

IIII 特集：生態工学 IIIII
(原著論文)

ISS 内における CO₂ 回収効率改善を目的とした CO₂ 吸脱着塔形状の最適化

横濱 明¹・鈴木 進補²
桜井 誠人³・島 明日香³・大西 充³

Optimization of Configuration of CO₂ Adsorption/Desorption Beds for Improvement of CO₂ Recovery Efficiency on ISS

Akira YOKOHAMA¹, Shinsuke SUZUKI²
Masato SAKURAI³, Asuka SHIMA³ and Mitsuru OHNISHI³

Abstract

We developed a CO₂ removal device as a part of life-sustaining devices in ISS. We measured CO₂ discharge rate and CO₂ concentration in discharge gas from adsorption/desorption beds including zeolite 5A with aspect ratios (bed length L diameter D) of 0.5, 3.9 and 8.5. The discharge rate had two peaks caused by flow of remained air among zeolite pellets and desorption of CO₂ from the zeolite during heating and evacuation. The CO₂ concentration in the discharge gas was independent from the aspect ratio. The upper limit of bed length L_i was found to be 0.32m to avoid the effect of the pressure gradient in the longitudinal direction, which reduces the obtained CO₂ recovery efficiency. The adsorption band length Z_a and its moving velocity V_{Za} increased from 0.20 to 1.31 m and from 2.1×10^{-3} to 1.4×10^{-2} m/min with decreasing bed diameter, respectively. The optimum bed length L is between $t_a V_{Za}$ (t_a : adsorption time) and L_i to obtain the highest CO₂ recovery efficiency. The optimum combination of D and L is 0.3 and 0.32m, respectively, for minimization of diameter.

Keyword(s): atmosphere revitalization, CO₂, removal device, zeolite, long-term space stay

記号の説明

A	層断面積 (m ²)	q_0	C_0 と平衡する q (kg/kg)
b	平衡定数の逆数 (MPa ⁻¹)	Q_{i,CO_2}	供給 CO ₂ 流量 (l/min)
c	補正定数 (-)	t_a	吸着時間 (min)
C_0	入口ガス濃度 (kg/m ³)	t_1	破過開始時間 (min)
D	吸脱着塔直径 (m)	t_2	破過終了時間 (min)
L	吸脱着塔長さ (m)	U	空塔速度 (m/min)
L_i	限界吸脱着塔長さ (m)	V_{TO}	吐出ガス量(理論値) (l)
M	ゼオライト総量 (kg)	V_{O,CO_2}	吐出 CO ₂ 量 (l)
m	最大吸着量 (kg/kg)	V_{Za}	吸着帯移動速度(m/s)
P	供給ガス圧力 (MPa)	Z_a	吸着帯長さ(m)
Q_0	吐出流量(実験値) (l/min)	ρ_{CO_2}	CO ₂ 密度 (kg/m ³)
Q_{i,CO_2}	供給 CO ₂ 流量 (l/min)	ρ_{AC}	ゼオライトの充填密度 (kg/m ³)
q	ゼオライト単位質量当たりの CO ₂ 吸着量 (kg/kg)	η	CO ₂ 回収効率 (%)
		$\Delta\eta$	CO ₂ 回収効率の実験値と理論値の差異(%)

-
- 1 早稲田大学大学院 基幹理工学研究科 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1
Waseda Univ., Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan
- 2 早稲田大学 基幹理工学部 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1
Waseda Univ., Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan
- 3 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
Japan Aerospace Exploration Agency, Chofu, Tokyo 182-8522, Japan
(E-mail: a.yokohama@asagi.waseda.jp)

1. 緒言

近年、生命維持装置としての空気再生装置は、月・火星有人探査、月面基地や国際宇宙ステーション (ISS) での活動など長期有人宇宙活動に不可欠な技術である。空気再生装置は、ISS において既に使用され、CO₂ 回収装置、CO₂ 還元装置および水電解装置により構成されている。装置により回収された船内の空気中の CO₂ から、H₂ とのサバチエ第一反応により CH₄ と H₂O を生成し、H₂O の電気分解によりサバチエ反応に必要な H₂ と生命維持に必要な O₂ を生成している。

