

# メソポーラスシリカを用いた吸着蓄熱システムのシミュレーション

植月, 良祐  
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/2324/2558919>

---

出版情報 : 九州大学, 2018, 修士, 修士  
バージョン :  
権利関係 :

平成 30 年 度

修 士 論 文

メソポーラスシリカを用いた吸着蓄熱システムの  
シミュレーション

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

植 月 良 祐

指導教員 宮 崎 隆 彦

提出年月日 平成 31 年 2 月 6 日

<b>第1章 序論</b> .....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 排熱の有効活用 .....	1
1.1.2 蓄熱技術.....	3
1.1.3 ナノ多孔質材料 .....	4
1.1.3.1 ナノ多孔質材料の用途と分類 .....	4
1.1.3.2 メソポーラスシリカ .....	4
1.1.3.3 吸着特性 .....	6
1.1.3.4 メソポーラスシリカに関する従来の研究 .....	8
1.1.4 蓄熱システムの運用方法.....	9
1.2 研究目的.....	10
1.3 本論文の構成.....	10
<b>第2章 吸着材を用いた蓄熱システムのシミュレーションモデル</b> .....	11
2.1 吸着蓄熱システムのシミュレーションモデル .....	11
2.2 熱収支モデル式 .....	11
2.3 熱交換器の特性値の設定 .....	14
2.3.1 熱容量比.....	14
2.3.2 熱交換有効率.....	15
2.3.3 熱媒質量流量の設定 .....	15
2.4 ルンゲクッタ法の4次解法 .....	16
<b>第3章 シリカ吸着材料と水の吸着特性</b> .....	19
3.1 冷媒.....	19
3.2 吸着材.....	20
3.2.1 メソポーラスシリカ .....	20
3.2.1.1 吸着等温線 .....	20
3.2.1.2 吸着速度.....	28
3.2.2 RD 型シリカゲルと AQSOA-FAM-Z01 .....	29
3.2.2.1 吸着等温線 .....	29
3.3 熱収支式への適応.....	33

第4章 シミュレーション結果・考察.....	34
4.1 メソポーラスシリカを用いた吸着蓄熱システム .....	34
4.1.1. 各モードの作動時間・温度設定 .....	34
4.1.2 吸着蓄熱システムの挙動 .....	35
4.1.3 排熱温度による蓄熱システムの性能変化 .....	38
4.2 他の吸着材を用いた蓄熱システムとの比較 .....	41
4.2.1 システム熱効率 .....	41
4.2.2 吸着ベッドでの顕熱損失 .....	43
4.2.3 入力した熱量に対する顕熱損失量の割合 .....	45
第5章 総括 .....	47
5.1 結論 .....	47
5.2 今後の課題と展望 .....	48
謝辞 .....	49
参考文献 .....	50

## 記号表

$c$	比熱	$\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$
$D$	拡散係数	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$E$	活性化エネルギー	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$K$	吸着速度定数	$\text{s}^{-1}$
$L$	潜熱	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
$M$	質量	$\text{kg}$
$m$	質量流量	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
$P$	圧力	$\text{Pa}$
$Q$	熱量	$\text{J}$
$R$	吸着材半径	$\text{m}$
$R_{gas}$	気体定数	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$r$	半径	$\text{m}$
$T$	温度	$\text{K}$
$t$	時間	$\text{s}$
$W$	平衡吸着量	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$
$w$	吸着量	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\varepsilon$	熱交換有効度	-

## 添え字

$b$	吸着ベッド
$w$	作動媒体
$s$	吸着材
$f$	熱媒
$i$	入口
$o$	出口
$hex$	熱交換器
$ads$	吸着
$des$	脱着
$ws$	飽和水蒸気
$sen$	顕熱

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 排熱の有効活用

私たちは生活する上で多くのエネルギーを消費している。日本経済の発展に伴い、1973 年度から 2011 年度にかけて国内総生産は約 2.5 倍増加した。またその中で科学技術も発展し、生活の利便性や安全性が向上したことで、総消費エネルギー量も増加した。特に家庭部門と業務部門で消費されるエネルギーはおよそ 2.4 倍に増加し、日常での消費エネルギーが極めて増加している。そのため近年、地球温暖化やオゾン層破壊、天然資源の枯渇など多くの環境問題が発生し、省エネルギーが課題になっている。このような状況の中、低炭素社会実現のために再生可能エネルギーの使用の議論は積極的に行われ、排熱回収のような未利用エネルギー有効利用が注目されている。日常生活や産業において、排熱はさまざまなところから発生しており、これらの排熱は 100℃未満の低温排熱が多い。このような低温排熱を再利用することがエネルギーの高効率化につながると考えられている。しかし、排熱の発生と熱の需要は時間的に合わないことが多いことが課題になっている。この時間的アンバランスを解消するために、エネルギー貯蔵技術の利用が望まれている。

