂生成。从以上结果中 可以发现,随着加热温度的升高,H₂O 的总挥发 量会升高,但是同时杂质的挥发量也会升高,尤 其是 HCl、H₂S等。因而,在对矿物进行加热时 并不能一味地追求 H₂O 提取率的提高,而应该对 提取 H₂O 的量、加热所需的能量和杂质的释放量 等进行综合的考虑和权衡。

考虑具体的实施方式,火星近地表面水资源



temperature and monitoring the species and concentrations of volatile in real time^[2]

的处理方式有 3 种,分别为封闭体系处理、开放体 系处理和原位处理^[19-20]。其中,封闭体系处理和 开放体系处理都是先进行土壤和矿物挖掘,再将 收集到的土壤和矿物转运到统一的处理装置进行 水的提取。不同的是封闭体系处理从进样开始的 所有组件都被密封,隔绝火星大气,而开放体系 处理则在火星大气条件下进行。原位处理是指不 进行土壤和矿物的挖掘和转运,处理装置在火星 表面移动,在合适的位置原位进行近地表面水的 提取。3 种方式各有其优缺点,封闭体系处理和开 放体系处理由于对土壤和矿物进行集中处理,可 获得比原位处理更高的处理温度,而原位处理减 少了挖掘、转运等步骤,装置和操作都更加简单。 加热可选择电热加热、太阳能聚焦加热和微波加 热^[21]等方式。

目前研究中使用的是通过人工配比模拟火星 矿物组成得到的火星矿物类似物^[22-23],研究的重 点在于对火星土壤的组成和分布更加深入的认识、 土壤处理效率的提高和土壤处理装置的自动化 运行。

4 CO₂ 的捕集

由于火星大气稀薄、具有多元组分且布满尘 埃,因而在 CO₂ 进入转化系统之前需要先对大气 进行除尘、组分分离和压缩。

4.1 除尘子系统

火星表面经常发生风暴,将地表尘埃吹散到大 气中。火星大气中尘埃的平均粒径为 2.27μm,根据 指数模型估算的平均浓度是 8.48 微粒/cm^{3[24]},按 照生产 O₂ 的速率为 2.43kg/h 计算,如果不进行 除尘处理,则尘埃进入大气处理系统的速率高达 115.0mg/h。尘埃如果随气体进入大气处理系统 内,将对其中的阀、泵和催化剂等产生非常不利 的影响,降低设备的效能甚至损坏设备,因而必 须进行除尘处理。

针对火星大气的除尘, GRC 的 Juan Agui 等 研发了旋风分离装置和高效微粒过滤装置[15]。旋 风分离装置针对粒径大于 10µm 的颗粒分离效果较 好,而对于粒径小于 10µm 的火星尘埃分离效果不 佳。高效微粒过滤装置能有效过滤小粒径颗粒, 但是由于工作时压力降较大,因而处理的气体流 量有限。肯尼迪航天中心(Kennedy Space Center, KSC)的 Carlos Calle 等研发了静电除尘 装置[15.25],采用高压电晕放电将雾化的颗粒电离, 在静电场作用下带正负电荷的颗粒分别向两极运 动并被沉积下来,该方法的压降小、可处理较大 的气体流量,且能够捕集粒径在 0.01µm 以上的颗 粒,除尘效率高达 99.9%。目前,KSC 还在就静 电除尘装置的单管和蜂巢式设计进行验证,并考 察管的长度、直径、进气流量和电压等对静电除 尘装置除尘效果的影响^[1]。

可以预见的是,未来在执行火星任务时会将 多种除尘方式联合使用,以获得最佳的火星大气 除尘效果。

4.2 组分分离和 CO₂ 压缩子系统

火星大气的密度不足地球大气的1%,且为混 合组分,为了便于进行后续的化学反应,需要将 CO₂进行提纯和压缩^[26]。目前研发中的分离和压 缩方式主要包括冷冻分离和压缩过程、变温吸脱 附过程、膜分离过程等^[16],下面主要对冷冻压缩 过程和变温吸脱附过程进行介绍。