ここで CO₂ 回収装置に着目すると、ISS では米国の Carbon Dioxide Removal Assembly (CDRA)¹⁾、ロシアの Vozdukh²⁾ を使用している。これらの装置では、CO₂ 吸脱着塔と呼ばれる円筒形状の管に、CO₂ を吸着する性質のあるゼオライトを充填し、CO₂ 吸脱着塔端部から供給した船内の空気中の CO₂ を選択的に吸着させている。ゼオライトは、温度の増加および CO₂ 分圧の低下とともに CO₂ を吸着量が著しく低下する性質を持つ。従って、室温、大気圧下でゼオライトに吸着した CO₂ は、ゼオライトの加熱および真空排気により脱着し、還元装置に送ることができる。

ISS の省エネルギー化、より深遠な有人宇宙ミッションに向けて、CO₂ 回収装置を高効率化するための次世代技術が求められている。このような背景から、本研究グループでは、ISS での使用を目指し、限られた消費電力、寸法および輸送重量の CO₂ 回収装置を開発し、高効率化を目的として地上実験による研究を行ってきた。実験室での基礎研究を行うため、クルー 5.5 人分の CO₂ を処理する CDRA 及び 5 人分の Vozdukh より小さく、クルー 1 人分のサブスケールモデルを用いた。従来 ISS で使用されてきた CO₂ 回収装置と同様のゼオライトを充填した円筒形状の吸脱着塔を 2 つの吸脱着塔を並列に設置し、一方で吸着させると同時に一方で脱着を行うことにより、稼働効率を高めている³⁾。しかしながら、本方法では、吸着または脱着過程のうち長時間を要する過程が律速過程となるため、一方の過程でも低速化すると、必要な CO₂ 量を処理することが不可能となる。これまでの本研究グループの研究では、以下が明らかとなっている。

吸着過程における素過程は、吸脱着塔ガス供給部から供給された CO₂ 分子が多孔質ゼオライトの気孔へ侵入し吸着する現象である。吸着は供給部付近のゼオライトから反対側の端部のゼオライトに移動し、吸着が完了する。吸着は短時間で完了し、ゼオライト量が十分であれば、律速とはなり得ない。一方、脱着過程における素過程は、雰囲気圧力の低下及び温度の上昇により吸着できる量が減少したゼオライトから、吸着した CO₂ 分子が脱着する現象である。所定の圧力、温度に達すると CO₂ 分子は直ちに脱着する。加熱時間での温度測定結果から、数分で最高温度になることが確認されており、脱着過程が律速

とはなり得ない。これに対して、律速となるのは、吸脱着塔の冷却時間であり、吸着塔内にガスを流しても 120 min 程度の時間が必要であるので、実験を行う過程で、一日 8 サイクル、1 サイクル 180 min が適切である。

この点を考慮して、回収効率を最大にするための最適なゼオライトの加熱条件、吸脱着塔の寸法を検討した。室温での CO₂ 吸着量が同じ場合、ゼオライトを高温に加熱するほど脱着する CO₂ が増加し、回収効率は増加する傾向がある。しかしながら、高温に加熱した場合、十分な冷却時間が得られないため室温までゼオライトが冷却されず、吸着量が低下するという問題が生じる。また、ゼオライトの熱伝導率が低いため、加熱の際に不均一な温度分布が生じ、場所により脱着量が低下し、装置全体としての回収効率は低下する。これまでの研究では、以上の結果を考慮し、最適なヒーター設定温度が 300°C であると明らかにした⁴⁾。

一方で、CO₂ 吸脱着塔の形状は吸脱着に要する時間を決定する重要な因子である。吸脱着塔端部から CO₂ を供給する際、吸脱着塔長さ方向に CO₂ 濃度勾配を持つ領域 (吸着帯) が生じ、吸着帯は CO₂ 供給部から反対の端部へ時々刻々と移動する。吸着帯が端部へ達した後、全体に均一で、ゼオライトへの CO₂ 平衡吸着量となった時点が吸着終了となる。また、加熱と真空排気を行った際は、吸着帯は吸脱着塔端部へと移動し、全体に均一な CO₂ 濃度となった時点が脱着終了となる。吸着過程終了直後に脱着過程を、脱着過程終了直後に吸着過程を開始し、間断なく運転することにより稼働効率を高めることができる。ここで、同じ質量のゼオライトを持つ吸脱着塔では、吸脱着塔長さが長いほど直径が小さくなりアスペクト比が大きくなる。この結果、排気口から離れたゼオライトで吸着された CO₂ が、所定の排気時間で十分に脱着されず所定の時間で吸脱着が完了しなくなる可能性がある。