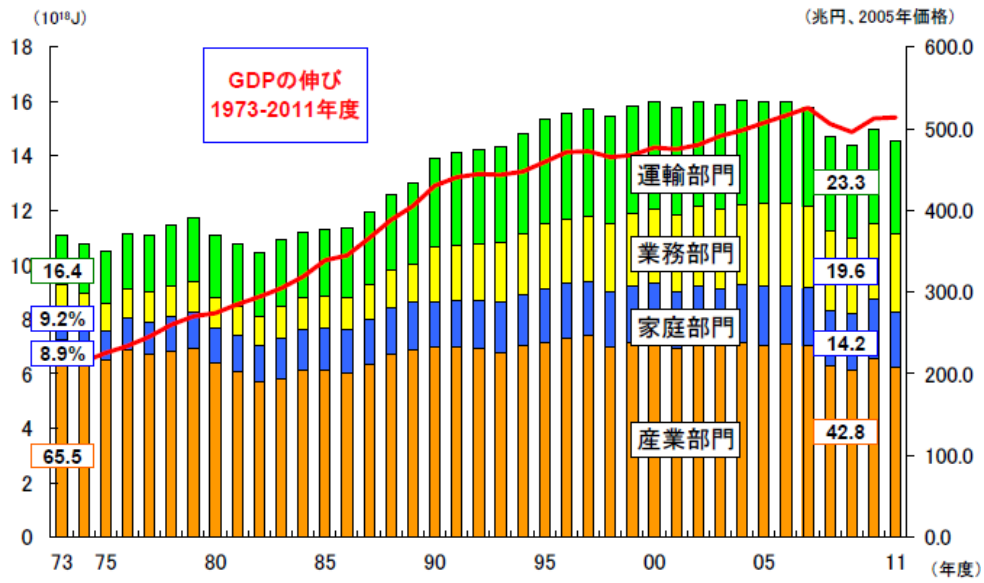


Fig.1-1 日本の年度のごとの部門別排熱量と GDP の伸び<sup>(1)</sup>

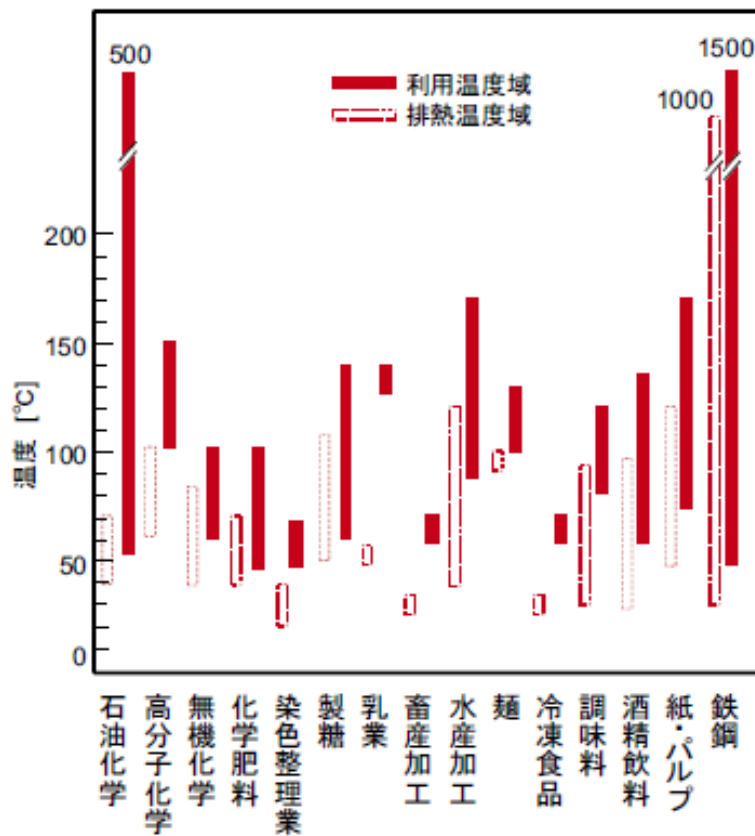


Fig.1-2 日本の職種別の熱利用温度域と排熱温度域<sup>(2)</sup>

### 1.1.2 蓄熱技術

熱エネルギーを貯蔵することを蓄熱といい，入出力するエネルギー形態が熱エネルギーである貯蔵方法である．蓄熱方法は大きく3つに分けられる．物質の温度変化を利用して熱エネルギーを蓄える顕熱蓄熱，物質の融解・凝固，または蒸発と凝縮を利用して熱エネルギーを蓄える潜熱蓄熱，化学プロセスを利用して熱エネルギーを蓄える化学蓄熱である．顕熱蓄熱の例としては，貯湯槽や熱水蓄熱（スチームアキュレータ），レンガ蓄熱などが挙げられる．顕熱蓄熱は技術的に取り扱いやすく，蓄熱性能にも優れていて，現在普及している蓄熱システムの多くが顕熱蓄熱である．しかし，貯蔵中の熱損失が課題で十分に断熱処理を行うことが要求される．潜熱蓄熱の代表例としては，氷蓄熱が挙げられる．潜熱蓄熱は，物質の状態変化に伴う潜熱を用いるので，エネルギー密度が顕熱蓄熱よりも大きく，コンパクトな蓄熱設備を配置できる．また，一定の温度出力が期待でき，今後利用が増えていくと考えられている．化学蓄熱は反応熱が大きいプロセスを選択すれば，蓄熱密度をより大きくすることができる．しかし，化学プロセスの進行時の安全性や技術的，経済的な課題が多い．

本研究では吸着現象を用いた蓄熱技術について述べる．



### 1.1.3 ナノ多孔質材料

#### 1.1.3.1 ナノ多孔質材料の用途と分類

表面に囲まれた空間（細孔）を無数に持つ材料は、体積に対する表面積が非常に大きくなる。さらに細孔の大きさがナノメートルレベルになれば、細孔内の液体は相変化においてバルクの状態と異なる特異な性質を示すことから、多孔質材料は気相・液相の物質の吸着や分子ふるい、光学デバイスなど様々な工学的応用が行われてきた。このため、多孔質材料の吸着特性や細孔内部における移動現象は、用いた用途やシステムの性能を決定するために非常に重要であり、多くの実験的解析や理論的研究が行われている。

IUPACによって、ナノ多孔質材料の種類は細孔の大きさに応じて定義されている。直径 2nm 以下の細孔を持つ多孔質材料はマイクロポーラス体、直径が 2~50 nm 程度の細孔を持つ多孔質材料はメソポーラス体、直径が 50nm 以上の細孔を持つ多孔質材料はマクロポーラス体と分類される。

#### 1.1.3.2 メソポーラスシリカ

工学的に広く実用化されているナノ多孔質材料の 1 つにシリカゲルが挙げられる。シリカゲルは原料が安価で、食品の乾燥材のように我々の身近でも使用されている。しかし、合成過程において不規則な細孔構造となり、様々な大きさの細孔を持つため、均一な特性を持つもの生成することが難しい。一方でメソポーラスシリカは、均一で規則的なメソ孔を有するシリカ（二酸化ケイ素）多孔体で、シリカゲルが持たない特性を付与することが可能であり、吸着材、触媒光学デバイスなど、あらゆるものへの適応が期待されている。また、合成方法について多くの研究が行われている。1990 年に Yanagisawa<sup>(3)</sup>らが世界で初めてメソ多孔体の細孔径の制御に成功して以来、SBA-15 や FSM-16 など、様々なメソポーラスシリカが報告されている。現在では一般的に 1992 年に Kresge<sup>(4)</sup>らによって開発されたゾルゲル法を用いて合成されている。