4.2.1 冷冻分离和压缩过程

冷冻分离和压缩过程是利用 CO₂ 的熔点

(-78.45℃) 高于大气中其他组分的特性, 在流 动的火星大气气流通过深冷探头时将其冷冻成固 体分离出来,待冷冻层达到一定厚度后,将整个 探头部分密封起来进行加热,使干冰气化,当 CO₂ 的压力达到需要的值后,再将其通入后续的 CO2 转化子系统^[26-27]。这一过程没有对 CO2 进行 加压,而是使其在升华时自加压,但是深冷探头 也需消耗能量来维持低温。由于 CO2 凝固的速率会 随探头上已凝固的干冰厚度的增加而减慢,因而设 计具有更高比表面积和更均匀气流分布的探头是该 技术的研究重点。该系统的有效性已经被先锋航天 公司、洛马公司和 KSC 所验证,分别获得了 20g/h~100g/h的CO2处理速率,相当于能在后 续反应中生成的 CH4 为 5g/h~32g/h, 探头表面 的干冰厚度可达 1cm。该方法也被设计用于 NASA 的 MARCO POLO 火星登陆项目^[15]。

4.2.2 变温吸脱附过程

变温吸脱附过程采用能在较低温度下选择性 吸收 CO₂ 的吸附剂吸收 CO₂,待吸附饱和后将吸 附剂升高至较高温度完成 CO₂ 的解吸和富集增压。 采用这种方法可以省略泵等设备,也不需要制冷 剂,在系统质量和能量消耗上都能有所减少^[28]。 吸脱附的周期是这一技术的关键影响因素,目前 采用将吸脱附的周期由几个小时缩短至几分钟的 方式,以减少吸附剂的用量和变温吸脱附装置的 体量^[1]。该技术需要优化的条件包括最优的循环 时间、吸附温度、脱附温度和吸附材料等。

用于吸附 CO₂ 的材料包括沸石分子筛、碳材 料、离子液体等。沸石分子筛因其多孔结构而具 有很强的吸附能力,在 200K、0.8kPa 环境下,有 两种商用沸石分子筛材料 13X 和 5A 能够吸附大量 的 CO₂,初步估计质量分数在 15%~18%。Allied Signal 公司研发了一种碳吸附材料,单位质量下 CO₂ 的贮存量大约是沸石分子筛的 2 倍,并且释 放 CO₂ 的温度比沸石分子筛还低。通过对沸石分 子筛和碳材料的孔径分布和孔体积等进行精细的 控制,可以提高 CO₂ 的吸附量,获得很高的性 能^[3]。离子液体是一类由有机阴阳离子构成的物 质,常温下为液体。KSC 对于多种离子液体的性 能进行了测试,找到了几种性能优异的离子液体, 其中 AZ-3 离子液体在常温常压下的 CO₂ 吸附容量 可达 15.6%^[15]。

4.2.3 膜分离过程

膜分离过程是利用各种气体分子通过膜材料

的能力不同将混合气体组分进行分离的技术。针 对 CO₂ 的分离,目前已对数十种膜材料的性能进 行了测试,主要是高分子类膜材料,包括聚醋酸 膜、聚酰亚胺膜、聚酰胺膜、聚砜膜、聚碳酸酯 膜、聚乙烯膜等,此外还有分子筛类膜材料。其 中,聚乙炔膜和聚二甲硅氧烷膜对于 CO₂ 具有最 佳的渗透率。目前这一领域有两项研究重点,一 是膜材料的合成,二是在膜的选择性和渗透率之 间寻找最佳的平衡^[15]。采用膜分离前需要对混合 气体 组 分 进 行 压 缩,升 压 至 101.325kPa ~ 506.625kPa。除 CO₂ 外,用作缓冲气体的氮气和 氩气也可以选用具有特异性的膜来进行膜分离。 4.2.4 直接压缩-偶联反应过程