本論文では、CO₂ 回収装置の CO₂ 吸脱着塔形状を変化させて得られた吸脱着塔形状と回収効率の関係式から、最も高い CO₂ 回収効率を得られる最適形状条件を明らかにした結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 吸脱着塔

吸着部容積を $4.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ で統一し、吸脱着塔直径 D および吸脱着塔長さ L を変化させ、3 種類の CO₂ 吸脱着塔を作製した (Fig. 1)。各吸脱着塔のアスペクト比 L/D はそれぞれ 0.5, 3.9, 及び 8.5 とした。

各吸脱着塔にペレット形状のゼオライト 5A (和光純薬、モレキュラーシーブス、1/16、直径 1.5 mm、長さ 5 mm) を 2750 g 充填した。この量は所定の CO₂ を回収するのに十分な量である。熱伝導率が低いゼオライトをできるだけ均一に加熱するために、内部のヒーターを螺旋形状にし、いずれの吸脱着塔でもヒーター全長は 13.4 m で統一

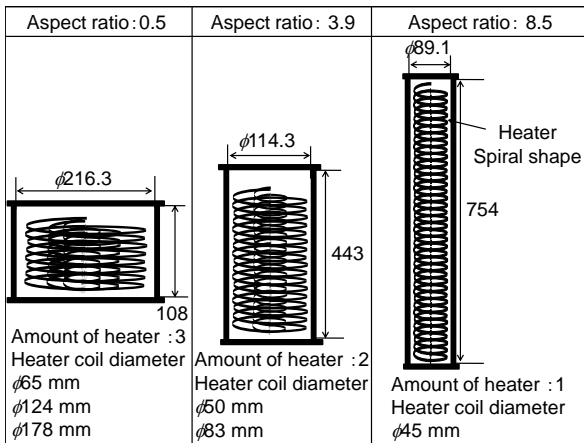


Fig. 1 Adsorption and desorption beds with various aspect ratios.

した。熱電対は各吸脱着塔の長手方向、半径方向にそれぞれ 3 分割した計 9 区間の中心に設置し、温度履歴を測定した。吸脱着塔のガス供給部付近に穴のあいた拡散板を設置し、径が増加してもガスを吸脱着塔内に均一に供給されるよう設計した。いずれの吸脱着塔もガス供給口には、ステンレス鋼パイプ(呼び径 3/8)を用いた。

2.2 実験手順

Figure 2 に CO₂ 吸脱着装置の概略図を示す。吸着、加熱及び真空排気、冷却を 1 サイクルとし、交互に吸脱着を行う吸脱着塔を 2 本用いて 1 日中稼働し続けた場合、1 日に人間 1 人が排出する CO₂ 量である 500 l を回収できるよう、1 サイクルの時間を 180 min と決定した。

CO₂ とコンプレッサーから供給する空気の混合ガスを CO₂ 吸脱着塔に供給し、室温でゼオライト 5A に CO₂ を吸着させた。吸着時間 t_a は 90 min とした。供給した混合ガスの圧力 P は 0.3 MPa であり、流量 Q は空気が 90 l/min, CO₂ が 360 ml/min となるようマスフローコントローラーで制御した。

ガスは吸脱着塔端部のガス供給口から供給し、他の排出口から排出する押し出し方式とした (Fig.2(a))。吸脱着塔出口の CO₂ 濃度を CO₂ 濃度計 (VAISALA, Carbon Dioxide Transmitter, H1010023) で測定し、吸着過程において、供給ガス中の CO₂ 濃度と等しい値となった時点を吸着完了と判断した。

吸脱着塔内部のヒーターを用いて、設定温度 300 °C で加熱し、真空ポンプ (Oilfree Scroll Vacuum Pump, ISP-90, Nidec) で真空排気を加熱と同時に 15 min 間行うことによって、ガス供給口からガスを吐出させ (Fig.2(b))、アルミバッグであるテドラーバッグに吐出ガスを回収した。その後、ゼオライト 5A の最大吸着量を増加させるため、160 min 間冷却を行った。次サイクルの吸着過程を行う前に、吸脱着塔内に残存した気体を除去するため、