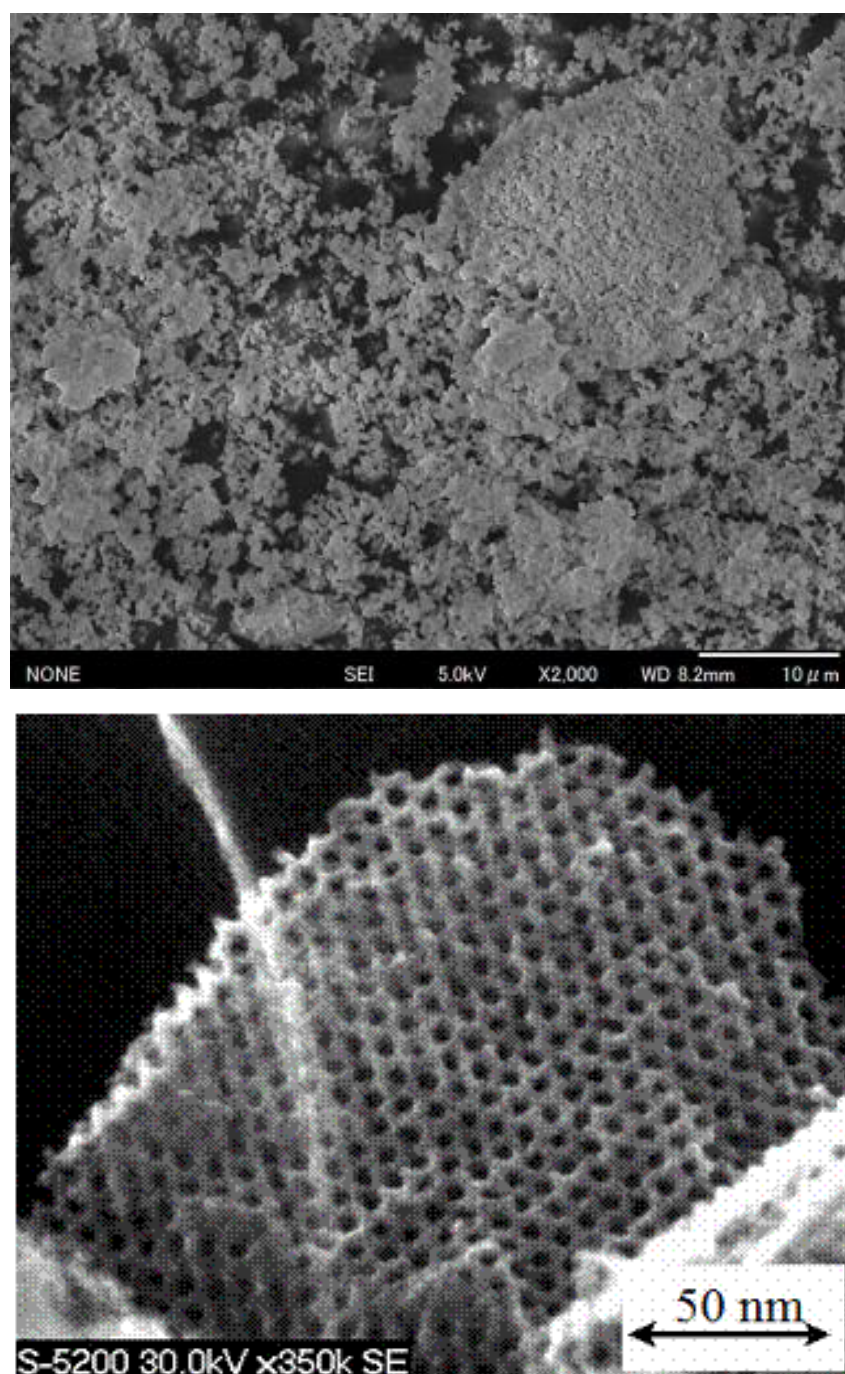


Fig.1-3 メソポーラスシリカ

### 1.1.3.3 吸着特性

吸着材への吸着特性は、一般に吸着等温線の形によって評価される。多孔質材料が示す吸着等温線の形はその細孔サイズや形状に依存することから、吸着等温線の測定を用いた比表面積や細孔径分布、細孔形状などの評価が古くから行われてきた。吸着等温線とは、等温条件における吸着量と圧力の関係を表したものであり、横軸に相対圧力 ( $p/p_0$ )、縦軸に平衡吸着量をとる。ここで、 $p$  は絶対圧力、 $p_0$  はその温度における吸着質の飽和蒸気圧である。Fig.1-4 に IUPAC により分類された典型的な吸着等温線の形とヒステリシスの形を示す。メソ孔を持つシリカゲルやメソポーラスシリカはIV型やV型に分類され、吸着と脱着で等温線が一致しないヒステリシスが見受けられる。均一な細孔の大きさと規則的な構造を持つメソポーラスシリカの中で特にシリンダ状の細孔形状である場合、H1 のようなヒステリシスを示し吸着・脱着過程において特定の狭い相対圧力範囲で大幅な吸着量の増加・減少を示す。この相変化のような吸着量の増加・減少は、細孔内部での毛管凝縮・毛管蒸発によるものであり、メソポーラスシリカの吸着特性において最も特徴的な現象である。メソ細孔においては毛管凝縮および毛管蒸発による細孔内での気液相転移が起きることから、毛管凝縮・蒸発に関する数多くの研究がなされ、多くの細孔径分布の評価法や毛管凝縮のモデルが提案されている。毛管凝縮のモデルとして Kelvin モデルがよく知られており、これまでに多くの研究者によって様々な修正を加えられてきた。メソポーラスシリカは従来の吸着材と比べ、水を多く吸着する特性を持つ。このため、メソポーラスシリカはデシカント空調や低温排熱を用いた蓄熱システムへの適応が期待されている。

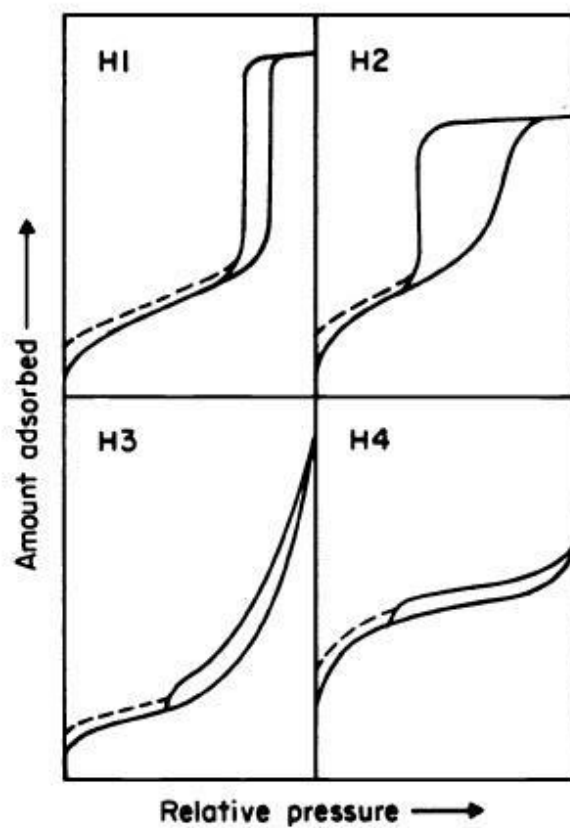
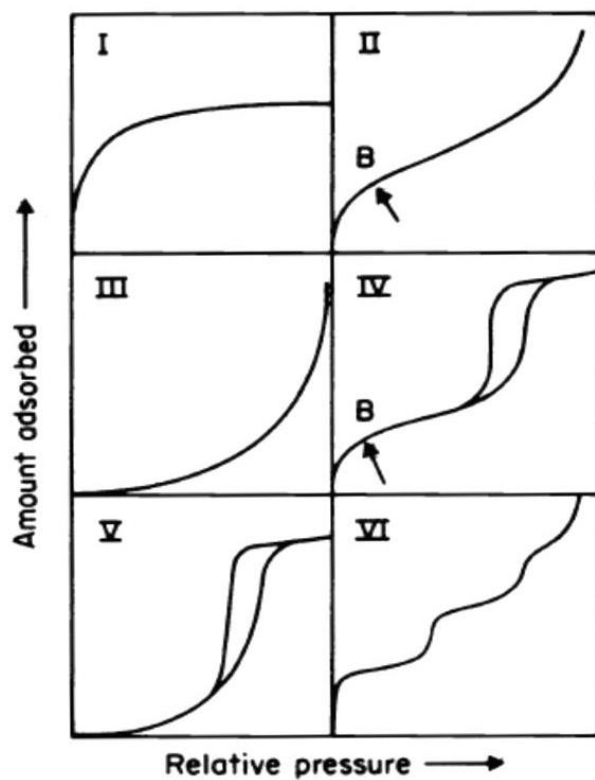


Fig.1-4 吸着等温線とヒステリシスループの IUPAC による分類

#### 1.1.3.4 メソポーラスシリカに関する従来の研究

山下<sup>(5)</sup>は、メソポーラスシリカへの水蒸気吸着における毛管凝縮・毛管蒸発のメカニズムを Grand Canonical Monte Carlo シミュレーションや NVT-MD シミュレーションを用いた分子シミュレーションによる計算機実験と解析を行うことにより明らかにした。

青木<sup>(6)</sup>は、水の吸着段階に応じた水の赤外分光スペクトルを得ることによって水分子の細孔内での存在する場所によってネットワークの発達度合いの違いを明らかにした。

井上ら<sup>(7)</sup>は、メソポーラスシリカの吸着特性が多段吸着式冷凍機の性能に与える影響をメソポーラスシリカ” FSM-C10” /水系のシミュレーションによって検討した。それによってメソポーラスシリカを用いた場合それまで提案されていたシリカゲルを用いた多段吸着式冷凍機を上回る性能を発揮する可能性を示唆した。

