

## 吸着剤細孔内における物質移動解析手法の確立

横山, 幸之介  
九州大学大学院総合理工学府環境エネルギー工学専攻

<https://hdl.handle.net/2324/1938071>

---

出版情報 : Kyushu University, 2017, 修士, 修士  
バージョン :  
権利関係 :



平成 29 年 度

修 士 論 文

吸着剤細孔内における物質移動解析手法の確立

九州大学大学院総合理工学府  
環境エネルギー工学専攻  
熱エネルギー変換システム学研究室

横 山 幸 之 介

指導教員 小 山 繁

宮 崎 隆 彦

提出年月日 平成 30 年 2 月 7 日

|       |                     |    |
|-------|---------------------|----|
| 第 1 章 | 序論                  | 1  |
| 1.1   | 緒言                  | 1  |
| 1.2   | 吸着式冷凍機              | 2  |
| 1.3   | 研究目的                | 5  |
| 1.4   | 従来の研究               | 5  |
| 1.4.1 | 活性炭とフロン系冷媒に関する従来の研究 | 5  |
| 1.4.2 | 活性炭とエタノールに関する従来の研究  | 6  |
| 第 2 章 | R-32 - 活性炭の吸着特性実験   | 7  |
| 2.1   | 冷媒                  | 7  |
| 2.2   | 吸着剤                 | 9  |
| 2.3   | 実験装置                | 10 |
| 2.4   | 検定                  | 10 |
| 2.5   | 実験方法                | 14 |
| 2.6   | 容積測定結果              | 17 |
| 2.7   | 実験条件                | 18 |
| 第 3 章 | エタノール - 活性炭の吸着特性実験  | 19 |
| 3.1   | 冷媒                  | 19 |
| 3.2   | 吸着剤                 | 20 |
| 3.3   | 実験装置                | 21 |
| 3.4   | 実験方法                | 24 |
| 3.5   | 実験条件                | 25 |
| 第 4 章 | 水-シリカゲルの吸着特性実験      | 26 |
| 4.1   | デシカント空調             | 26 |
| 4.2   | 吸着剤                 | 26 |
| 4.3   | 実験装置及び実験方法          | 27 |
| 4.4   | 実験条件                | 28 |
| 第 5 章 | 吸着等温線解析             | 29 |
| 5.1   | 吸着等温式               | 29 |

|       |                                            |    |
|-------|--------------------------------------------|----|
| 5.1.1 | Dubinin - Astakhov 式 .....                 | 32 |
| 5.1.2 | Toth 式 .....                               | 33 |
| 5.2   | 吸着等温式による実験結果の近似 .....                      | 34 |
| 5.2.1 | Dubinin - Astakhov 式による実験結果の近似 .....       | 34 |
| 5.2.2 | Toth 式による実験結果の近似 .....                     | 39 |
| 第 6 章 | 吸着速度解析 .....                               | 43 |
| 6.1   | LDF モデルによる吸着速度解析 .....                     | 44 |
| 6.1.1 | LDF モデル .....                              | 44 |
| 6.1.2 | R-32 – 活性炭の吸着速度解析 .....                    | 46 |
| 6.1.3 | エタノール – 活性炭の吸着速度解析 .....                   | 50 |
| 6.1.4 | 水 – シリカゲルの吸着速度解析 .....                     | 53 |
| 6.2   | 極座標系一次元非定常拡散方程式による吸着速度解析 .....             | 57 |
| 6.2.1 | 極座標系一次元非定常拡散方程式 .....                      | 57 |
| 6.2.2 | 極座標系一次元非定常拡散方程式を用いた R-32 – 活性炭の吸着速度解析 ...  | 62 |
| 6.2.3 | 極座標系一次元非定常拡散方程式を用いたエタノール – 活性炭の吸着速度解析<br>析 | 66 |
| 6.2.4 | 極座標系一次元非定常拡散方程式を用いた水 – シリカゲルの吸着速度解析        | 69 |
| 6.3   | 多分子層に到る場合の拡散係数方程式による吸着速度解析 .....           | 72 |
| 6.3.1 | ミクロ孔拡散 .....                               | 72 |
| 6.3.2 | ミクロ孔内における拡散係数式を用いた R-32 – 活性炭の吸着速度解析 ..... | 73 |
| 6.3.3 | ミクロ孔内における拡散係数式を用いたエタノール – 活性炭の吸着速度解析<br>77 |    |
| 6.3.4 | ミクロ孔内における拡散係数式を用いた水 – シリカゲルの吸着速度解析 ...     | 80 |
| 第 7 章 | ミクロ孔拡散係数式のパラメータ考察 .....                    | 84 |
| 7.1   | 吸着剤 .....                                  | 84 |
| 7.2   | ミクロ孔拡散係数式のパラメータ解析結果 .....                  | 85 |
| 第 8 章 | 総括 .....                                   | 90 |
| 8.1   | R-32 と活性炭(MaxsorbⅢ)の組み合わせにおける吸着特性 .....    | 90 |
| 8.2   | エタノールと活性炭(SAC2)の組み合わせにおける吸着特性 .....        | 91 |

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| 8.3 水とシリカゲル(Silica Gel typeA)の組み合わせにおける吸着特性..... | 92 |
| 8.4 ミクロ孔で有効な拡散係数式による様々な活性炭の吸着速度測定.....           | 93 |
| 謝辞.....                                          | 94 |
| 参考文献.....                                        | 95 |

# 第1章

## 序論

### 1.1 緒言

食品の貯蔵や住環境を向上させるといった冷凍空調技術は人々の生活になくてはならない技術である。冷凍空調の歴史は古く、中国の周をはじめ日本でも自然氷を氷室に貯蔵し夏季に使用していたという。その後、1800年頃から天然氷や自然蒸発気化熱を利用するものではなく、冷凍理論による冷凍機の発明がなされた。

家庭用エアコンが開発され始めた頃、冷凍機の冷媒には  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、エーテルといった自然冷媒が使用されていた。しかし、これらの自然冷媒は人体に対する毒性や可燃性などの欠点があり、一般的な場所での使用が難しかった。1930年、これらの欠点を払拭する画期的な冷媒であるフロンガスが発明された。フロンガスは無色・無臭で不燃性・化学的に安定・液化しやすく高効率であるという利点がある。しかし、1974年ローランド博士らによってフロンによるオゾン層破壊の仮説が発表され、フロン類に対する規制が進むことになる。さらにフロンガスに代わって登場した代替フロンガスは近年問題化している地球温暖化に大きな影響をもたらしている可能性があると分かり、人体に影響がなく、オゾン層を破壊せず、さらに地球温暖化係数が小さい冷媒の開発が進められている。

また、エネルギー問題の観点から冷凍機自体の高効率化、省エネ化に関する研究が行われている。広く一般に使われている蒸気圧縮式冷凍機だけではなく吸収式冷凍機や吸着式冷凍機などの研究もおこなわれている。吸収式冷凍は吸収力が高い液体に冷媒を吸収させ、その結果発生する定圧で冷媒を気化し、低温にする冷凍機である。本研究で取り扱う吸着式冷凍機は、シリカゲルなどの多孔質材料が水蒸気やガスを吸着する現象を利用した方式である。特徴として吸着剤の吸着・脱着作用を利用して冷媒の昇圧を行うため圧縮機を用いず、消費電力を抑えることができる。また、脱着は  $100^\circ\text{C}$  以下のより低温の熱で作用するため、工場から排出される未利用排熱を利用することができる。その一方で、現在広く使用されている冷凍機は蒸気圧縮式冷凍機に比べ大型で、大型施設での稼働が一般的であることや、開発段階での吸着式冷凍機の性能評価が困難であるという問題点がある。そこで、今後のさらなる普及に向けて、冷凍機の性能評価の精度向上のための吸着現象のモデル化や、冷凍機自他の小型化が必要である。

## 1.2 吸着式冷凍機

本研究のテーマである吸着式冷凍機の仕組みを述べる。吸着式冷凍機の蒸気圧縮式冷凍機の大きな違いは、Fig. 1.1 のように圧縮機がない代わりに吸着器が2つ以上設置されている点にある。つまり、吸着器の中に収められている吸着剤が圧縮機の役割を果たすわけである。吸着剤には吸着質を吸着または脱着する作用があり、その作用はファンデルワールス力などの分子間力による物理吸着と、化学反応による化学吸着とがある。本研究では物理吸着における吸着特性の研究を行う。

吸着器の中には吸着剤が入れているが、吸着剤の吸着質を吸着/脱着する量は、基本的に吸着質の相対圧力と吸着剤の温度により決定する。相対圧力とは吸着質の圧力と吸着剤の温度における吸着質の飽和蒸気圧力との比で表される。一般に相対圧が大きいほど吸着量は増大する。したがって、吸着質の圧力が一定に保たれていても、吸着剤の温度が小さくなると吸着量は大きくなる。吸着器は複数個設置されることがふつうである。しかし、吸着器の動作手順はそれぞれ半サイクルずれて作動しているだけで基本的には複数個の吸着器があっても同じ動作をしている。なので、吸着が冷媒を昇圧する仕組みを説明するが Fig. 1.2 に示す二つの吸着器の内の右側の吸着器の動作について説明する。Fig. 1.3 は吸着式冷凍機のサイクルの概略図であり、サイクル中の数字は Fig. 1.2 の数字と対応している。Fig. 1.2 の①は吸着剤の温度を未利用排熱で温めている。つまり、予熱工程である。吸着剤の温度が上昇すると吸着量が少なくなる脱着現象が起きる。そのため吸着器内の圧力が上昇する。Fig. 1.2 の②は未利用排熱で温められた状態のまま吸着器と凝縮器を接続し、吸着質を凝縮器に送っている。つまり、脱着工程である。予熱工程で吸着機内の圧力が上昇したため、凝縮器へと吸着質が流れ込む。因みに吸着機内の吸着剤を全て抜き、温度だけで冷媒の圧力を上昇させようとするすると 500°C 近い温度の排熱が必要となる。しかし、吸着剤を用いると低温の排熱で吸着質の圧力を上昇させることができる。これは吸着剤には細孔という孔が無数にあり、吸着質はその孔に液相に近い状態で吸着される。これは毛細管凝縮といわれる現象である。飽和蒸気圧に達していない蒸気でも 50 nm 以下のような毛細管では凝縮するという現象である。つまり吸着質が吸着器に入っていく際ひとりでに液体に変化しているような状態である。そのため、低温で吸着質圧力を上昇させることができる。次に Fig. 1.2 の③は吸着剤の温度を環境温度で低下させる予冷工程である。蒸発器からもたらされる吸着質を吸着剤に吸着させるために吸着器内の圧力を下げる必要がある。吸着

剤の温度が低下すれば吸着量が増加するため吸着器内の圧力を低下させることができる．そして Fig. 1.2 の④で蒸発器で蒸気となった吸着質を吸着剤で吸着させる．つまり吸着過程である．これが吸着式冷凍機のサイクルであるが，そのサイクルの中で凝縮器が稼働するのは一回だけである．そのため吸着器を複数設けることでカバーしている．

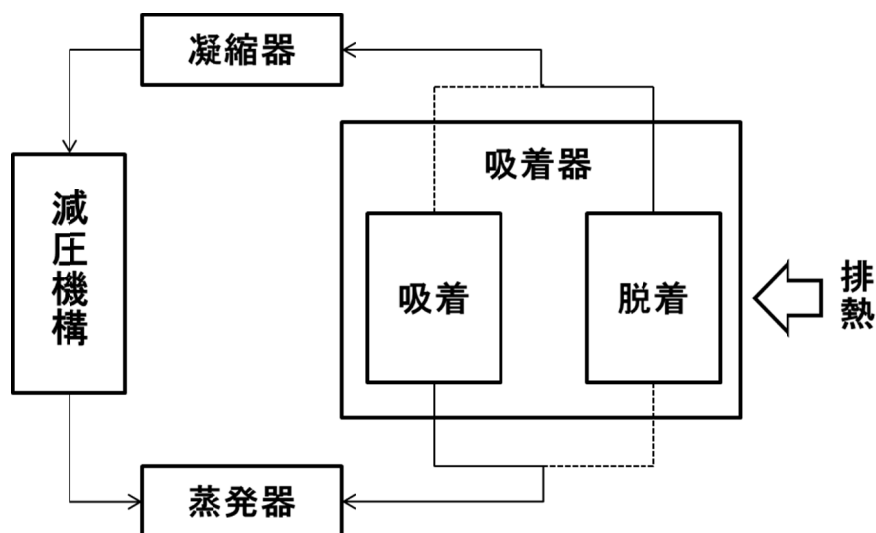


Fig. 1.1 Schematic of adsorption chiller

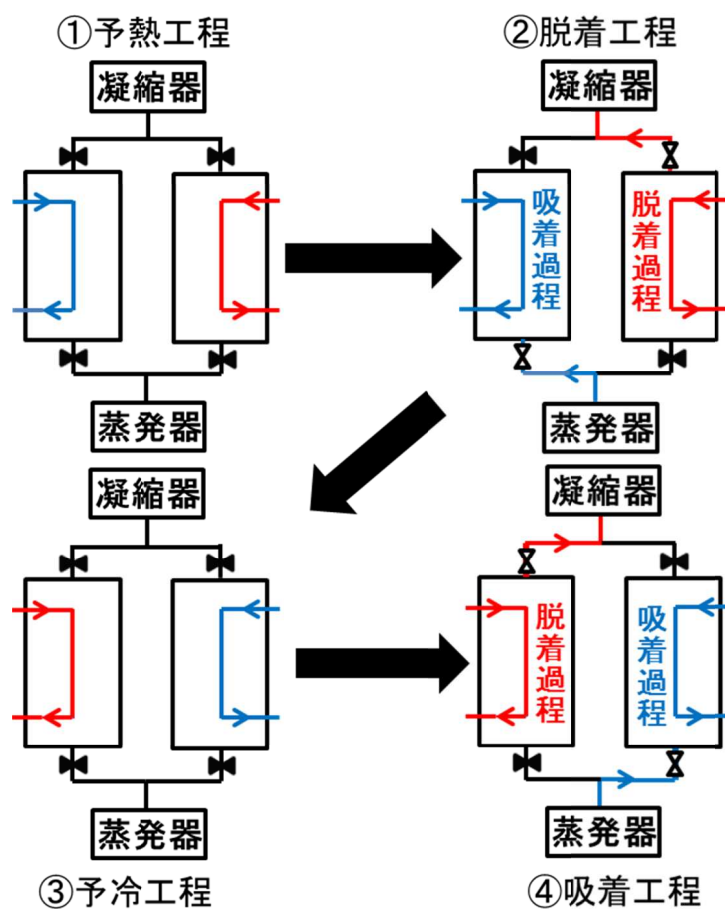


Fig. 1.2 Operation procedure of adsorbers

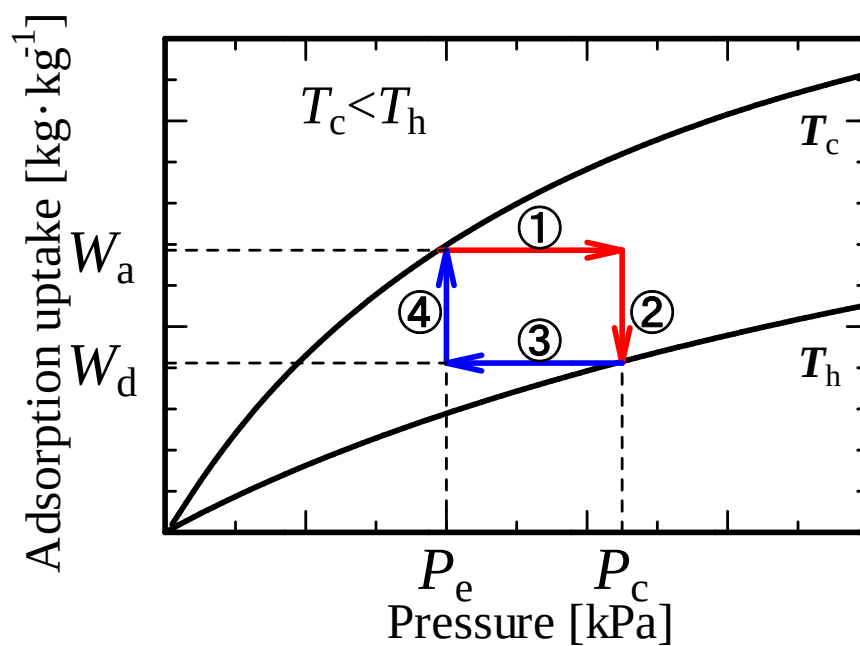


Fig. 1.3 Schematic of cycle of adsorption chiller

### 1.3 研究目的

第 1.1 節の通り，本研究では冷凍機の性能評価の精度向上と小型化を目的として行った．現在普及している吸着式冷凍機の多くは冷媒に水，吸着剤にメソポーラスシリカやゼオライトを使用している．吸着式冷凍機の小型化は，吸着器または配管の小型化が一つの解決策である．そのために以下の 3 つの要素を踏まえ研究を行った．

1. 吸着剤が格納されている吸着器の小型化のため，吸着剤に比表面積が上記のものに比べて大きい活性炭を使用する．比表面積が大きいことで単位体積当たりの吸着量が大きくなるため，吸着器の小型化が見込まれる．
2. 配管の小型化を目指すため，蒸気密度が大きい冷媒である R32 フロン系冷媒を使用し，吸着特性に関する実験的研究を行う．
3. ある程度の配管の小型化を目指しつつ，オゾン破壊係数および地球温暖化係数が小さい自然冷媒であるエタノールを使用し，吸着特性に関する実験的研究を行う．

### 1.4 従来の研究

#### 1.4.1 活性炭とフロン系冷媒に関する従来の研究

Askalany ら<sup>[1]</sup>は粒子状活性炭(MaxsorbⅢ)および繊維状活性炭素(Type A-20)を吸着剤，吸着質に R 32 を用いた場合の，吸着温度 25°C~65°C における吸着特性に関する実験および吸着速度の解析を行った．吸着速度の解析に線形推進力モデル(LDF モデル)とフィックの拡散モデル(FD)を使用して吸着速度のモデル化を行った．粒子状活性炭，繊維状活性炭の R 32 の吸着速度に関する吸着速度は LDF モデル，FD とともに誤差率 5%以内でシミュレーションすることができることを報告した．

Askalany ら<sup>[2]</sup>は粒子状活性炭(MaxsorbⅢ)および繊維状活性炭(Type A-20)を吸着剤，R 32 を吸着質に用いた場合の，吸着温度 25°C~75°C における吸着特性に関する吸着量測定を行った．Toth 式と Dubinin-Astakhov (D-A 式)を使用して，実験値を近似し，粒子状活性炭は誤差率 4.3%以下，繊維状活性炭は 2.8%以下で表現することができることを報告した．また，Clapeyron の式によって吸着発熱量を算出した．

角井ら<sup>[3]</sup>は粒子状活性炭(MaxsorbⅢ)を吸着剤，吸着質に R 32 を使用した場合の，吸着温度 30°C~150°C で吸着質圧力 3MPa までの吸着量測定を行った．Toth 式で吸着等温線を表現し，それをもとに，粒子状活性炭と R 32 の組み合わせにおける吸着式冷凍サイクルの理

論性能評価を行った。

中本ら<sup>[4]</sup>は粒子状活性炭(MaxsorbⅢ)を吸着剤、吸着質に R 32 を使用し、容量法を用いて吸着測定実験を行い、活性炭の粒径が 75~90 $\mu\text{m}$ 、吸着温度 30°C、40°C で相対圧 0.05 ずつ段階的に冷媒の導入圧力の昇圧を行い吸着量測定を行った。マイクロ孔を有する際に吸着等温線の予測式として用いられる Toth 式を使用して、本研究の実験値を近似した。その結果、Toth 式によって、実験値を基準にして誤差率 8%以内で実験値を表現している。また、シミュレーションにより吸着剤充填層内の熱移動と物質移動を考えて、各時間の温度、圧力をシミュレーションによって推定し、吸着速度の解析を行った。結果、吸着初期の温度変化が顕著な過程で再現性を向上できており、温度変化が顕著な過程の再現性は 68.6%向上することに成功した。

#### 1.4.2 活性炭とエタノールに関する従来の研究

El-Sharkawy ら<sup>[5]</sup>は MaxsorbⅢ、H<sub>2</sub>-MaxsorbⅢ、KOH-H<sub>2</sub>-MaxsorbⅢとエタノールの組み合わせにおける吸着量を測定した。得られた結果を Dubinin-Astakhov 式(D-A 式)および Dubinin-Radushkevich 式(D-R 式)で吸着等温線を提案し、H<sub>2</sub>-MaxsorbⅢとエタノールの組み合わせでは、D-A 式よりも D-R 式の方がより精度の高い近似を行うことができることを報告した。平衡吸着量の他に吸着速度の解析を行い、Fickian diffusion model を用いて拡散時定数を算出し、KOH-H<sub>2</sub>-MaxsorbⅢが他の粒子状活性炭よりも拡散時定数が大きいことを明らかにした。

Uddin ら<sup>[6]</sup>は MaxsorbⅢとエタノールの組み合わせにおける吸着量を吸着温度 20°C~80°C まで測定した。また、MaxsorbⅢの表面における酸素配合量の違いによる吸着量の違いを考察した。測定した吸着量は Dubinin-Astakhov 式(D-A 式)で近似をし、吸着等温線を提案した。D-A 式による吸着等温線と Clausius-Clapeyron の式から吸着発熱を予測できることを報告した。

## 第2章

### R-32 – 活性炭の吸着特性実験

#### 2.1 冷媒

本章ではフロン系冷媒である R-32 を使用した．Table 2.1 に R-32 の物性を示す．物性の比較のため，Table 2.1 には現在，家庭用および業務用のエアコンに広く使われている R-410A，カーエアコンに使用される R-134a，および水の物性をともに示している．R-32 は R-410A，R-134a に比べ地球温暖化係数が半分ほどに小さいため環境負荷が比較的小さく，蒸気圧縮式冷凍機に関しての研究も多くなされている．また，R-32 は現行の吸着式冷凍機に使われている水に比べ同温度での蒸気密度が大きい．これは標準沸点が水に比べ低いことに起因している．蒸発潜熱と蒸気密度をともに逆数を取り，その値を掛けると，同出力あたりに必要な冷媒の蒸気体積を求めることができる．R-32 の同出力あたりに必要な冷媒の蒸気体積は  $7.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{kJ}^{-1}$  であるのに対し，水は  $1.8 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{kJ}^{-1}$  と R-32 の方が  $10^3$  ほど小さい．つまり，各機器の小型化を目指すことができる．

また，R-32 などのフロン系の冷媒を使用した吸着機器の研究は未だ多くはなされていない．そこで自然系冷媒だけではなくフロン系冷媒の吸着特性を調べることはこれからの吸着の研究の基礎となる．実際に R-245fa を用いた吸着・脱着利用の動力回収サイクルの研究などがなされている．さらにより多くの種類の吸着特性を調べることにより吸着等温式や吸着速度式に存在する完全に解明されていないパラメータの傾向を知ることにもつながる．そうなれば，新たな物質での吸着特性実験の前にあらかじめ予測を立てることができる．このような背景から本章では R-32 フロン系冷媒を採用した．

Table 2.1 Physical property of refrigerants

|                                                   | R-32                           | R-410A                                                         | R-134a                           | water            |
|---------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------|
| Chemical formula                                  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> FCF <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| Molecular weight                                  | 52                             | 76                                                             | 102                              | 18               |
| ODP                                               | 0                              | 0                                                              | 0                                | 0                |
| GWP* <sup>1</sup>                                 | 675                            | 2090                                                           | 1430                             | 0                |
| Toxicity* <sup>2</sup>                            | None                           | Low                                                            | Low                              | None             |
| Flammability* <sup>3</sup>                        | Little                         | None                                                           | None                             | None             |
| Boiling point [°C]* <sup>3</sup>                  | -51.7                          | -51.4                                                          | -26.1                            | 100              |
| Latent heat [kJ·kg <sup>-1</sup> ]* <sup>4</sup>  | 271                            |                                                                | 178                              | 2442             |
| Vapor density [kg·m <sup>-3</sup> ]* <sup>4</sup> | 47.3                           |                                                                | 32.4                             | 0.0231           |

\*<sup>1</sup> IPCC 第4次報告書(2007)に基づく。積分値 100 年値。混合物はそれらに基づく計算値。

\*<sup>2</sup> ASHRAE34 冷媒安全性分類規格(米国冷凍空調技術者協会)

\*<sup>3</sup> 特定フロンおよびフルオロカーボン類の環境・安全データ一覧表(日本フルオロカーボン協会)

\*<sup>4</sup> 25°C (Refprop9.0)

## 2.2 吸着剤

本実験では吸着剤としてフロン系冷媒と親和性が大きい粒子状活性炭素(MaxsorbⅢ，関西熱化学(株)製)を使用した．粒子状活性炭素の写真を Fig. 2.1 に示し，その物性値を Table 2.2 に示す．また，比較のためメソポーラスシリカの物性値をともに示している．MaxsorbⅢはメソポーラスシリカに比べて比表面積，細孔体積ともに大きい．したがって，より多くの吸着量を望むことができる．また，MaxsorbⅢは 2 nm 以下のミクロ孔と呼ばれる細孔を多く有しており，低相対圧でも吸着量が大きくなる．また，メソポーラスシリカは水との親和性は高いが，R-32 との親和性は低いため本研究の吸着剤としては適していない．



Fig. 2.1 MaxsorbⅢ

Table 2.2 physical property of Adsorbents

| Sample            | Total surface area<br>[m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Pore volume<br>[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Average pore width<br>[nm] | Particle size<br>[μm] |
|-------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| MaxsorbⅢ          | 3045                                                     | 1.7                                                | 1.11                       | 82.5                  |
| Mesoporous silica | 1007                                                     | 0.6                                                | 2.7                        | -                     |

## 2.3 実験装置

本実験で用いる装置の概略図を Fig. 2.2 に、写真を Fig. 2.3 に示す．装置は導入セル(Fig. 2.2 の 1)と吸着セル(Fig. 2.2 の 3)，それらを接続する配管から主に構成されている．実験はさまざまな温度，圧力を調節して行う．したがって，導入セル，吸着セルの温度を調節するために水を満たした恒温水槽内に浸している．温度，圧力はそれぞれ熱電対(Fig. 2.2 の 4)と圧力計(Fig. 2.2 の 5)により測定される．温度測定には K 型シース径 1 mm の熱電対を使用した．熱電対はそれぞれのセルの中心部分に設置されているため実験結果はセルの中心部分の温度を示す．圧力測定にはフルスケールで 2 MPa まで測定することができる圧力計を使用した．しかし，安全のため最大圧力負荷を 1 MPa と定めた．圧力計は導入セルと吸着セルをつなぐ配管に設置されているため，配管部分の冷媒蒸気の圧力が計測される．

本研究では吸着発熱による吸着速度への影響を考察するため熱移動を簡単にする必要がある．したがって吸着セルの形状を円筒形にし，熱移動を半径方向のみに近似できるように設計を行っている．吸着セルを Fig. 2.4 に示す．吸着セルは上蓋，下蓋とセルの間に Oリングをはさみ接着面積を小さくすることで上蓋，下蓋から恒温槽水に放出する熱移動を抑える．また，チューブにはチューブ内での冷媒の凝縮を防ぐため，テープヒータを巻きつけており，実験の際に恒温槽内部の温度と同程度の温度を保つようにしている．実験の前処理で吸着セル内を真空ポンプで真空にする．そこで吸着剤がチューブ内を逆流するのを防ぐために，目の粗さが 20  $\mu\text{m}$  の綾織のステンレス製のメッシュを吸着セルの上蓋に両面テープで張り付け，さらに吸着セルとバルブ 2 との間にもフィルター(Fig. 2.2 の 2)を接続した．熱電対及び圧力計の各電圧出力値はデータアクイジションユニット (MX100, 横河電機製) により収集される．収集されたデータはパーソナルコンピュータ上で作動するソフトウェア「MXLOGGER」により温度，圧力の算出が行われ，画面上に表示および記録される．

## 2.4 検定

圧力計および熱電対の検定はすでに行われている．熱電対は中温白金測温抵抗体(R800-2, チノー社製)を標準温度計として検定を行った．検定には恒温水槽(TBN302DA, ADVANTEC 社製)に水を入れて，25  $^{\circ}\text{C}$  ~ 80  $^{\circ}\text{C}$  までの間を 2.5  $^{\circ}\text{C}$  刻みで行った．熱電対と標準温度計と

の値の差を最小二乗法で近似した．検定はすべての熱電対が標準温度計と 0.05 K 以下になるように検定を行っている．

圧力計の検定は高精度水晶式圧力計(series model 42K-101, パロサイエンティフィック社製)を標準圧力計として用いた．この標準圧力計はフルスケール 13.8 MPa で誤差は 0.01 % である．検定は 200 Pa まで真空引きし, そこから 100 kPa おきに 1.5 MPa まで行った．検定は標準圧力計と圧力計との差を最小二乗法で近似し, 1 次式を算出した．標準圧力計との差は $\pm 0.56$  kPa である．