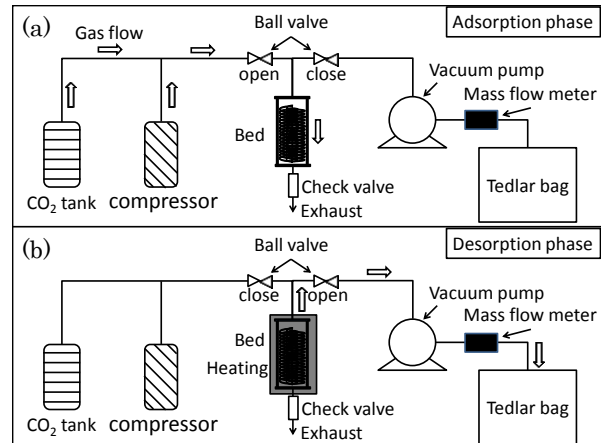


Fig. 2 Diagrammatic illustration of the CO₂ removal device.

真空排気を行った。回収した吐出流量 Q_0 はマスフローメーターで 5 sec 毎に測定を行った。得られた吐出ガスに含まれる CO₂ 濃度を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定し、その値と吐出流量 Q_0 の積から吐出 CO₂ 量 V_{O,CO_2} を算出した。各吸脱着塔における CO₂ 回収効率 η を、吐出 CO₂ 量 V_{O,CO_2} を供給 CO₂ 流量 Q_{i,CO_2} 掛ける脱着時間で除した値として算出した。

3. 実験結果

3.1 各吸脱着塔における吐出流量 Q_0

マスフローメーターで測定した吐出流量 Q_0 を Fig. 3 に示す。いずれの吸脱着塔においても、加熱・真空排気開始から約 2 min 経過した時点の第 1 ピークと、約 5-7min 経過した時点の第 2 ピークの 2 つのピークが見られた。第 1 ピークは、ゼオライトペレット間隙に残存していたガスによるものであり、第 2 ピークは吸着していた CO₂ がゼオライトから脱着することにより生じたガスによるものと考えられる。

第 1 ピークは、アスペクト比 L/D が大きくなるに従い増加した。これは、ガス供給口の径は、いずれの吸脱着塔も同じであるため、吸脱着塔の径が大きいほど、形状損失により塔隅部の排気に時間がかかるためであると考えられる。

その後、ゼオライト 5A がヒーターにより加熱され、ヒーター周りのゼオライトが十分に CO₂ を脱着したことで吐出量が最大値を迎え、第 2 のピークが生じたものと考えられる。第 2 のピークを迎えた後は、ヒーターから離れた位置に存在するゼオライト 5A が、近い場所に比べて、相対的に緩やかに温度が上昇することにより、CO₂ が徐々に脱着されることを示している。

いずれのアスペクト比の吸脱着塔でも 15 min では脱着が完了していないが、15 min 以内に吐出量のピークを過

ぎ、15min の時点で $L/D=0.5$ 及び 3.9 の吐出量はピーク値の 1/4 以下となっている。その後はテールを引くのみである。従って、本研究の CO₂ 回収装置では、1 サイクルの時間を短縮することが性能向上につながるため、脱着時間を 15min として最適形状を検討した。

また、脱着時間を短縮するために大型真空ポンプの使用が有効であるが、軌道上への打上げに適した回収装置を考えると小型化、軽量化しながら効率を改善することが必須となる。

ここで、加熱・真空排気時間中に脱着される全吐出ガスを Fig.3 の吐出流量 Q_o を 0 から 15 min まで時間積分することによって算出した。マスフローメーターを用いて得られた吐出流量 Q_o と比較するため、吐出ガス量理論値 V_{T0} を算出した。ここで、吸着時に全供給 CO₂ がゼオライト 5A に吸着され、加熱時に出た脱着ガスは全て回収されたものとして吐出ガス量理論値 V_{T0} の算出を行った。各吸脱着塔を Fig. 4(a) のように B-B'軸を通る面を均等に 9 分割し、B-B'軸周りに積分することで円柱形状の部位及びドーナツ形状の部位に分割した。各分割部位において、Fig. 4(b) に示した各分割部位における温度履歴データと吸着等温式である Toth 式 (式(1))¹⁾ を用いて加熱時におけるゼオライト 5A の総吸着量 q を算出し、理論吐出ガス量算出式 (式(2)) を用いて、各吸脱着塔の理論吐出ガス量 V_{T0} を算出した。式(1)における c は補正定数であり、各温度における c の値はゼオライト 5A の吸着等温線¹⁾から求めることができる (Table 1)。