直接压缩-偶联反应过程是指不经组分分离, 将火星大气进行压缩后直接进行后续的转化反应。 这是因为火星大气中 CO₂ 的比例已达 95.4%,其 余杂质组分主要为 N_2 、 O_2 、CO 和惰性气体等, 而固态电解 (SOE)、RWGS、Sabatier 反应等后 续的 CO₂ 转化过程对 CO₂ 纯度没有特别苛刻的要 求。先锋航天公司对这一方法的可行性进行了实 验验证,他们采用 $CO_2/N_2/Ar$ 的混合气体来模拟 未经组分分离的火星大气,将其通入一个 RWGS 和 Sabatier 反应偶联的反应器,进行了连续 5 天的 反应测试。结果表明,催化剂没有明显失活,产 率可达 1 kg/d (O₂/CH₄ = 3.5/1), 所需的能量为 893W^[29]。采用该方法时, N₂和 Ar 等在反应前没 有分离出来,而是在反应结束后与产物进行分离。 这种 CO₂转化后的分离更为简单,且仍然能提供 有效的缓冲气体。但是,真实火星大气中还含有 微量的 O₂、CO 等杂质,其对催化剂和反应器材 料的影响还需进行考察。

5 液氧/甲烷推进剂的制备

在获取 H_2O 和 CO_2 后,液氧/甲烷推进剂的 制备过程主要包括 O_2 的制备、 CH_4 的制备及 O_2 和 CH_4 的液化过程。

5.1 O₂ 的制备

5.1.1 电解水制 O₂

电解水装置的主要组成部分是电源、阴阳两 个电极和主要组成为水的电解液,水在阳极失电 子被氧化成 O₂,在阴极得电子被还原成 H₂。采用 电解水装置利用从火星矿物水化物中提取出的水 制取 O₂,该过程可以同时制备得到 H₂,用于后续 的 CO₂ 加氢转化过程。

NASA 目前正在测试一种高压碱性电解质电 解水装置,如图3所示,计划先进行单电解池的测 试,后续再将电解池数量增加至10个,以满足实 际任务需求,10个电解池以并联方式连接。此外, 由于从矿物水化物中提取的水含有杂质,NASA 正在致力于提高电解水装置对水中杂质的耐受性, 以减轻前端水净化装置的压力^[30]。



Fig. 3 Electrolysis cell impure water source configuration^[30]

5.1.2 CO2 固态电解制 O2

CO₂ 固态电解过程使用了氧化钇-稳定二氧化 锆离子导体(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ), YSZ 通过氧负离子的迁移导电,热的 CO₂ 与阴极 的催化剂接触分解为 CO 和携带电子的 O⁻,O⁻ 通过 YSZ 传输至阳极,再失去电子形成 O₂,总反 应式如式(1)所示。目前的研究表明,YSZ 平圆 盘是固态电解实际应用时的最佳形式。但是,由 于单个平圆盘效能有限,YSZ 反应堆的概念被提 出,即通过建立若干个单片的平圆盘,形成反应 堆,联合工作。

$$2CO_2 \longrightarrow 2CO + O_2 \tag{1}$$

由于 YSZ 的电导率随温度升高而明显升高, 所以 YSZ 固态电解池的工作温度极高(900℃~ 1000℃),其工作时的外部环境即火星表面冷热 温差变化大(-132℃~28℃),而当电解池采用 太阳能供电时,其内部也必须经历周期性的冷热 循环,这些对电解池的材料和密封性都提出了很 高的要求。此外,探测器在从地球表面升空、飞 行及在火星降落和着陆时都会经历强烈的晃动和 振动, YSZ 电 解 池 结 构 的 稳 定 性 也 面 临 很 大 挑战。