吉田ら<sup>(8)</sup>は、メソポーラスシリカ” MCM-41 C10” 中の C 毛管凝縮状態の水と単層吸着した水について、298 K 及び 178 K における H/D 同位体置換中性子回折測定と empirical potential structure refinement (EPSR) モデリング、298~180 K において中性子スピンエコー測定、さらに Ph-PMO 細孔中の毛管凝縮状態の水について、298~200 K において X 線回折を、330~270 K において中性子準弾性散乱測定を行うことにより、制限空間に閉じ込めた水、特にメソ細孔界面の水の構造とダイナミクスはバルクとは大きく異なることを示した。

山浦<sup>(9)</sup>は、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  で 2 種類のメソポーラスシリカ” C18TAC-Zr1%” , ” SBA-15” への水蒸気吸着等温線の測定を行い、氷点下でも吸着水が凝固せず吸着性能を発揮することを確認した。また、メソポーラスシリカの水蒸気吸着等温線は脱着側が熱力学平衡状態で進行することを確認した。

大橋ら<sup>(10)</sup>は、チタン含有メソポーラスシリカを合成し、これを吸着剤として水蒸気吸着等温線を測定した。この測定から、メソポーラスシリカにチタンを含有させることによって試料の耐水蒸気性が向上し、調湿材料としての特性が大幅に改善されることを確認した。

Kim ら<sup>(11)</sup>は、機能性吸着剤” FAM-Z01” に水を吸着させた場合の吸着特性を測定し、この場合の吸着等温線を近似する式として Henry 式と Sips 式を組み合わ

せた Henry and Sips 式を提案した

#### 1.1.4 蓄熱システムの運用方法

吸着材としてメソポーラスシリカ (TMPS-1.5), 作動媒体として水を用いた蓄熱システムについて検討した. このシステムの概略図を Fig.1-5 に示す.

蓄熱モードでは, 吸着容器と作動媒体容器の接続バルブを開き, メソポーラスシリカを充填した吸着ベッドを, 排熱を用い, 熱交換器を通して加熱する. 圧力は作動媒体容器の温度で制御され, 相対圧は吸着ベッド内の蒸気圧に対する作動媒体容器内の蒸気圧で考える. メソポーラスシリカは, 排熱温度, 作動媒体圧力に平衡となるまで水を放出する. 脱着した水は蒸気として, 作動媒体容器に移動し, 凝縮される. 平衡吸着量に達した後はバルブを閉じる.

蓄熱モードから放熱モードに切り替える時には, 吸着ベッド側の熱交換器への排熱の流入を止め, 熱媒温度を環境温度に戻すことにより, 吸着ベッド内の水蒸気が吸着され, 吸着ベッド内圧力が低下する.

放熱モードでは, 吸着ベッドと作動媒体容器に環境温度の熱媒を流入し, 飽和吸着量に近い状態まで水を吸着させる. 吸着ベッド側の熱交換器内を通過する熱媒は, 吸着発熱によって昇温する.

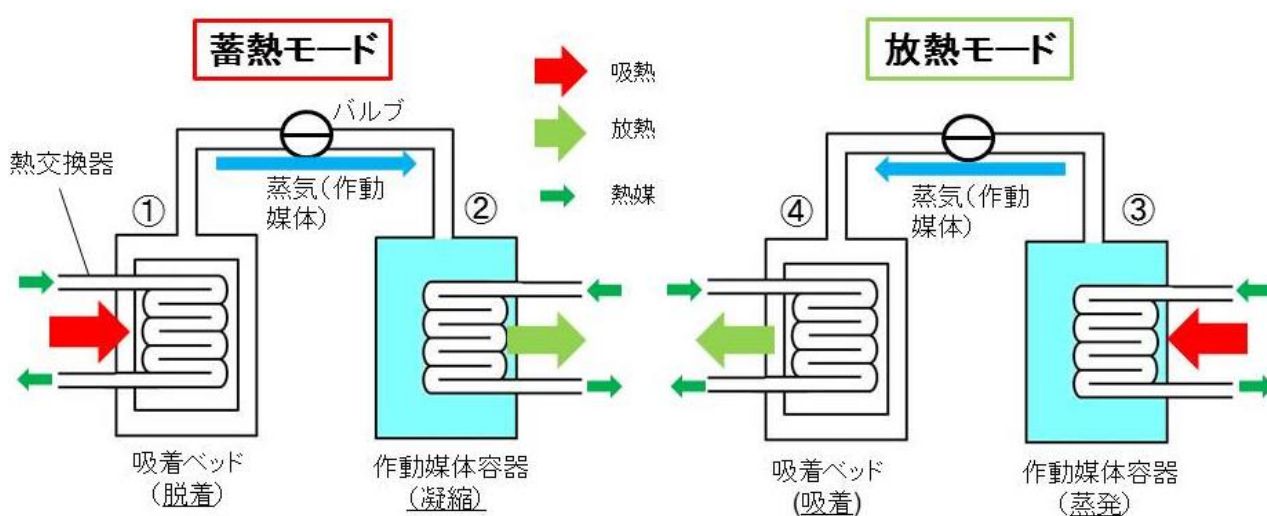


Fig.1-5 吸着蓄熱システムの概略図

## 1.2 研究目的

本論文では、吸着材として注目されるメソポーラスシリカを蓄熱システムに用いた時の性能を予測することを目的としている。そのために必要なメソポーラスシリカと水の吸着特性の研究が我々の研究室では行われており、今回はそれらを基にしたシミュレーション解析を行い、考察を行う。また、水蒸気吸着材として用いられる RD 型シリカゲル、AQSOA-FAM-Z01 と比較して、メソポーラスシリカを用いた吸着蓄熱システムがどのような特性を持つのかを考察することを目的とする。

## 1.3 本論文の構成

本論文では 5 つの章から成り立っている。

第 1 章では、本研究の背景および目的、本論文の構成を記した。

第 2 章では、吸着蓄熱システムのシミュレーションモデルと計算に必要な熱交換器の特性値の設定、方程式の解法について記す。

第 3 章では、本研究で用いた吸着材（TMPS-1.5, TMPS-2A, RD 型シリカゲル, AQSOA-FAM-Z01）の吸着等温線、吸着速度式のパラメータについて記す。

第 4 章では、吸着蓄熱システムのシミュレーションを行った結果と考察を記す。

第 5 章では、本論文から得られた知見をまとめ、総括を行う。

## 第 2 章

### 吸着材を用いた蓄熱システムのシミュレーションモデル

#### 2.1 吸着蓄熱システムのシミュレーションモデル

前章で述べた吸着蓄熱システムの性能解析のためには，装置内の吸着材ベッドと作動媒体容器を用いた簡単なモデルで立式化することが重要である．本節では，解析のために用いた質量集中系のモデルと，計算のために必要な熱交換器の特性値，熱交換器の質量流量の設定方法について述べる．