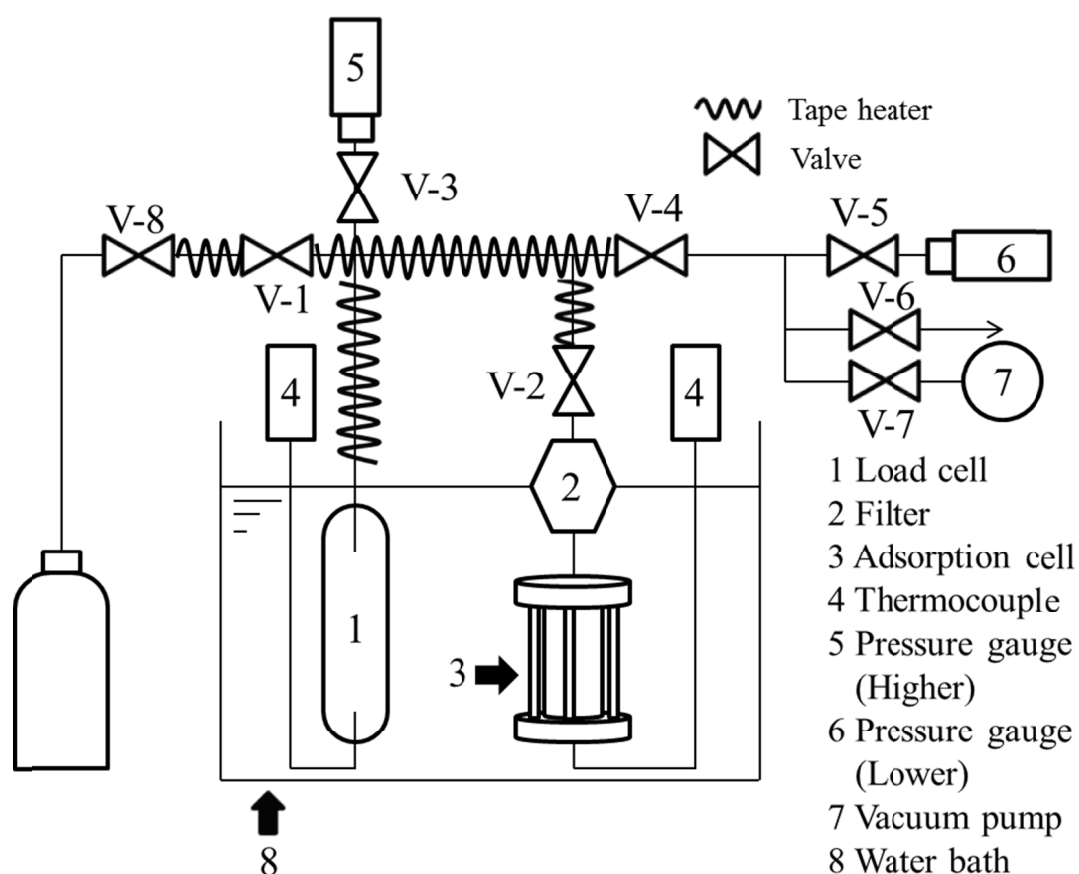
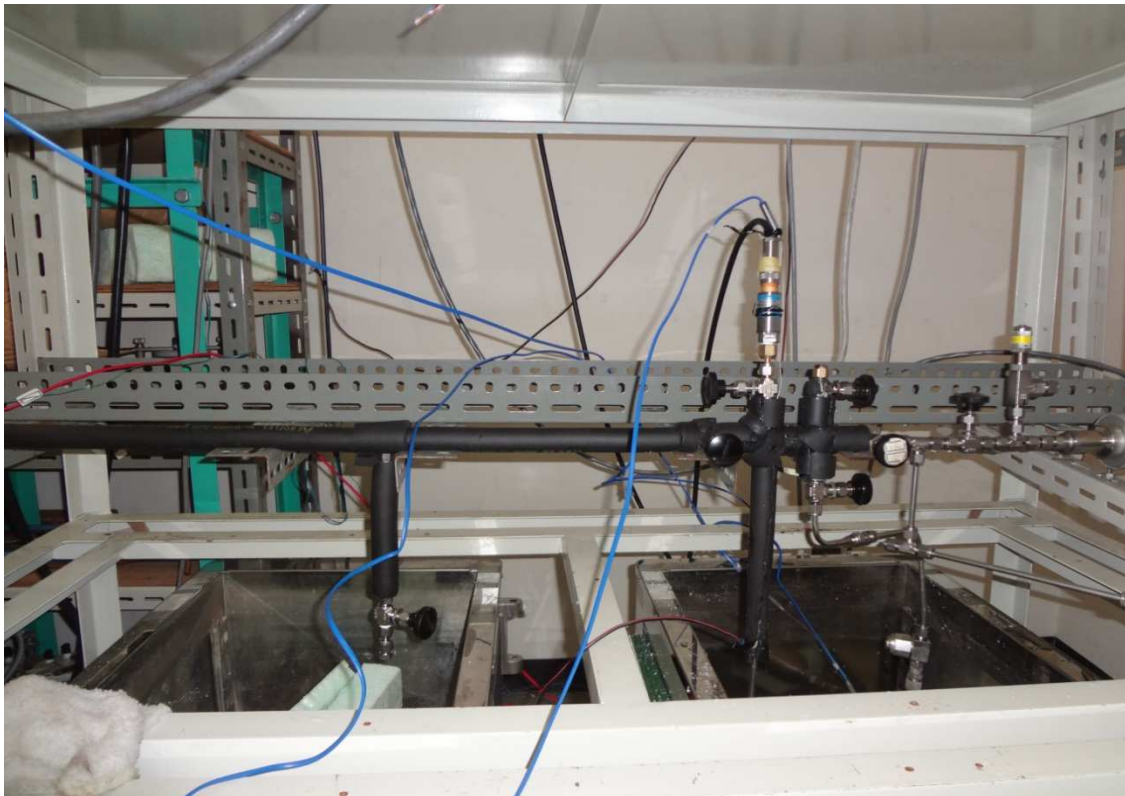


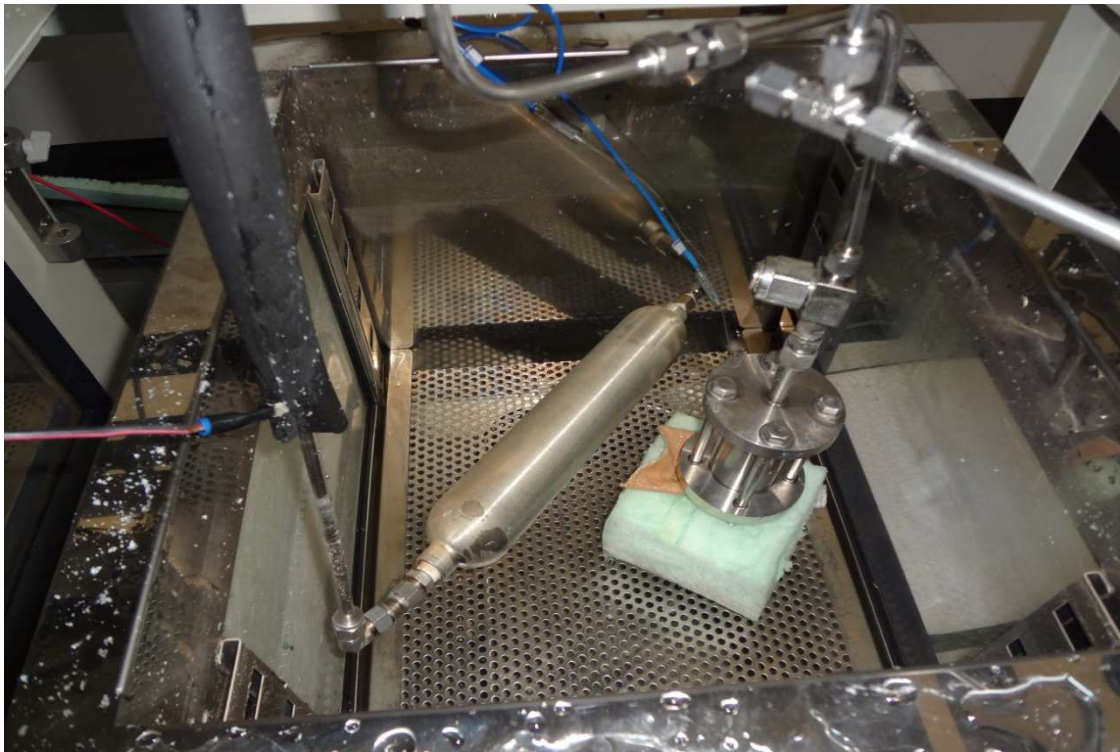
Fig. 2.2 Schematic of Apparatus



(a) Whole image



(b) Outside image of thermostatic bath



(c) Inside image of thermostatic bath

Fig. 2.3 Image of apparatus

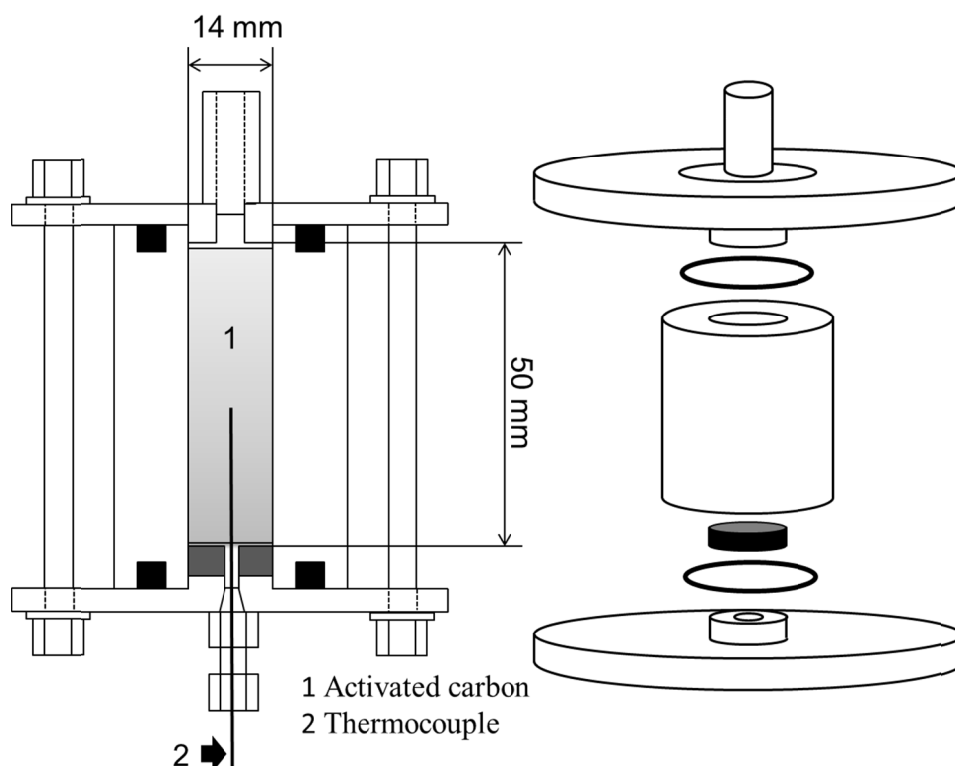


Fig. 2.4 Schematic of Adsorption cell

## 2.5 実験方法

容量法では密度変化によって吸着量を算出するので、装置のチューブと導入セル内の容積(まとめて導入セル容積と呼ぶ)、吸着セル内の吸着剤を充填した状態の空隙容積(死容積と呼ぶ)が既知である必要がある。したがって、まず正確な導入セル容積と死容積の測定を行った。導入セル容積は Fig. 2.2 のバルブ 8 からバルブ 4 までのチューブ、導入セルとバルブ 2 までのチューブ、圧力計のチューブ部分を指す。以下に、測定の手順を示す。また、今後、定常状態とは圧力と温度が 20 分以上誤差範囲内で変化しない状態になった時のことを指し、真空状態とは負圧計が 5 Pa 以下を示す状態のことを指す。

1. バルブ 2 の先にある吸着セルをいったん外し、その先にバルブ付きのベッセルを接続した。恒温槽温度とチューブ温度を 30°C に設定した。チューブ温度は、電圧をテープヒータに印加し調節した。
2. バルブ 6 のみ閉め、真空を引き、真空状態を負圧計で測定する。真空状態を確認後ベッセルのバルブを閉めて取り外し、真空状態のベッセルの質量を測定した。そして再びベッセルを接続し真空を引いた。
3. 真空状態を確認後、バルブをすべて閉めて、バルブ 8 とバルブ 1 を調節し R32 を

導入セルに導入し、バルブ 1 を閉めた。定常状態になった後、温度と圧力を 3 分間計測し平均をとって密度を算出した。

4. ベッセルを液体窒素に浸し、バルブ 2 を開け R32 を凝縮させることにより回収する。このとき回収しきれない冷媒を算出するために圧力を測定した。
5. ベッセルのバルブを閉め、ベッセルを取り外し常温に戻したところで質量を測定した。

以上の手順を 4 回繰り返す。手順 3 で得た密度と手順 5 で回収した R-32 の質量をもとに導入セル容積を算出した。

導入セル容積を算出後、死容積を測定した。死容積は、バルブ 2 以下フィルターも含む吸着セルまでを指す。この測定には不活性ガスであるため吸着剤に吸着しないヘリウムガスを用いて行った。算出には導入セルに導入したヘリウムガスを吸着セルと接続したときの密度の変化により行った。以下に手順を示す。

1. 恒温槽とチューブ温度を 30 °C に設定した。
2. バルブ 6 のみ閉めて真空ポンプで真空を引いた。
3. 真空状態を確認後、すべてのバルブを閉め、バルブ 8 とバルブ 1 を調節し所定の圧力のヘリウムガスを導入セルに導入し、バルブ 1 を閉めた。定常状態になった後、温度と圧力を 3 分間計測し平均をとって密度を算出した。
4. バルブ 2 を開きヘリウムガスを吸着セル内に導入する。定常状態になった後、温度と圧力を 3 分間計測し平均をとって密度を算出した。

以上の手順を 4 回繰り返すことにより得られた密度から死容積を算出した。

導入セル容積、死容積を測定し終わったら実験を始める。以下に実験の手順を示す。

1. 実験開始前に吸着剤に吸着している物質を脱着する作業を行う。恒温槽の温度を冷媒の臨界温度以上の温度(本実験では 80 °C)に設定し、チューブ温度は冷媒の露点以上の温度を保つように設定した。温度を調節後、バルブ 6 のみ閉め、真空ポンプで真空引きを行った。
2. 真空状態を確認後、バルブをすべて閉め、恒温槽とチューブの温度を測定したい温度に設定した。
3. バルブ 8 とバルブ 1 を調節して導入セルに測定した圧力条件の冷媒を導入し、バルブ 1 を閉めた。定常状態を確認した後、導入セル内の温度と圧力を 3 分間計測した。

4. 吸着を開始する前に測定を開始し、開始およそ 30 秒後にバルブ 2 を開けて導入セルと吸着セルを接続し、吸着セル内に冷媒を導入し、吸着させた。定常状態を確認後、測定を停止した。
5. 導入セルに冷媒を導入するときの圧力が 1 MPa に達するまで 3 と 4 の作業を繰り返した。

以上の手順により吸着測定を行った。

吸着量の解析には吸着前後の密度変化を利用して吸着量を算出する容量法を用いて行った。密度の算出には測定した温度、圧力をもとに物性値計算プログラム REFPROP 9.0 を用いた。以下に解析方法を示す。

$T$  は温度、 $P$  は圧力を示す。また、添え字の ads は吸着、loa は導入セル、dea は死容積部分を示す。i は実験手順 3 を表し、f は実験手順 4 を表している。k-1 回目の実験手中 4 で測定した吸着セル内の温度を  $T_{\text{dea},f,k-1}$ 、圧力を  $P_{\text{dea},f,k-1}$  とする。k 回目の実験手順 3 で測定した導入セル内の温度を  $T_{\text{loa},i,k}$ 、圧力を  $P_{\text{loa},i,k}$  として、吸着セル内の温度を  $T_{\text{dea},i,k}$ 、圧力を  $P_{\text{dea},i,k}$  とする。k 回目の実験手順 4 で測定した導入セル内の温度を  $T_{\text{loa},f,k}$ 、圧力を  $P_{\text{loa},f,k}$  として、吸着セル内の温度を  $T_{\text{dea},f,k}$ 、圧力を  $P_{\text{dea},f,k}$  とする。導入セル容積を  $V_{\text{loa}}$ 、死容積を  $V_{\text{dea}}$  とする。また、 $\rho(P,T)$  は圧力  $P$ 、温度  $T$  の時の密度を表している。k 回の吸着ステップにおける吸着量は Eq. 2.1 から Eq. 2.4 で求められる。Eq. 2.1 の  $M_{\text{loa},k}$  は導入セル内における冷媒の減少量つまり吸着セル内に導入した冷媒の量を示す。Eq. 2.2 の  $M_{\text{dea},k}$  は吸着セル内の死容積部分における冷媒の増加量を示す。Eq. 2.3 の  $M_{\text{ads},k}$  は k 回目までの吸着量を示している。 $M_{\text{ads},k}$  は吸着セルへの冷媒導入量  $M_{\text{loa},k}$  から吸着セル内の死容積における吸着増加量  $M_{\text{dea},k}$  を引き、k-1 回目までの吸着量  $M_{\text{ads},k-1}$  を足すことで求められる。Eq. 2.4 の  $W_{\text{ads},k}$  は単位吸着剤質量あたりの吸着量を示す。 $W_{\text{ads},k}$  は吸着剤質量  $M_{\text{ac}}$  により、k 回目までの吸着量  $M_{\text{ads},k}$  を除することで求められる。

$$M_{\text{loa},k} = \{ \rho(P_{\text{loa},i,k}, T_{\text{loa},i,k}) - \rho(P_{\text{loa},f,k}, T_{\text{loa},f,k}) \} \times V_{\text{loa}} \quad \text{Eq. 2.1}$$

$$M_{\text{dea},k} = \{ \rho(P_{\text{dea},f,k}, T_{\text{dea},f,k}) - \rho(P_{\text{dea},f,k-1}, T_{\text{dea},f,k-1}) \} \times V_{\text{dea}} \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$M_{\text{ads},k} = M_{\text{loa},k} - M_{\text{dea},k} + M_{\text{ads},k-1} \quad \text{Eq. 2.3}$$

$$W_{\text{ads},k} = \frac{M_{\text{ads},k}}{M_{\text{ac}}} \quad \text{Eq. 2.4}$$

それぞれのパラメータは、密度  $\rho$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ], 圧力  $P$  [kPa], 温度  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], 質量  $M$  [g], 単

位吸着量  $W$  [ $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] で表している. なお初回において  $k-1$  は吸着量 0 の状態より,  $M_{\text{ads},0} = 0$ ,  $T_{\text{dea},f,k-1}$  は真空時の温度としている. 単位吸着量は吸着剤 1 g あたりの吸着した冷媒量を示す.

## 2.6 容積測定結果

導入セル容積の測定結果を Table 2.3 に, 死容積の測定結果を Table 2.4 に示す. 本実験では, 恒温槽温度とチューブ温度を  $30^\circ\text{C}$  に保って行った. また, 密度においては測定した圧力, 温度から REFPROP ver. 9.0 を用いて算出した. 導入セル容積の測定にあたってベッセルで回収できなかった冷媒は真空時に測定した圧力と回収時の圧力の差から質量を算出し, 体積に関してはこの残存冷媒の質量も考慮している. 以下に, 残存冷媒を考慮した Eq. 2.5 を示す.

$$\rho V = m + \rho' V \quad \text{Eq. 2.5}$$

$\rho$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] は導入セルに冷媒を任意の圧力と温度で充填したときの密度,  $V$  [ $\text{cm}^3$ ] は導入セル容積,  $m$  [g] はベッセルで回収できた冷媒の質量,  $\rho'$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] は残存冷媒の密度を示す. 導入セル容積, 死容積ともに測定を 4 回繰り返しその平均を容積として採用した. 導入セル容積は Table 2.3 から  $410.9 \text{ cm}^3$  である. また, 死容積は Table 3.3 から  $24.0 \text{ cm}^3$  である. 以上の結果を利用して実験の解析を行っていく.

Table 2.3 Volume of tube and charge cell

|      | 圧力[MPa] | 温度[ $^\circ\text{C}$ ] | 密度[ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] | 冷媒質量[g] | 体積[ $\text{cm}^3$ ] |
|------|---------|------------------------|---------------------------------------|---------|---------------------|
| 1 回目 | 1.064   | 30.26                  | 0.02531                               | 10.39   | 410.5               |
| 2 回目 | 1.096   | 30.30                  | 0.02621                               | 10.76   | 410.6               |
| 3 回目 | 1.097   | 30.27                  | 0.02622                               | 10.87   | 414.5               |
| 4 回目 | 1.063   | 30.27                  | 0.02529                               | 10.32   | 408.0               |
| 平均   | -       | -                      | -                                     | -       | 410.9               |

Table 2.4 Dead volume of adsorption cell

|      | 密度[g・cm <sup>-3</sup> ]<br>導入セルのみ | 密度[[g・cm <sup>-3</sup> ]<br>吸着セル込み | 死容積[cm <sup>3</sup> ] |
|------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| 1 回目 | 0.00160                           | 0.00152                            | 24.0                  |
| 2 回目 | 0.00160                           | 0.00152                            | 24.0                  |
| 3 回目 | 0.00167                           | 0.00157                            | 24.0                  |
| 4 回目 | 0.00161                           | 0.00152                            | 23.9                  |
| 平均   | -                                 | -                                  | 24.0                  |

## 2.7 実験条件

粒子状活性炭の粒径は 75 ~ 90  $\mu\text{m}$ , 1.48 g (測定誤差 $\pm 0.01$  g) の活性炭を吸着セルに封入した。吸着剤の温度は 30  $^{\circ}\text{C}$ , 50  $^{\circ}\text{C}$ , 70  $^{\circ}\text{C}$  の 3 条件で行った。各温度条件に対して、導入する圧力を徐々に上げていく方法で平衡吸着量を複数点、取得した。導入セルに導入する冷媒はひとつ前の吸着測定終了時の吸着セル内の圧力に+100 kPa 分の圧力を導入した。

## 第3章 エタノール - 活性炭の吸着特性実験

### 3.1 冷媒

本章の実験では冷媒に自然冷媒であるエタノールを使用した. 比較のため R-23 フロン系冷媒と水の物性値とともに Table 3.1 に示す. 現行の吸着式冷凍機の冷媒として使用されている水は, 蒸発潜熱が大きく, また自然冷媒であることからシステムの効率がよく, 環境負荷のない冷媒である. しかし, 蒸気密度が小さいことや融点が高いことから, システムが大型化し使用可能な温度域に制限が加わるという欠点が挙げられる. 前章では機器の小型化のために冷媒として R-32 フロン系冷媒を使用した, 温暖化係数は 675 と依然に高く, 将来的に規制対象になりえる. そのため, 環境負荷が小さいエタノールなどの自然冷媒を使用した研究は有用であるといえる. また, エタノールの融点は  $-115^{\circ}\text{C}$  と氷点下であるため, 冷却において温度域を広く設定することが可能となる. さらにフロン系冷媒に比べて劣るが同出力あたりに必要な冷媒の蒸気体積は水の  $1.8 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{kJ}^{-1}$  と比べ  $7.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kJ}^{-1}$  と小さく小型化を望むことができる.

Table 3.1 physical property of refrigerants

|                                                                 | R-32                    | ethanol                         | water                |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------|
| Chemical formula                                                | $\text{CH}_2\text{F}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $\text{H}_2\text{O}$ |
| Molecular weight                                                | 52                      | 46                              | 18                   |
| ODP                                                             | 0                       | 0                               | 0                    |
| GWP* <sup>1</sup>                                               | 675                     | 0                               | 0                    |
| Toxicity* <sup>2</sup>                                          | None                    | None                            | None                 |
| Flammability* <sup>3</sup>                                      | Little                  | Flammable                       | None                 |
| Boiling point [ $^{\circ}\text{C}$ ]* <sup>3</sup>              | -51.7                   | 78.3                            | 100                  |
| Latent heat [ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]* <sup>4</sup>  | 271                     | 922                             | 2442                 |
| Vapor density [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]* <sup>4</sup> | 47.3                    | 0.148                           | 0.0231               |

\*<sup>1</sup> IPCC 第 4 次報告書(2007)に基づく. 積分値 100 年値. 混合物はそれらに基づく計算値.

\*<sup>2</sup> ASHRAE34 冷媒安全性分類規格(米国冷凍空調技術者協会)

\*<sup>3</sup> 特定フロンおよびフルオロカーボン類の環境・安全データ一覧表(日本フルオロカーボン協会)

\*<sup>4</sup> 25°C (Refprop9.0)

### 3.2 吸着剤

本実験では吸着剤として球状活性炭素(SAC-2)を使用した。球状活性炭素の物性を Table 3.2 に示す。また、比較のために前章で使用した粒子状活性炭素の物性をともに示している。Table 3.2 より SAC-2 は MaxsorbⅢ と同等の比表面積を有している。しかし、合計細孔容積を比較すると SAC-2 の方が大きくなっている。従って SAC-2 の飽和吸着量は Maxsorb Ⅲ よりも大きくなると期待できる。

SAC2 の粒径を測定するために島津製作所社製のレーザ回折式粒子系分布測定装置を使用した。Fig. 3.1 に SAC2 の粒子径分布図を示す。物性値に示す平均径はメディアン径を採用している。

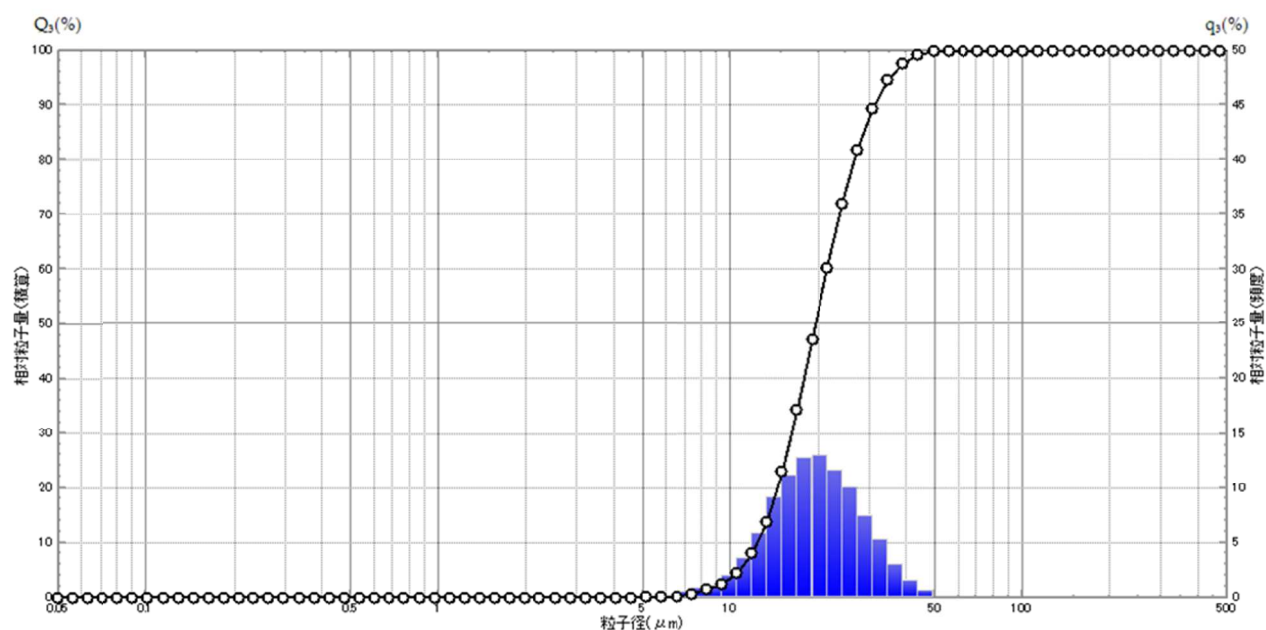


Fig. 3.1 Distribution of particle size of SAC2

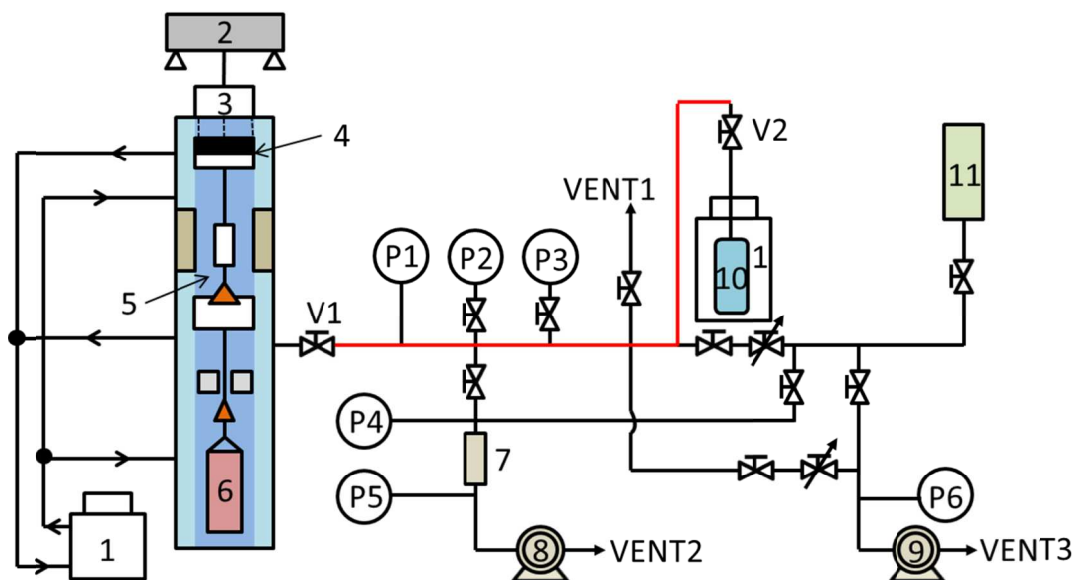
Table 3.2 physical property of Adsorbents

| Sample   | Total surface<br>area<br>[m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Micropore<br>volume<br>[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Total pore<br>volume<br>[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Average pore<br>width<br>[nm] | Particle size<br>[μm] |
|----------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| MaxsorbⅢ | 3045                                                        | 1.7                                                        | 1.7                                                         | 1.11                          | 82.5                  |
| SAC-2    | 2992                                                        | 2.29                                                       | 2.52                                                        | 1.62                          | 19.5                  |

### 3.3 実験装置

本実験では、磁気浮遊天秤式吸着量測定装置(MSB-VG-S2)を使用しエタノール-活性炭の吸着特性実験を行った。磁気浮遊天秤式吸着量測定装置の概要図および写真を Fig. 3.2, Fig. 3.3 に示す。また、Table 3.3 には装置の仕様を示す。本装置は Fig. 3.2 のバルブ 1 を境に左側が吸着量の測定を行う重量測定部、右側は冷媒蒸気を供給する冷媒蒸気供給部と大きく分けられる。重量測定部は吸着剤温度調整のための恒温槽、天秤、電磁石、永久磁石、ポジションセンサおよびサンプルバスケットから構成されている。また、冷媒蒸気供給部はターボ分子ポンプ、ロータリーポンプ、ダイヤフラムポンプ、液だめ、液だめ温度調整のための恒温槽から構成されている。天秤による重量法での測定では、吸着質の雰囲気流体の密度による浮力の影響を受けるため、実際の直視天秤の値は補正される必要がある。補正のため本実験装置では Fig. 3.4 に示す 3 ポジション型を使用することにより計測条件下においてサンプルの付加計測後に連続して既知体積のシンカー負荷測定を行い、その重量変化から流体密度を算出し、同雰囲気で実測結果から浮力補正を行う。

磁気浮遊式天秤の構造及び動作を具体的に説明する。上部に電子伝ビン、電磁石があり、それに対をなして永久磁石が非磁性の壁で隔離され浮遊した状態で位置している。その絶対位置はポジションセンサにより検出され、電磁石に流す電流量を制御することにより永久磁石の位置を制御しており、その上下動によってサンプルが連結もしくは切り離される構造となっている。この 3 ポジション型天秤は位置を 3 段階に取ることで流体密度を補正している。Fig. 3.4 を用いて流体密度補正について説明する。まず 1 段階目(Zero Point)で天秤のドリフトを補正する。この段階ではまだサンプル重量は天秤には伝わっておらず、永久磁石とそれに連結している棒の重量のみ測定している。次に 2 段階目(MP1)では永久磁石が上に移動しサンプルを持ち上げサンプル重量変化を測定する。このとき 1 段階目に測定したものに加え、吸着剤に吸着した吸着質、吸着剤、バスケット重量を測定している。最後に 3 段階目(MP3)で永久磁石がさらに上に移動し既知体積のチタニウムシンカー(約 4.4cm<sup>3</sup>)を持ち上げる。このときの重量変化を計測し、アルキメデスの原理により流体の密度を測定する。吸着剤はサンプルバスケット内に、冷媒は液だめ内にそれぞれ充填されており、いずれも恒温循環油槽で温度制御される。冷媒蒸気の凝縮防止のため、冷媒蒸気供給部内の配管及び冷媒蒸気供給部と重量測定部をつなぐ連絡配管は一定温度に制御されている。なお、装置内のシステムは全てソフトウェアにより自動制御される。



1. Isothermal circulation oil bath 2. Balance 3. Electromagnet  
 4. Permanent magnet 5. Position sensor 6. Sample basket  
 7. Turbo molecular pump 8. Rotary pump 9. Diaphragm pump  
 10. Vapor source 11. Helium P1~P2. Pressure gauge —. Charge tube