此外,按照目前的技术水平,当工作温度为 1000℃时,单圆盘 YSZ 电池在 1.7V 电压下可产 生约 0.4A/cm² 的电流密度。假设某 CO₂ 固态电 解装置需要在一年(8760h)时间内生产 40t O₂ 以 供推进剂使用,则需要 112 个直径为 10cm 的 YSZ 平圆盘,总电流为 14500A,总功率需求为 24.6kW。这样的大功率、大电流是很难实现的, 需使用核反应堆供能^[3]。稳定性和性能的提高是目 前制约 CO₂ 固态电解应用的两大关键因素。

NASA 计划在 2020 年发射 "好奇号" 探测器 继任者时携带一个火星氧气原位资源利用实验 (Mars Oxygen In-Situ Resource Utilization Experiment, MOXIE) 装置,该装置采用 CO₂ 固态电解 技术,在标准温度和压力下每小时产生 55L (0.079kg)的 O₂,能够满足宇航员在不进行剧烈 活动情况下的 O₂ 需求^[30]。

5.1.3 RWGS 反应与电解水联用制 O₂

RWGS 反应是指 CO₂ 和 H₂ 在催化剂的作用 下高温转化为 CO 和 H₂O 的反应,由 RWGS 产生 的 H₂O 再经电解可产生 H₂ 和 O₂,反应式分别如 式(2)和式(3)所示

$$CO_2 + H_2 \xrightarrow{ @ \ell \hbar ?} CO + H_2 O$$
 (2)

$$2H_2O \xrightarrow{\mathbb{R}_{\#}} 2H_2 + O_2 \tag{3}$$

这两个反应的总反应是由 CO₂ 制取 CO 和 O₂, 如式 (4) 所示

$$2CO_2 \longrightarrow 2CO + O_2$$
 (4)

RWGS方法最早由先锋航天公司的 Zubrin 提 出。该方法理论上是不消耗 H₂O 和 H₂ 的,也不 需要开采火星上的水资源。但实际上,H₂ 在整个 循环过程中会有损失,利用氢回收薄膜可以降低 H₂ 的损失。在从地球携带碳氢燃料(如 CH₄、 C₃H₈等),而仅在火星生产 O₂ 的方案中,RWGS 反应可以作为利用火星大气生产 O₂ 的选择。

RWGS 反应在热力学上是高温有利的反应, 298K下的 ΔH 为 41.2kJ/mol, ΔG 为 28.6kJ/mol, 因而该反应一般需要 400℃以上的高温才能发生, 且需要催化剂。RWGS 反应的催化剂一般为 Cu、 Fe、Ni、Pt 等金属担载于氧化物上的担载型催化 剂,如 Zubrin 等开发了一种 10%Cu-Al₂O₃ 催化剂 用于催化该反应,具有优良的性能^[3]。

在 400℃的反应温度下, RWGS 反应的平衡常

数仅为 0.1,这意味着反应物无法完全转化,即便 能够达到化学平衡, $\{CO_2 + H_2\}$ 转化为 $\{CO + H_2O\}$ 的转化率仅为 24%。为了提高反应的转化 效率,Zubrin等提出了几点建议:1)增加反应器 中的压力;2)使用过量的 H₂使 CO₂转化完全, 再利用薄膜回收未完全反应的 H₂;3)利用冷凝器 等去除反应产物中的水蒸气,以促进化学平衡向 生成水的方向移动。假设反应器内的总压力为 0.25MPa,H₂/CO₂的比为 2,保持水的分压为 0.001MPa,反应温度仍然为 400°C,此时,CO₂的转化效率>90%。但是,这种情况下需要增加 H₂分离膜和 H₂ 压缩机,增加了系统的复杂性^[3]。

通过固态电解和 RWGS 反应均能将 CO₂ 还原 为 CO, CO 作为一种重要的 C₁ 平台分子,还可以 继续加氢生成 CH₄、甲醇、二甲醚、不同碳数的 烷烃、烯烃和高碳醇、高碳醛等多种化学品,因 而 RWGS 反应对于今后在火星制备更多种类的烃 类燃料和化学品具有重要意义。