#### 2.2 熱収支モデル式

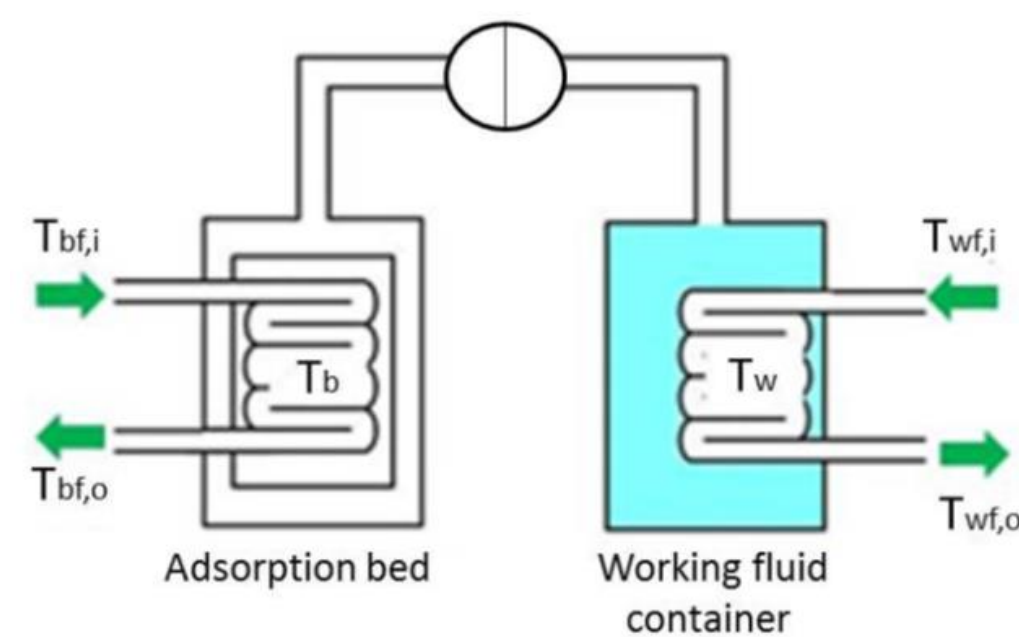


Fig.2-1 吸着蓄熱システムの概略図

1 章で述べた蓄熱システムを吸着ベッドと作動媒体容器において熱収支式で以下のように表現した．吸着ベッド，作動媒体容器に関する熱収支式を式(2.1)，式(2.2)に示す．



$$(Mc)_b \frac{dT_b}{dt} = m_{bf} c_f \varepsilon_b (T_{bf,i} - T_b) + M_s L_s \frac{dw}{dt} \quad (2.1)$$

$$(Mc)_w \frac{dT_w}{dt} = m_{wf} c_f \varepsilon_w (T_{wf,i} - T_w) - M_s L_w \frac{dw}{dt} \quad (2.2)$$

式(2.1), (2.2)ともに, 左辺は吸着ベッド, 作動媒体容器それぞれにおける系全体の熱の収支を表している.  $(Mc)_b$ と $(Mc)_w$ は吸着ベッド, 作動媒体容器の熱容量であり, 吸着ベッドの熱容量は, 吸着材, 吸着材に吸着している吸着質, 熱交換器の熱容量の和で表される. 作動媒体容器側の熱容量は, 容器内にある液体の吸着質と熱交換器の熱容量の和で表され, 式(2.3), (2.4)のように表される.

$$(Mc)_b = M_s(c_s + c_w w) + M_{hex} c_{hex} \quad (2.3)$$

$$(Mc)_w = M_w c_w + M_{hex} c_{hex} \quad (2.4)$$

式(2.1), (2.2)の右辺第一項は, 両容器の熱交換器における熱の収支を表す右辺第二項は両容器内の吸着質による潜熱を表している. 潜熱項の  $\frac{dw}{dt}$  は吸着速度を表し, 吸着材と吸着質の組み合わせにより適した吸着速度式とパラメータが存在する. 吸着速度の解析の際に広く用いられている式として, 線形推進力 (Linear Driving Force(LDF))モデル式がある. LDFモデルは, 数学的に厳密なモデル式である 1次元球座標非定常拡散方程式(式(2.5))の偏微分型である. そのため, 解析解(式(2.6))を求めることが難しいことや表面濃度変化などの複雑な表現への応用が難しいことから, 拡散モデルをさらにモデル化したものである.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} \right) + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \quad (2.5)$$

$$\frac{\bar{q} - q_s}{q_0 - q_s} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ -(n\pi)^2 \frac{Dt}{R^2} \right] \quad (2.6)$$

ここで,  $q$  は粒子内平均濃度,  $q_s$  は吸着剤表面濃度,  $q_0$  は初期濃度である. LDFモデルの式は式(2.7)のように表される.

$$\frac{dw}{dt} = K(W - w) \quad (2.7)$$

$$K = \frac{15}{R^2}D \quad (2.8)$$

ここで、 $w$  [g/g]は時間  $t$ における吸着量、 $W$  [g/g]はそのステップにおける最大吸着量、 $D$  [m<sup>2</sup>/s] は冷媒の拡散係数、 $R$  [m]は吸着剤の半径である。 $K$ [1/s]は速度係数を表しており、吸着速度を定量的に評価するパラメータである。

## 2.3 熱交換器の特性値の設定

本研究で熱交換器の特性値として設定したものを以下に記述する．また両容器の設定した熱交換器の特性値を Table.2-1 に記す．

Table.2-1 両容器の熱交換器の特性値

	$\alpha$ [-]	$\varepsilon$ [-]	$m_f$ [kg/s]
吸着ベッド	4.0	0.70	0.028
作動媒体容器	2.0	0.70	0.028

### 2.3.1 熱容量比

熱交換器の特性を表す値として，吸着ベッド，作動媒体容器それぞれにおいて式(2.9),式(2.10)の熱容量比を定義する．

$$\alpha_b = \frac{M_{\text{hex}}c_{\text{hex}}}{M_s c_s} \quad (2.9)$$

$$\alpha_w = \frac{M_{\text{hex}}c_{\text{hex}}}{M_w c_w} \quad (2.10)$$

吸着ベッドは熱交換器と吸着材の熱容量，作動媒体容器は熱交換器と存在する作動媒体の熱容量の比である．この熱容量比が大きいほど，熱交換器の熱容量が大きくなり，蓄熱システムの運用効率に大きな影響を及ぼす．

### 2.3.2 熱交換有効率

熱交換器において、理想的な交換熱量に対する実際の交換熱量の割合を熱交換有効率といい、本モデルでは式(2.11)と式(2.12)で定義される。

$$\varepsilon_b = \frac{T_{bf,i} - T_{bf,o}}{T_{bf,i} - T_b} \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_w = \frac{T_{wf,i} - T_{wf,o}}{T_{wf,i} - T_w} \quad (2.12)$$

熱交換有効度は、熱交換器と両容器内で熱交換がどの程度の割合で行われるかを表す値として使用される。熱交換器や吸着材の顕熱上昇や熱交換器外への熱移動により、実際の交換熱量は理想交換熱量より小さくなってしまう。

### 2.3.3 熱媒質量流量の設定

熱交換器の熱媒質量流量は、Saha<sup>(12)</sup>らが行ったシリカゲル-水の吸着現象を用いた吸着式冷凍機の性能実験で用いられている熱交換器の性能と比較して設定を行った。設定する際に、(2.13)で示される吸着材の熱容量と熱媒の熱容量流量の比である時定数が等しくなるように設定を行った。

$$r_h = \frac{M_s c_s}{m_{bf} c_{bf}} \quad (2.13)$$

## 2.4 ルンゲクッタ法の4次解法

今回のシミュレーションで、微分方程式を Matlab 上で常微分方程式を数値的に解くコマンド「ode45」を使用した。これは以下のルンゲクッタ法の4次解法を用いている。式(2.14)のような微分方程式を解くとする。

$$y' = f(t, y), y(t_0) = y_0 \quad (2.14)$$

時間の幅を  $dt$  として、その半分の  $dt/2$  をとり、 $y(t_0)$  から  $y(t_0+dt/2)$  までの傾きを  $k_1$  とする。次に、 $y(dt/2)$  を初期値として、 $dt/2$  から  $dt$  までの間の  $y$  の関数の傾き  $k_2$  を計算する。 $k_1$  と  $k_2$  は式(2.15)、(2.16)で示す。また、ここまでの過程を Fig.2-2 に示す。

$$k_1(n) = f(t_n, y_n) \quad (2.15)$$

$$k_2(n) = f\left(t_n + \frac{dt}{2}, y_n + \frac{dt}{2}k_1(n)\right) \quad (2.16)$$