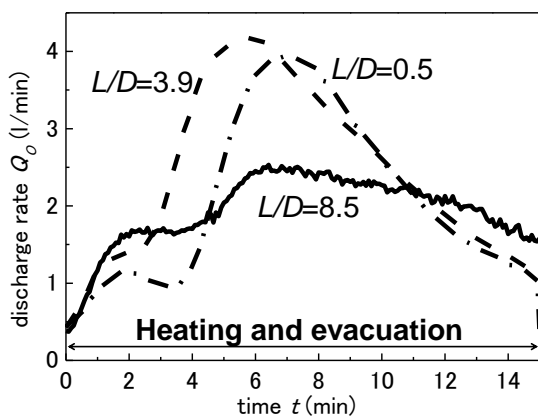


Fig. 3 Change of discharge rate during heating and evacuation.

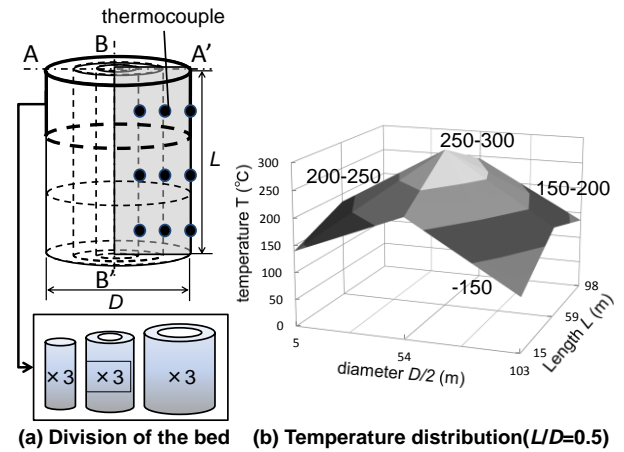


Fig. 4 Division of the bed and temperature distribution.

Table 1 The values of c at each temperature.¹⁾

Temperature °C	c
0	0,445
25	0.404
50	0.448
75	0.357
100	0.368
175	0.672
250	0.201

3.2 吐出ガス内の各成分濃度

Figure 5 に吐出ガス成分分析結果を示す。得られた成分は CO₂, O₂, 及び N₂ であり、吸脱着塔の形状を変化させても各成分の濃度比は変化しないことがわかった。微量ではあるが、CO₂ 以外に O₂, N₂ もゼオライト 5A に吸着されており、加熱・真空排気の際に、各成分は一律に脱着するため、形状を変化させても濃度比に変化が見られなかったものと考えられる。

4. CO₂ 回収効率改善条件を満たす吸脱着塔最適寸法

Figures 3 - 5 より算出した CO₂ 回収効率とアスペクト比との関係 (Fig. 6) から、各吸脱着塔における CO₂ 回収率は 65 % - 85 % 程度しかないと分かる。

いずれのアスペクト比の吸脱着塔においてもヒーター面積が等しくなるように設計したが、 $L/D=0.5$ はヒーター間隙が最も大きくなり、低温部が十分に加熱されないうちに脱着時間が終了した (Fig.4(b))。このため、脱着が十分ではなく効率が低くなった。