5.2 CH4 的制备

5.2.1 传统 Sabatier 反应制 CH4

传统 Sabatier 反应是将 CO_2 和 H_2 在高温和催 化剂的作用下转化为 CH_4 和 H_2O 的反应,由 Sabatier 反应产生的 H_2O 再经电解可产生 H_2 和 O_2 , 反应分别如式 (5) 和式 (6) 所示

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{\text{Iff} H \land \text{I}} CH_4 + 2H_2O$$
(5)

 $2H_2O \xrightarrow{\text{left}} 2H_2 + O_2 \tag{6}$

这两个反应的总反应是由 CO₂ 和 H₂O 制取 CH₄ 和 O₂, 如式 (7) 所示

/uu /1. ->m

$$CO_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Iff}(\mathcal{H}, \mathcal{H})} CH_4 + 2O_2$$
(7)

Sabatier 反应与 RWGS 反应具有相同的反应 物,区别在于所用催化剂不同,反应温度区间不 同,造成了反应产物的不同。Sabatier 反应在 300℃左右的温度进行,显著低于 RWGS 反应的温 度区间,航天上采用 Ru 基催化剂。由于 Sabatier 反应为强放热反应,因而仅需在反应开始时提供 热量,待达到一定温度后反应可自发放热维持进 行。Sabatier 反应在 300℃左右达到>99%的单程 转化率,因而可减少循环过程。

2010年10月起,Sabatier反应器用在国际空间站上,用于处理宇航员呼出的CO₂。在空间站上CH₄被排空未加以利用^[31],而在火星任务中,CH₄可以作为火星上升飞行器的燃料。不同于空

间站所用 Sabatier 反应器,火星推进剂原位制备所 需的 Sabatier 反应器要有更大的生产能力,且需要 在长时间的高负荷运行下保持活性和选择性的 稳定。

NASA 对 Sabatier 反应器的研究在 KSC 进行。 测试中使用了由前端冷冻分离和压缩过程提纯得 到的 CO₂, H₂ 暂由 H₂ 钢瓶提供,其中前端冷冻 压缩过程能生产超过 88g/h 的 CO₂,这一产量达 到了火星推进剂生产目标的 1/20。目前,其 Sabatier 反应器已能生产纯度>99.9%的 CH₄, CH₄ 产率达到现阶段提出的 32g/h 的要求,仅在 水的产量上还存在 6%的不足^[27]。目前仍在努力改 进的方向有两个,一是实现装置的自动化操作, 二是提高反应的稳定性。

Sabatier 反应器长时间运行的稳定性主要取决 于催化剂性能的稳定性。KSC 在系统测试中使用 了 0.5% Ru/ γ -Al₂O₃ 商业催化剂,该催化剂在 KSC 设计的 Sabatier 反应器中具有超过 90%的高 转化率和很高的 CH₄ 选择性,但是却在 100h 的稳 定性测试中发生了明显的失活。经过仔细的分析 发现,催化剂的失活可能与反应中催化剂床层意 外的过热有关^[32]。Sabatier 反应为强放热反应, 催化剂床层的温度较难控制,且容易出现局部过 热,造成催化剂结构的变化和金属的烧结。因而 Sabatier 反应器中催化剂床层温度的精确控制是保 证催化剂性能稳定的关键,这一方面依赖于反应 器结构的设计和原料气的流量控制等,另一方面 也取决于催化剂本身的结构^[27]。

5.2.2 电化学 Sabatier 反应制 CH4

NASA 目前还在重点开发基于质子传导陶瓷的 CO₂ 和 H₂O 共电解装置的研究。该装置用于由 CO₂ 和 H₂O 一步制备 CH₄ 和 O₂, 是电解水和电 化学 Sabatier 反应的偶联,示意图如图 4 所示。在 水蒸气电极(阳极)一端,水蒸气失电子形成 H⁺ 和 O₂, H⁺ 通过质子传导陶瓷到达甲烷电极(阴 极)一端得电子与 CO₂ 发生 Sabatier 反应生成 CH₄, O₂ 和 CH₄ 分别在阳极和阴极产生^[33]。