次に、0 から  $dt/2$  までの範囲で、 $y$  の関数の傾きが前に求めた傾き  $k_2$  であると仮定して、もう一度  $y(dt/2)$  を求める。その上で新たに求めた  $y(dt/2)$  を用いて、傾き  $k_3$  を求めて再び  $y(dt)$  を計算する。ここまでの過程を Fig.2-3 に示す。

$$k_3(n) = f\left(t_n + \frac{dt}{2}, y_n + \frac{dt}{2}k_2(n)\right) \quad (2.17)$$

最後に前に求めた傾き  $k_3$  が 0 から  $dt$  の範囲の傾きであると仮定して、 $y(dt)$  を求める。そしてその値を用いて傾き  $k_4$  を計算する。これを Fig.2-4 に示す。

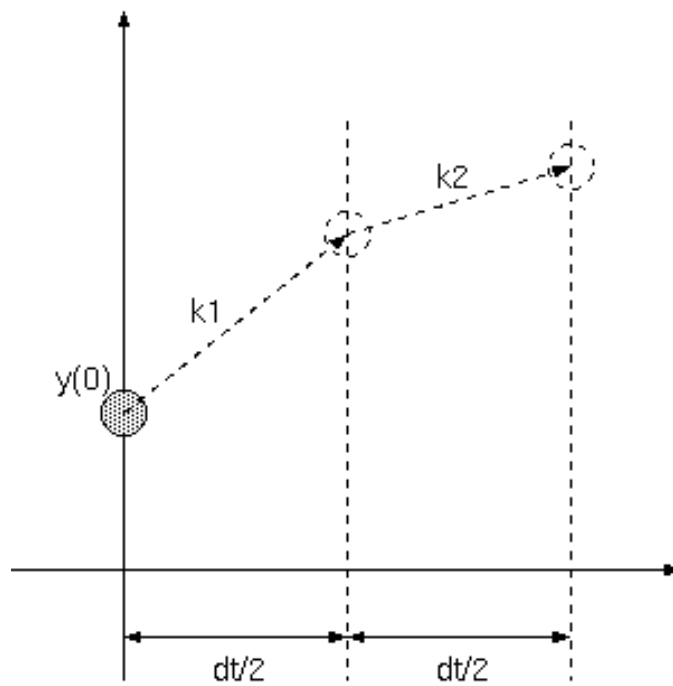
$$k_4(n) = f(t_n + dt, y_n + dtk_3(n)) \quad (2.18)$$

(2.15)~(2.18)の4つの傾き  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  を用いて、 $y'$  を求め、 $y_{n+1}$  を書くと式(2.19)、(2.20)のようになる。

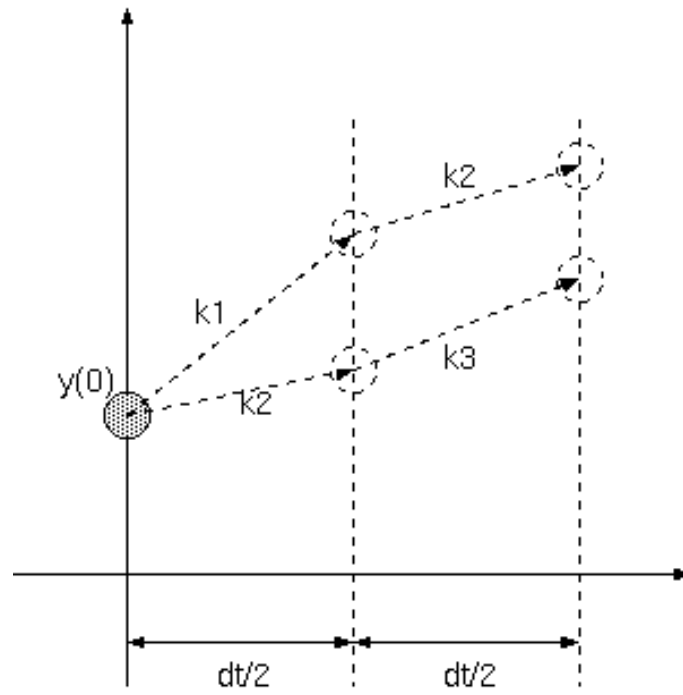
$$y' = \frac{dt(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)}{6} \quad (2.19)$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{dt(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)}{6} \quad (2.20)$$

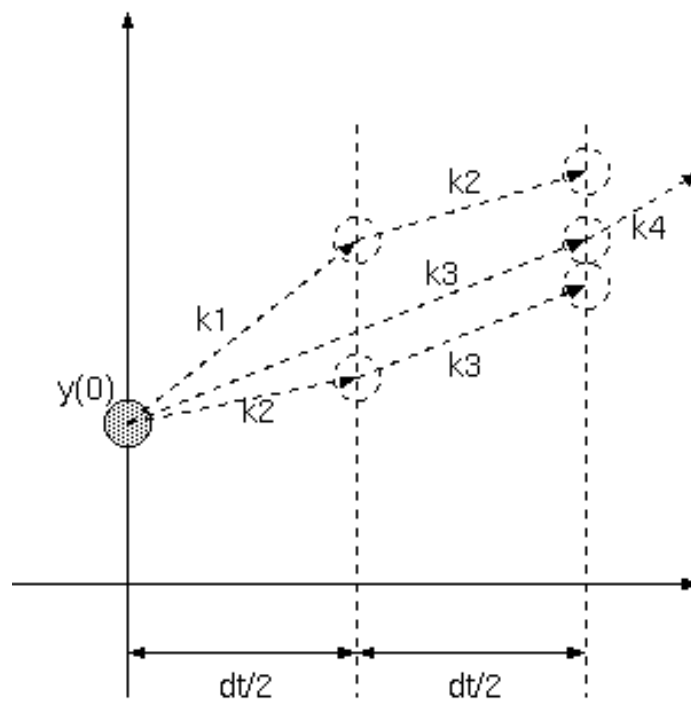
これがルンゲクッタ法の4次解法で、このステップを何度も繰り返すことによって、初期値  $y_0$  から任意の時刻  $t_n$  における近似値  $y_n$  が求められる。



**Fig.2-2** ルンゲクッタ法の4次解法①



**Fig.2-3** ルンゲクッタ法の 4 次解法②



**Fig.2-4** ルンゲクッタ法の 4 次解法③

## 第 3 章

### シリカ吸着材料と水の吸着特性

本章では、本研究で用いた冷媒の物性値、吸着材の吸着等温線と吸着速度の式とそのパラメータについて記す。

#### 3.1 冷媒

本研究では冷媒試料として水を用いた。水を用いる利点として安全で安価であること、フロン系冷媒やエタノールなどと比較して蒸発潜熱が大きいという点が挙げられる。水の飽和蒸気圧は Hyland と Wexler<sup>(12)(13)</sup>の式(3.1)を用い、水の 303 K における物性値は Table.3-1 に示す。

$$\ln(P_{ws}) = \frac{C_1}{T} + C_2 + C_3 \times T + C_4 \times T^2 + C_5 \times T^3 + C_6 \times \ln(T) \quad (3.1)$$

$$C_1 = -5.8002206 \times 10^3$$

$$C_2 = 1.3914993$$

$$C_3 = -4.8640239 \times 10^{-2}$$

$$C_4 = 4.1764768 \times 10^{-5}$$

$$C_5 = -1.4452093 \times 10^{-8}$$

$$C_6 = 6.5459673$$

Table.3-1 水の 303 K における物性値

標準沸点 [°C]	蒸気圧 [kPa]	蒸気密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	蒸発潜熱 [kJ/kg]
100.0	4.21	0.0302	2430