Fig. 3.2 Schematic of apparatus



Fig. 3.3 Apparatus image

Table 3.3 Specification of experimental apparatus

|                 |                                                                                       |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 測定圧力範囲          | $5 \times 10^{-3} \sim 3000 \text{ kPa(a)}$                                           |
| 到達真空度           | $5 \times 10^{-3} \text{ kPa}$                                                        |
| 最大サンプル量         | 重量法 15 g                                                                              |
| 磁気浮遊天秤          | MSB-CP-S-MP-100-S-D-100 VAC                                                           |
| 重量測定分解能         | 10 $\mu\text{g}$                                                                      |
| 重量測定再現性         | $\pm 30 \mu\text{g}$                                                                  |
| 磁気カップリング部最大加熱温度 | 100 $^{\circ}\text{C}$                                                                |
| 前処理最大加熱温度       | 400 $^{\circ}\text{C}$                                                                |
| 測定温度            | 10 $\sim$ 80 $^{\circ}\text{C}$                                                       |
| 空気恒温槽最大加熱温度     | 60 $^{\circ}\text{C}$                                                                 |
| 配管最大加熱温度        | 150 $^{\circ}\text{C}$                                                                |
| 蒸気発生部温度         | -20 $\sim$ 80 $^{\circ}\text{C}$                                                      |
| 測定プログラム         | バッチ法吸着, 等圧式吸着 (蒸気導入時)                                                                 |
| 寸法              | 本体のみ W800 $\times$ H1000 $\times$ D700 mm<br>天秤部 W500 $\times$ H1300 $\times$ D600 mm |

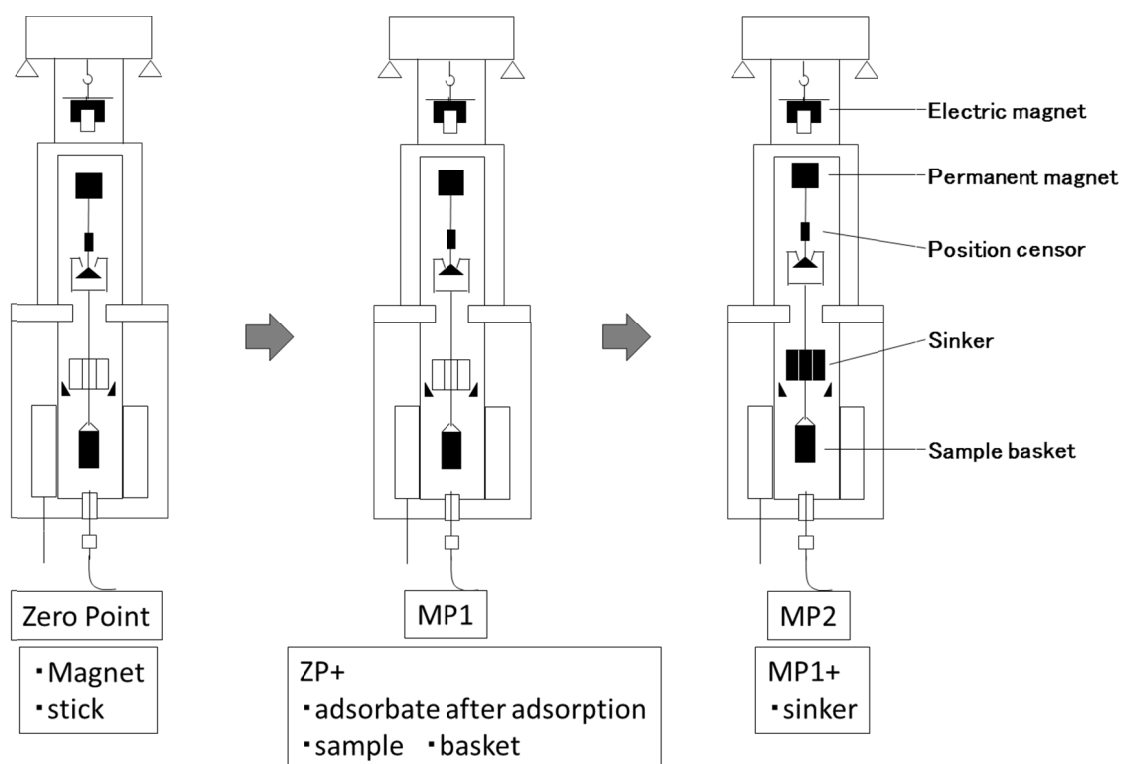


Fig. 3.4 3-position type magnetic suspension balance

### 3.4 実験方法

1. サンプルバスケット内に吸着剤を充填し、バスケットを天秤に取り付ける。
2. サンプルセルを持ち上げ固定する。固定後ヘリウムガスを 1MPa まで導入し、重量測定部の漏れ試験を行う。
3. ソフトウェア上で実験の条件設定を行い、前処理ヒーター用の断熱材、磁気カップリング用断熱材および循環油ジャケット用断熱材を取り付け、前処理を開始する。
4. 前処理終了後、前処理ヒーター用断熱材を取り外し、アルミブロック、循環油ジャケットに付け替える。
5. ソフトウェア上で測定を開始する。測定終了後、ソフトウェア上での実験場を変更し、3～4の動作を繰り返す。

### 3.5 実験条件

本実験では, 球状活性炭 0.05 g をサンプルバスケットに封入し, 吸着特性実験を行った. また, 吸着剤温度は 30 °C, 50 °C, 70 °C の 3 条件で行った. 吸着測定中は液だめと導入セルから吸着セルまでの配管は解放されており, 吸着中の冷媒の圧力は液だめの温度調節により, 一定になっている. この実験でも各温度に対し, 吸着剤温度でのエタノールの飽和蒸気圧をいくつかに分割し, 複数点の平衡吸着量を取得した.

## 第4章

### 水-シリカゲルの吸着特性実験

#### 4.1 デシカント空調

第2章および第3章では現行の吸着式冷凍機の小型化が狙える冷媒に注目し吸着特性実験を行った。しかし、この章では現在の吸着式冷凍機の冷媒として幅広く採用されている水を用いて吸着特性実験の概要を述べる。これは吸着式冷凍機以外にも吸着現象が使われる機器が存在するからである。それがデシカント空調である。デシカント空調とは、温度と湿度を分離制御する省エネ型の空調システムである。冷凍機や冷水を用いる従来の空調システムでは、湿度を下げるために空気を過冷却した後、再熱する方式がとられている。しかし、この方式では、無駄なエネルギーを消費してしまう上に、外気の変化などに柔軟に対応することができない。デシカント空調は、除湿ローターが空気中の水分を直接除去する方式なので、極めて高いエネルギー効率を発揮する。その上、外気条件の変化にも柔軟に対応し室内空気を適切にコントロールできるので外気を大量に取り入れる必要のある空間や除湿管理が求められる空間に最適である。

したがって、吸着式冷凍機では改善が必要な水-メソポーラスシリカや水-シリカゲルなどの組み合わせは、デシカント空調においては非常に有用である。そこで、本研究においても吸着質としての水の吸着特性を調べることにする。

#### 4.2 吸着剤

本実験では富士シリシア化学株式会社製のシリカゲル A-type を使用した。Table 4.1 にシリカゲルの物性値を示している。シリカゲルは分子の構造上、活性炭に比べ比表面積が小さいため、飽和吸着量自体も小さくなる。しかし、水と活性炭の親和性は非常に小さくほぼ吸着しないため、除湿のための吸着剤としては不向きである。一方、シリカゲルは水蒸気をはじめ種々の物質に対する吸着力が強く、乾燥剤や吸着剤として幅広い用途が存在する。また、化学的に極めて安定で、フッ化物、強いアルカリを除いて化学反応を起こさない。水溶性、腐食性、潮解性がほとんどなく、吸湿後も形状変化やべたつきがないなどの安定性がある。安全性においても、無味無臭で、毒性はない。

Table 4.1 physical property of Adsorbents

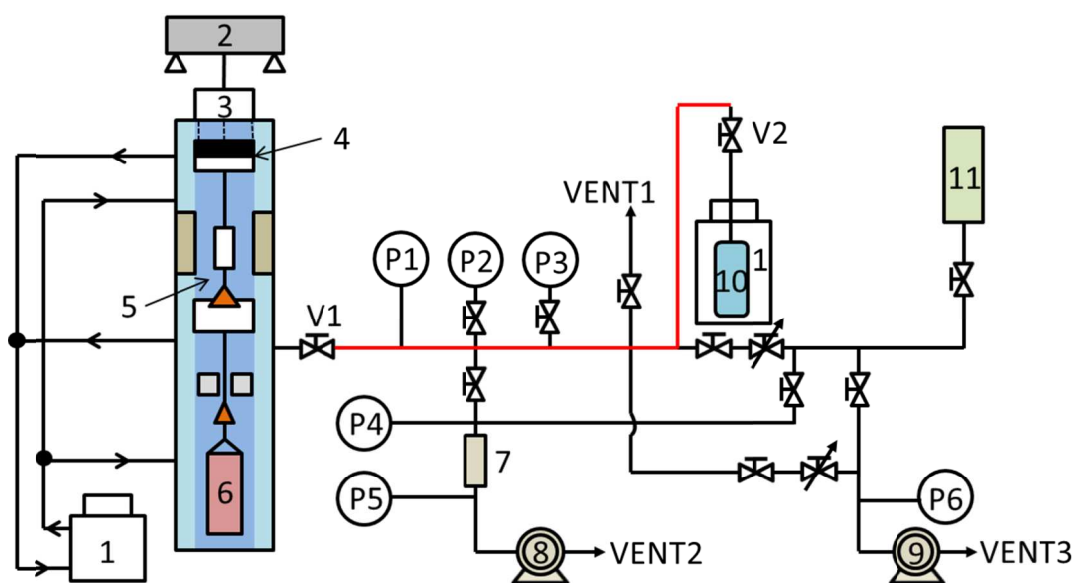
| Sample      | Total surface area<br>[m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Total pore volume<br>[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Average pore width<br>[nm] | Particle size<br>[μm] |
|-------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Maxsorb III | 3045                                                     | 1.7                                                      | 1.11                       | 82.5                  |
| SAC-2       | 2992                                                     | 2.52                                                     | 1.62                       | 19.5                  |
| Silica gel  | 705                                                      | 0.28                                                     | 0.8 - 5                    | 100                   |

### 4.3 実験装置及び実験方法

実験装置は第 3 章で使用した磁気浮遊天秤式吸着量測定装置(MSB-VG-S2)であるため、詳しい説明は省略する。実験方法についても同様に同じため省略する。

しかし、液だめに関しては実験を始める前に水の入った液だめに差し替えた。その際水に溶け込んでいる空気を除去するために次の工程を行った。

- ① Fig. 4.1 の 10 である液だめを液体窒素が入っている容器に沈める。この際、一気に入ってしまうと水中の気泡がそのまま含まれてしまうため、底の方から徐々に浸けていく。
  - ② 液体窒素の激しい蒸発が収まる頃、水が完全に凍ったと考えられるので、Fig. 4.1 のバルブ 2 および真空ポンプにつなげることで、脱気を行う。
  - ③ Fig. 4.1 の P3 の値が完全な 0 kPa を示したら、バルブ 2 を閉じ、液だめを温水を解かす。完全に溶かしたら、バルブ 2 を開けて液だめ温度と水の飽和蒸気圧が一致するかどうかを確認する。
- ①から③までの作業を液だめ温度と水の飽和蒸気圧が一致するまで行う。



1. Isothermal circulation oil bath 2. Balance 3. Electromagnet  
 4. Permanent magnet 5. Position sensor 6. Sample basket  
 7. Turbo molecular pump 8. Rotary pump 9. Diaphragm pump  
 10. Vapor source 11. Helium P1~P2. Pressure gauge —. Charge tube

Fig. 4.1 Schematic of apparatus

#### 4.4

#### 4.5 実験条件

本実験では、シリカゲル 0.05 g をサンプルバスケットに封入し、吸着特性実験を行った。また、吸着剤温度は 30 °C, 50 °C, 70 °C の 3 条件で行った。吸着測定中は液だめと吸着セルから吸着セルまでの配管は解放されており、吸着中の冷媒の圧力は液だめの温度調節により、一定になっている。この実験でも各温度に対し、吸着剤温度での水の飽和蒸気圧をいくつか分割し、複数点の平衡吸着量を取得した。

## 第5章 吸着等温線解析

### 5.1 吸着等温式

吸着等温線は吸着質と吸着剤の組み合わせだけでなく吸着剤の細孔の大きさや細孔の形により大きく変化する．IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)は Fig. 5.1 に示すように吸着等温線を大きく 6 つに分類している．この分類について，K.S.W.Sing ら<sup>[7]</sup>は次のように説明している．

I 型はミクロ孔（2 nm 以下の細孔）の存在の可能性を示している．ミクロ孔では吸着質分子が細孔内に侵入した瞬間に毛管凝縮が生じる．そのため，低相対圧から吸着量の増加率が高くなっている．

一方でIV型とV型はメソ孔（2～50 nm の細孔）の存在の可能性を示している．メソ孔を持つ吸着剤の吸着等温線を説明する式としてケルビン式がある．Eq. 5.1 はケルビン式を示している．

$$\ln\left(\frac{P}{P_{\text{sat}}}\right) = \frac{2V_m\gamma}{RT\rho} \quad \text{Eq. 5.1}$$

ここで， $P/P_{\text{sat}}$  は相対圧， $V_m [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$  は吸着質のモル体積， $\gamma [\text{N} \cdot \text{m}^{-1}]$  は吸着質の表面張力， $R [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$  は気体定数， $\rho [\text{m}]$  は曲率半径を示す．ケルビン式は，もともと液体の示す飽和蒸気圧が液体表面の曲率に依存すると考え，半径  $\rho$  の英氣的の示す飽和蒸気圧  $P$  と液体平面の示す飽和蒸気圧  $P_{\text{sat}}$  の関係を示している．

細孔管や細孔中に液体があるときは，その表面は Fig. 5.2 の示すように曲がっており，その曲がった液面の示す平衡蒸気圧と平らな液面のそれとは異なる．Fig. 5.2 のように，半径  $r [\text{m}]$  の細孔管中に液体があるとし，液体の毛細管壁との接触角を  $\theta$  とすると，液面（メニスカス）の曲率半径  $\rho$  は  $r/\cos\theta$  になる．この  $\rho$  を Eq. 5.1 に代入すると，Eq. 5.2 が得られる．

$$\ln\left(\frac{P}{P_{\text{sat}}}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{rRT} \cos\theta \quad \text{Eq. 5.2}$$

この場合のメニスカスの曲率半径は Eq. 5.1 の逆なのでマイナスがついている．

Eq. 5.2 から, 毛細管中の液面は平らな液面より飽和蒸気圧が小さいため, 液化が起きる. この現象は毛管凝縮と呼ばれる. メソ孔を有する吸着剤では, Eq. 5.2 により吸着量の増加率が大きくなる相対圧を求めることができる.

II 型と III 型は細孔が存在しないかまたはマクロ孔 (50 nm 以上の細孔) の存在の可能性を示している. VI 型はまれなタイプで, 細孔の無い平滑表面への段階的な多分子層吸着を示している.

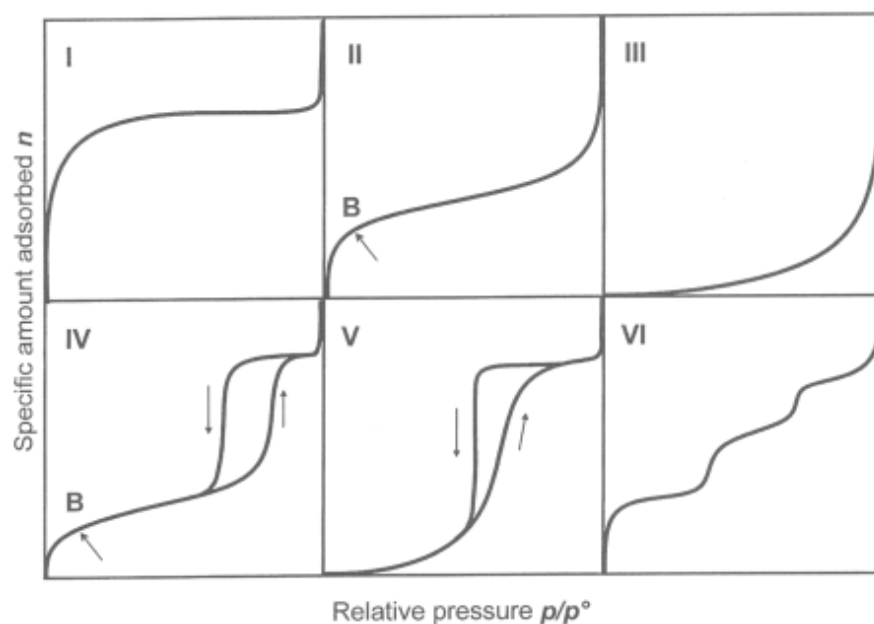


Fig. 5.1 The IUPAC classification of adsorption isotherms showing both the adsorption and desorption pathways

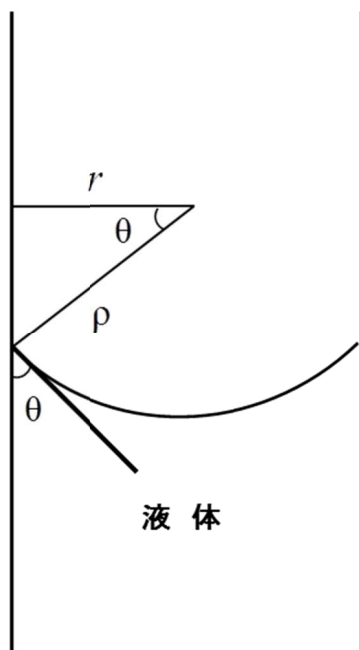


Fig. 5.2 Meniscus inside capillary

一般に，メソ孔およびマクロ孔のヒステリシスループは相対圧がおおよそ 0.3 以下では現れない．ケルビン式によれば，0.3 以下の相対圧に相当する細孔半径は 1.5 nm よりも小さい．普通，相対圧が 0.3 以下の相対圧に近づくと単分子層が完成するので，凝縮に使われる細孔半径は単分子層の厚さだけ少なくなる．したがって，この時の吸着質分子の直径を 0.3 nm とすると有効細孔半径は 4 分子程度になる．このような小さな細孔ではケルビン式が成立するような毛細管凝縮が起こらなくなり，吸着と脱着等温線が一致しヒステリシスが現れなくなる．de Boer は細孔の形の違いによってヒステリシスループを 4 つのタイプに分類した．Fig. 5.3 にそれらを示す．タイプ A は両端の開いたシリンダー状細孔[Fig. 5.3 (a)]の場合に見受けられる．タイプ B はスリット形細孔と平行平板の隙間[Fig. 5.3 (b)]があるときに現れる．タイプ C は両端が空いたくさび形細孔[Fig. 5.3 (c)]がある場合に認められる．タイプ D ではボトルネック形の細孔[Fig. 5.3 (d)]の場合に現れる．

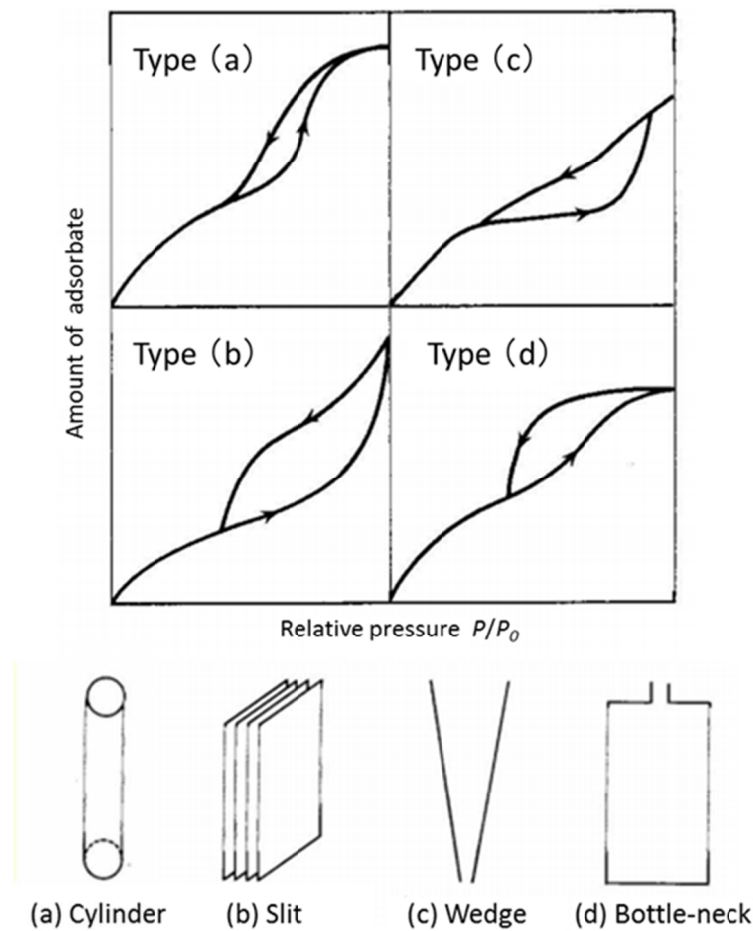


Fig. 5.3 The IUPAC classification of hysteresis

本研究では、吸着式冷凍機における吸着器の小型化を目指しているため、両実験でも活性炭を使用している。活性炭を使用した際の吸着等温式には回帰方程式として Dubinin - Astakhov 式（以降 D - A 式と呼ぶ）<sup>[8]</sup>や、Toth 式がよく用いられる。

### 5.1.1 Dubinin - Astakhov 式

D - A 式を Eq. 5.3, Eq. 5.4 に示す。

$$W_{eq} = W_{sat} \exp \left\{ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right\} \quad \text{Eq. 5.3}$$

$$A = R_{gas} T \ln \frac{P}{P_s} \quad \text{Eq. 5.4}$$

ここで、 $W_{eq}$  [ $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]は任意の吸着剤温度および吸着質圧力での平衡吸着量、 $W_{sat}$  [ $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]

は飽和吸着量,  $P$  [kPa]は平衡圧力,  $R_{\text{gas}}$  [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]は気体定数,  $T$  [K]は吸着温度,  $P_s$  [MPa]は冷媒の飽和蒸気圧,  $E$  [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]は特性エネルギー,  $n$  [-]は不均一性を示している.

### 5.1.2 Toth 式

次に Toth 式について述べる. Toth 式は Langmuir 式を一般化した式である. Langmuir 式は, 吸着剤表面の吸着サイトに吸着質分子が単分子層吸着する場合に成立する. Eq. 5.5, Eq. 5.6 に Langmuir 式を示す.

$$W_{\text{eq}} = W_{\text{sat}} \left( \frac{Pb}{1 + Pb} \right) \quad \text{Eq. 5.5}$$

$$b = b_0 \exp \left( \frac{Q}{R_{\text{gas}} T} \right) \quad \text{Eq. 5.6}$$

ここで,  $b$  [ $\text{MPa}^{-1}$ ],  $b_0$  [ $\text{MPa}^{-1}$ ]は吸着平衡定数を表している. 吸着平衡定数は吸着剤と吸着質の組み合わせに依存している.  $Q$  [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]は吸着熱を表す. Langmuir 式では均一表面への吸着に対しての吸着等温式であるが, ほとんどの吸着剤の表面は不均一であり, 多分子層吸着である. そこで不均一表面への吸着に適用できるように一般化した Langmuir 式が考えられている. <sup>[10]</sup>一般化 Langmuir 式を Eq. 5.7 に示す.

$$W_{\text{eq}} = W_{\text{sat}} \left( \frac{(Pb)^t}{1 + (Pb)^t} \right)^{s/t} \quad \text{Eq. 5.7}$$

ここで, Eq. 5.7 には 4 つの吸着定数が含まれている.  $W_{\text{sat}}$ ,  $b$  は前述したが, 他に不均一性を特徴づける  $s$ ,  $t$  が含まれおり,  $0 < t$ ,  $s \leq 1$  の範囲にある. 定数  $s$ ,  $t$  の組み合わせにより次の 4 つの吸着等温式を導くことができる.

(1)  $s = t = 1$  のとき, 均一表面への吸着を表す Langmuir 式になる.

(2)  $0 < t = s < 1$  のとき, Eq. 5.8 で示す Langmuir-Freundlich 式となる.

$$W_{\text{eq}} = W_{\text{sat}} \left( \frac{(Pb)^s}{1 + (Pb)^s} \right) \quad \text{Eq. 5.8}$$

この式は低濃度領域では Freundlich 式になる.

(3)  $t=1$ ,  $0 < s < 1$  のとき, Eq. 5.9 に示すように一般化 Freundlich 式になる.

$$W_{\text{eq}} = W_{\text{sat}} \left( \frac{(Pb)}{\{1 + (Pb)\}} \right)^s \quad \text{Eq. 5.9}$$

この式は, 低濃度領域では Langmuir-Freundlich 式と同じように振る舞い, 高濃度領域では Langmuir 式と同じように振る舞う.

(4)  $s=1$ ,  $0 < t < 1$  のとき, Eq. 5.10 の Toth 式を与える.

$$W_{\text{eq}} = W_{\text{sat}} \left( \frac{(Pb)}{\{1 + (Pb)^t\}^{1/t}} \right) \quad \text{Eq. 5.10}$$

## 5.2 吸着等温式による実験結果の近似

### 5.2.1 Dubinin - Astakhov 式による実験結果の近似

Fig. 5.4 に R - 32 - 活性炭の吸着等温線を示している. 中空丸は実験結果を表しており, エラーバーは測定装置による誤差を示している. また, 破線は D-A 式により最小二乗法により近似した結果を表している. Table 5.1 は近似した際の D-A 式のパラメータ値を示している. 近似の結果, 平均誤差率は 4.29 % と精度よく近似できた. 30°C, 50°C, 70°C のすべての条件で飽和蒸気圧付近まで吸着量を測定できていないのは, 本実験装置の耐圧が 1 MPa と定められたからである. Fig. 5.5 にエタノール - 活性炭の吸着等温線を示している. 先ほどのグラフと同じく中空丸は実験結果を表している. また, 破線は D-A 式により最小二乗法で近似した結果を表している. Table 5.2 は近似した時の D-A 式のパラメータ値を示している. 近似の結果, 平均誤差率は 4.90 % と精度よく近似できた. Fig. 5.6 に水-シリカゲルの吸着等温線を示している. 先ほどのグラフと同じく中空丸は実験結果を表している. また, 破線は D-A 式により最小二乗法で近似した結果を表している. Table 5.3 は近似した時の D-A 式のパラメータ値を示している. 近似の結果, 平均誤差率は 13.8 % と他の誤差率と比べて大きくなっている. これは細孔分布が広く D-A 式がメソ孔に対応していないことが原因として挙げられる.

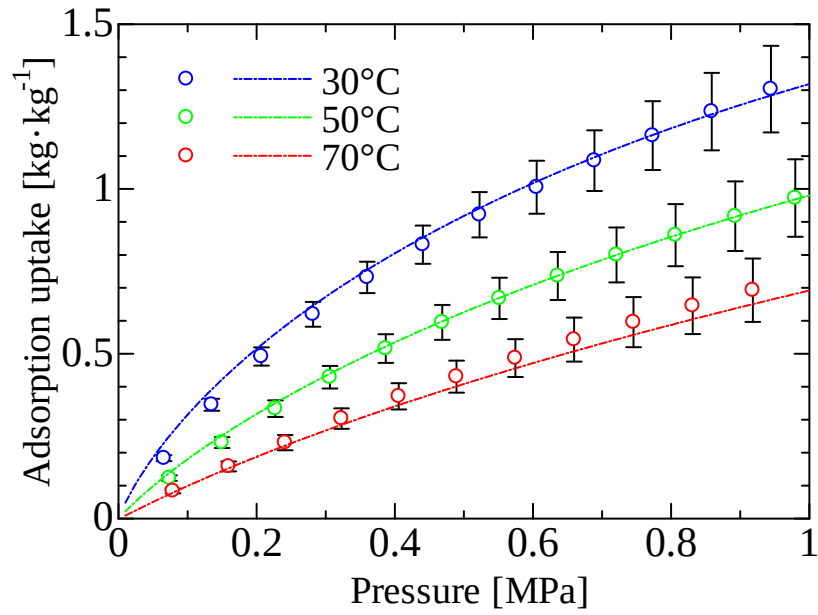


Fig. 5.4 Adsorption isotherm plots and D-A equations (R-32 – activated carbon)

Table 5.1 D-A equation parameter for R-32

| $W_{\text{sat}} [\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ | $E [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | $n [-]$ |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|---------|
| 1.65                                              | 5071                                 | 1.32    |

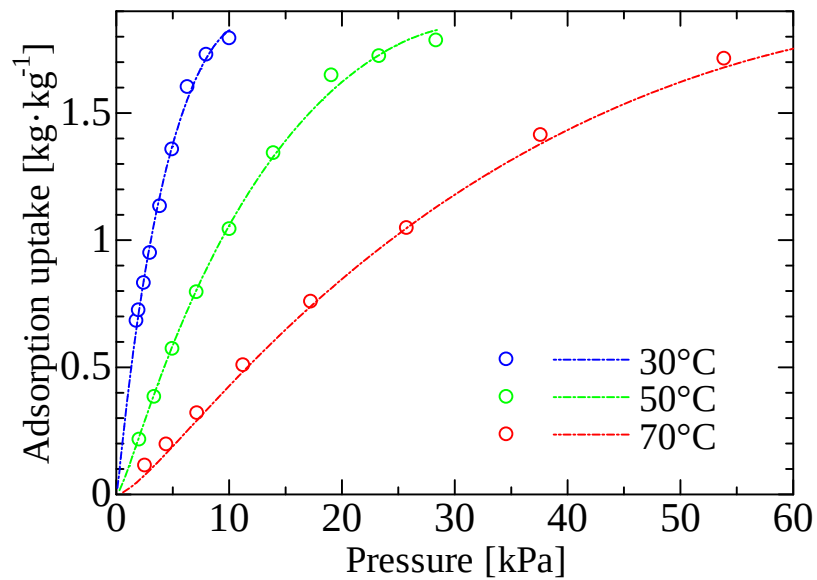


Fig. 5.5 Adsorption isotherm plots and D-A equations (ethanol – activated carbon)

Table 5.2 D-A equation parameter for ethanol

| $W_{\text{sat}} [\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ | $E [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | $n [-]$ |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|---------|
| 1.84                                              | 4328                                 | 1.52    |

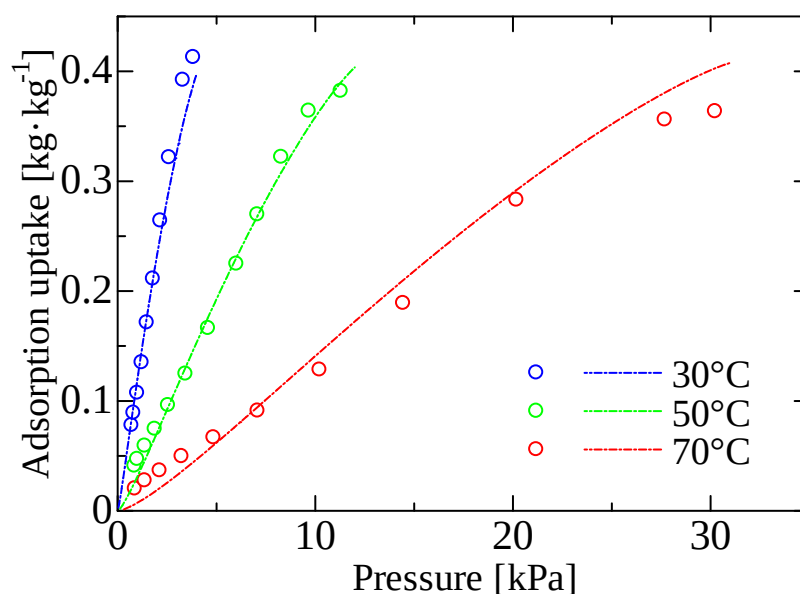


Fig. 5.6 Adsorption isotherm plots and D-A equations (water – silica gel)

Table 5.3 D-A equation parameter for water

| $W_{\text{sat}} [\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ | $E [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | $n [-]$ |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|---------|
| 0.41                                              | 3081                                 | 1.20    |

(1)  $W_{\text{sat}}$  について

両実験の飽和吸着量  $W_{\text{sat}}$  に関して考察を試みる．第 4.2 節の Table 4.1 で示した合計細孔容積と吸着質の液相濃度から理論的な飽和吸着量を求めることができる．30 °C での R-32 の液相濃度は  $939.62 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，エタノールの液相密度は  $781.14 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，水の液相密度は  $995.61 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  である．理論的な飽和吸着量を求める式は Eq. 5.11 である．

$$W_{\text{sat,th}} = V_{\text{pore}} \times \rho_{\text{lig}} \quad \text{Eq. 5.11}$$

ここで， $W_{\text{sat,th}} [\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}]$  は理論的な飽和吸着量， $V_{\text{pore}} [\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$  は細孔容積， $\rho_{\text{lig}} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$  はそれぞれの吸着質の液相濃度である．これらの計算から R-32 – Maxsorb III の理論飽和吸着量

は  $1.60 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , エタノール—SAC2 の理論飽和吸着量は  $1.97 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 水-シリカゲルの理論飽和吸着量は  $0.28 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$  となった. Table 5.1, Table 5.2, Table 5.3 に示している飽和吸着量と比較すると R-32—MaxsorbIII ではほぼ一致したのに対し, エタノール—SAC2 では,  $0.1 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$  ほどの差異が生じた. この差異はサンプルにばらつきがあるなどの原因が考えられる. また, 水-シリカゲルに関しては理論飽和吸着量よりも 1.5 倍ほどの吸着量があることが分かる. これは水の吸着状態では水の密度がより密になっていることが考えられる.