目前,小规模装置的搭建已经完成,计划对 两电极处的水分解反应和电化学 Sabatier 反应进行 整合研究,并优化催化剂的性能以提高 CH₄ 的产 量。此外,他们还在开发计算模型以模拟和优化 操作参数、验证实验数据,并将在以后进行装置 放大研究。





5.2.3 CO 加氢制 CH4

由 CO₂ 固态电解和 RWGS 反应生成的 CO 可 以进一步在催化剂的作用下通过加氢生成 CH₄, 反应如式(8) 所示

$$CO+3H_2 \xrightarrow{\text{@}eh2} CH_4 + H_2O$$
 (8)

该反应在 298K 下的 ΔH 为-206kJ/mol, 是-个强放热反应,低温有利于增加其平衡转化率。Ru 基和 Ni 基催化剂能高活性和高选择性地催化该反应 发生。NASA 在报告中也将 CO 加氢制 CH₄ 的反应 称为 Sabatier 反应,但应与 CO₂ 加氢生成 CH₄ 的反 应 进行 区分。NASA 对 该 反 应 的 研 究 在 OxEon Energy 公司进行,主要进行反应器的设计和 优化^[30]。

5.3 CH₄ 和 O₂ 的液化储存

由于 CH₄ 和 O₂ 以液态形式作为火箭推进剂 使用,因而由上述过程制备得到的 CH₄ 和 O₂ 气 体还需进行液化处理,并以液态形式储存到使用 前。CH₄ 和 O₂ 气体的液化在地球上已发展出十分 成熟的技术,目前 NASA 的研究重点一是减小真 空系统和储罐的质量,二是充分利用火星夜晚的 低温环境以减少气体液化和储存的能量需求^[1]。

5.4 液氧/甲烷推进剂原位制备的系统设计

综合以上制备 O₂ 和 CH₄ 的方法,火星上液 氧/甲烷推进剂制备的方案主要有 3 种:

方案 1:由电解水方法制 O_2 ,由传统 Sabatier 反应经 CO_2 加氢制 CH_4 ;

方案 2: 由 CO₂ 固态电解和电解水制 O₂, 由 固态电解的产物 CO 加氢制 CH₄;

方案 3: 由 CO₂ 和 H₂O 经电化学 Sabatier 反 应装置一步制 O₂ 和 CH₄。

目前,NASA 正在对方案1和方案2进行集成系统的设计。方案1的集成系统设计如图5所示,方案2的集成系统设计如图6所示^[30],而方案3仍处于实验室研究阶段。



图 5 利用传统电解水和 Sabatier 反应进行液氧/甲烷推进剂制备的集成系统^[30]

Fig. 5 LOX /methane propellant preparation end-to-end integrated system—Mars Traditional Water Electrolysis Option^[30]



Fig. 6 LOX /methane propellant preparation end-to-end integrated system—Mars Co-Electrolysis Option^[30]

对于方案 2, NASA 研发了一种 CO_2 和 H_2O 的共电解装置,将 CO_2 和 H_2O 同时通入电解池, 阳极一端产物为 O_2 , 阴极一端产物为 H_2 和 CO的混合物,该混合物被通入后续的反应器制 备 CH_4 。

此外,NASA 还在进行装置集成的研究,以 MARCO POLO项目为例,一个完整的火星推进 剂原位制备装置至少包括如图 7 所示的 8 个 系统^[15]。





Fig. 7 Model of in-situ LOX /methane propellant preparation device on Mars designed by NASA MARCO POLO project^[15]

其中,大气处理系统是进行火星大气资源利 用和发生化学转化的主要位置;土壤挖掘系统、 土壤处理系统、水净化和存储系统及电解水系统 联合工作,从水中制取氢气;氧气和甲烷液化存 储系统在推进剂加注进航天器前进行推进剂的储 存;能量供应系统及中央控制和能量分配系统为 整个系统服务。