## 3.2 吸着材

### 3.2.1 メソポーラスシリカ

本研究では，メソポーラスシリカの中でも，太陽化学(株)製のメソポーラスシリカ”TMPS(Taiyokagaku Meso Porous Silica)”の中から，TMPS-1.5 と TMPS-2 の 2 種類を用いた．TMPS は界面活性剤が水溶液中でミセル(分子集合体)を形成し，それを鋳型として得られる複合体を経て，界面活性剤を除去し合成される蜂の巣状の均一なメソ孔を持つシリカ多孔体である．TMPS-1.5, TMPS-2A の物性値は Table.3-2 に示す．

Table.3-2 TMPS-1.5 と TMPS-2A の物性値

	TMPS-1.5	TMPS-2A
平均細孔径 [nm]	2.00	2.95
平均細孔体積 [cm <sup>3</sup> /g]	0.384	0.498
平均比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	761.2	803.3
吸着熱(水) [kJ/kg]	2700	2700
比熱 [kJ/(kg・K)]	0.705	0.705

#### 3.2.1.1 吸着等温線

Kim<sup>(11)</sup>らは，機能性吸着剤「FAM-Z01」に水を吸着させた場合の吸着特性を測定し，この場合の吸着等温線を近似する式として式(3.2)に示す Henry and Sips 式を提案した．

$$q = \beta K_H \left( \frac{P}{P_0} \right) + (1 - \beta) \frac{q_m \left( K_s \frac{P}{P_0} \right)^{\frac{1}{n}}}{1 + \left( K_s \frac{P}{P_0} \right)^{\frac{1}{n}}} \quad (3.2)$$

右辺第一項は Henry 式，第二項は Sips 式で Henry and Sips 式はこれらを組み合わせた式である． $K_H$ と $K_S$ はそれぞれ Henry 型，Sips 型の吸着平衡定数であり，式(3.3)，(3.4)で表される．

$$K_H = K_{0H} \exp\left(-\frac{\Delta H_H}{R_{\text{gas}}T}\right) \quad (3.3)$$

$$K_S = K_{0S} \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{R_{\text{gas}}T}\right) \quad (3.4)$$

ここで $\Delta H_H$ ， $\Delta H_S$ [J/mol]は吸着の等比体積エンタルピを表す．式(3.2)内の  $n$  が経験的に得られる無次元パラメータで，経験的に得られる $\beta$ は Henry 式と Sips 式から得られた値の重みづけに用いられる無次元パラメータで式(3.5)によって得られる．

$$\beta = \exp\left(-\alpha \frac{P}{P_0}\right) \quad (3.5)$$

$\alpha$  は経験的に得られる無次元パラメータで，経験的に得られる．

Takeda<sup>(12)</sup> は Henry and Sips 式をメソポーラスシリカ (TMPS-1.5, TMPS-2A) - 水系の吸着測定値に適応させたところ，Fig.3-1~Fig.3-4 に示すように誤差を小さく近似することができた．その時のパラメータは Table.3-3 と Table.3-4 に示す．これらのパラメータを使った時の Henry and Sips 式のグラフを Fig.3-5，Fig.3-6 に示す．このようにこれらのパラメータを用いた時は吸着線と脱着線で飽和吸着量が一致せず，システムの計算に用いる時には不便である．そのため，まず TMPS-1.5 では，Takeda<sup>(15)</sup>が測定したデータをもとに式(3.3)，(3.4)の  $\Delta H/T$  をパラメータとし，吸着と脱着で飽和吸着量が一致するように条件を設定してフィッティングした．そのパラメータを Table.3-5 に示す．なお，TMPS-2A は Takeda<sup>(15)</sup>の脱着のパラメータを固定して，吸着のパラメータを飽和吸着量が一致するように調整し，そのパラメータを Table.3-6 に示す．この時の TMPS-1.5 と TMPS-2A の脱着線と吸着線は Fig.3-7，Fig.3-8 のようになり，飽和吸着量は一致している．本研究では，これらのパラメータを用いる．

Table.3-3 TMPS-1.5 の Henry and Sips のパラメータ

	吸着過程	脱着過程
$K_{0H}$ [g/g]	0.36	0.465
$\Delta H_H$ [J/mol]	-888	-1254
$K_{0s}$ [g/g]	0.635	0.28
$\Delta H_S$ [J/mol]	-5408	-6240
$q_m$ [g/g]	0.311	0.292
$n$ [-]	0.074	0.047
$\alpha$ [-]	2.01	2.81

Table.3-4 TMPS-2A の Henry and Sips のパラメータ

	吸着過程	脱着過程
$K_{0H}$ [g/g]	0.218	0.159
$\Delta H_H$ [J/mol]	-2640	-4497
$K_{0s}$ [g/g]	0.87	0.197
$\Delta H_S$ [J/mol]	-2295	-7055
$q_m$ [g/g]	0.378	0.339
$n$ [-]	0.059	0.026
$\alpha$ [-]	1.46	2.21