## (2) $E$ について

特性エネルギー  $E$  の値は, 吸着質分子の大きさを表すパラメータあるいは蒸発潜熱と相関があることが報告されている. しかし, D-A 式は吸着質分子径と吸着剤の細孔径との関係を基本としているので, 本論文でも近似により得られたパラメータとの相関を試みる. 比較のため川添らによる既報地を同じ方法で整理した結果を合わせて Fig. 5.7 に示す. 川添らが用いた吸着剤はミクロ孔を持つ分子ふるいカーボンである. 川添らは同一吸着剤に対して,  $E$  値は吸着質の分子径から推算可能であると報告している. しかし, 本論文では一つの吸着剤に対し, 一つの吸着質で実験を行っているため同一吸着剤に対しての相関を調べることができていない. したがって, Fig. 5.7 からは本論文で示している吸着剤について深く考察することはできないが, 既報値との誤差がみられるため, 同じ活性炭であっても物性値がことなれば値が変わることが分かる. しかしながら, 3 つのサンプルとも吸着質の分子径が大きくなるほどに特性エネルギーが大きくなっており, 傾向はつかむことができる.

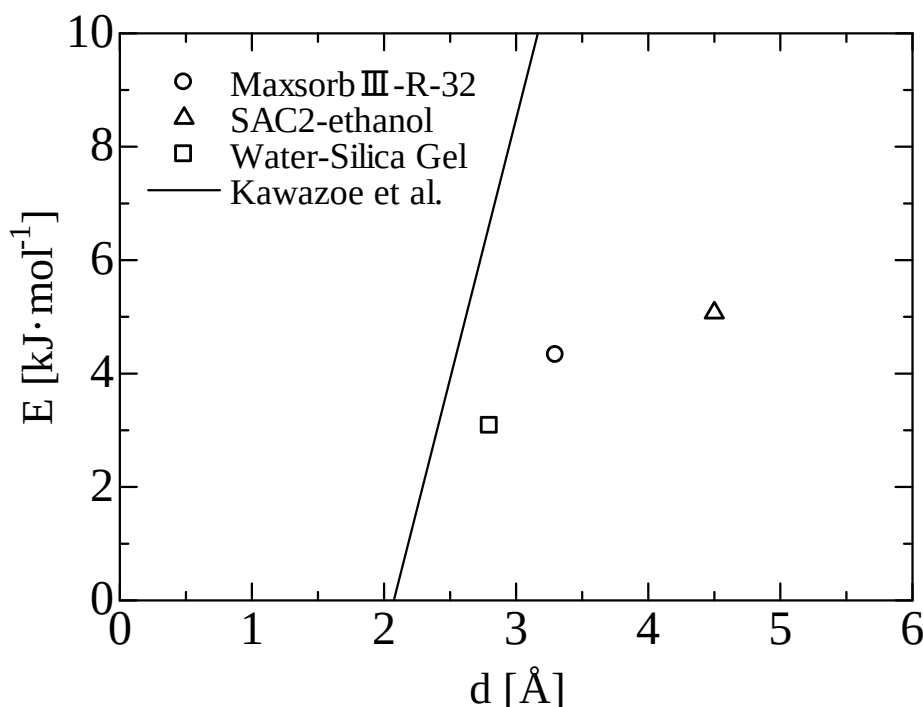


Fig. 5.7 Plot of the characteristic energy of adsorption  $E$  against the molecular diameter of the adsorbate  $d$ .

### (3) $n$ について

D-A 式を説明する基本的なモデルから、 $E$  と同じく  $n$  値も吸着剤の細孔径と吸着質の分子径との比と相関を有することが報告されている。<sup>[9]</sup>たとえば、カーボンブラックのような非多孔性材料,あるいはシリカゲルなどのマクロ孔の発達した材料への吸着の場合は  $n = 1$ , 通常のガス吸着活性炭への吸着では  $n = 2$ , ミクロ孔の発達したゼオライト, 分子ふるいカーボンへの吸着では  $n = 3$  となり,  $n$  値は吸着分子の吸着によって失われた自由度の数とみなせる. しかし, 細孔径が均一でない吸着剤を使用した場合に  $n$  値は帯少数となるが, これは, 異なる  $n$  の吸着が共存するためと考えられている. 本実験値から得られた  $n$  値と吸着質との相関を Fig. 5.8 に示す. この図から  $d$  の増加に従って  $n$  は減少する点がある. D-A 式の説明では吸着剤細孔径  $D$  と吸着質分子径  $d$  との比  $d/D$  が小さくなると  $n$  値は大きくなる. しかし, 結果はそれに反して  $n$  値は小さくなっている. これは活性炭, シリカゲルともに細孔径分布を持っていることが原因であると考えられる.  $d$  値が大きくなるとミクロ孔に侵入しにくくなり, 相対的にマクロ孔吸着の割合が増大して  $n$  が小さくなっていると考えられる.

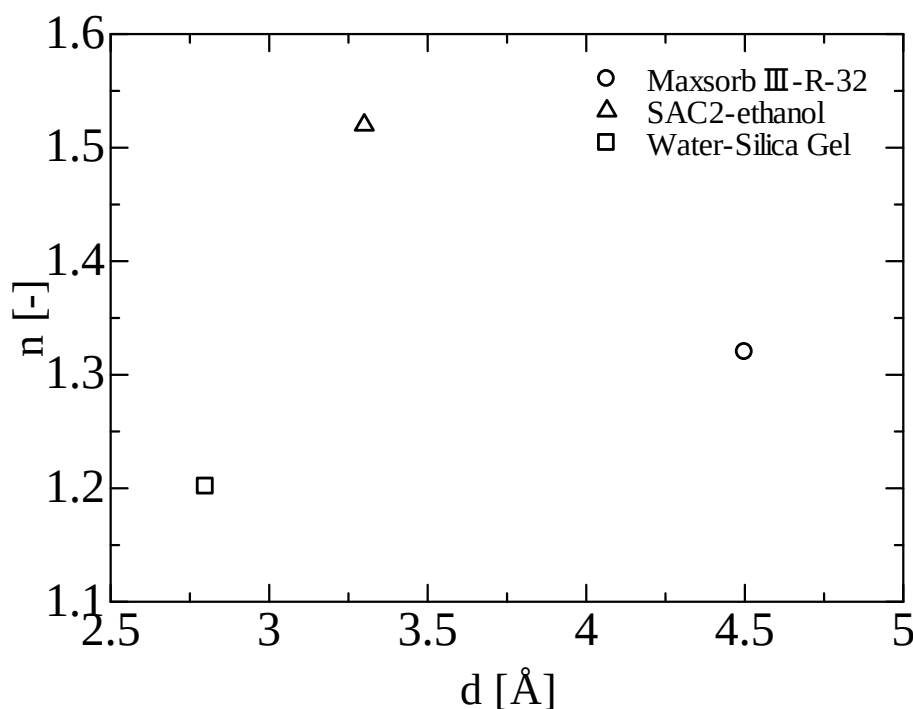


Fig. 5.8 Plot of the exponent  $n$  of the D-A equation against the molecular diameter of the adsorbate  $d$ .

### 5.2.2 Toth 式による実験結果の近似

Fig. 5.9 に R - 32 - 活性炭の吸着等温線を示している．中空丸は実験結果を表しており，エラーバーは測定装置による誤差を示している．また，破線は Toth 式により最小二乗法により近似した結果を表している．Table 5.4 は近似した際の Toth 式のパラメータ値を示している．近似の結果，誤差率は 1.00 % と D-A 式以上に精度よく近似することができた．また，Fig. 5.10 にエタノール - 活性炭の吸着等温線を示している．先ほどのグラフと同じく中空丸は実験結果を表している．また，破線は Toth 式により最小二乗法で近似した結果を表している．Table 5.5 は近似した時の Toth 式のパラメータ値を示している．近似の結果，誤差率は 2.81 % とこちらも D-A 式以上に精度よく近似できた．Fig. 5.11 に水-シリカゲルの吸着等温線を示している．先ほどのグラフと同じく中空丸は実験結果を表している．また，破線は Toth 式により最小二乗法で近似した結果を表している．Table 5.6 は近似した時の Toth 式のパラメータ値を示している．近似の結果，誤差率は 8.19 % と D-A 式の誤差率と比べ精度よく近似できていることが分かる．

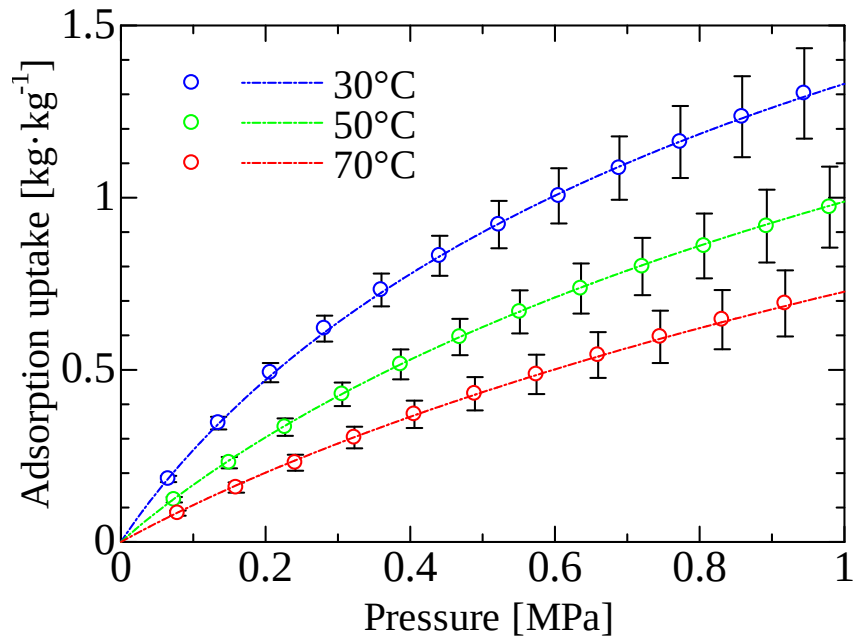


Fig. 5.9 Adsorption isotherm plots and Toth equations (R-32 – activated carbon)

Table 5.4 Toth equation parameters for R-32

| $W_{\text{sat}} [\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ | $b_0 [\text{MPa}^{-1}]$ | $Q [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | $t [-]$ |
|---------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------|
| 3.22                                              | $1.65 \times 10^{-4}$   | 21856                                | 0.78    |

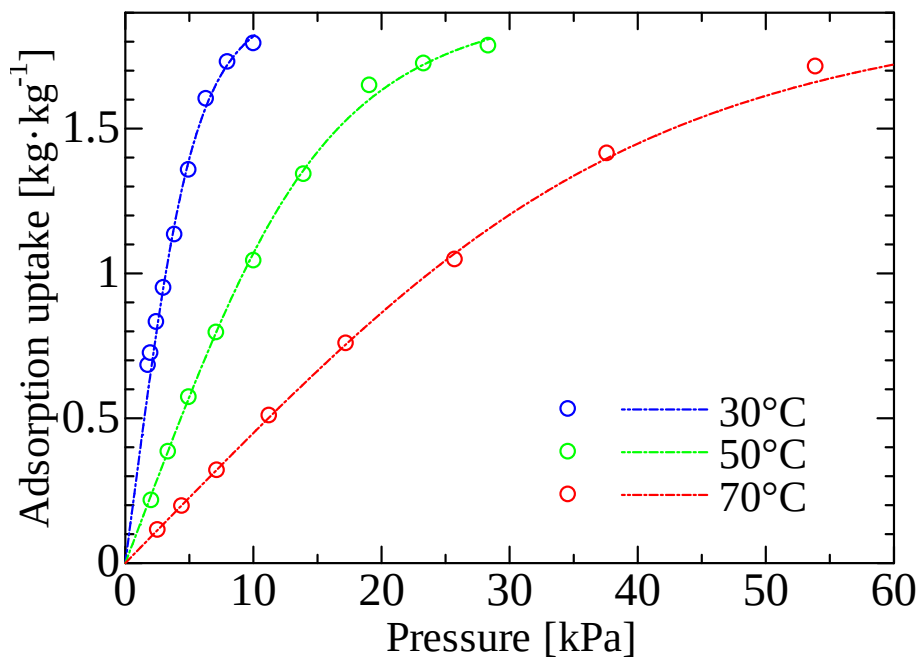


Fig. 5.10 Adsorption isotherm plots and Toth equations (ethanol – activated carbon)

Table 5.5 Toth equation parameters for ethanol

| $W_{\text{sat}} [\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ | $b_0 [\text{MPa}^{-1}]$ | $Q [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | $t [-]$ |
|---------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------|
| 1.97                                              | $5.3 \times 10^{-6}$    | 43654                                | 2.63    |

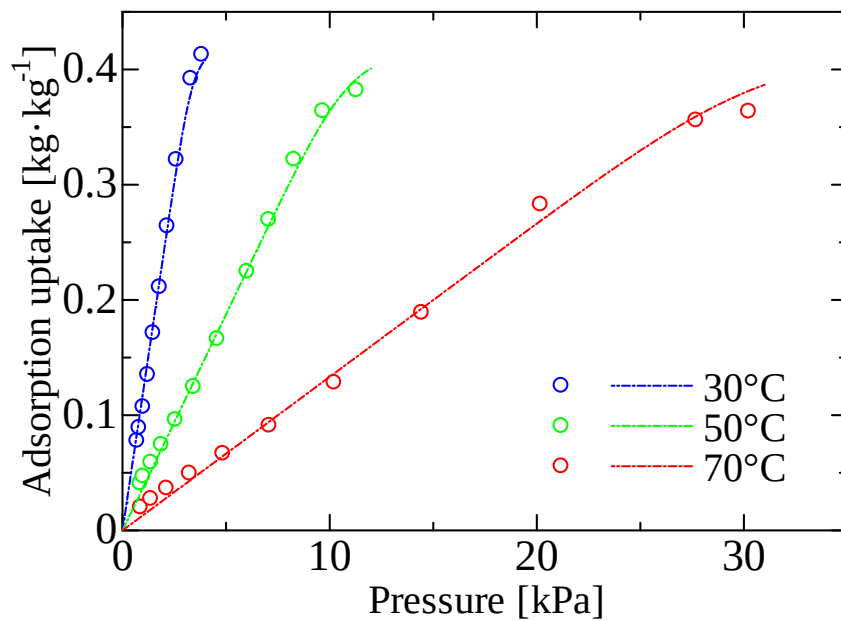


Fig. 5.11 Adsorption isotherm plots and Toth equations (water – silica gel)

Table 5.6 Toth equation parameters for water

| $W_{\text{sat}} [\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}]$ | $b_0 [\text{MPa}^{-1}]$ | $Q [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | $t [-]$ |
|---------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------|
| 0.42                                              | $1.7 \times 10^{-6}$    | 47723                                | 9.81    |

(1)  $W_{\text{sat}}$  について

両実験の飽和吸着量  $W_{\text{sat}}$  に関して考察を試みる．D-A 式で行った考察と同じく，第 3.2 節の Table 3.2 で示した合計細孔容積と吸着質の液相濃度から理論的な飽和吸着量を求める．

先ほどの計算から R-32—MaxsorbⅢの理論飽和吸着量は  $1.60 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，エタノール—SAC2 の理論飽和吸着量は  $1.97 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水-シリカゲルの理論飽和吸着量  $0.28 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$  である．Table 5.4, Table 5.5, Table 5.6 に示している飽和吸着量と比較するとエタノール—SAC2 では，

一致したのに対し、R-32-MaxsorbⅢでは  $1.60 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$  ほどの誤差が生じた。これは、R-32-MaxsorbⅢの実験では実験装置の最大加圧が  $1 \text{ MPa}$  であることから、相対圧  $0.5$  ほどまでしか測定できていないことが原因であると考えられる。また、水-シリカゲルでは D-A 式の時と同様に  $1.5$  倍ほどの差がある。

## (2) $Q$ について

$Q$  は吸着熱を表している。吸着剤表面の吸着サイトに吸着質分子が単分子層吸着する場合、吸着熱は吸着質の持つ凝縮潜熱よりも大きくなる。しかし、二層目以降の吸着では吸着熱はほぼ凝縮潜熱と同等であるといえる。ここで Toth 式により求められた吸着熱をそれぞれの吸着質の凝縮潜熱と比較してみる。R-32 の  $303 \text{ K}$  における凝縮潜熱は  $13520 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  なのに対して、Toth 式の  $Q$  では  $21856 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  と大きくなっている。また、エタノールの  $303 \text{ K}$  における凝縮潜熱は  $42136 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  なのに対し、Toth 式の  $Q$  では  $43654 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  とこちらも大きくなっている。これは単分子層吸着での吸着熱の影響があることが分かる。R-32-MaxsorbⅢの吸着熱と凝縮潜熱の比が  $1.61$  であるのに対し、エタノール-SAC2 での比は  $1.04$  であり、R-32-MaxsorbⅢの方が大きい。これは、MaxsorbⅢはほとんどメソ孔を持っておらず細孔径が小さいため二層目以降の吸着現象が少ないと考えられる。一方で SAC2 はメソ孔を持っており、二層目以降の吸着現象がより多く起こるため吸着熱がエタノールの凝縮潜熱と近くなったと考えられる。また、エタノールの  $303 \text{ K}$  における凝縮潜熱は  $43736 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  なのに対し、Toth 式の  $Q$  では  $47723 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  とこちらも大きくなっている。これも吸着熱の影響があると考えられる。

## (3) $t$ について

第 4.1.2 節での Toth 式の導出の際、 $t$  は  $0 < t < 1$  の範囲で成り立つと仮定している。R-32-MaxsorbⅢでは  $t$  が  $0.78$  であり条件を満たしているが、エタノール-SAC2 では  $2.63$ 、水-シリカゲルでは  $9.81$  と満たしていない。つまりエタノール-SAC2、水-シリカゲルは Toth 式では表すことができない。SAC2 とシリカゲルはともに細孔分布が広いため  $t$  の値が条件の範囲内に収まらないと考えられる。

## 第6章 吸着速度解析

吸着速度式は吸着をあたかも一つの反応のように考えて吸着速度を総括的に表現したものであるが，多孔性吸着剤への吸着は複雑であり，いくつかの吸着の素過程が含まれている．実際の吸着装置の設計や運転条件の決定のためには吸着の素過程それぞれについて解析しなければならない．

ここでは，吸着剤粒子周辺で起こる吸着現象について述べる．等温条件下における多孔性吸着剤への吸着過程は Fig. 6.1 に示すような 3 つの過程にわけて考えることができる．過程(a)は流体境膜（fluid film）と呼ばれる粒子外表面に付着した薄い流体の層を通しての分子拡散と考えられる．過程(b)は拡散が主体であり，細孔内の気相での拡散（細孔拡散）と細孔の壁に吸着された分子が吸着状態のままで壁の表面を拡散する表面拡散とがある．過程(c)は細孔内の吸着サイトへの吸着である．吸着速度はこれら 3 つの吸着過程における各吸着速度によって支配される．

- (1) 吸着剤粒子内の表面における流体境膜内の物質移動速度
- (2) 粒子内の拡散速度
- (3) 粒子内の細孔内の細孔表面への吸着速度

通常 of 物理吸着では，(3) of 真の吸着速度は迅速であり，細孔表面の各点において吸着質濃度と吸着量の間には平衡状態が成立していると考えられている．したがって，総括的な吸着速度は(1)と(2)によって決定される．

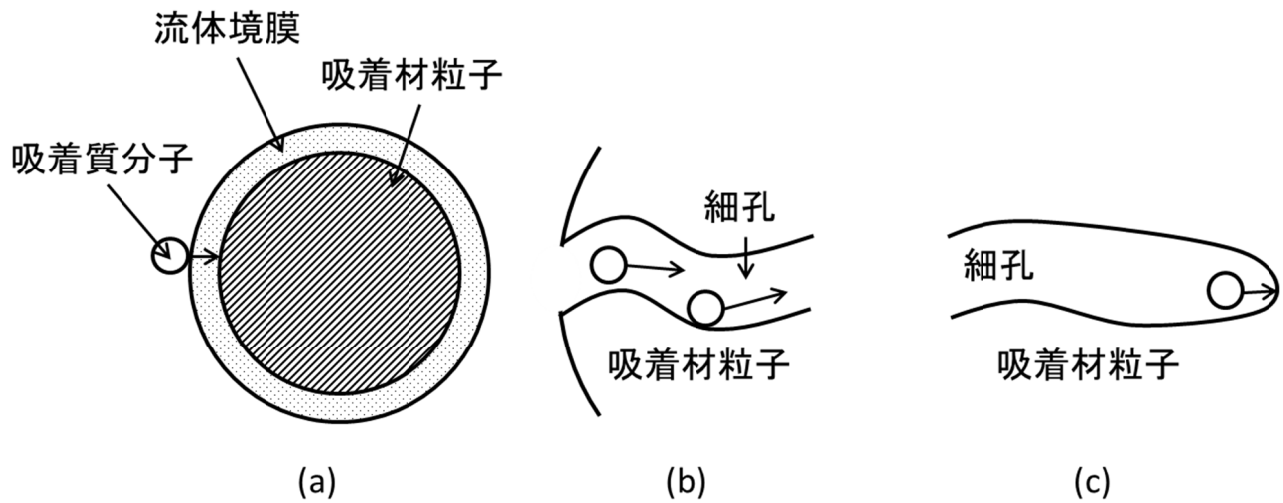


Fig. 6.1 Adsorption process to porous adsorbent

(a) Mass transfer within the fluid film at the surface inside the adsorbent particles, (b) Diffusion within the particle, (c) Adsorption to pore surface in particle

## 6.1 LDF モデルによる吸着速度解析

吸着式冷凍機をはじめ，吸着現象を用いた機器の開発には吸着速度式を含んだシミュレーションが必要である．現在，一般的に良く用いられている吸着速度式は，線形推進力モデル（Linear Driving Force）（以降 LDF モデル）<sup>[11]</sup>である．

### 6.1.1 LDF モデル

以下に LDF モデルの導出方法を述べる．LDF モデルでは吸着剤粒子は球形であると仮定されるため，吸着剤粒子内平均吸着量  $\bar{w}$  [kg·kg<sup>-1</sup>] は Eq. 6.1 で与えられる．

$$\bar{w} = \left( \frac{3}{R^2} \right) \int_0^R r^2 w dr \quad \text{Eq. 6.1}$$

ここで， $r$  [m] は吸着剤粒子の中心からの距離， $R$  [m] は粒子半径である．吸着剤粒子内平均濃度の時間変化  $(d\bar{w}/dt)$  を推進力  $(W_s - \bar{w})$  と係数  $k'D$  により Eq. 6.2 のように表せる．

$$\frac{d\bar{w}}{dt} = k'D(W_s - \bar{w}) \quad \text{Eq. 6.2}$$

$W_s$  [kg·kg<sup>-1</sup>] は吸着剤温度およびバルクの圧力を D-A 式に代入して求められる平衡吸着量である．つまり， $W_{eq} = W_s$  となる．また， $D$  [m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>] は拡散係数を示している．従来の拡散係数にはアレニウスの拡散係数がよく使用されている．Eq. 6.3 にアレニウスの拡散係数式を示す． $D_0$  [m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>]

は吸着剤と吸着質との組み合わせで決まる特性値である．また， $E_a$  [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]は吸着に必要な活性化エネルギーを示している．解析解の導出に当たっては拡散係数を定数として求める．

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 6.3}$$

微小体積に流れ込む物質量から流れ出る物質量を差し引いた分が濃度の増加分となるため，Eq. 6.4 が成り立つ．この係数 $k'$ を以下のように求める．粒子内成分量 $(V'\bar{w})$ の時間変化は粒子表面の拡散流束と表面積 $A'$  [ $\text{m}^2$ ]の積に等しいことから Eq. 6.4 となる． $V'$  [ $\text{m}^3$ ]は細孔容積を表す．

$$V' \frac{d\bar{w}}{dt} = A' D \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad \text{すなわち}$$

$$\frac{d\bar{w}}{dt} = \frac{A'}{V'} D \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{3}{R} D \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad \text{Eq. 6.4}$$

ここで粒子内濃度分布を Eq. 6.5 のように 2 次式と仮定する．

$$w = a_0 + a_2 r^2 \quad \text{Eq. 6.5}$$

係数 $a_0$ ， $a_2$ は $t$  [s]で変化するが， $r$ には依らないとする．Eq. 6.5 を Eq. 6.1 に代入して積分すると Eq. 6.6 である．

$$\bar{w} = a_0 + \frac{3}{5} a_2 R^2 \quad \text{Eq. 6.6}$$

粒子表面では

$$W_s = a_0 + a_2 R^2 \quad \text{Eq. 6.7}$$

$$\frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r=R} = 2a_2 R \quad \text{Eq. 6.8}$$

なので，Eq. 6.6 と Eq. 6.7 より $a_2$ は Eq. 6.9 で表される．

$$a_2 = \frac{5}{2} R^2 (W_s - \bar{w}) \quad \text{Eq. 6.9}$$

よって Eq. 6.8，Eq. 6.9 から， $(d\bar{w}/dt)$ は

$$\frac{d\bar{w}}{dt} = \frac{3}{R} D \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{15}{R^2} D (W_s - \bar{w}) \quad \text{Eq. 6.10}$$

となる．Eq. 6.10 が LDF モデルである．

吸着速度の解析には Eq. 5.3, Eq. 5.4 で示す D-A 式と Eq. 6.10 で示す LDF モデルを用いる. Eq. 6.10 は  $W_s$  を定数とみなすことで積分できないこともないが, 本研究では  $W_s$  を D-A 式により算出するため, 微分方程式を差分化して解析を行った. Eq. 6.10 を解くには差分商である Eq.6.11 を用いる.

$$\frac{\bar{w}(t + \Delta t) - \bar{w}(t)}{\Delta t} \approx \frac{d\bar{w}}{dt} \quad \text{Eq.6.11}$$

Eq.6.11 を Eq. 6.10 に代入すると Eq.6.12 となる.

$$\bar{w}(t + \Delta t) = \bar{w}(t) + \Delta t \frac{15}{R^2} D(W_s - \bar{w}) \quad \text{Eq.6.12}$$

これ以降, 吸着速度の解析は差分商である Eq.6.11 を用いて行う. また, 拡散係数はアレニウスの拡散係数しきを採用しているため解析は実験の点数ごとに拡散係数を変数として最小二乗法により近似を行った.

### 6.1.2 R-32 – 活性炭の吸着速度解析

前節で導出した LDF モデルと D-A 式を使用して吸着速度の解析を行う. 本実験では吸着剤を 1.48g 使用しているため, 吸着の際に発せられる吸着熱の影響が大きい. 吸着熱が発生すると吸着剤そのものの温度が上昇するため平衡吸着量が少なくなり, 吸着速度が遅くなる. そのため, 吸着セル内に取り付けた熱電対にて温度の上昇を測定し, LDF モデル内のバルクの温度圧力により変化する平衡吸着量  $W_s$  に代入して, 吸着速度解析を行った. それぞれの実験結果に対し, 拡散係数を変数として最小二乗法によりフィッティングを行った. Fig. 6.2 は吸着剤温度 30°C での一点目の吸着の実験結果と近似結果である. 青色の中丸は実験結果を表し, 赤色の実線は最小二乗法による LDF モデルの近似結果を示している.