6 结束语

针对火星上液氧/甲烷推进剂的制备和应用, 详述了从资源获取到产物液化存储的推进剂制备 全流程,对其中涉及的关键技术的原理和研究进 展进行了介绍。通过该推进剂原位制备路线可为 火星样品返回和载人探测任务提供推进剂,能够 大幅减少飞行器的质量,提高任务的经济性和探 测能力。火星探测是我国深空探测的重要目标之 一,取样返回和载人探测任务已纳入日程,未来 我国需要在这一领域开展更多的工作,完成火星 推进剂原位制备的自主技术研发,以推动我国深 空探测的发展。

参考文献

- Linne D L, Sanders G B, Starr S O, et al. Overview of NASA technology development for in-situ resource utilization (ISRU) [R]. IAC-2017-D3, 2017.
- [2] Sanders G B. Mars ISRU: state-of-the-art and system level considerations [R]. California Institute of Technology-Pasadena, Institute of Space Science (KISS), Addressing Mars ISRU Challenge, 2016.

- [3] 唐纳德·拉普.面向载人月球及火星探测任务的原 位资源利用技术[M].果琳丽,郭世亮,张志贤, 等,译.北京:中国宇航出版社,2018.
- [4] Wadel M F. Benefits of in situ propellant utilization for a Mars sample return mission [R]. AIAA 1993-2244. 1993.
- [5] Lewis W E. Multidisciplinary research leading to utilization of extraterrestrial resources [EB/OL]. [1967]. https://ntrs.nasa.gov/search.jsp? R = 19670025742.
- [6] 郝剑,李丹明,党文强,等.火星二氧化碳及水资源 利用的研究进展[J].真空与低温,2018,24(5): 289-296.
- [7] 中国科学院.载人深空探测 [M].北京:科学出版 社,2016.
- [8] Colozza A J, Macosko R, Castle C. Cassegrain solar concentrator system for ISRU material processing
 [R]. AIAA 2012-637, 2012.
- [9] Hoffman S, Andrews A, Watts K. "Mining" water ice on Mars-an assessment of ISRU options in support of future human missions [EB/OL]. [2016]. https: //ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa. gov/20160013682.pdf.
- [10] Metzger P. Water extraction and cleanup [EB/OL].
 [2017] . http://sciences.ucf.edu/class/wp-content/ uploads/sites/58/2017/02/ISRU-Seminar _ Water-Extraction-and-Cleanup _ Metzger.
- [11] Orosei R, Lauro S E, Pettinelli E, et al. Radar evidence of subglacial liquid water on Mars [J]. Science, 2018, 361 (6401): 490-493.
- [12] Chen T T. ISRU propellant selection for space exploration vehicles [EB/OL]. [2014].https:// ntrs. nasa. gov/search.jsp? R=20140002709.
- [13] Ash R L, Dowler W L, Varsi G. Feasibility of rocket propellant production on Mars [J]. Acta astronautica, 1978, 5 (9): 705-724.
- [14] 王维彬,孙纪国. 航天动力发展的生力军——液氧 甲烷火箭发动机 [J]. 航天制造技术,2011 (2): 3-6.
- [15] Muscatello T. Mars atmospheric capture and processing [R]. KSC-E-DAA-TN39558. 2017.
- [16] Polsgrove T, Thomas H D, Stephens W, et al. Mars ascent vehicle design for human exploration [C]. AIAA SPACE 2015 Conference and Exposition, 2015: 4416.
- [17] Kleinhenz J E, Paz A. An ISRU propellant production system to fully fuel a Mars ascent vehicle [R]. AIAA 2017-423, 2017.