アスペクト比 0.5 の吸脱着塔においては CO₂ 回収効率の実験値は、このような温度分布を考慮した理論値とほぼ一致したが、それ以外の吸脱着塔においてはアスペクト比の増加に伴い、CO₂ 回収効率の実験値と理論値に差異 $\Delta\eta$ が生じた。半径方向の温度分布を考慮した理論値を用いているため、差異 $\Delta\eta$ は圧力分布によるものと考えた。ここで、アスペクト比が大きい場合、半径方向の圧力分布が長手方向の圧力分布と比較して小さく無視できるものとする、吐出流量 Q_0 は吸脱着塔長さ方向に依存すると考えられる。ここで、吸脱着塔内で脱着されたガスの回収は真空排気で行っているため、吐出流量 Q_0 及び理論吐出ガス量 V_{T0} に差異 $\Delta\eta$ が見られたということは、吸脱着塔内部に圧力勾配が存在し、吸脱着塔下部で脱着された CO₂ が十分に回収できていないと考えられる。そこで、Fig. 7 に吸脱着塔長さと $\Delta\eta$ の関係を表すグラフを作成した。吸着塔長さ方向に線形的に圧力勾配が生成すると仮定し、ある一定の時間内で排気しきれない場合に $\Delta\eta$ が生じると考え、CO₂ 回収効率の実験値と理論値が一致したアスペクト比 0.5 以外の 2 プロットを直線で繋ぎ、x 軸との交点を求めると、0.32 m であることが明らかになった。この点は、加熱により吐出された吸脱着塔内の全 CO₂ を回収することができる最も長い吸脱着塔長さである。つまり、0.32 m という理想長さ L_i 以下で吸脱着塔長さを設計すれば、内部の脱着した CO₂ を十分に回収することができることがわかった。

次に、初期濃度の 5%-95% までの範囲で吸着が行われていると定義したときの勾配幅を吸着帯長さ Z_a とし、その移動速度を V_{Za} と定義し、吸着帯長さ Z_a 及び吸着帯移動速度 V_{Za} の算出を行った。吸脱着塔内のゼオライトがその形状を変化させずに層内を移動する場合、その長さは供給 CO₂ 移動量をゼオライトの吸着量で除した値で求めることができる。

$$Z_a = \frac{C_0 U}{q_0 \rho_{AC}} (t_2 - t_1) \quad (3)$$

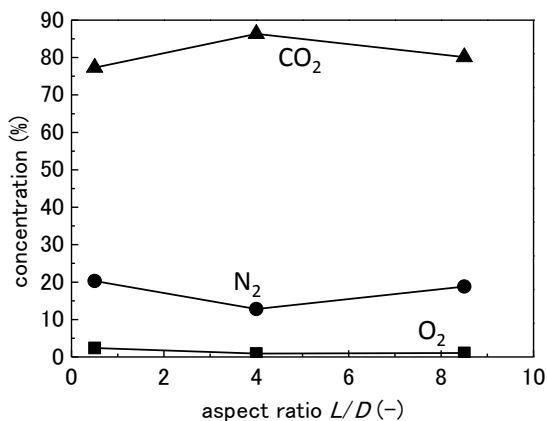


Fig. 5 Concentration of components in discharge gas.

計算の結果、吸脱着塔のアスペクト比 $L/D=0.5, 3.9$ 及び 8.5 における吸着帯長さ Z_a は、それぞれ $0.20, 0.82,$ 及び 1.31 m であり、吸脱着塔径が小さくなるに従い、吸着帯移動速度は速くなることが分かった。

また、吸着帯移動速度 V_{Za} はガス流量を断面に存在するゼオライトの吸着量で除すことで算出できる。

$$V_{Za} = \frac{Q_{i,CO_2} \rho_{CO_2}}{qA\rho_{AC}} \quad (4)$$

計算の結果、吸脱着塔のアスペクト比 $L/D=0.5, 3.9$ 及び 8.5 における吸着帯移動速度 V_{Za} はそれぞれ $2.1 \times 10^{-3}, 7.3 \times 10^{-3}, 1.4 \times 10^{-2}$ m/min であり、吸脱着塔径が小さくなるに従い、吸着帯長さは大きくなることが分かった。吸着過程において、未吸着のまま供給口と反対側の端部から押し出される CO₂ を減少させるためには、吸脱着塔長さ L を、これら吸着帯長さ Z_a 及び吸着帯移動距離 $V_{Za} \cdot t_a$ より長くする必要がある。ここで、 $L > Z_a, L > t_a V_{Za},$ 及び $L < L_i$ を満たすような D と L の関係を Fig. 8 に示す。以上の条件を満たす領域が図の斜線部であり、この領域

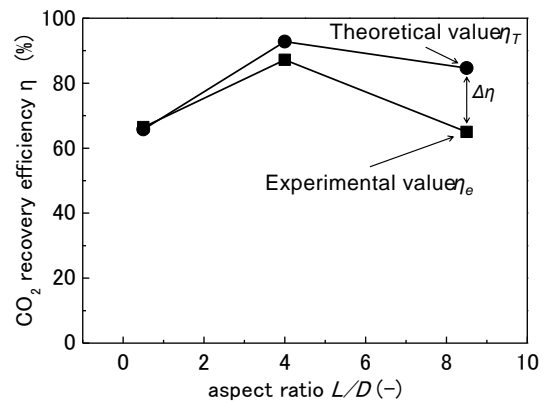


Fig. 6 Relationship between CO₂ recovery efficiency and aspect ratio.