Fig. 6.2 から, LDF モデルでは吸着前半の吸着現象をうまく表現できていないことが分かる. 実験結果と LDF モデルの誤差率を Table 6.1, Table 6.2, Table 6.3 に示す. 特に吸着前半での誤差が大きいいため, 吸着開始から 10 秒までと 10 秒から 100 秒までの区間に区切って誤差率を算出した. この表からも吸着前半では誤差率が顕著に大きくなっていることが分かる. LDF モデルが成立するのは, 吸着される分子が何の妨害も受けずに直接吸着サイ

トに衝突する場合のみである．たとえば平滑面（主として金側面）への種々のガスの物理吸着や活性化吸着の場合だけである．このような吸着では吸着平衡成立に要する時間はおおよそ  $10^{-5} \sim 10^{-10}$  秒であり，実用的には瞬間的に吸着が起こると考えてよい．この点においては活性炭のような多孔性吸着剤への物理吸着の場合も近似的に表現できる．しかし，活性炭やシリカゲルのような多孔性吸着剤の細孔は，大きな径の細孔の奥に小さな細孔が分布していることが多い．したがって吸着細孔内の様子が厳密にモデル化されていない LDF モデルでは多孔性吸着剤の物理吸着を表現するのは困難である．

Fig. 6.3 は近似した時の LDF モデル内の拡散係数  $D$  を平衡吸着量変化による推移を表したグラフである．従来の解析では前節に示したアレニウスの拡散係数式を用いていたが，この式は吸着剤の温度にのみ依存した式である．しかし，Fig. 6.3 によると拡散係数は必ずしも温度により一定ではないことが分かる．また，吸着剤温度  $70^\circ\text{C}$  で拡散係数にばらつきが生じるのは，R-32 の臨界温度である  $78.1^\circ\text{C}$  に近い温度であるため吸着が不安定になったと考えられる．

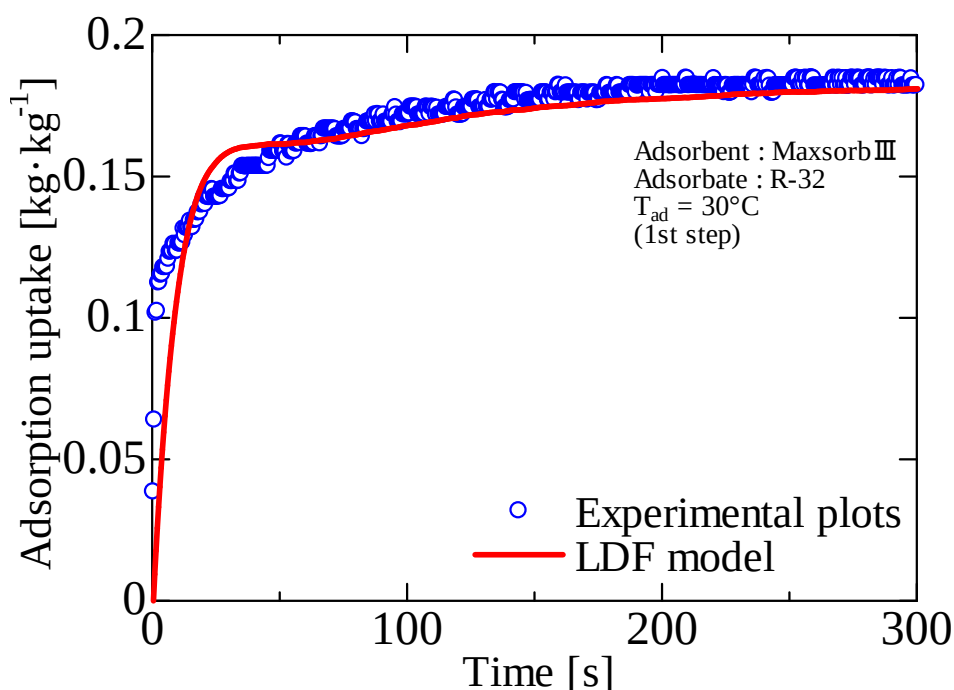


Fig. 6.2 Adsorption uptake of Maxsorb III and R-32 pairs at 1<sup>st</sup> step and  $30^\circ\text{C}$  with LDF model

Table 6.1 Relative error (Adsorption temp. = 30°C)

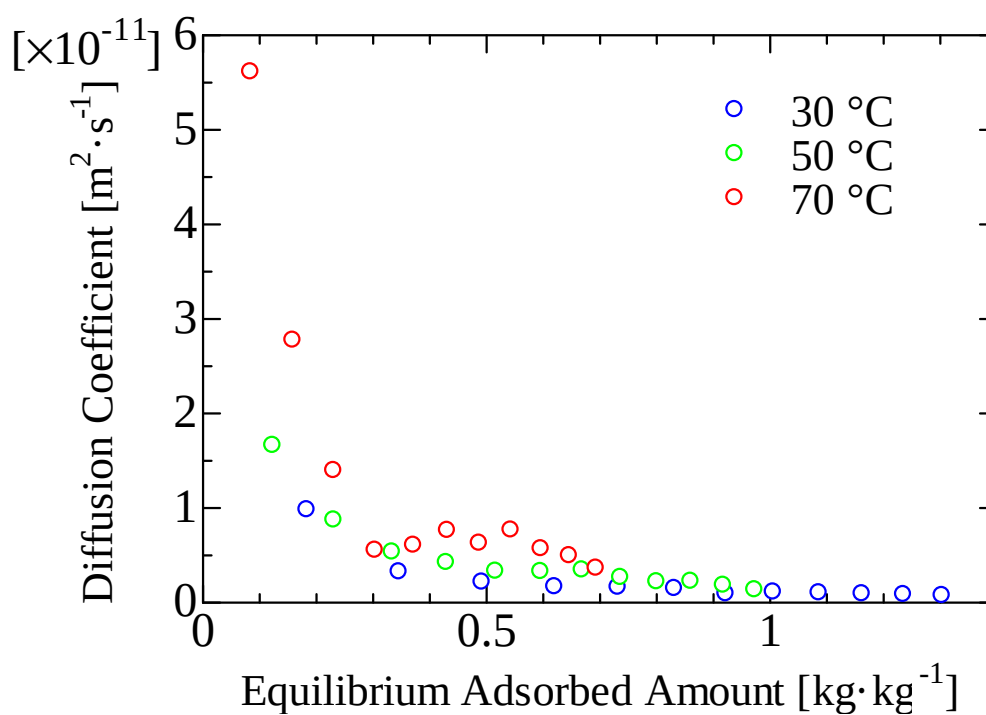
|      | ステップ | $0 \leq t \leq 10$ [%] | $10 \leq t \leq 100$ [%] |
|------|------|------------------------|--------------------------|
| 30°C | 1    | 44.22                  | 3.22                     |
|      | 2    | 21.98                  | 3.16                     |
|      | 3    | 12.25                  | 3.07                     |
|      | 4    | 8.51                   | 2.97                     |
|      | 5    | 6.51                   | 2.33                     |
|      | 6    | 5.20                   | 2.05                     |
|      | 7    | 4.34                   | 2.50                     |
|      | 8    | 3.66                   | 1.91                     |
|      | 9    | 3.32                   | 1.78                     |
|      | 10   | 3.02                   | 1.72                     |
|      | 11   | 2.76                   | 1.61                     |
|      | 12   | 2.52                   | 1.57                     |

Table 6.2 Relative error (Adsorption temp. = 50°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 10$ [%] | $10 \leq t \leq 100$ [%] |
|------|------|------------------------|--------------------------|
| 50°C | 1    | 27.60                  | 2.94                     |
|      | 2    | 11.74                  | 0.91                     |
|      | 3    | 11.12                  | 1.18                     |
|      | 4    | 8.26                   | 1.14                     |
|      | 5    | 7.16                   | 1.27                     |
|      | 6    | 5.50                   | 1.03                     |
|      | 7    | 4.68                   | 0.93                     |
|      | 8    | 4.33                   | 1.08                     |
|      | 9    | 3.28                   | 0.98                     |
|      | 10   | 3.25                   | 0.81                     |
|      | 11   | 3.23                   | 1.00                     |
|      | 12   | 2.85                   | 1.45                     |

Table 6.3 Relative error (Adsorption temp. = 70°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 10$ [%] | $10 \leq t \leq 100$ [%] |
|------|------|------------------------|--------------------------|
| 70°C | 1    | 17.29                  | 3.58                     |
|      | 2    | 7.83                   | 1.92                     |
|      | 3    | 7.02                   | 1.09                     |
|      | 4    | 10.38                  | 1.19                     |
|      | 5    | 7.21                   | 1.03                     |
|      | 6    | 6.00                   | 0.57                     |
|      | 7    | 5.70                   | 0.48                     |
|      | 8    | 2.94                   | 0.85                     |
|      | 9    | 4.14                   | 0.67                     |
|      | 10   | 4.48                   | 0.64                     |
|      | 11   | 3.90                   | 0.70                     |

Fig. 6.3 Adsorbed amount change of  $D \cdot R^{-2}$

### 6.1.3 エタノール – 活性炭の吸着速度解析

R - 32 での吸着実験では 1 g 以上の吸着剤を使用したため吸着発熱による吸着現象に与える影響が大きいと判断し、D-A 式により  $W_s$  を求めた。しかし、TGA 装置での実験装置では吸着剤質量は約 0.05 g と微量なため、吸着発熱による影響は少ないと判断し、吸着中の温度変化は無視した。一方でエタノール圧力は恒温槽により制御されているが多少時間により変化しているため、 $W_s$  算出の際にエタノール圧力を考慮した。Fig. 6.4 は吸着剤温度 30 °C での一点目の吸着の実験結果と近似結果である。青色の中空丸は実験結果を表し、赤色の実線は最小二乗法による LDF モデルの近似結果を示している。

これらのグラフから、エタノール吸着の場合も LDF モデルでは吸着前半の吸着現象をうまく表現できていないことが分かる。実験結果と LDF モデルの誤差率を Table 6.4, Table 6.5, Table 6.6 に示す。特に吸着前半での誤差が大きいため、吸着開始から 100 秒までと 100 秒から 500 秒までの区間に区切って誤差率を算出した。この表からも吸着前半では誤差率が顕著に大きくなっていることが分かる。これは先ほどと同様に LDF モデルの導出の際の仮定が原因であると考えられる。

Fig. 6.5 は近似した時の LDF モデル内の拡散係数  $D$  を平衡吸着量変化による推移を表したグラフである。R -32 を使用した際には臨界温度に近い吸着温度 70°C で拡散係数にばらつきが見られたのに対し、エタノールの場合は臨界温度が 240 °C と高くばらつきは少なくなっている。また、R -32 同様、拡散係数は吸着量が増えるにしたがって減少傾向があることが分かる。

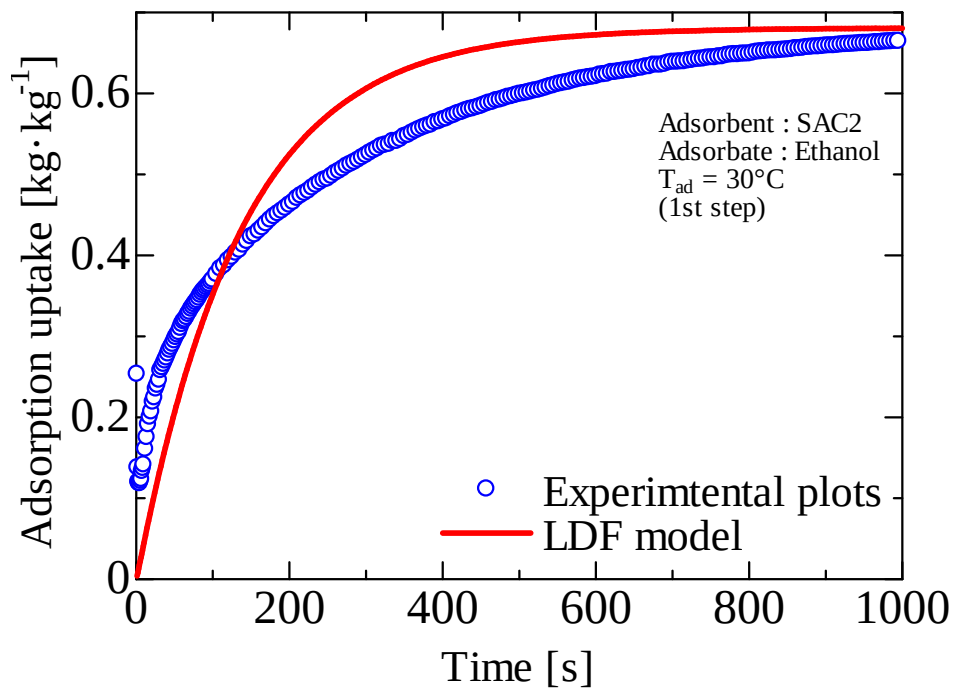


Fig. 6.4 Adsorption uptake of SAC2 and ethanol pairs at 1<sup>st</sup> step and 30°C with LDF model

Table 6.4 Relative error (Adsorption temp. = 30°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 30°C | 1    | 38.81                   | 12.53                     |
|      | 2    | 0.59                    | 0.51                      |
|      | 3    | 1.41                    | 0.53                      |
|      | 4    | 1.42                    | 0.64                      |
|      | 5    | 2.17                    | 0.83                      |
|      | 6    | 1.79                    | 1.09                      |
|      | 7    | 1.72                    | 2.15                      |
|      | 8    | 1.04                    | 0.77                      |
|      | 9    | 0.31                    | 0.26                      |

Table 6.5 Relative error (Adsorption temp. = 50°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 50°C | 1    | 22.94                   | 8.14                      |
|      | 2    | 6.99                    | 3.15                      |
|      | 3    | 5.35                    | 1.46                      |
|      | 4    | 4.79                    | 1.18                      |
|      | 5    | 4.18                    | 1.00                      |
|      | 6    | 4.08                    | 1.08                      |
|      | 7    | 1.07                    | 0.26                      |
|      | 8    | 1.11                    | 0.39                      |
|      | 9    | 0.80                    | 0.26                      |

Table 6.6 Relative error (Adsorption temp. = 70°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 70°C | 1    | 7.03                    | 1.34                      |
|      | 2    | 5.29                    | 0.85                      |
|      | 3    | 5.47                    | 1.99                      |
|      | 4    | 5.56                    | 2.93                      |
|      | 5    | 4.83                    | 2.72                      |
|      | 6    | 4.24                    | 2.21                      |
|      | 7    | 5.18                    | 1.16                      |
|      | 8    | 1.73                    | 0.76                      |

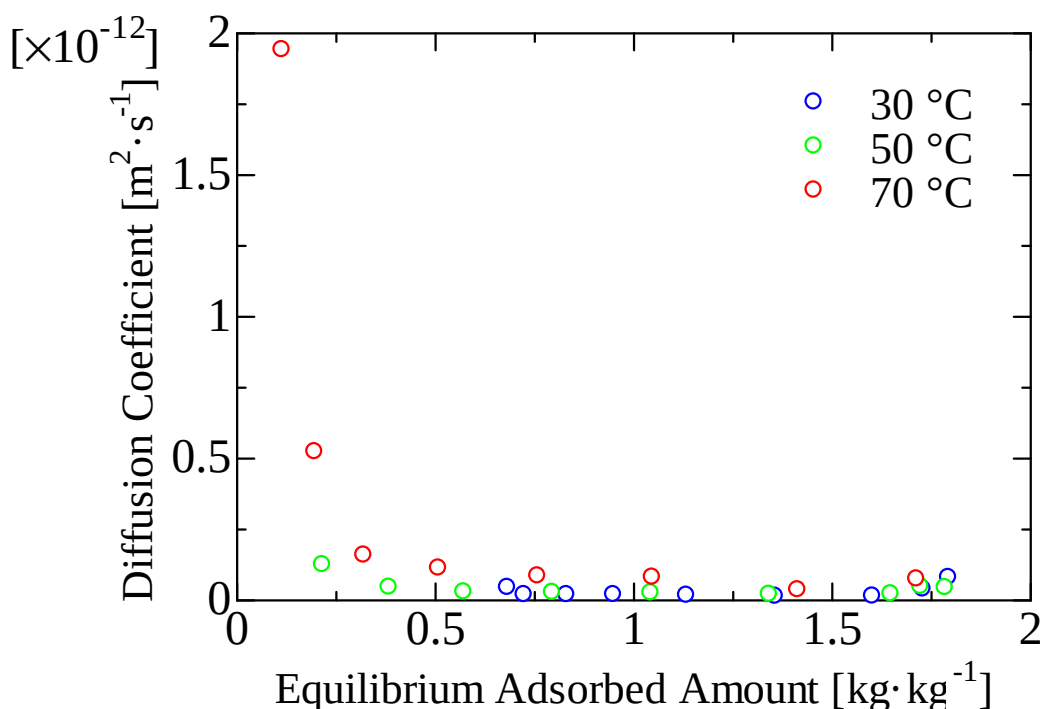


Fig. 6.5 Adsorbed amount change of  $D \cdot R^2$

#### 6.1.4 水 – シリカゲルの吸着速度解析

SAC2 の実験同様 TGA 装置の実験装置では吸着剤質量は約 0.05 g と微量なため、吸着発熱による影響は少ないと判断し、吸着中の温度変化は無視した。一方で水蒸気の圧力は恒温槽により制御されて入るが多少時間変化しているため、 $W_s$  算出の際に水蒸気の圧力を考慮した。Fig. 6.6 は吸着剤温度 30 °C での一点目の吸着の実験結果と近似結果である。青色の中空丸は実験結果を表し、赤色の実線は最小二乗法による LDF モデルの近似結果を示している。

これらのグラフから、水蒸気による吸着の場合も LDF モデルでは吸着前半の吸着現象をうまく表現できていないことが分かる。実験結果と LDF モデルの誤差率を Table 6.7, Table 6.8, Table 6.9 に示す。特に吸着前半での誤差が大きいため、吸着開始から 100 秒までと 100 秒から 500 秒までの区間に区切って誤差率を算出した。この表からも吸着前半では誤差率が顕著に大きくなっていることが分かる。これは先ほどと同様に LDF モデルの導出の際の仮定が原因であると考えられる。

Fig. 6.7 は近似した時の LDF モデル内の拡散係数  $D$  を平衡吸着量変化による推移を表したグラフである。R-32, エタノール同様、拡散係数は吸着量が増えるにしたがって減少傾

向にあることが分かる．しかし，70°C での拡散係数の推移としては吸着量が少ないところで減少傾向と当てはまらない．また，50°C と 70°C で拡散係数の差が大きいという結果が得られた．

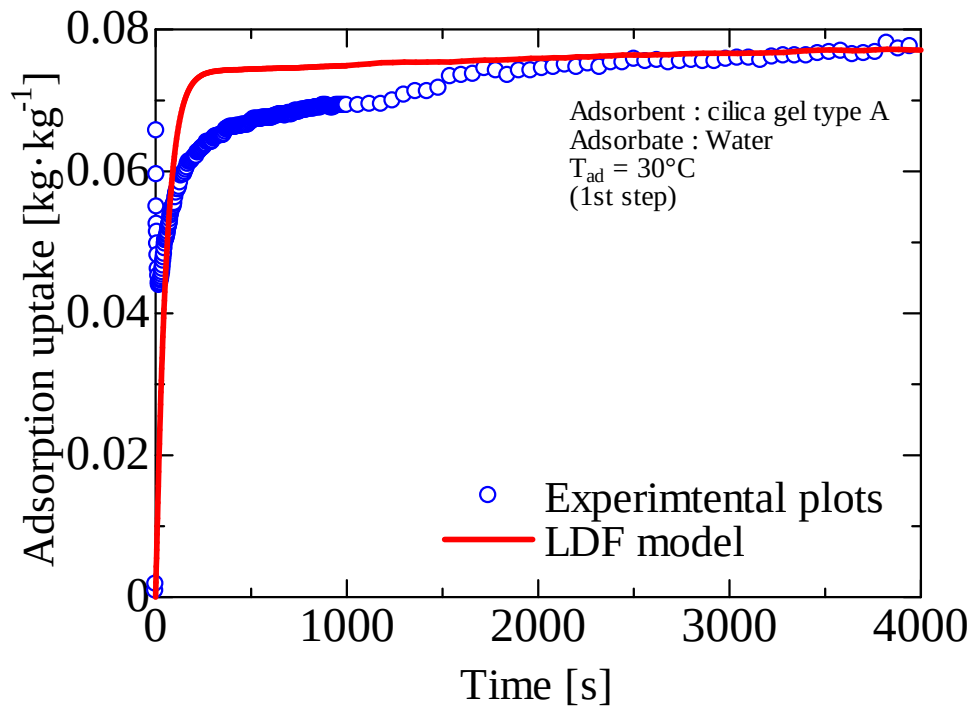


Fig. 6.6 Adsorption uptake of Silica gel and water pairs at 1<sup>st</sup> step and 30°C with LDF model

Table 6.7 Relative error (Adsorption temp. = 30°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 30°C | 1    | 32.39                   | 0.13                      |
|      | 2    | 1.41                    | 1.06                      |
|      | 3    | 2.27                    | 0.90                      |
|      | 4    | 5.11                    | 1.52                      |
|      | 5    | 4.41                    | 1.05                      |
|      | 6    | 3.55                    | 0.66                      |
|      | 7    | 2.99                    | 1.22                      |
|      | 8    | 2.42                    | 0.62                      |
|      | 9    | 2.61                    | 0.53                      |
|      | 10   | 0.48                    | 0.13                      |

Table 6.8 Relative error (Adsorption temp. = 50°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 50°C | 1    | 29.86                   | 11.21                     |
|      | 2    | 1.27                    | 0.79                      |
|      | 3    | 3.20                    | 2.03                      |
|      | 4    | 3.95                    | 1.88                      |
|      | 5    | 3.84                    | 1.81                      |
|      | 6    | 3.86                    | 2.12                      |
|      | 7    | 4.03                    | 1.92                      |
|      | 8    | 5.15                    | 1.09                      |
|      | 9    | 6.16                    | 1.09                      |
|      | 10   | 7.87                    | 1.34                      |
|      | 11   | 7.27                    | 1.23                      |
|      | 12   | 0.33                    | 0.37                      |

Table 6.9 Relative error (Adsorption temp. = 70°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 70°C | 1    | 35.15                   | 1.76                      |
|      | 2    | 7.53                    | 4.62                      |
|      | 3    | 4.68                    | 1.01                      |
|      | 4    | 4.00                    | 1.06                      |
|      | 5    | 4.44                    | 0.64                      |
|      | 6    | 4.13                    | 1.27                      |
|      | 7    | 3.80                    | 1.77                      |
|      | 8    | 8.75                    | 3.82                      |
|      | 9    | 14.98                   | 3.02                      |
|      | 10   | 12.00                   | 3.19                      |
|      | 11   | 7.73                    | 2.58                      |

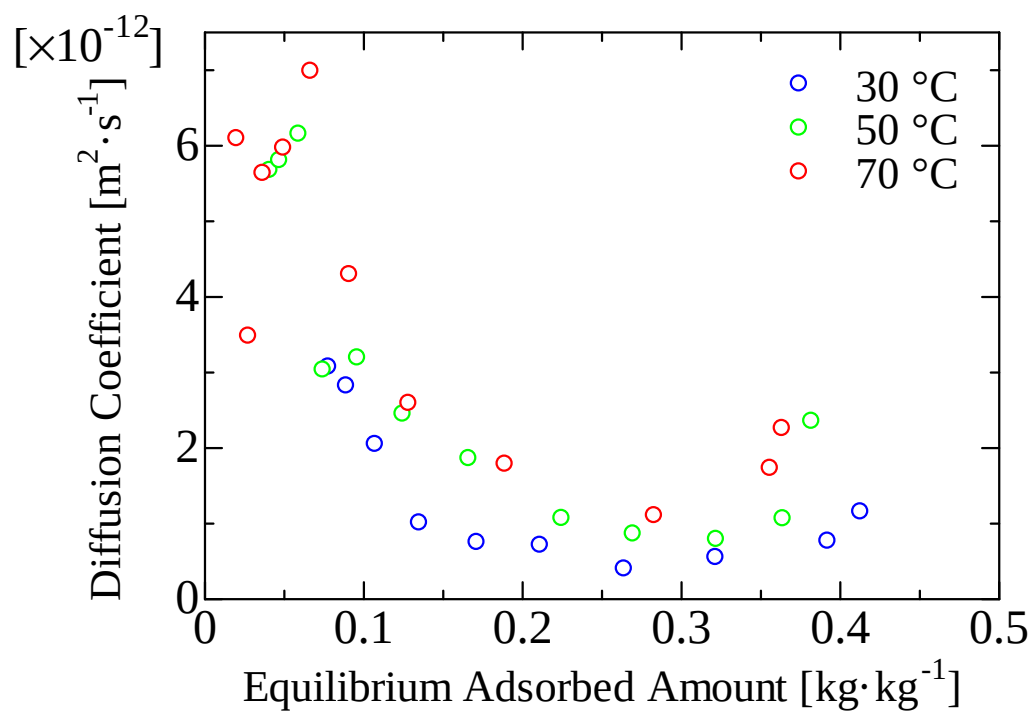


Fig. 6.7 Adsorbed amount change of  $D \cdot R^2$

## 6.2 極座標系一次元非定常拡散方程式による吸着速度解析

LDF モデルでは式自身の解法や表面濃度変化などの複雑な現象へ応用しやすいように、厳密なモデル式である極座標系非一次元非定常拡散方程式をさらにモデル化したものである。そこで、本来の厳密なモデル式では近似精度が向上するかを検討した。

### 6.2.1 極座標系一次元非定常拡散方程式

極座標系非一次元非定常拡散方程式の導出方法を述べる。まず、活性炭粒子の形状が完全な球体と考え、吸着質が球体内空間を拡散する様子を吸着現象と仮定する。Fig. 6.8 は球体と仮定した吸着剤内部を3次的に模したものである。中心から  $r$  ( $0 \leq r \leq R$ ) [m]での微小面積を  $S_1$  [m<sup>2</sup>]、中心から  $r + dr$  での微小面積を  $S_2$  [m<sup>2</sup>]、中心から  $r$  での微小体積を  $dV$  [m<sup>3</sup>]とする。また、 $J_1$  は中心から  $r$  での動径方向のみの濃度勾配を示し、 $J_2$  は中心から  $r + dr$  での動径方向のみの濃度勾配を示す。

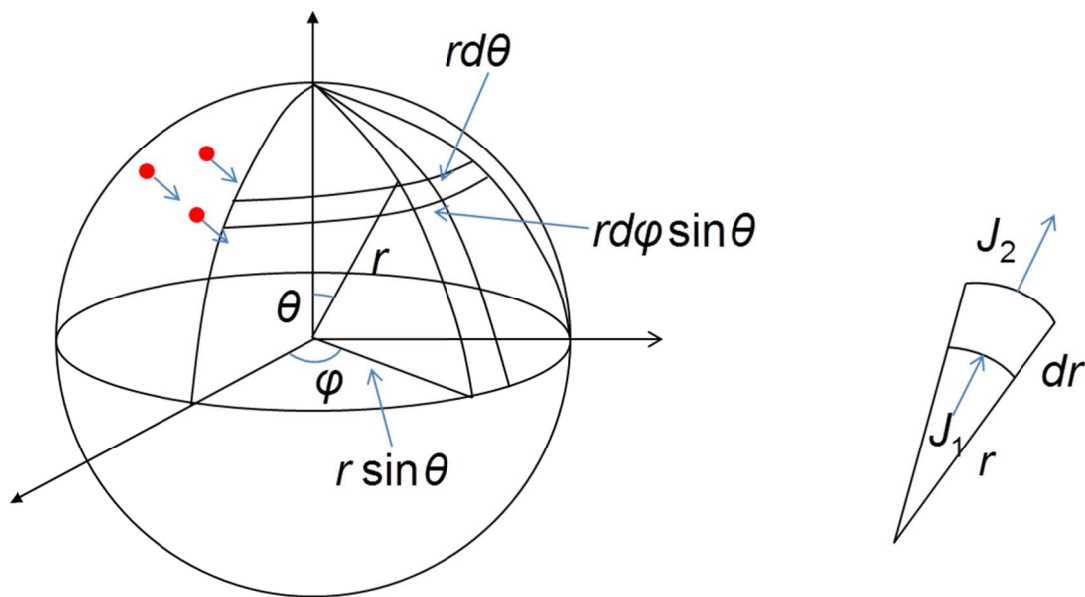


Fig. 6.8 Image of inside of adsorbent

Fig. 6.8 より  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $V$ ,  $J_1$ ,  $J_2$  はそれぞれ Eq. 6.13, Eq. 6.14, Eq. 6.15, Eq. 6.16, Eq. 6.17 で表すことができる。

$$S_1 = r^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad \text{Eq. 6.13}$$

$$S_2 = (r + dr)^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad \text{Eq. 6.14}$$

$$dV = r^2 dr d\theta \quad \text{Eq. 6.15}$$

$$J_1 = -D \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_r \quad \text{Eq. 6.16}$$

$$J_2 = -D \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r+dr} \quad \text{Eq. 6.17}$$

$D [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ は拡散係数を示している．LDF モデルのときと同じくアレニウスの拡散係数式を採用した．同じく解析解の導出に当たっては拡散係数を定数として求める．

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 6.18}$$

微小体積に流れ込む物質量から流れ出る物質量を差し引いた分が濃度の増加分となるため，Eq. 6.19 が成り立つ．

$$\frac{\partial w}{\partial t} dV = J_1 S_1 - J_2 S_2 \quad \text{Eq. 6.19}$$

Eq. 6.19 を解くと，Eq. 6.20 の極座標系一次元非定常拡散方程式が得られる．この式を解析的に解く．

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad \text{Eq. 6.20}$$

Eq. 6.20 の境界条件を Eq. 6.21 に示す．

|      |                                                |          |
|------|------------------------------------------------|----------|
| 初期条件 | $t = 0$ のとき $\bar{w} = W_0$                    |          |
|      | I                                              |          |
| 境界条件 | $r = 0$ では $\frac{\partial w}{\partial r} = 0$ | Eq. 6.21 |
|      | II                                             |          |
|      | $r = R$ では $w = W_s$                           |          |

境界条件 II の  $W_s$  はバルクの温度と圧力を D-A 式に代入することで求められる平衡吸着量である．拡散方程式内のパラメータの無次元化を行うために，時間，距離，吸着量の無次元化を Eq. 6.22 のように表す．

$$\tau = \frac{Dt}{R^2} \quad , \quad x = \frac{r}{R} \quad , \quad \Phi = \frac{W_s - w}{W_s - W_0} \quad \text{Eq. 6.22}$$

これらの無次元数を Eq. 6.20 に代入することで，Eq. 6.23 に示す無次元化された拡散方程式を得ることができる．

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. 6.23}$$

ここで、さらに  $y = \Phi x$  とおくと、Eq. 6.23 は Eq. 6.24 に書き直せる。

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 6.24}$$

Eq. 6.24 は変数分離法により解析的に解くことができる。  $y = T(\tau)X(x)$  とおき、Eq. 6.24 を代入することで、Eq. 6.25 を得ることができる。

$$X \frac{dT}{d\tau} = T \frac{d^2 X}{dx^2} \quad \text{Eq. 6.25}$$

Eq. 6.25 を Eq. 6.26 のように関数を入れ換えると、両辺はそれぞれ独立しているので定数  $k$  で表すことができる。

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -k^2 \quad \text{Eq. 6.26}$$

Eq. 6.26 はそれぞれ Eq. 6.27 のように導出できる。

$$\begin{aligned} T &= C \exp(-k^2 \tau) \\ X &= A' \cos kx + B' \sin kx \end{aligned} \quad \text{Eq. 6.27}$$

$y = T(\tau)X(x)$  より、Eq. 6.28 で表すことができる。

$$y_k = TX = \exp(-k^2 \tau) (A \cos kx + B \sin kx) \quad \text{Eq. 6.28}$$

導出のため、Eq. 6.28 の距離の無次元数で一階微分および二階微分をそれぞれ Eq. 6.29, Eq. 6.30 に示す。

$$\frac{dy_k}{dx} = \exp(-k^2 \tau) (-Ak \sin kx + Bk \cos kx) \quad \text{Eq. 6.29}$$

$$\frac{d^2 y_k}{dx^2} = -\exp(-k^2 \tau) (Ak^2 \cos kx + Bk^2 \sin kx) \quad \text{Eq. 6.30}$$

ここで境界条件を無次元化したものを Eq. 6.31 に示す。

$$\begin{aligned} \text{初期条件} \quad & t=0 \text{ のとき } w=W_0 \quad \text{したがって, } \tau=0 \text{ のとき } y=x \\ \text{境界条件} \quad & \text{I} \quad r=0 \text{ では } \frac{\partial w}{\partial r}=0 \quad \text{したがって, } x=0 \text{ では } \frac{d^2 y}{dx^2}=0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 6.31}$$

Ⅱ  $r = R$  では  $w = W_s$  したがって,  $x = 1$  では  $y = 0$

境界条件Ⅰより  $A = 0$  となる. また, 境界条件Ⅱより  $B \sin k = 0$  となるため  $k = n\pi$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) となる. 以上の結果を Eq. 6.28 に代入し, 解の重ね合わせの原理を適用すると Eq. 6.32 を得ることができる.

$$y = \sum_{n=1}^{\infty} [B_n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \sin n\pi x] \quad \text{Eq. 6.32}$$

ここで初期条件より Eq. 6.33 を解く必要がある.

$$\sum_{n=1}^{\infty} [B_n \sin n\pi x] = x \quad \text{Eq. 6.33}$$

$f(x) = x$  ( $-1 \leq x \leq 1$ ) をフーリエ級数展開すると Eq. 6.34 を得る.