- [18] Sanders G J. Current NASA plans for Mars in situ resource utilization [EB/OL]. [2018]. https:// ntrs.nasa.gov/search.jsp? R=20180002086.
- [19] Linne D L, Kleinhenz J E, Trunek A J, et al. Extraction of volatiles from regolith or soil on Mars, the Moon, and Asteroids [EB/OL]. [2017].https://ntrs.nasa. gov/search.jsp? R=20170009146.
- [20] Trunek A J, Linne D L, Kleinhenz J E. Extraction of water from Martian regolith simulant via open reactor concept [EB/OL]. [2018]. https://ntrs.nasa. gov/search.jsp? R=20180002377.
- [21] Nejati H, Radziszewski P. Microwave heating applications for in situ resource utilization and space mining [EB/OL]. [2014]. http://www.researchgate.net/publication/291166096 _ MICROWAVE _ HEATING _ APPLICATIONS _ FOR _ IN _ SITU _ RESOURCE _ UTILIZATION _ AND _ SPACE _ MINING.
- [22] Kleinhenz J, Linne D. Preparation of a frozen regolith simulant bed for ISRU component testing in a vacuum chamber [R]. AIAA 2013-0732, 2013.
- [23] Doug M. Mars simulant development for in-situ resource utilization (ISRU) applications [EB/OL]. [2016]. https://ntrs.nasa.gov/search.jsp? R=20160012721.
- [24] Lemmon M T, Wolff M J, Smith M D, et al. Atmospheric imaging results from the Mars exploration rovers: spirit and opportunity [J]. Science, 2004, 306 (5702): 1753-1756.
- [25] Phillips III J R, Pollard J R S, Johansen M R, et al. Martian atmospheric dust mitigation for ISRU intakes via electrostatic precipitation [EB/OL] . [2016]. https://ntrs.nasa.gov/search.jsp? R=20160005058.
- [26] Linne D L, Gaier J R, Zoeckler J G, et al. Demonstra-tion of critical systems for propellant production on Mars for science and exploration missions [R]. AIAA 2013-0587. 2013.
- [27] Muscatello A C, Hintze P E, Meier A J, et al. Testing and modeling of the Mars atmospheric processing module [EB/OL]. [2018].https: //ntrs.nasa. gov/search.jsp? R=20170008840.
- [28] Hasseeb H, Iannetti A. A system level mass and energy calculation for a temperature swing adsorption pump used for in-situ resource utilization (ISRU) on Mars [R]. Thermal & Fluids Analysis Workshop (TFAWS) 2017-IN-01, 2017.
- [29] Muscatello A, Zubrin R, Ohman C, et al. Integrated Mars in situ propellant production system [J]. Journal of Aerospace Engineering, 2012, 26 (1):

43-56.

- [30] Linne D, Sanders G, Suzuki N, et al. Current activities in the advanced exploration systems ISRU project [EB/OL]. [2018]. https://www.nasa.gov/ sites/default/files/atoms/files/nextstep-2-isru-baa-industry—forum_11dec2017_0.pdf.
- [31] Knox J C. Development of carbon dioxide removal systems for NASA's deep space human exploration missions [R]. ICES-2017-209, 2017.
- [32] Petersen E M. Atmosphere processing module automation and catalyst durability analysis for Mars ISRU pathfinder [EB/OL]. [2018].https://ntrs.nasa. gov/search.jsp? R=20160005871.
- [33] Sullivan N P, Le L Q, Duan C C, et al. Harnessing proton-conducting ceramics to produce methane and oxygen on Mars [R]. Space Resources Roundtable XIX-Planetary & Terrestrial Mining Sciences Symposium Technical Session 5-Mars Resources, 2018.
- **引用格式:**李梦竹,张登攀,蒋榕培,等.火星液氧/甲烷推进剂原位制备技术研究进展[J].宇航总体技术,2019,3 (3): 59-70.
- Citation: Li M Z, Zhang D P, Jiang R P, et al. Review of in-situ LOX/methane propellant preparation on Mars [J]. Astronautical Systems Engineering Technology, 2019, 3 (3): 59-70.

.....

勘误

由于工作疏忽,本刊 2019 年第 2 期《我国大推力氢氧发动机发展思考》表 1 中 RS-68 的比冲原为 209,应为 409,特此更正,并向广大读者致歉。