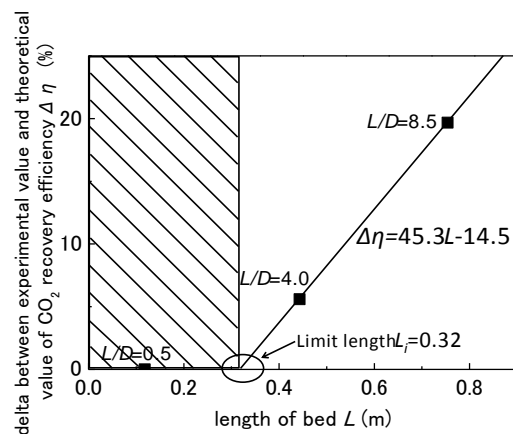


Fig. 7 Relationship between length of bed and $\Delta\eta$. The ideal length of the bed is shown as the hatched area.

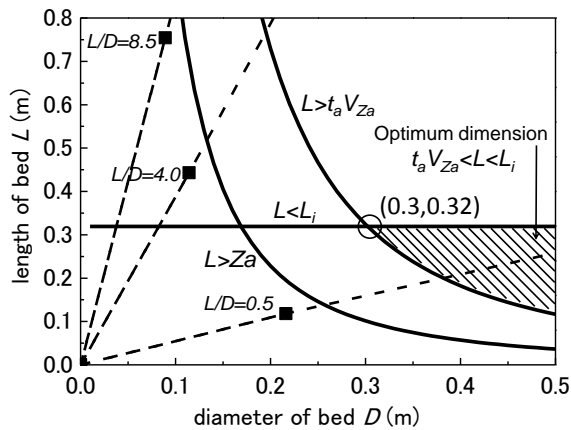


Fig. 8 Relationship between diameter D and length L of bed. Optimized configuration of the bed is shown as the hatched area.

で吸脱着塔を設計すれば、吸脱着塔内部で脱着された CO₂ を全て回収できると考えられる。また、今回実験で用いた各吸脱着塔はどれもこの条件を満たしていなかった。吸着時において、細部まで十分にガスが供給されるよう、最小の径で吸脱着塔設計を考えたとき、上記の条件を満たす交点である、吸脱着塔直径 0.3m、吸脱着塔長さ 0.32m であれば最適な吸脱着塔寸法であるということが明らかになった。

5. 結言

ISS での使用を目指して開発した CO₂回収装置の高効率化を目的とした地上実験による研究を行い、以下の結論を得た。

- CO₂ 回収効率を高めるための最適な吸脱着塔長さ L は $t_a V_{Za} < L < L_i$ を満たす必要がある。
- 吸着時において、吸脱着塔直径方向にガスが十分に供給されるよう最小の径で吸脱着塔設計を考えたとき、吸脱着塔内で脱着された全 CO₂ を回収することができる最適な吸脱着塔寸法は吸脱着塔直径 0.3m、吸脱着塔長さ 0.32m である。
- より多くの CO₂ を回収するなど他の仕様の装置を設計する際は、流量や圧力等のパラメータを変えて実験を行い、同様の手順で計算を行うことにより最適形状を求めることができる。

参考文献

- 1) L.M.Mulloth, J.E.Finn, Ames Research Center Moffett Field, NASA/TM-1998-208752.
- 2) N.M. Samsonov, L.S. Bobe, L.I. Gavrilo, V.M. Novikov, N.S. Farafonov, Acta Astronautica, **47** (2000) 129.
- 3) M.Ohnishi, Annual Report of Japan Resources Observation System and Space Utilization Organization (JAROS), Chapter2 (2006).
- 4) A. Yokohama, S. Suzuki, M. Sakurai, A. Shima, M. Ohnishi, Chinese Journal of Space Science, Proceeding of AMS-CJK-2012, submitted.

(2013 年 3 月 8 日受理, 2013 年 4 月 18 日採録)