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ -\frac{2}{n\pi} (-1)^n \sin n\pi x \right] \quad \text{Eq. 6.34}$$

したがって, Eq. 6.33 と Eq. 6.34 を比べることで, と分かる.

$$B_n = -\frac{2}{n\pi} (-1)^n \quad \text{Eq. 6.35}$$

Eq. 6.35 を Eq. 6.32 に代入することで Eq. 6.36 を得る.

$$y = \Phi x = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ -\frac{2}{n\pi} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \sin n\pi x \right] \quad \text{Eq. 6.36}$$

ここで  $y = \Phi x$  は Eq. 6.37 で表せる.

$$y = \frac{W_s - w}{W_s - W_0} x \quad \text{Eq. 6.37}$$

Eq. 6.37 を Eq. 6.36 に代入することで Eq. 6.38 を得ることができる.

$$w = W_s + (W_s - W_0) \frac{1}{x} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{2}{n\pi} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \sin n\pi x \right] \quad \text{Eq. 6.38}$$

Eq. 6.38 の簡単のため吸着剤粒子内濃度の平均を導出する. 吸着剤粒子内平均濃度を  $\bar{w}$  とすると Eq. 6.39 のように表される.

$$\bar{w} = \frac{\int_0^R (4\pi r^2) w dr}{\frac{4}{3} \pi R^3} = 3 \int_0^1 x^2 w dx \quad \text{Eq. 6.39}$$

Eq. 6.38 を Eq. 6.39 に代入し、無次元数を元の次元数に戻すことで、極座標系一次元非定常拡散方程式の解析解である Eq. 6.40 を導出することができる。

$$\frac{W_s - \bar{w}}{W_s - W_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D}{R^2} t\right) \right] \quad \text{Eq. 6.40}$$

Eq. 6.40 は球形内での分子の挙動を厳密に表しているが、関数内に無限級数和を含んでいるため簡単な解析には不向きである。そこで、Eq. 6.40 を経験的に近似した、Eq. 6.41 を使用して解析を行う。A, B はともに定数で、それぞれ 7.04, 0.59 である。

$$\frac{W_s - \bar{w}}{W_s - W_0} = \exp \left[ - \left\{ \frac{\pi^2 D}{R^2} t + \ln \left( \frac{\pi^2}{6} \right) \left( 1 - e^{-\left( \frac{A \pi^2 D}{R^2} t \right)^B} \right) \right\} \right] \quad \text{Eq. 6.41}$$

Fig. 6.9 は LDF モデル、極座標系一次元非定常拡散方程式、その近似式を拡散係数を同値で書き出したグラフである。この図から極座標系一次元非定常拡散方程式とその近似式の差異が大きいことが分かる。よって以降の解析は近似式により行う。

LDF モデルでの解析と同じように Eq. 6.41 を差分化する必要がある。Eq. 6.42 は Eq. 6.41 を差分化した式である。この差分式を使用して吸着速度解析を行う。また、拡散係数はアレニウスの拡散係数式を採用しているため解析は実験の点数ごとに拡散係数を変数として最小二乗法により近似を行った。

$$\bar{w}(t + \Delta t) = \bar{w}(t) + \Delta t \left[ \frac{\pi^2 D}{R^2} \left\{ 1 + \ln \left( \frac{\pi^2}{6} \right) A B \left( \frac{A \pi^2 D}{R^2} t \right)^{B-1} e^{-\left( \frac{A \pi^2 D}{R^2} t \right)^B} \right\} \right] (W_s - \bar{w}) \quad \text{Eq. 6.42}$$

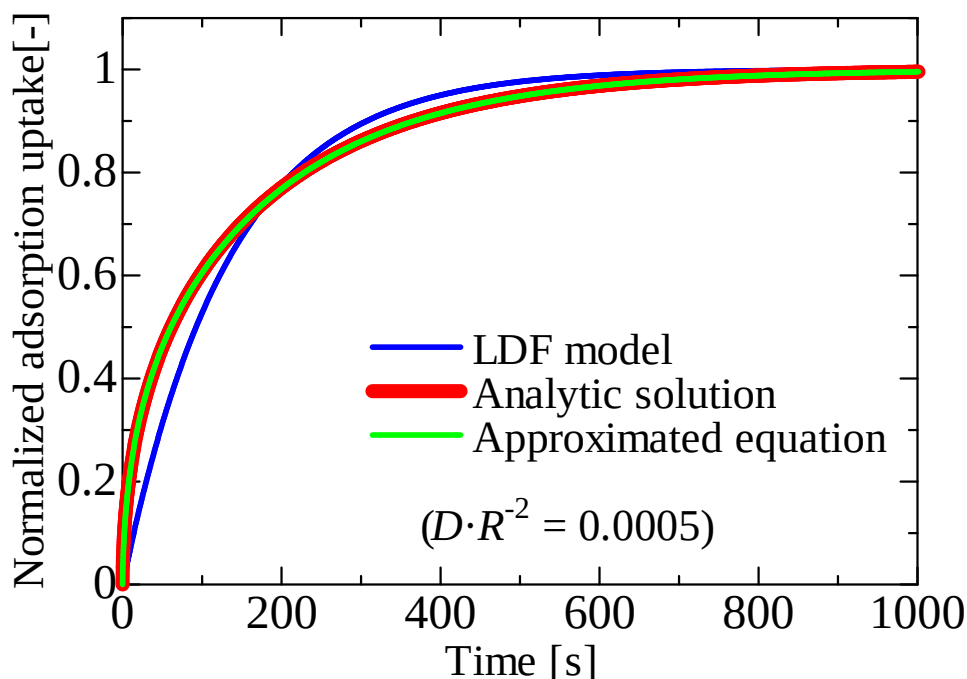


Fig. 6.9 Differences among diffusion equations

### 6.2.2 極座標系一次元非定常拡散方程式を用いた R-32 – 活性炭の吸着速度解析

前節で導出した近似式の差分式と D-A 式を使用して吸着速度の解析を行う。Fig. 6.10 は吸着剤温度 30 °C での一点目の吸着の実験結果と近似結果である。また、実験結果と近似式の誤差率を Table 6.10, Table 6.11, Table 6.12 に示す。LDF モデルによる解析で得られた誤差率 Table 6.1, Table 6.2, Table 6.3 と比較すると誤差が小さくなっていることが分かる。このことより LDF モデルは簡易であり解析しやすくはあるが、現象を厳密には表してはいないことが分かる。

Fig. 6.11 に近似した時の近似式内の  $D$  値を平衡吸着量変化による推移を表したグラフである。第 5.1.2 節同様、温度にのみ依存するアレニウスの式では R-32–活性炭の組み合わせの拡散係数を表すことができないことが分かる。そのため、R-32–活性炭の組み合わせでの拡散係数式を作成する必要がある。ちなみに、アレニウスの式はゼオライト–Ar, O<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub> 系では理論値と実測値はよく一致していることが報告されている。

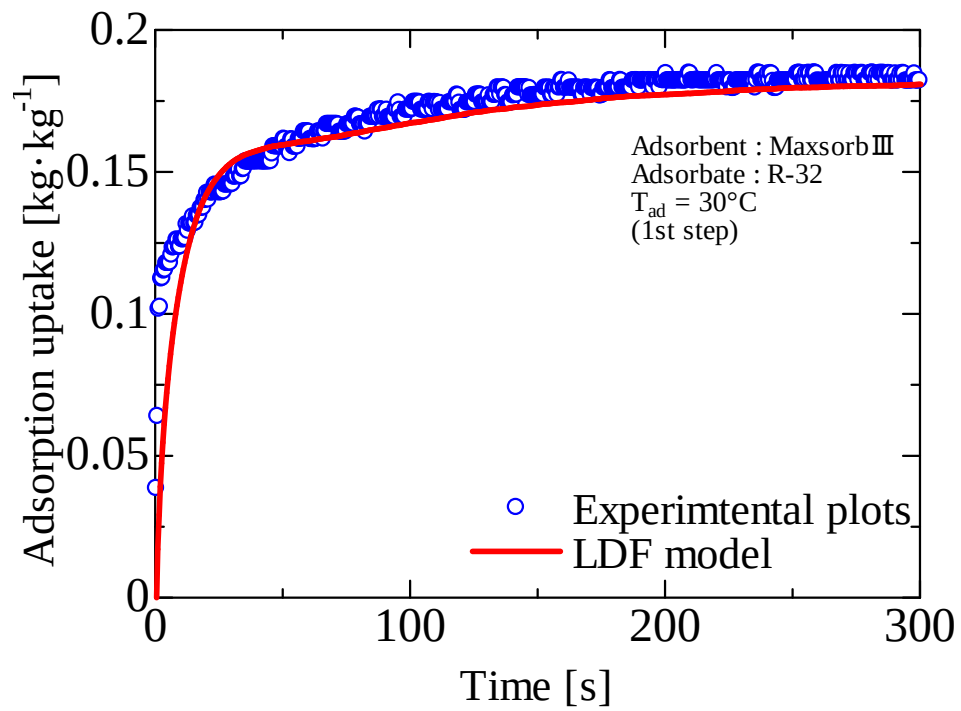


Fig. 6.10 Adsorption uptake of Maxsorb III and R-32 pairs at 1<sup>st</sup> step and 30°C with diffusion equation

Table 6.10 Relative error (Adsorption temp. = 30°C)

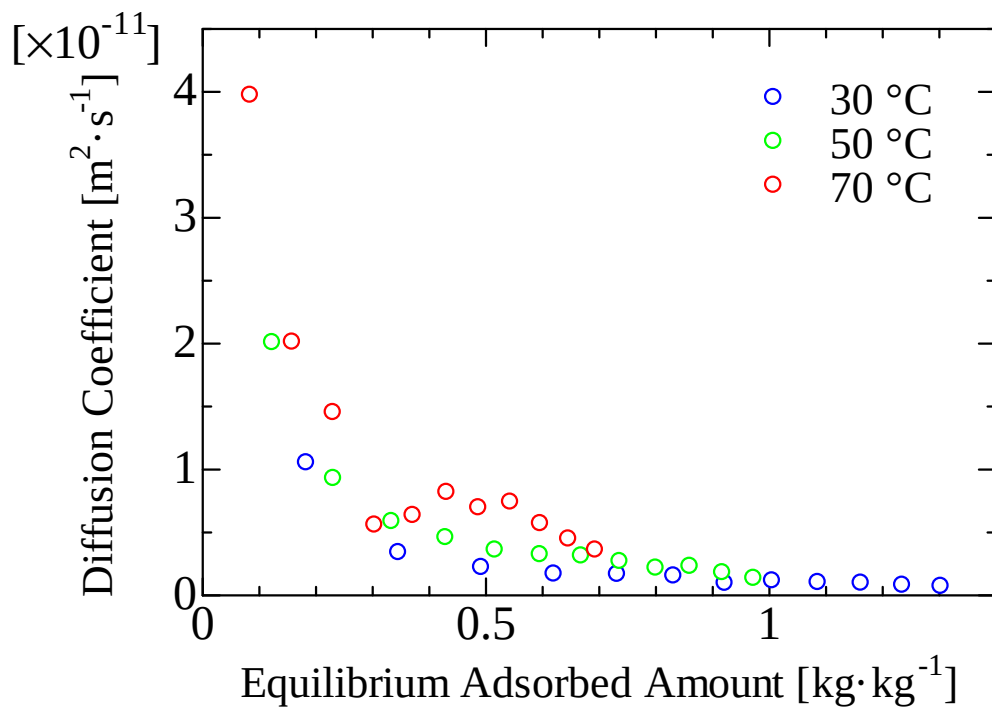
|      | ステップ | $0 \leq t \leq 10$ [%] | $10 \leq t \leq 100$ [%] |
|------|------|------------------------|--------------------------|
| 30°C | 1    | 35.94                  | 2.30                     |
|      | 2    | 13.14                  | 1.14                     |
|      | 3    | 7.30                   | 1.20                     |
|      | 4    | 5.49                   | 1.30                     |
|      | 5    | 4.41                   | 1.09                     |
|      | 6    | 3.64                   | 1.00                     |
|      | 7    | 3.22                   | 1.25                     |
|      | 8    | 2.69                   | 0.97                     |
|      | 9    | 2.50                   | 0.94                     |
|      | 10   | 2.31                   | 0.89                     |
|      | 11   | 2.19                   | 0.93                     |
|      | 12   | 2.03                   | 0.91                     |

Table 6.11 Relative error (Adsorption temp. = 50°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 10$ [%] | $10 \leq t \leq 100$ [%] |
|------|------|------------------------|--------------------------|
| 50°C | 1    | 22.23                  | 2.67                     |
|      | 2    | 6.50                   | 0.63                     |
|      | 3    | 6.35                   | 0.49                     |
|      | 4    | 4.88                   | 0.48                     |
|      | 5    | 4.69                   | 0.64                     |
|      | 6    | 3.76                   | 0.64                     |
|      | 7    | 3.42                   | 0.68                     |
|      | 8    | 3.15                   | 0.75                     |
|      | 9    | 2.28                   | 0.71                     |
|      | 10   | 2.37                   | 0.51                     |
|      | 11   | 2.48                   | 0.71                     |
|      | 12   | 2.22                   | 1.01                     |

Table 6.12 Relative error (Adsorption temp. = 70°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 10$ [%] | $10 \leq t \leq 100$ [%] |
|------|------|------------------------|--------------------------|
| 70°C | 1    | 17.55                  | 3.60                     |
|      | 2    | 8.32                   | 1.59                     |
|      | 3    | 5.13                   | 0.94                     |
|      | 4    | 7.33                   | 0.69                     |
|      | 5    | 4.93                   | 0.68                     |
|      | 6    | 4.48                   | 0.42                     |
|      | 7    | 4.30                   | 0.33                     |
|      | 8    | 2.11                   | 0.79                     |
|      | 9    | 3.18                   | 0.49                     |
|      | 10   | 3.70                   | 0.48                     |
|      | 11   | 3.09                   | 0.51                     |

Fig. 6.11 Adsorbed amount change of  $D \cdot R^{-2}$

### 6.2.3 極座標系一次元非定常拡散方程式を用いたエタノール – 活性炭の吸着速度解析

前節と同様に近似式と D-A 式を使用して吸着速度の解析を行う．Fig. 6.12 は吸着剤温度 30°C での一点目の吸着の実験結果と近似結果である．また，実験結果と近似式の誤差率を Table 6.13, Table 6.14, Table 6.15 に示す．LDF モデルによる解析で得られた誤差率 Table 6.4, Table 6.5, Table 6.6 と比較すると誤差が小さくなっていることが分かる．このことより前節と同じく LDF モデルは簡易であり解析しやすくはあるが，現象を厳密には表してはいないことが分かる．

Fig. 6.13 に近似した時の近似式内の  $D$  値を平衡吸着量変化による推移を表したグラフである．第 5.1.3 節同様，温度にのみ依存するアレニウスの式ではエタノール–活性炭の組み合わせの拡散係数を表すことができないことが分かる．そのため，前節同様エタノール–活性炭の組み合わせでの拡散係数式を作成する必要がある．

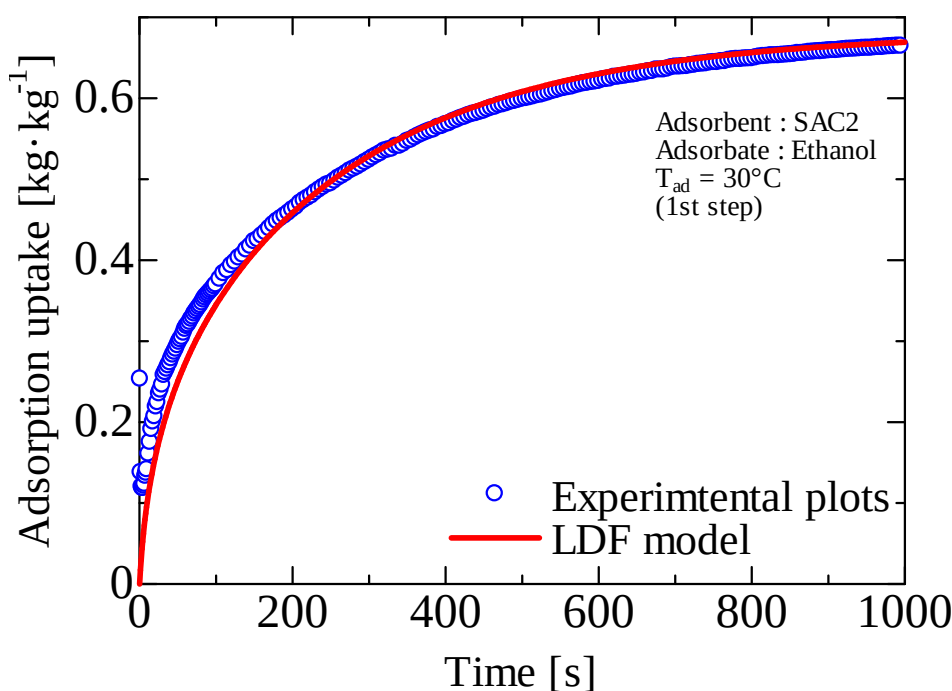


Fig. 6.12 Adsorption uptake of SAC2 and ethanol pairs at 1<sup>st</sup> step and 30°C with diffusion equation

Table 6.13 Relative error (Adsorption temp. = 30°C)

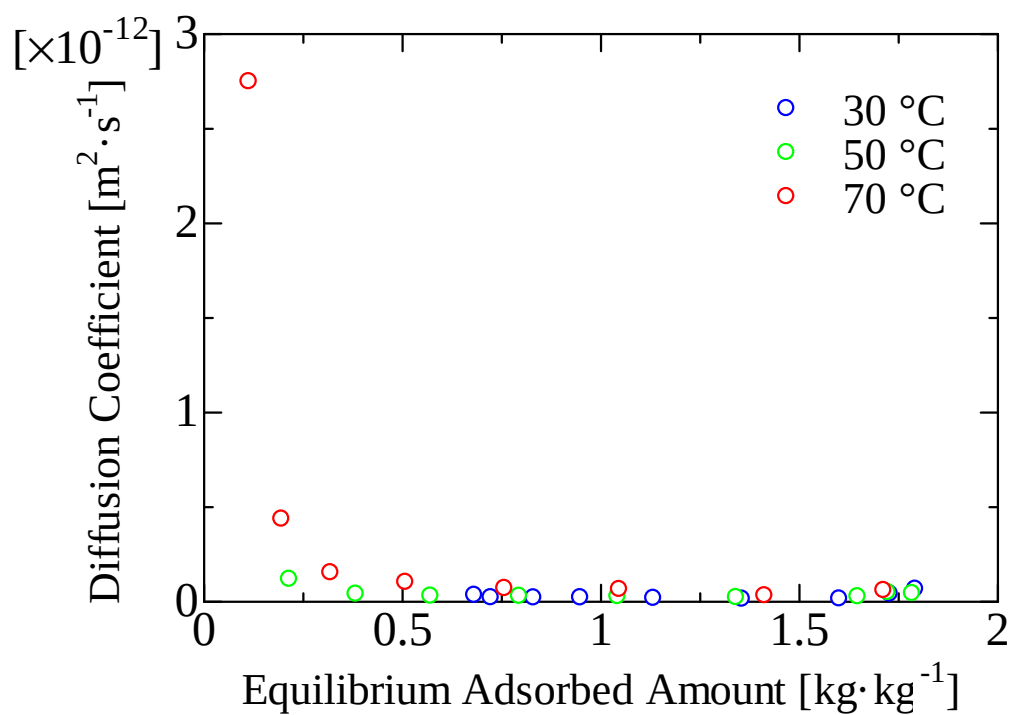
|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 30°C | 1    | 21.75                   | 1.64                      |
|      | 2    | 0.07                    | 0.33                      |
|      | 3    | 0.44                    | 0.16                      |
|      | 4    | 0.37                    | 0.79                      |
|      | 5    | 0.35                    | 1.51                      |
|      | 6    | 0.46                    | 0.26                      |
|      | 7    | 0.53                    | 1.66                      |
|      | 8    | 0.12                    | 0.44                      |
|      | 9    | 0.20                    | 0.06                      |

Table 6.14 Relative error (Adsorption temp. = 50°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 50°C | 1    | 12.37                   | 5.53                      |
|      | 2    | 2.02                    | 0.63                      |
|      | 3    | 0.49                    | 0.17                      |
|      | 4    | 0.57                    | 0.05                      |
|      | 5    | 0.55                    | 0.03                      |
|      | 6    | 0.61                    | 0.13                      |
|      | 7    | 1.28                    | 0.49                      |
|      | 8    | 0.87                    | 0.15                      |
|      | 9    | 0.24                    | 0.06                      |

Table 6.15 Relative error (Adsorption temp. = 70°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 70°C | 1    | 6.84                    | 1.33                      |
|      | 2    | 3.74                    | 0.84                      |
|      | 3    | 3.24                    | 1.48                      |
|      | 4    | 3.37                    | 1.80                      |
|      | 5    | 3.45                    | 0.89                      |
|      | 6    | 3.10                    | 0.58                      |
|      | 7    | 0.83                    | 0.04                      |
|      | 8    | 1.08                    | 0.81                      |

Fig. 6.13 Adsorbed amount change of  $D \cdot R^{-2}$

#### 6.2.4 極座標系一次元非定常拡散方程式を用いた水 – シリカゲルの吸着速度解析

前節と同様に近似式と D-A 式を使用して吸着速度の解析を行う．Fig. 6.14 は吸着剤温度 30°C での一点目の吸着の実験結果と近似結果である．また，実験結果と近似式の誤差率を Table 6.16, Table 6.17, Table 6.18 に示す．LDF モデルによる解析で得られた誤差率 Table 6.7, Table 6.8, Table 6.9 と比較すると誤差が小さくなっていることが分かる．このことより前節と同じく LDF モデルは簡易であり解析しやすくはあるが，現象を厳密には表してはいないことが分かる．

Fig. 6.15 は近似した時の近似式内の  $D$  値を平衡吸着量変化による推移を表したグラフである．第 5.1.3 節同様，温度にのみ依存するアレニウスの式ではエタノールー活性炭の組み合わせの拡散係数を表すことができないことが分かる．そのため，前節同様エタノールー活性炭の組み合わせでの拡散係数式を作成する必要がある．

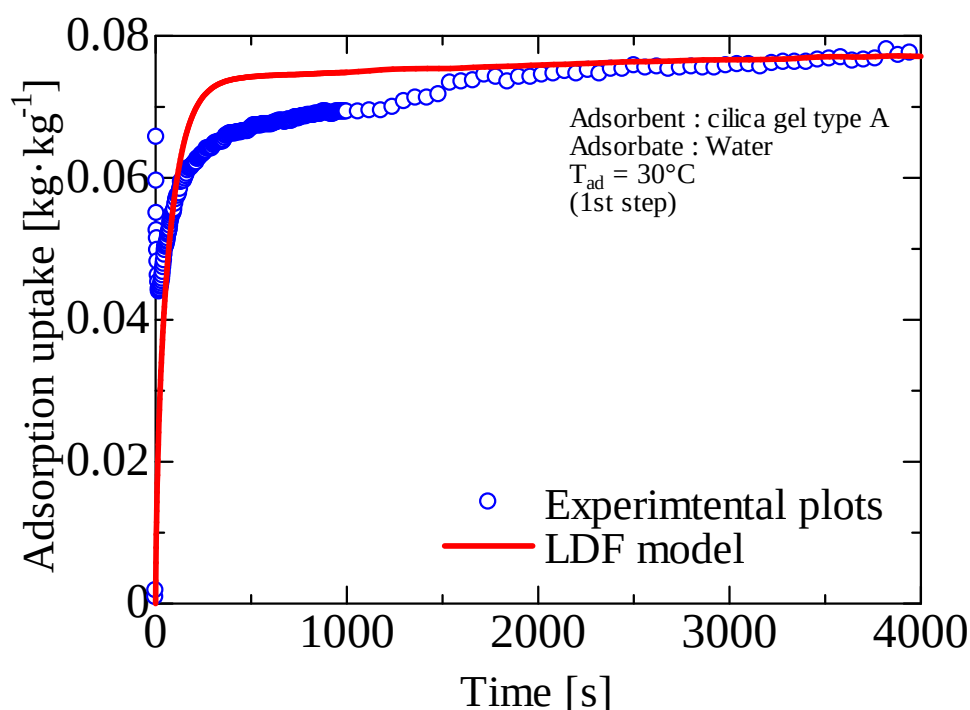


Fig. 6.14 Adsorption uptake of Silica gel and water pairs at 1<sup>st</sup> step and 30°C with diffusion equation

Table 6.16 Relative error (Adsorption temp. = 30°C)

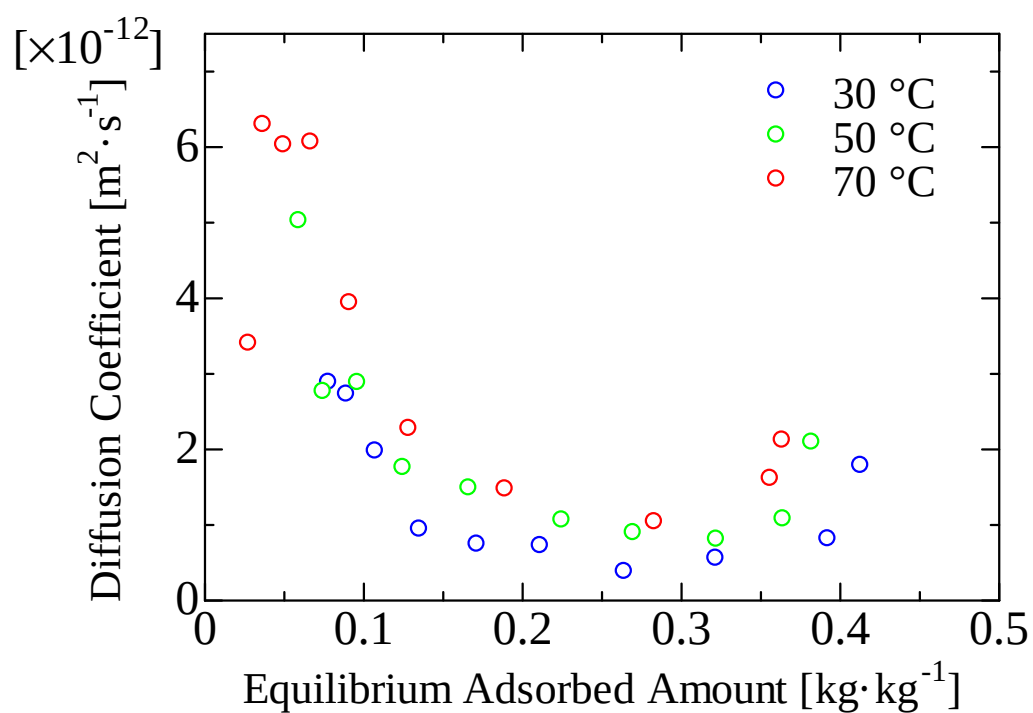
|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 30°C | 1    | 27.71                   | 11.20                     |
|      | 2    | 0.76                    | 0.85                      |
|      | 3    | 1.09                    | 0.35                      |
|      | 4    | 2.93                    | 0.71                      |
|      | 5    | 1.46                    | 0.25                      |
|      | 6    | 0.87                    | 0.18                      |
|      | 7    | 0.75                    | 0.13                      |
|      | 8    | 0.30                    | 0.35                      |
|      | 9    | 0.43                    | 0.25                      |
|      | 10   | 0.40                    | 0.16                      |

Table 6.17 Relative error (Adsorption temp. = 50°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 50°C | 1    | 24.40                   | 11.26                     |
|      | 2    | 1.20                    | 0.79                      |
|      | 3    | 2.78                    | 1.81                      |
|      | 4    | 3.01                    | 1.28                      |
|      | 5    | 2.71                    | 1.22                      |
|      | 6    | 3.50                    | 0.56                      |
|      | 7    | 2.78                    | 0.30                      |
|      | 8    | 1.72                    | 0.14                      |
|      | 9    | 1.65                    | 0.12                      |
|      | 10   | 2.26                    | 0.15                      |
|      | 11   | 2.31                    | 0.12                      |
|      | 12   | 2.09                    | 0.70                      |

Table 6.18 Relative error (Adsorption temp. = 70°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 70°C | 1    | 30.12                   | 1.73                      |
|      | 2    | 6.20                    | 4.12                      |
|      | 3    | 3.61                    | 0.94                      |
|      | 4    | 2.83                    | 0.94                      |
|      | 5    | 3.33                    | 0.51                      |
|      | 6    | 2.73                    | 0.86                      |
|      | 7    | 2.35                    | 0.60                      |
|      | 8    | 5.07                    | 0.72                      |
|      | 9    | 4.99                    | 0.25                      |
|      | 10   | 3.78                    | 0.51                      |
|      | 11   | 2.21                    | 0.40                      |

Fig. 6.15 Adsorbed amount change of  $D \cdot R^{-2}$

### 6.3 多分子層に到る場合の拡散係数方程式による吸着速度解析

#### 6.3.1 ミクロ孔拡散

第 5.2 節では実験結果を極座標系一次元非定常拡散方程式の近似式によりステップ毎の近似精度を高めることができた．続いて，吸着量や他のファクターを含んだ拡散係数式の考慮が必要となる．これまでも吸着現象における拡散係数式は数多く報告されている．その中で，単分子層から多分子層至るまでの拡散式とミクロ孔での衝突モデルから導きだされる拡散係数式を採用した．

Ruthven ら<sup>[12]</sup>は，活性化拡散について，遷移状態理論に基づいて拡散係数を与える式を導いている．吸着量  $q$  [ $\text{m}^3$ ]と平行にある理想気体とした気層圧力  $P$  [Pa]，分子配列関数  $f$  について，絶対活動度に比例する活動度  $a$  は Eq. 6.43 で表せる．

$$a = \frac{P}{kTf_g} = \frac{q}{f} \quad \text{Eq. 6.43}$$

ここで，Eq. 6.43 の両辺に偏微分を施すと Eq. 6.44 となる．

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{q}{f} \right) = \frac{\partial a}{\partial x} = \frac{1}{f} \left( 1 - \frac{q \partial f}{f \partial q} \right) \frac{\partial q}{\partial x} = \frac{1}{f} \frac{\partial \ln a}{\partial \ln q} \frac{\partial q}{\partial x} \quad \text{Eq. 6.44}$$

故に，Fick 則における拡散係数  $D$  は Eq. 6.45 となる．

$$D = \frac{1}{f} \frac{\partial \ln a}{\partial \ln q} \quad \text{Eq. 6.45}$$

$\partial \ln a / \partial \ln q$  は高濃度域での平衡の非直線性に基づく項である．

さらにミクロ孔では前述の活性化拡散の他に分子が他の吸着した分子に衝突して，一回の飛行が終わるといような現象も起こる．立法格子内の拡散の基礎式として<sup>[13]</sup>Eq. 6.46 が与えられる．

$$D = \frac{1}{6} \frac{\lambda^2}{\tau} = \frac{1}{6} \bar{u} \lambda \quad \text{Eq. 6.46}$$

この場合には， $\lambda$  [m]は平均飛行距離であり， $\tau$  [s]は分子の飛行から飛行の間の時間で， $\bar{u} = \lambda / \tau$  は平均の有効分子速度である．分子が他の吸着分子との衝突により飛行を終える場合の衝突の確率は，吸着量に比例するから， $\lambda = \delta / q$  となる．また，今述べたような飛行をする分子の割合  $\theta$  は少ないが，しかしその飛行距離が，相対的に長いので，拡散フラックスに対して主要な寄与をするであろう．故に，平均速度は  $\bar{u} = \bar{u} \theta$  となり，Eq. 6.46 は Eq. 6.47

となる.

$$D = \frac{1}{6} \frac{\delta}{u} \frac{\theta}{q} \quad \text{Eq. 6.47}$$

このモデルによると、気体の拡散と同様に、拡散係数が濃度に逆比例することになる。このモデルはヘンリ則の範囲で考えているが、高濃度域ではもちろん平衡の非直線性に基づく項  $\partial \ln a / \partial \ln q$  が乗じられるであろう。

したがって、ミクロ孔での拡散は Eq. 6.45 と Eq. 6.47 を合わせた Eq. 6.48 とすることができる。

$$D = \frac{D'}{w} \frac{\partial \ln c}{\partial \ln w} \quad \text{Eq. 6.48}$$

$D'$  は見かけの限界拡散係数であり、Eq. 6.49 のようにアレニウスの式が適用できる。ここで  $\ln a = \ln c$  としている。(c は気相濃度である)

$$D' = D'_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_{\text{gas}} T}\right) \quad \text{Eq. 6.49}$$

$E_a$  [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] は活性化エネルギーを表す。ところで、Eq. 6.48 内の  $(\partial \ln c / \partial \ln w)$  の値は非常に小さいため、値を決定するのは困難である。そこで、 $(\partial \ln c / \partial \ln w)$  を D-A 式を微分することにより Eq. 6.50 のように見積もる方法が報告されている<sup>[14]</sup>。

$$\frac{\partial \ln c}{\partial \ln w} = \left(\frac{E_a}{RT}\right)^n \frac{1}{n} \left[\ln \frac{P_s}{P}\right]^{1-n} \quad \text{Eq. 6.50}$$

ここでの、右辺におけるパラメータは D-A 式の近似により求められたパラメータである。Eq. 6.48 に Eq. 6.50 を代入すると、ミクロ孔拡散係数式 Eq. 6.51 となる

$$D = \frac{D'}{w} \left(\frac{E_a}{RT}\right)^n \frac{1}{n} \left[\ln \frac{P_s}{P}\right]^{1-n} \quad \text{Eq. 6.51}$$

### 6.3.2 ミクロ孔内における拡散係数式を用いた R-32 – 活性炭の吸着速度解析

本章での解析方法は第 5.1 節、第 5.2 節とは異なる。解析に使用する式は、D-A 式である Eq. 5.3、極座標系一次元非定常拡散方程式の近似式である Eq. 6.41、そしてミクロ孔拡散係数式である Eq. 6.51 である。これまでの解析ではステップごとに変数である拡散係数を決定した。しかし本章ではある吸着剤温度条件ではステップごとに拡散係数を分けるこ

となく、同じ温度条件下でのただ一つのパラメータ  $D'$  を変数としてフィッティングを行った。Fig. 6.16 に吸着剤温度 30 °C での実験全ての時間変化と近似した吸着速度モデルを示している。また、実験結果とミクロ孔におけるモデルの誤差率を Table 6.19, Table 6.20, Table 6.21 に示す。カッコ内は第 5.2.2 節での誤差率を表している。これらの誤差率から特に  $0 \leq t \leq 10$  でわずかに精度が高くなっている。第 5.2.2 節では一つのステップ内では拡散係数が変化しないのに対し、本章では吸着量、圧力依存を含んだ拡散係数を使用したため精度が良くなったと考えられる。また、R-32–Maxsorb III の測定のために用いた実験装置は最大負荷を 1 MPa と定めたため、飽和吸着量までの吸着速度を測定することができなかった。そのため吸着速度の解析が困難とされる飽和吸着量付近のデータを含んだ近似ではないため近似精度自体は上がったとも考えられる。

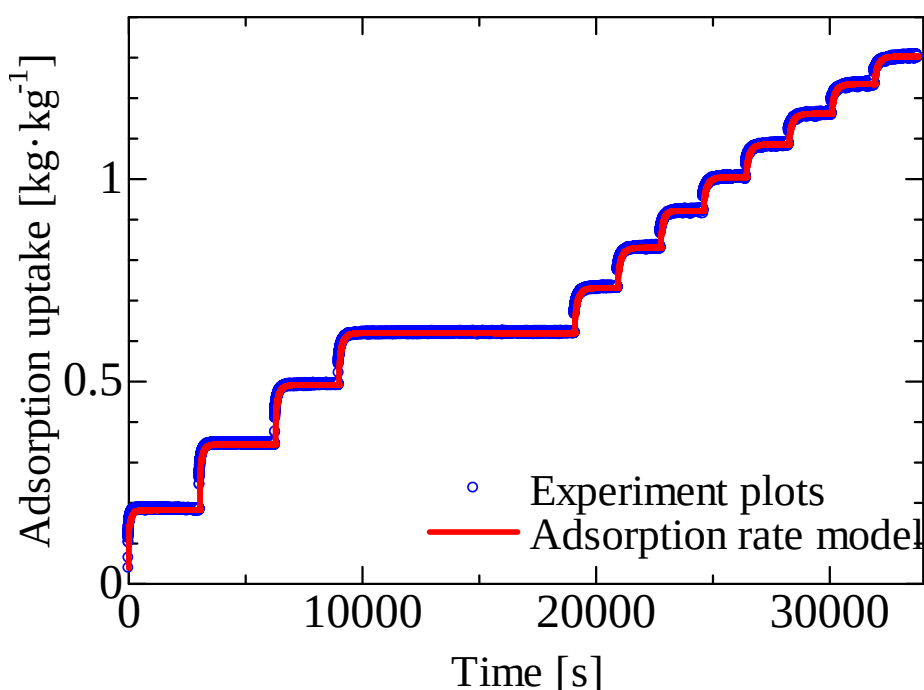


Fig. 6.16 Adsorption uptake of Maxsorb III and R-32 pairs at 30°C with adsorption rate model

Table 6.19 Relative error (Adsorption temp. = 30°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 10$ [%] | $10 \leq t \leq 100$ [%] |
|------|------|------------------------|--------------------------|
| 30°C | 1    | 13.44 (35.94)          | 3.16 (2.30)              |
|      | 2    | 11.95 (13.14)          | 1.19 (1.14)              |
|      | 3    | 6.87 (7.30)            | 1.20 (1.20)              |
|      | 4    | 5.28 (5.49)            | 1.21 (1.30)              |
|      | 5    | 4.54 (4.41)            | 1.50 (1.09)              |
|      | 6    | 3.77 (3.64)            | 1.37 (1.00)              |
|      | 7    | 2.98 (3.22)            | 0.73 (1.25)              |
|      | 8    | 2.67 (2.69)            | 0.98 (0.97)              |
|      | 9    | 2.42 (2.50)            | 0.79 (0.94)              |
|      | 10   | 2.24 (2.31)            | 0.76 (0.89)              |
|      | 11   | 2.06 (2.19)            | 0.62 (0.93)              |
|      | 12   | 1.89 (2.03)            | 0.56 (0.91)              |

Table 6.20 Relative error (Adsorption temp. = 50°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 10$ [%] | $10 \leq t \leq 100$ [%] |
|------|------|------------------------|--------------------------|
| 50°C | 1    | 5.52 (22.23)           | 3.39 (2.67)              |
|      | 2    | 6.42 (6.50)            | 0.98 (0.63)              |
|      | 3    | 6.20 (6.35)            | 0.59 (0.49)              |
|      | 4    | 4.89 (4.88)            | 0.61 (0.48)              |
|      | 5    | 4.56 (4.69)            | 0.61 (0.64)              |
|      | 6    | 3.74 (3.76)            | 0.70 (0.64)              |
|      | 7    | 3.48 (3.42)            | 0.74 (0.68)              |
|      | 8    | 3.12 (3.15)            | 0.74 (0.75)              |
|      | 9    | 2.11 (2.28)            | 0.57 (0.71)              |
|      | 10   | 2.31 (2.37)            | 0.47 (0.51)              |
|      | 11   | 2.32 (2.48)            | 0.49 (0.71)              |
|      | 12   | 1.93 (2.22)            | 0.54 (1.01)              |

Table 6.21 Relative error (Adsorption temp. = 70°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 10$ [%] | $10 \leq t \leq 100$ [%] |
|------|------|------------------------|--------------------------|
| 70°C | 1    | 15.57 (17.55)          | 3.84 (3.60)              |
|      | 2    | 7.43 (8.32)            | 1.56 (1.59)              |
|      | 3    | 5.67 (5.13)            | 0.82 (0.94)              |
|      | 4    | 4.52 (7.33)            | 1.48 (0.69)              |
|      | 5    | 3.93 (4.93)            | 0.81 (0.68)              |
|      | 6    | 4.79 (4.48)            | 0.41 (0.42)              |
|      | 7    | 4.41 (4.30)            | 0.32 (0.33)              |
|      | 8    | 2.47 (2.11)            | 0.83 (0.79)              |
|      | 9    | 3.21 (3.18)            | 0.49 (0.49)              |
|      | 10   | 3.53 (3.70)            | 0.44 (0.48)              |
|      | 11   | 2.83 (3.09)            | 0.48 (0.51)              |

フィッティングにより得られた  $D'$  は 30°C では  $6.59 \times 10^{-13}$ , 50°C では  $1.27 \times 10^{-12}$ , 30°C では  $2.23 \times 10^{-12}$  であった. これらの値から  $D'_0$  および  $E'$  を近似により求めることができる. 近似の結果,  $D'_0 = 2.1 \times 10^{-8}$ ,  $E' = 26160$  となった. Fig. 6.17 は  $D'_0$  および  $E'$  を代入したマイクロ孔拡散係数式を破線で, 第 5.2.2 節で算出したプロット毎の拡散係数のプロットを丸で表している. マイクロ孔拡散係数式は Maxsorb III-R-32 の拡散係数の吸着量依存をよく表現できていることが分かる.

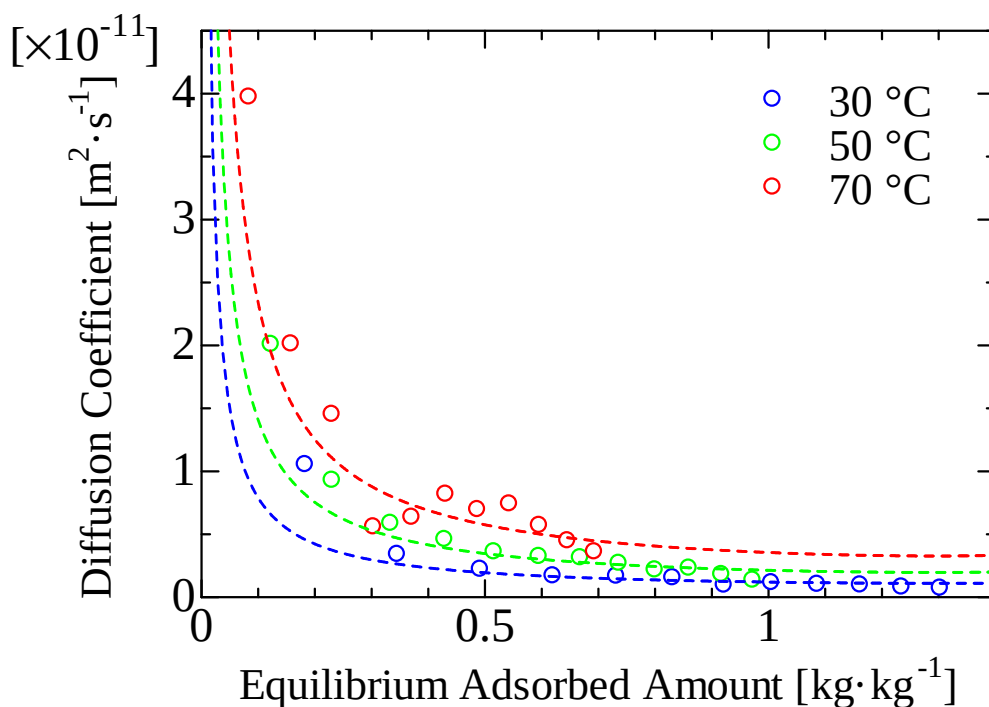


Fig. 6.17 Comparison between coefficient values of Eq. 6.51 and coefficient values in section 5.2.2

### 6.3.3 ミクロ孔内における拡散係数式を用いたエタノール – 活性炭の吸着速度解析

Fig. 6.18 に吸着剤温度 30°C での実験全ての時間変化と近似した吸着速度モデルを示している．また，実験結果とミクロ孔におけるモデルの誤差率を Table 6.22, Table 6.23, Table 6.24 に示す．カッコ内は第 5.2.3 節での誤差率を表している．これらの誤差率から 7 点目までは  $0 \leq t \leq 100$ ,  $100 \leq t \leq 500$  共に大きな差は見られなかった．8 点目以降に関しては確かに誤差は見て取れるが，これは飽和蒸気圧近くになり吸着現象が不安定になっていると考えられる．しかし，飽和蒸気圧付近の吸着量の変化は小さくシミュレーションに採用しても影響がないと考えられる．したがって，ミクロ孔拡散係数式はどの吸着量のときでも精度よく拡散係数を表現できているといえる．

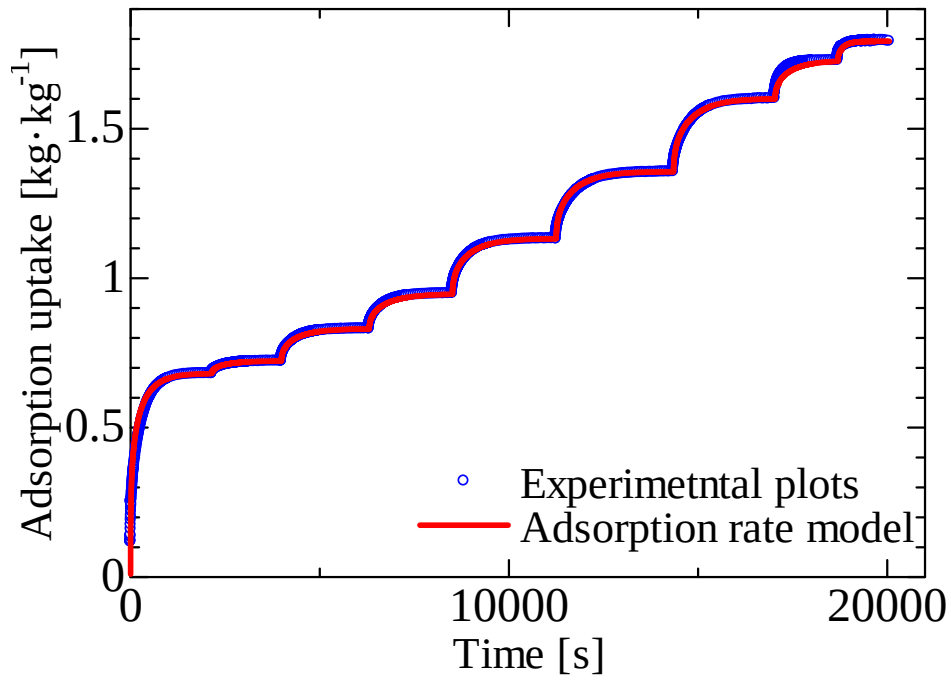


Fig. 6.18 Adsorption uptake of SAC2 and ethanol pairs at 30°C with adsorption rate model

Table 6.22 Relative error (Adsorption temp. = 30°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 30°C | 1    | 37.38 (21.75)           | 10.12 (1.64)              |
|      | 2    | 0.19 (0.07)             | 0.18 (0.33)               |
|      | 3    | 0.46 (0.44)             | 0.26 (0.16)               |
|      | 4    | 0.20 (0.37)             | 0.23 (0.79)               |
|      | 5    | 0.42 (0.35)             | 1.32 (1.51)               |
|      | 6    | 1.09 (0.46)             | 0.87 (0.26)               |
|      | 7    | 0.81 (0.53)             | 1.22 (1.66)               |
|      | 8    | 0.88 (0.12)             | 0.33 (0.44)               |
|      | 9    | 0.40 (0.20)             | 0.10 (0.06)               |

Table 6.23 Relative error (Adsorption temp. = 50°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 50°C | 1    | 27.45 (12.37)           | 4.60 (5.53)               |
|      | 2    | 2.20 (2.02)             | 2.42 (0.63)               |
|      | 3    | 1.75 (0.49)             | 1.29 (0.17)               |
|      | 4    | 0.22 (0.57)             | 0.17 (0.05)               |
|      | 5    | 0.66 (0.55)             | 0.63 (0.03)               |
|      | 6    | 0.48 (0.61)             | 0.36 (0.13)               |
|      | 7    | 1.32 (1.28)             | 0.51 (0.49)               |
|      | 8    | 0.63 (0.87)             | 1.37 (0.15)               |
|      | 9    | 0.66 (0.24)             | 0.75 (0.06)               |

Table 6.24 Relative error (Adsorption temp. = 70°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 70°C | 1    | 3.73 (6.84)             | 1.34 (1.33)               |
|      | 2    | 4.37 (3.74)             | 0.60 (0.84)               |
|      | 3    | 2.56 (3.24)             | 1.34 (1.48)               |
|      | 4    | 2.52 (3.37)             | 1.70 (1.80)               |
|      | 5    | 2.12 (3.45)             | 1.16 (0.89)               |
|      | 6    | 3.01 (3.10)             | 0.27 (0.58)               |
|      | 7    | 2.31 (0.83)             | 1.58 (0.04)               |
|      | 8    | 4.40 (1.08)             | 1.72 (0.81)               |

フィッティングにより得られた  $D'$  は 30°C では  $6.59 \times 10^{-13}$ , 50°C では  $1.27 \times 10^{-12}$ , 30°C では  $2.23 \times 10^{-12}$  であった. これらの値から  $D'_0$  および  $E'$  を近似により求めることができる. 近似の結果,  $D'_0 = 5.1 \times 10^{-9}$ ,  $E' = 33317$  となった. Fig. 6.19 は  $D'_0$  および  $E'$  を代入したマイクロ孔拡散係数式を破線で, 第 5.2.3 節で算出したプロット毎の拡散係数のプロットを丸で

表している。ミクロ孔拡散係数式は SAC2-エタノールの拡散係数の吸着量依存をよく表現できていることが分かる。

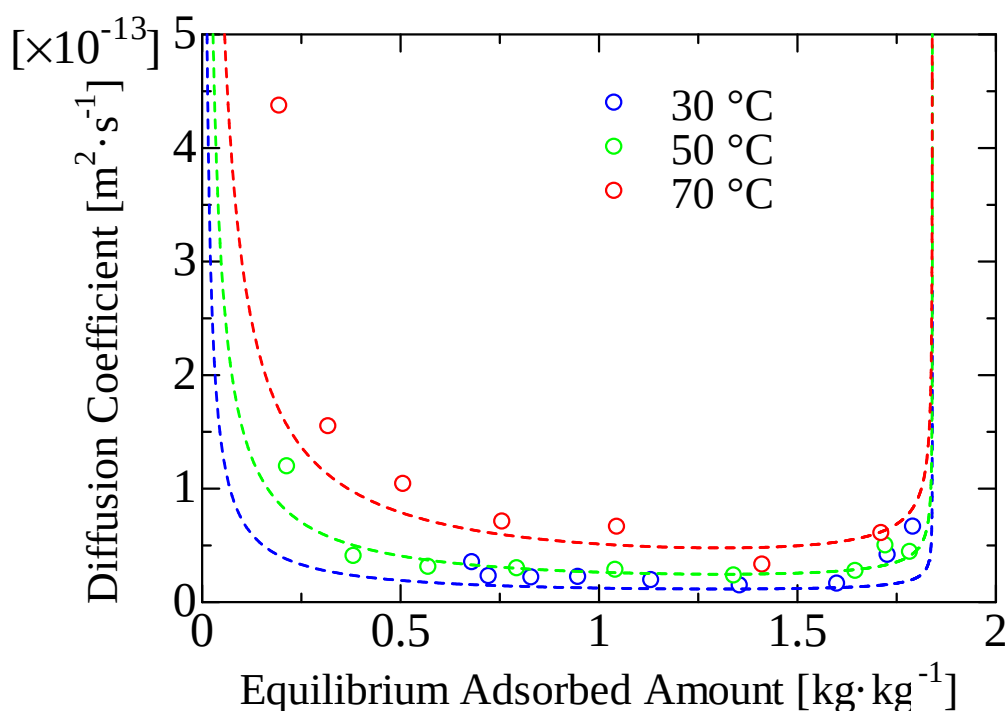


Fig. 6.19 Comparison between coefficient values of Eq. 6.51 and coefficient values in section 5.2.3

#### 6.3.4 ミクロ孔内における拡散係数式を用いた水 – シリカゲルの吸着速度解析

Fig. 6.20 に吸着剤温度 30°C での実験全ての時間変化と近似した吸着速度モデルを示している。また、実験結果とミクロ孔におけるモデルの誤差率を Table 6.25, Table 6.26, Table 6.27 に示す。カッコ内は第 5.2.4 節での誤差率を表している。これらの誤差率からミクロ孔内における拡散係数式を用いると、誤差が大きくなっていることが分かる。これはシリカゲルの細孔が多くメソ孔を含んでいることが原因と考えられる。しかし、誤差率全体的に 10 %を下回っておりシュミレーションを行う上では問題がない程度と考えられる。したがって、ミクロ孔拡散係数式はどの吸着量のときでも精度よく拡散係数を表現できているといえる。

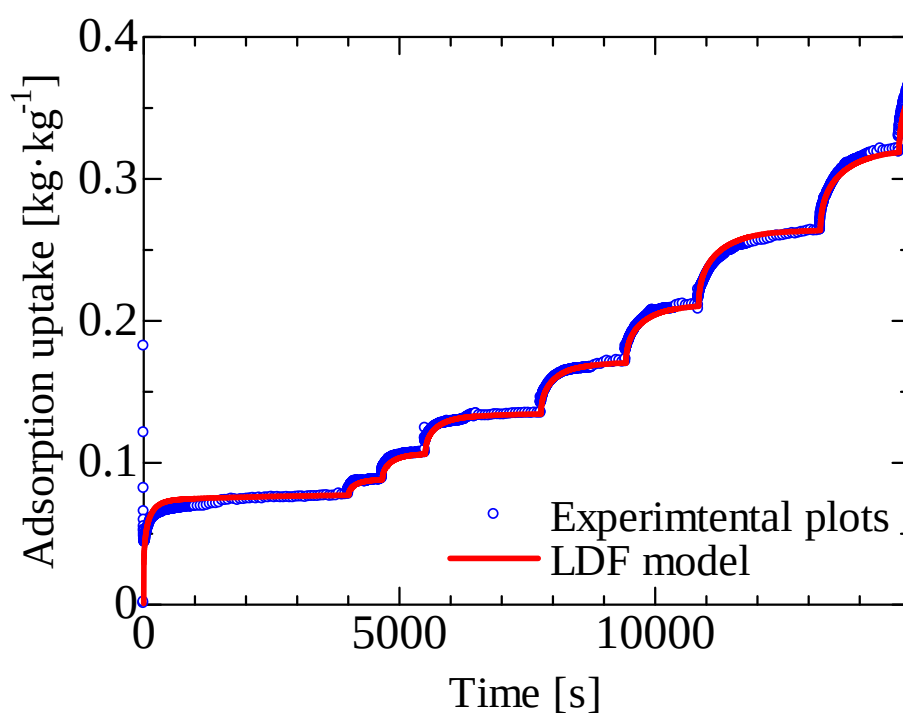


Fig. 6.20 Adsorption uptake of Silica gel and water pairs at 30°C with adsorption rate model

Table 6.25 Relative error (Adsorption temp. = 30°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 30°C | 1    | 39.79 (27.71)           | 8.86 (11.20)              |
|      | 2    | 2.50 (0.76)             | 1.00 (0.85)               |
|      | 3    | 3.21 (1.09)             | 2.12 (0.35)               |
|      | 4    | 3.14 (2.93)             | 0.70 (0.71)               |
|      | 5    | 1.43 (1.46)             | 0.44 (0.25)               |
|      | 6    | 1.17 (0.87)             | 0.81 (0.18)               |
|      | 7    | 1.52 (0.75)             | 2.19 (0.13)               |
|      | 8    | 0.23 (0.30)             | 0.41 (0.35)               |
|      | 9    | 1.56 (0.43)             | 2.34 (0.25)               |
|      | 10   | 1.59 (0.40)             | 1.66 (0.16)               |

Table 6.26 Relative error (Adsorption temp. = 50°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 50°C | 1    | 23.25 (24.40)           | (11.26)                   |
|      | 2    | 1.96 (1.20)             | (0.79)                    |
|      | 3    | 2.93 (2.78)             | (1.81)                    |
|      | 4    | 2.55 (3.01)             | (1.28)                    |
|      | 5    | 3.39 (2.71)             | (1.22)                    |
|      | 6    | 3.03 (3.50)             | (0.56)                    |
|      | 7    | 2.55 (2.78)             | (0.30)                    |
|      | 8    | 0.99 (1.72)             | (0.14)                    |
|      | 9    | 1.15 (6.36)             | (1.23)                    |
|      | 10   | 1.55 (2.26)             | (0.15)                    |
|      | 11   | 3.02 (2.31)             | (0.12)                    |
|      | 12   | 6.41 (2.09)             | (0.70)                    |

Table 6.27 Relative error (Adsorption temp. = 70°C)

|      | ステップ | $0 \leq t \leq 100$ [%] | $100 \leq t \leq 500$ [%] |
|------|------|-------------------------|---------------------------|
| 70°C | 1    | 18.55 (30.12)           | 1.61 (1.73)               |
|      | 2    | 7.30 (6.20)             | 5.01 (4.12)               |
|      | 3    | 3.59 (3.61)             | 0.99 (0.94)               |
|      | 4    | 2.74 (2.83)             | 0.82 (0.94)               |
|      | 5    | 4.86 (3.33)             | 0.43 (0.51)               |
|      | 6    | 4.71 (2.73)             | 0.40 (0.86)               |
|      | 7    | 2.98 (2.35)             | 0.36 (0.60)               |
|      | 8    | 2.73 (5.07)             | 0.88 (0.72)               |
|      | 9    | 3.63 (4.99)             | 2.35 (0.25)               |
|      | 10   | 4.16 (3.78)             | 5.28 (0.51)               |
|      | 11   | 6.44 (2.21)             | 5.56 (0.40)               |

フィッティングにより得られた  $D'$  は  $30^{\circ}\text{C}$  では  $1.25 \times 10^{-13}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  では  $2.15 \times 10^{-13}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$  では  $2.20 \times 10^{-13}$  であった. この結果から  $50^{\circ}\text{C}$  と  $70^{\circ}\text{C}$  の  $D'$  は, ほぼ等しい値となっている. これは, 6.1.4 での結果と同じである. 本来であれば  $70^{\circ}\text{C}$  の見かけの拡散係数が大きくならなければならない. これらの値から  $D'_0$  および  $E'$  を近似により求める. 近似の結果,  $D'_0 = 1.63 \times 10^{-11}$ ,  $E' = 12283$  となった. Fig. 6.21 は  $D'_0$  および  $E'$  を代入したミクロ孔拡散係数式を破線で, 第 5.2.4 節で算出したプロット毎の拡散係数のプロットを丸で表している.  $50^{\circ}\text{C}$  と  $70^{\circ}\text{C}$  で拡散係数の差が大きいいためアレニウスの式ではうまく表現できていないことが分かる.

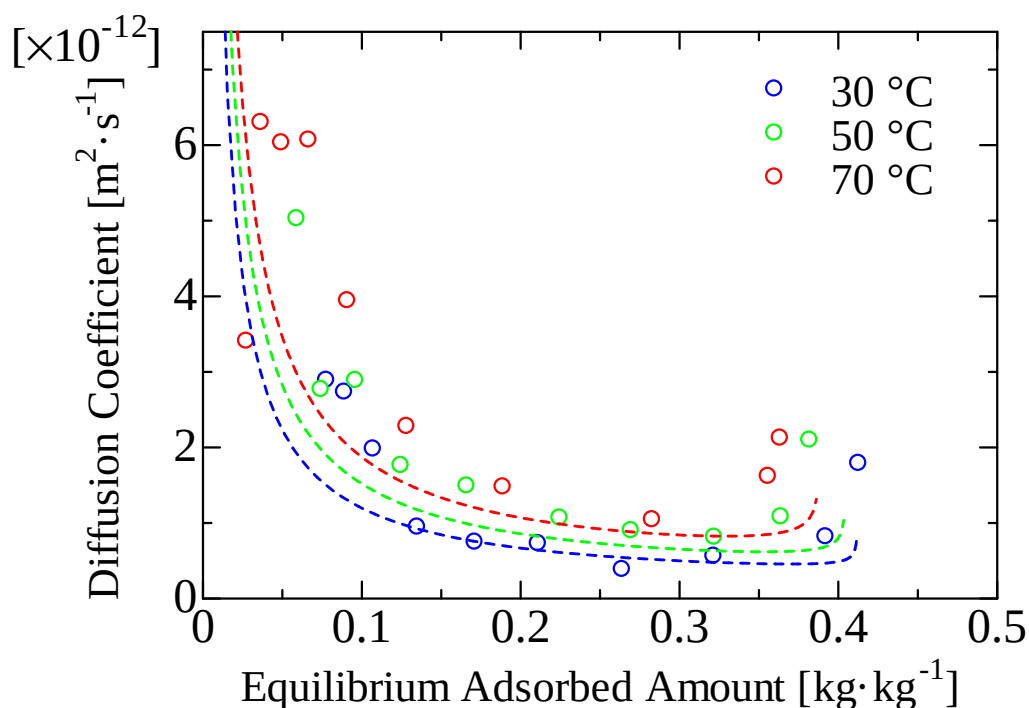


Fig. 6.21 Comparison between coefficient values of Eq. 6.51 and coefficient values in section 6.2.4

## 第7章

### ミクロ孔拡散係数式のパラメータ考察

第 5.3 節ではミクロ孔拡散係数を用いて吸着速度の解析を行った．見かけの拡散係数  $D'_0$  を変数として実験結果にフィッティングをすることで、 $D'_0$  の最適値を見つけることができた．そこでより多くの実験データを元に同じ解析を行い活性炭の物性値の違いがパラメータに与える影響を調べる．過去に研究室内で Ibrahim ら<sup>[15][16]</sup>によって取得された吸着速度データをお借りし、本論文で記載している実験データと合わせて考察を行う．

#### 7.1 吸着剤

過去に研究室内で取得されたデータは全て活性炭—エタノールという組み合わせではあるが、活性炭の特徴がそれぞれ異なる．解析に使用した活性炭は Table 7.1 で示す 5 つである．まず、MaxsorbⅢである．第 2.2 節で紹介したものと基本的な物性値は同じであるが、第 2 章で用いたのはカッコ内のように吸着剤粒子径が 82.5  $\mu\text{m}$  であるのに対し、過去に取得されたときの MaxsorbⅢの吸着剤粒子径は 105  $\mu\text{m}$  である．2 つ目の活性炭は MaxsorbⅢ- $\text{H}_2$  である．この活性炭は MaxsorbⅢを  $\text{H}_2$  により細孔内にある官能基を除去したものである．Table 7.2 を見ると MaxsorbⅢ- $\text{H}_2$  は MaxsorbⅢに比べ酸素原子の割合が小さくなっていることが分かる．3 つ目の活性炭は MaxsorbⅢ- $\text{H}_2$ -KOH である．この活性炭は MaxsorbⅢ内の官能基を  $\text{H}_2$  により除去した後、KOH を細孔内に付加させたものである．そのため、Table 7.2 をみると活性炭の酸素原子の割合が大きいことが分かる．1 つ目から 3 つ目までの活性炭は 2 nm 以下の細孔であるミクロ孔を多く持つ吸着剤である．4 つ目の活性炭は SAC1 である．この吸着剤は MaxsorbⅢが基にはなっておらず新規開発活性炭である．MaxsorbⅢ関連の吸着剤と大きく違うのは 2 nm 以上の細孔であるメソ孔を含んでいることである．また、細孔径も MaxsorbⅢが基になっているものに比べ大きくなっている．しかし、吸着剤分子半径は MaxsorbⅢに比べ約 20 %ほどの大きさになっている．5 つ目の活性炭は SAC2 である．この活性炭も SAC1 と同じくメソ孔を含んでいる．また、合計細孔容積と平均細孔径が他の物に比べ非常に大きくなっている．しかし、比表面積は他の物とほぼ同じであり、吸着剤粒子径も SAC1 とほぼ同じである．粒子径におけるカッコ内は第 3 章で用いた SAC2 の粒径である．

Table 7.1 Physical properties of adsorbent

| Sample                                | Total surface area<br>[m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Micropore volume<br>[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Total pore volume<br>[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ] | Average pore width<br>[nm] | Particle size<br>[μm] |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Maxsorb III                           | 3045                                                     | 1.7                                                     | 1.7                                                      | 1.11                       | 105(82.5)             |
| Maxsorb III<br>- H <sub>2</sub>       | 3029                                                     | 1.73                                                    | 1.73                                                     | 1.15                       | 107                   |
| Maxsorb III<br>- H <sub>2</sub> - KOH | 2992                                                     | 1.65                                                    | 1.65                                                     | 1.11                       | 100                   |
| SAC1                                  | 2962                                                     | 1.76                                                    | 1.86                                                     | 1.22                       | 26                    |
| SAC2                                  | 2992                                                     | 2.29                                                    | 2.52                                                     | 1.62                       | 23(19.5)              |

Table 7.2 Elemental composition of adsorbent

| Sample                                | C<br>[%] | H<br>[%] | N<br>[%] | O<br>[%] | O/C   |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-------|
| Maxsorb III                           | 95.13    | 0.14     | 0.25     | 4.35     | 0.034 |
| Maxsorb III<br>- H <sub>2</sub>       | 97.91    | 0.22     | 0.12     | 1.75     | 0.013 |
| Maxsorb III<br>- H <sub>2</sub> - KOH | 89.15    | 0.27     | 0.08     | 10.46    | 0.088 |
| SAC1                                  | 94.86    | 0.26     | 0.19     | 4.69     | 0.037 |
| SAC2                                  | 95.18    | 0.22     | 0.26     | 4.34     | 0.034 |

## 7.2 ミクロ孔拡散係数式のパラメータ解析結果

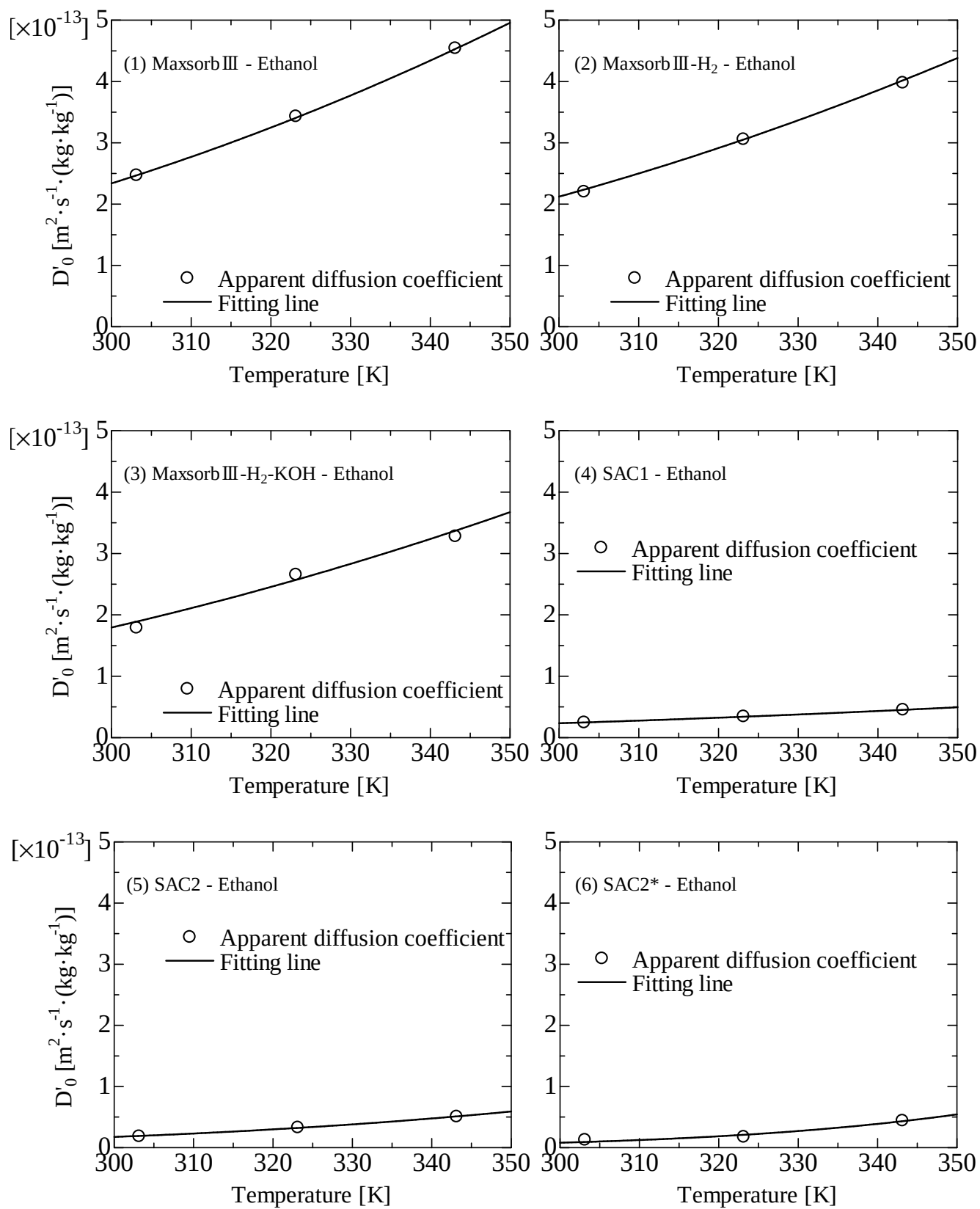
第 5.3 節で行った解析と同じ方法で過去に取得された実験結果の解析の結果得られたパラメータを Table 7.3 に示す。また、実験から得られた見かけの拡散係数と Eq. 6.49 をフィッティングした結果を Fig. 7.1 に示す。この内、(6), (7), (8)はそれぞれ第 6.3.3 節, 第 6.3.2 節, 第 6.3.4 節で解析した結果である。Fig. 7.1 よりどの活性炭であっても精度よく表すこ

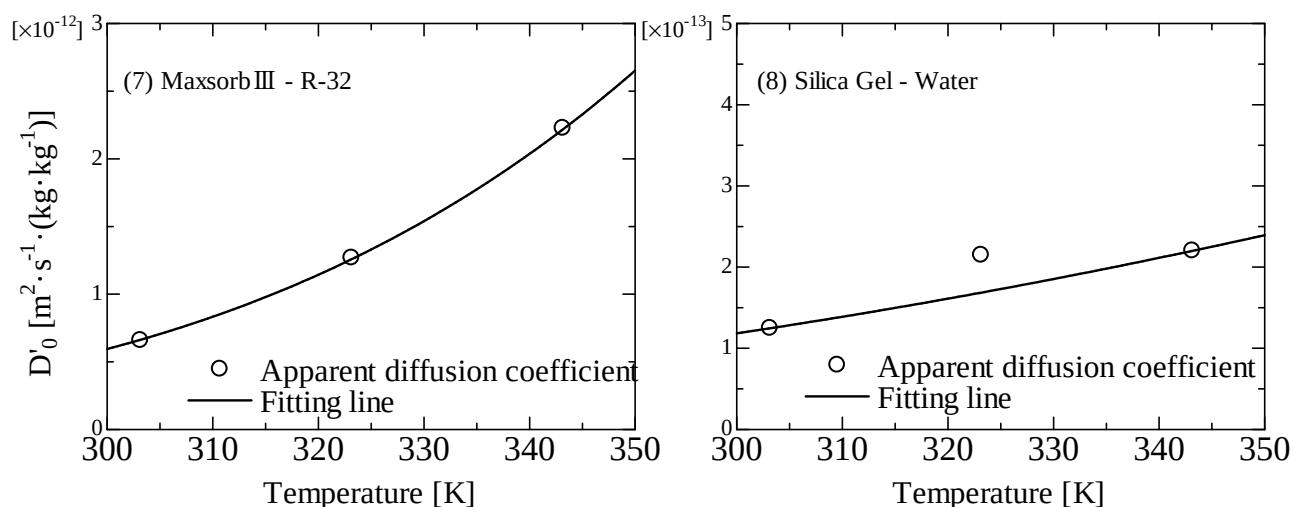
とができています。吸着質にエタノールを用いたもので MaxsorbⅢ由来の 3 つの結果を比べてみる。3 つの中では MaxsorbⅢの吸着速度が最も速いことが分かる。MaxsorbⅢ-H<sub>2</sub> はエタノールと親和性が高い官能基が除去されているにも関わらず、MaxsorbⅢよりも拡散係数が小さい。また、MaxsorbⅢ-H<sub>2</sub>-KOH はエタノールと親和性が高い KOH 官能基を多く含んでいるにも関わらず、MaxsorbⅢよりも拡散係数が小さい。つまり、官能基が吸着速度に与える影響は大きくないことが分かる。次に MaxsorbⅢ由来の拡散係数と SAC 系の拡散係数を比較すると、SAC 系の吸着速度がかなり小さいことが分かる。本解析では拡散方程式における細孔長さは粒半径として計算している。そのため、粒径が小さい SAC 系の活性炭の細孔長さは MaxsorbⅢ由来の細孔長さより 20 %ほど小さくなっている。このことが拡散係数の解析結果に与える影響は大きいと考えられる。つまり、細孔長さの定義がはっきりしなければ正確な拡散係数を求めることができない。

Table 7.3 fitting parameter of micro diffusion coefficient equation

| Adsorbate | Adsorbent                    | $D'_0$                | $E$   |
|-----------|------------------------------|-----------------------|-------|
| Ethanol   | MaxsorbⅢ                     | $4.5 \times 10^{-11}$ | 13119 |
|           | MaxsorbⅢ - H <sub>2</sub>    | $3.4 \times 10^{-11}$ | 12662 |
|           | MaxsorbⅢ-H <sub>2</sub> -KOH | $2.7 \times 10^{-11}$ | 12505 |
|           | SAC1                         | $4.4 \times 10^{-12}$ | 13061 |
|           | SAC2                         | $8.7 \times 10^{-11}$ | 21226 |
|           | SAC2*                        | $5.1 \times 10^{-9}$  | 33317 |
| R-32      | MaxsorbⅢ                     | $2.1 \times 10^{-8}$  | 26161 |
| Water     | Silica Gel                   | $1.6 \times 10^{-11}$ | 12283 |

\*第 3 章にて実験を行った際の解析結果，第 5 章参照



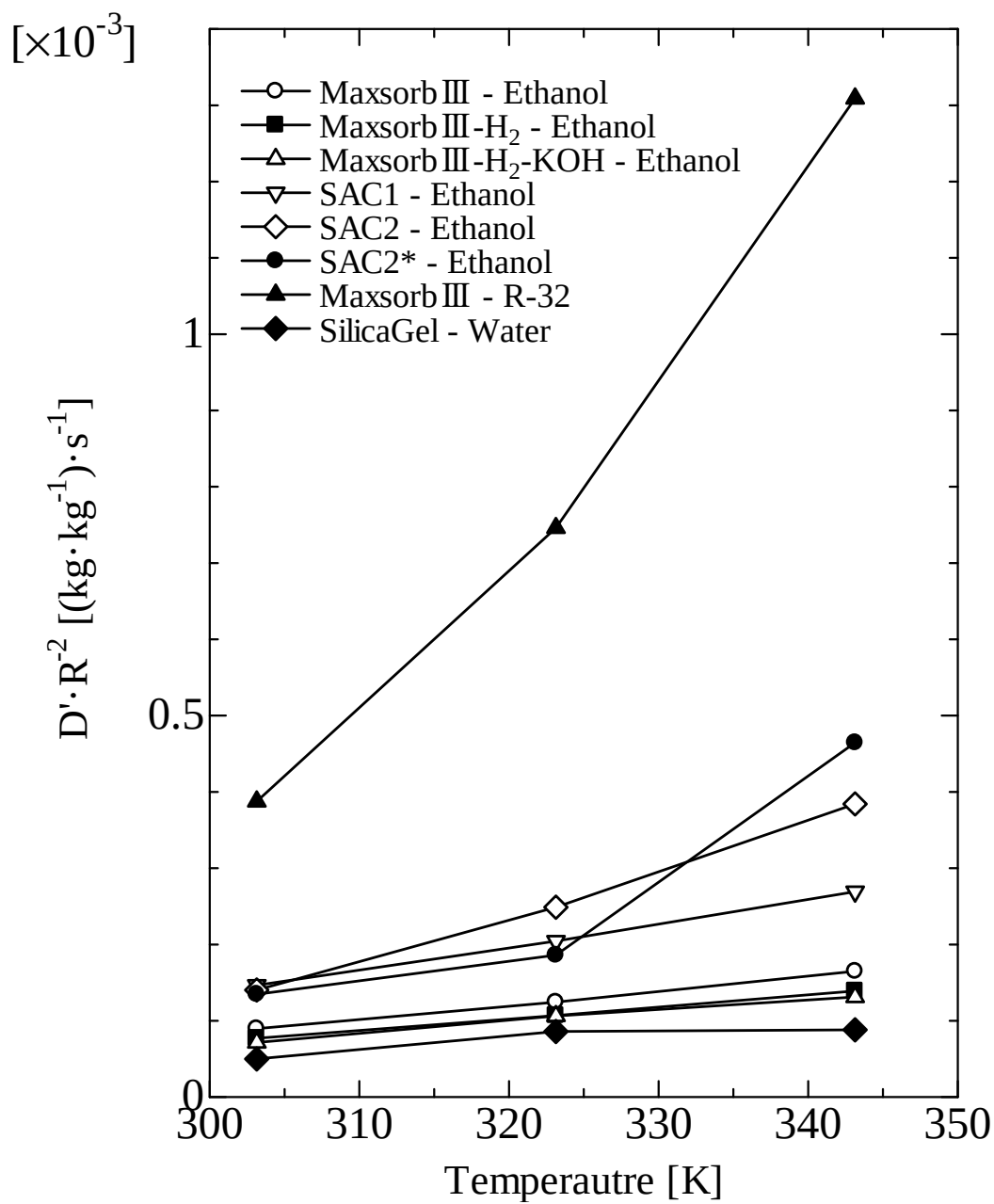


\* (6) の SAC2 は第 3 章にて実験を行った際の解析結果

Fig. 7.1 Apparent diffusion coefficient vs Fitting line

特に活性炭は細孔がスリット状の形をしており、また、細孔の大きさの分布も大きいため、細孔長さを決定することは非常に困難である。そこで  $D'_0/R^2$  の値で比較することにする。拡散方程式では拡散係数は  $D/R^2$  のように細孔長さとセットとなって導出される。つまり拡散速度は拡散係数だけではなく細孔長さも大きく影響している。したがって、本来は  $D'_0/R^2$  の形で解析する方が良いと思われる。Fig. 7.2 に  $D'_0/R^2$  の温度変化を吸着剤/吸着質の組み合わせごとにプロットしている。これを見ると吸着質がエタノールの場合、Maxsorb III 由来の 3 つの吸着剤では  $D'_0/R^2$  にはほとんど差がないことが分かる。また、SAC 系の吸着速度は Maxsorb III 由来のものより速いことが分かる。これは細孔径に比例している可能性がある。細孔径が大きい方が吸着質分子の動きの自由度が大きく拡散しやすいからである。次に Maxsorb III - Ethanol と Maxsorb III - R-32 の吸着速度を比較する。Fig. 7.2 より Maxsorb III - R-32 の吸着速度の方が大きくなっていることが分かる。これは、R-32 の方がエタノールよりも吸着状態での移動が速いということになる。吸着現象はミクロの現象でマクロの現象では説明するのは困難であるが、エタノールと R-32 の粘性のような物性に関わっていると考えられる。2 つの吸着質の粘性を比較してみると R-32 は  $30^\circ\text{C}$  で  $0.0001 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$  でエタノールは  $0.0009 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$  であり、R-32 の方が拡散しやすいことを示してい

る. このことが一つの要因となっていると考えられる.



\*この SAC2 は第 3 章にて実験を行った際の解析結果

Fig. 7.2  $D'_0/R^2$  vs Temperature

## 第8章 総括

### 8.1 R-32 と活性炭(MaxsorbⅢ)の組み合わせにおける吸着特性

吸着式冷凍機の小型化を目指すため、高圧冷媒の R-32 フロン系冷媒を使用した。また、フロン系冷媒と親和性が高い活性炭を吸着剤として使用した。そして、R-32 と活性炭による吸着特性実験を行った。以下に本研究で得られた知見の総括を行う。

#### 平衡吸着量測定

容量法を用いて吸着量測定実験を行い、活性炭の粒径が  $82.5\ \mu\text{m}$ 、吸着温度  $30\ ^\circ\text{C}$ 、 $50\ ^\circ\text{C}$ 、 $70\ ^\circ\text{C}$  で段階的に冷媒の導入圧力を大きくし、吸着量測定及び吸着速度測定を行った。MaxsorbⅢと呼ばれる活性炭は  $2\ \text{nm}$  以下のマイクロ孔を有するため、かなり低い相対圧から毛管凝縮現象が起こり、低相対圧から吸着量増加率が大きくなるといった結果を得た。

吸着剤として活性炭を使用した場合の吸着等温線の予測式として用いられる D-A 式を使用して、実験値に近似した。その結果、D-A 式によって、実験値を基準にして誤差率 4.3% 以内で実験値を表現することができた。

#### 吸着速度解析

LDF モデルを使用した解析では、実験から得られた吸着速度をうまく表現することができなかった。LDF モデルでは細孔内に侵入した吸着質分子の動きを考慮できていないため、誤差率が大きくなったと考えられる。また、吸着速度の指標である拡散係数を定数として解析を行ったが、実際には吸着量により変化していることが判明した。

次により厳密な拡散方程式である、極座標系一次元非定常拡散方程式を用いて吸着速度の解析を行った。その結果、LDF モデルよりも誤差率が小さくなり、精度よく近似できていることが分かった。しかし、ここでも拡散係数は定数として解析を行ったため、R-32 と活性炭による吸着速度解析では温度のみにしか依存しない拡散係数であるアレニウス式では表現できないことが確認できた。

そこで、拡散係数にマイクロ孔拡散の場合に用いることができる拡散係数式を使用して、解析を行った。この拡散係数式は吸着量や吸着質の圧力に依存している。前述の拡散係数

式を使用して解析及び近似を行った結果、変数が一つであるのにも関わらず非常に精度良く近似することができた。

## 8.2 エタノールと活性炭(SAC2)の組み合わせにおける吸着特性

エタノールは自然冷媒であり、フロン系冷媒が規制されるなか、非常に注目されている冷媒の一つである。また、SAC2 と名付けられた活性炭は MaxsorbⅢ に比べ細孔容積が大きく、より多くの吸着量を望むことができる。吸着量が大きくなれば同容積の吸着器に対する冷凍機の出力が大きくなる。そこで、エタノールと活性炭における吸着特性実験を行い、解析した。

### 平衡吸着量測定

磁気浮遊天秤式吸着量測定装置を用い重量法にて吸着量を測定した。SAC2 はミクロ孔を有してはいるが、同時にメソ孔も有している。そのため MaxsorbⅢ に比べ吸着等温線は低相対圧での吸着量増加率は MaxsorbⅢ ほど大きくはない。しかし、細孔容積が大きいため飽和吸着量が大きくなるという結果が得られた。

吸着剤として活性炭を使用した場合の吸着等温線の予測式として用いられる D-A 式を使用して、実験値に近似した。その結果、D-A 式によって、実験値を基準にして誤差率 4.9% 以内で実験値を表現することができた。

### 吸着速度解析

LDF モデルを使用した解析では、実験から得られた吸着速度をうまく表現することができなかった。LDF モデルでは細孔内に侵入した吸着質分子の動きを考慮できていないため、誤差率が大きくなったと考えられる。また、吸着速度の指標である拡散係数を定数として解析を行ったが、実際には吸着量により変化していることが判明した。

次により厳密な拡散方程式である、極座標系一次元非定常拡散方程式を用いて吸着速度の解析を行った。その結果、LDF モデルよりも誤差率が小さくなり、精度よく近似できていることが分かった。しかし、ここでも拡散係数は定数として解析を行ったため、エタノールと活性炭による吸着速度解析では温度のみにしか依存しない拡散係数であるアレニウス式では表現できないことが確認できた。

そこで、拡散係数にミクロ孔拡散の場合に用いることができる拡散係数式を使用して、解析を行った。この拡散係数式は吸着量や吸着質の圧力に依存している。前述の拡散係数式を使用して解析及び近似を行った結果、変数が一つであるのにも関わらず非常に精度良く近似することができた。

### 8.3 水とシリカゲル(Silica Gel typeA)の組み合わせにおける吸着特性

水とシリカゲルの組み合わせは吸着式冷凍機だけではなくデシカント空調などにも応用されている。しかし、この組み合わせの吸着速度のモデル化が不十分であるため、吸着特性実験を行い、解析した。

#### 平衡吸着量測定

磁気浮遊天秤式吸着量測定装置を用い重量法にて吸着量を測定した。シリカゲルはミクロ孔を有してはいるが、同時にメソ孔も有している。そのため SAC2 のように低相対圧での吸着量増加率は大きくはない。

吸着剤として活性炭を使用した場合の吸着等温線の予測式として用いられる D-A 式を使用して、実験値に近似した。その結果、D-A 式によって、実験値を基準にして誤差率 13.8% と精度よく近似することはできなかった。しかし、ミクロ孔を有する際に吸着等温線の予測式として用いられる Toth 式に関しては 8.19% と精度よく近似できた。

#### 吸着速度解析

LDF モデルを使用した解析では、実験から得られた吸着速度をうまく表現することができなかった。LDF モデルでは細孔内に侵入した吸着質分子の動きを考慮できていないため、誤差率が大きくなったと考えられる。また、吸着速度の指標である拡散係数を定数として解析を行ったが、実際には吸着量により変化していることが判明した。

次により厳密な拡散方程式である、極座標系一次元非定常拡散方程式を用いて吸着速度の解析を行った。その結果、LDF モデルよりも誤差率が小さくなり、精度よく近似できていることが分かった。しかし、ここでも拡散係数は定数として解析を行ったため、水とシリカゲルによる吸着速度解析では温度のみにしか依存しない拡散係数であるアレニウス式では表現できないことが確認できた。

そこで、拡散係数にミクロ孔拡散の場合に用いることができる拡散係数式を使用して、解析を行った。この拡散係数式は吸着量や吸着質の圧力に依存している。前述の拡散係数式を使用して解析及び近似を行った結果、変数が一つであるのにも関わらず非常に精度良く近似することができた。

#### 8.4 ミクロ孔で有効な拡散係数式による様々な活性炭の吸着速度測定

過去に研究室で取得された吸着速度データを使用して、実際に速度に差があるのかを調べた。ミクロ孔で使用できる拡散係数式により近似し、最適値にされた変数の値を比較した。その結果、同じ活性炭という種類であるにも関わらず、吸着速度に差が生じることが分かった。特に、MaxsorbⅢ由来の活性炭 3 つの吸着速度は変わらず、官能基が吸着速度に与える影響は小さいということが分かる。また、MaxsorbⅢよりも細孔径が大きい SAC2の方が吸着速度は大きくなった。これは細孔径の大きさが吸着速度に影響を与えていると考えられる。また、吸着質がエタノールに比べ R-32 フロン系冷媒の方が吸着速度は大きくなった。

以上のように吸着剤細孔内における物質移動解析手法を確立することができた。また、この手法により他の吸着質および吸着剤の吸着速度と比較することができる。

## 謝辞

九州大学大学院総合理工学府教授 宮崎 隆彦 先生には、本研究の遂行に当たり、的確な助言に加え、丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。また、この論文を執筆するにあたっても多くのご指導、ご鞭撻を賜りました。深く感謝の意を表し心から深く御礼申し上げます。

九州大学大学院総合理工学府教授 小山 繁 先生には、本研究の遂行や研究室での生活などの研究以外の部分でも様々な助言を頂きました。ここに深く感謝の意を表し、心から御礼申し上げます。

九州大学大学院総合理工学研究院 高田 信夫 技術専門職員には、実験室の環境整備や、装置、機器の技術的なご指導、ご鞭撻を賜りました。深く感謝の意を表し心から御礼申し上げます。

九州大学大学院総合理工学研究院 福田 翔 学術研究員には、研究の環境整備や専門知識関する助言に加え、研究室内の生活の部分でも支えていただきました。ここに深く感謝の意を表し、心から御礼申し上げます。

博士課程 3 年 Ms. Marzia Khanam, Ms. Shazia Hanif, 博士課程 2 年 Mr. Frantisek Miksik, Mr. Drakhnia Oleksii, 博士課程 1 年 Ms. Indri Yaningsi, Mr. Meng Xianhong, 修士課程 2 年 田村 航平 君, 田浦 哲平 君, 屋富祖 晃司 君, 平山 順基 君, 吉住 崇司 君, 福富 百合香 さん, 修士課程 1 年 大石 祥平 君, 川上 隼人 君, 竹田 那美 さん, 西村 裕太郎 くん, 竹里 光世 君, 植月 良祐 君, Mr. Abirham Yemanebirhan Tadesse, Mr. Fatin Haznawi, Mr. Weiyi Wu, Mr. Tahmid Hasan Rupam, Mr. Zhang Xiaodi, Mr. Uthpala Perera, 学部 4 年 武田 詢哉 君, 竹浦 弘一 君, 佐久間 航太 君, 川野 心優 君, には公私に渡り親切にご助言いただきました。吸着班のみなさん、同期の仲間は精神面においてもお世話になりました。心から感謝の意を表し、御礼申し上げます。研究室秘書の 大和 裕里 さんには、事務的な手続きや多くの便宜を図っていただきました。ここに、心から感謝の意を表し、深く御礼申し上げます。

最後に学生生活を温かく見守り、精神的にも経済的にも支えていただきました家族に感謝します。ありがとうございました。

## 参考文献

- [1] Ahmed A. Askalany, Bidyut Baran Saha, Experimental and theoretical study of adsorption kinetics of difluoromethane onto activated carbons, *International journal of refrigeration* 49, 2015, pp.160-168
- [2] Ahmed A. Askalany, Bidyut Baran Saha, Kutub Uddin, Takahiko Miyazaki, Shigeru Koyama, Kandadai Srinivasan, Ibrahim M. Ismail, Adsorption isotherms and heat of adsorption of difluoromethane on activated carbons, *Journal of chemical & engineering data*, 58, 2013, pp.2828-2834
- [3] Tsutomu Sumii, Takahiko Miyazaki, Bidyut Baran Saha, Shigeru Koyama, Study on adsorption heat pump cycle using activated carbon – R32 pair, *International workshop on environmental & engineering* 2014, paper no.416, pp.1-4
- [4] Daishiro Nakamoto, Miyazaki Takahiko, Bidyut Baran Saha, Shigeru Koyama, Simulation analysis on adsorption measurement of activated carbon – hydrofluorocarbon refrigerant by constant volumetric method, *National Heat Transfer Symposium of Japan* 2016,
- [5] Ibrahim I. El-Sharkawy, Kutub Uddin, Takahiko Miyazaki, Bidyut Baran Saha, Shigeru Koyama, Jin Miyawaki, Seong-Ho Yoon, Adsorption of ethanol onto parent and surface treated activated carbon powders, *International journal of heat and mass transfer*, 73, 2014, pp.445-455
- [6] Kutub Uddin, Ibrahim I. El-Sharkawy, Takahiko Miyazaki, Bidyut Baran Saha, Shigeru Koyama, Hyun-sig Kil, Jin Miyawaki, Seong-Ho Yoon, Adsorption characteristics of ethanol onto functional activated carbons with controlled oxygen content, *Applied thermal engineering*, 2014, pp.1-8
- [7] K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, J.Rouquerol, T.Siemieniewaska, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*, *Chem*, Vol.57, No.4, pp.603-619, 1985
- [8] Kawazoe, K., V.A. Astakhov, T. Kawai and Y. Eguchi: *ibid.*, 35, 1006 (1971)
- [9] Kawai, T.: *Kagaku Kogaku*, 40, 393 (1976)
- [10] Deryto-Marczewska, A. & Jaroniec, M., (1987) "Surface and Colloid Science", Vol.14, E. Matijevic, Ed., Plenum, p. 353.
- [11] E.Glueckauf, *Theory of chromatography*. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their

application to chromatography, Transactions of the Faraday Society, 1955, Vol.51, pp.1540-1550

[12] Ruthven, D.M. and R.I. Derrah, Transition state theory of zeolitic diffusion. Diffusion of CH<sub>4</sub> and CF<sub>4</sub> in 5A zeolite, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions1: Physical Chemistry in Condensed Phase, 68, 2332,(1972)

[13] Ruthven, D.M. and R.I. Derrah, Diffusion of monatomic and diatomic gases in 4A and 5A zeolites, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions1: Physical Chemistry in Condensed Phase, 71, 2031,(1975)

[14] Kazuya Chihara, Motoyuki Suzuki, Kunitaro Kawazoe, Concentration Dependence of Micropore Diffusions –Diffusion of Propylene in Molecular Sieving Carbon 5A, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.11, 1978, pp.153-155

[15] Ibrahim I. El-Sharkawy, Kutub Uddin, Takahiko Miyazaki, Bidyut Baran Saha, Shigeru Koyama, Jin Miyawaki, Seong-Ho Yoon, Adsorption of ethanol onto parent and surface treated activated carbon powders, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.73, 2014, pp.445-455

[16] Ibrahim I. El-Sharkawy, Kutub Uddin, Takahiko Miyazaki, Bidyut Baran Saha, Shigeru Koyama, Hyun-Sig Kil, Seong-Ho Yoon, Jin Miyawaki, Adsorption of ethanol onto phenol resin based adsorbents for developing next generation cooling systems, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.81, 2015, pp.171-178