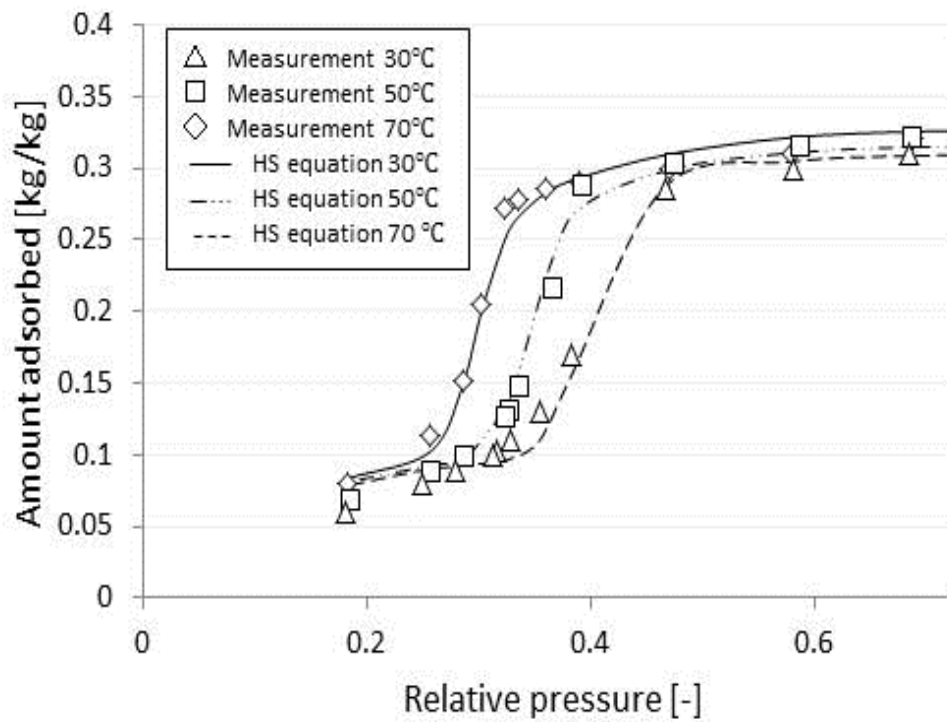


Fig.3-1 TMPS-1.5 の脱着時の測定値と Henry and Sips 式の近似

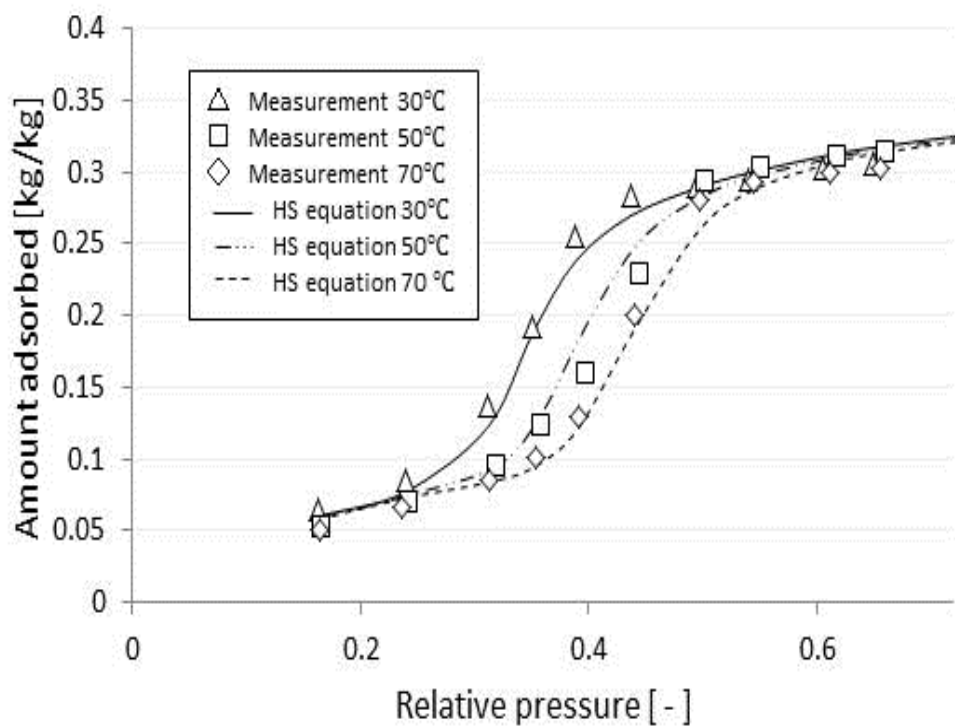


Fig.3-2 TMPS-1.5 の吸着時の測定値と Henry and Sips 式の近似

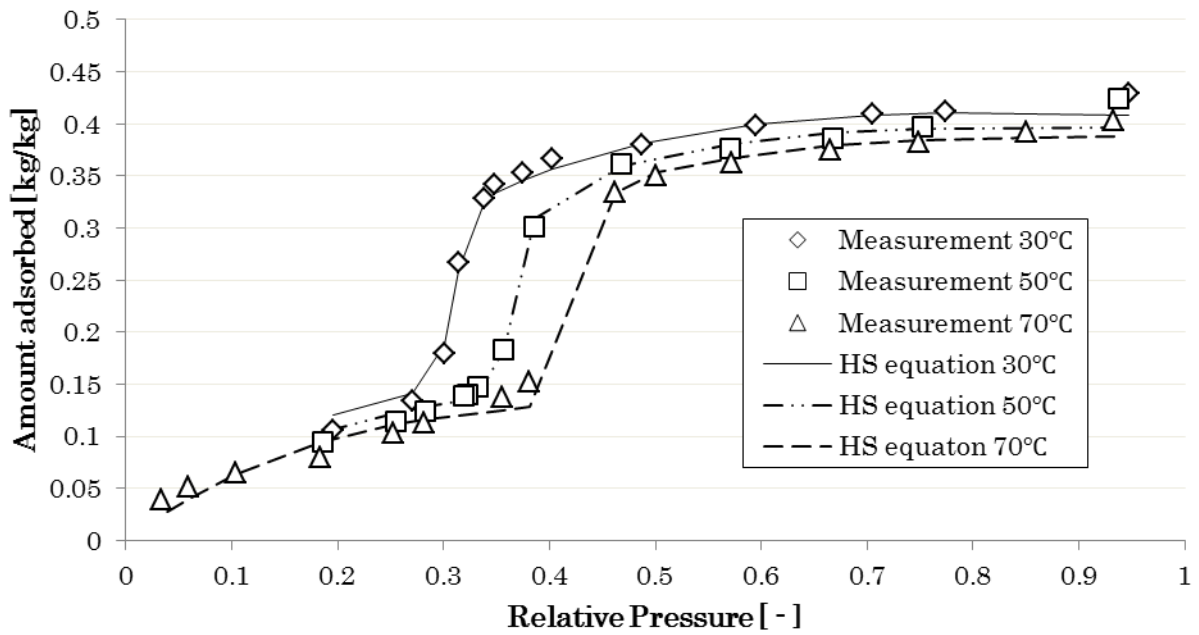


Fig.3-3 TMPS-2A の脱着時の測定値と Henry and Sips 式の近似

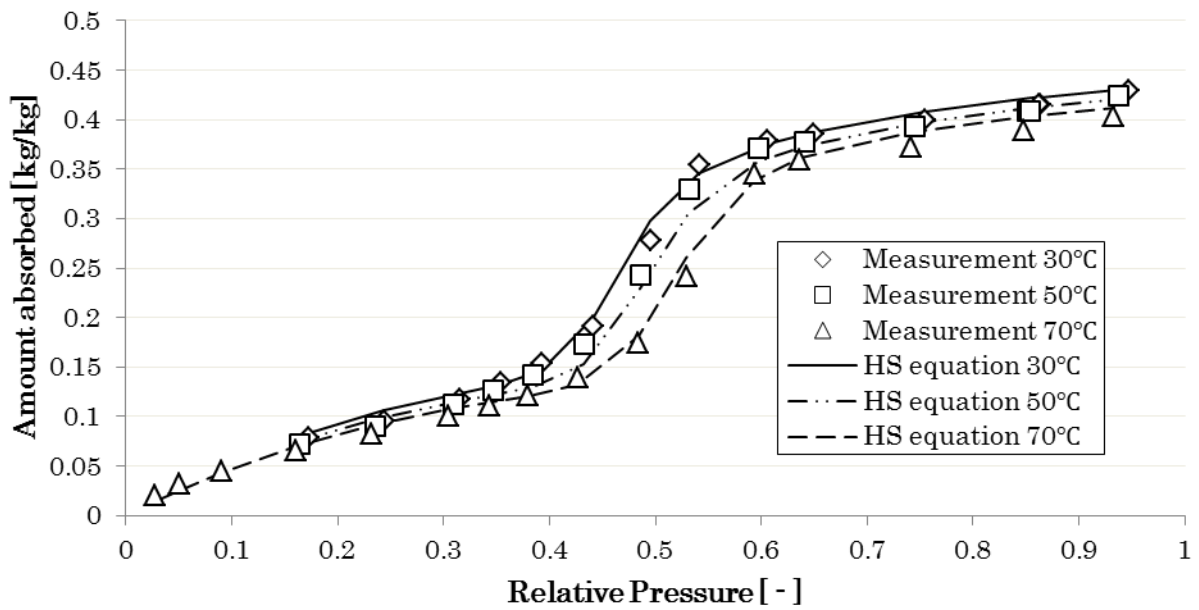


Fig.3-4 TMPS-2A の吸着時の測定値と Henry and Sips 式の近似

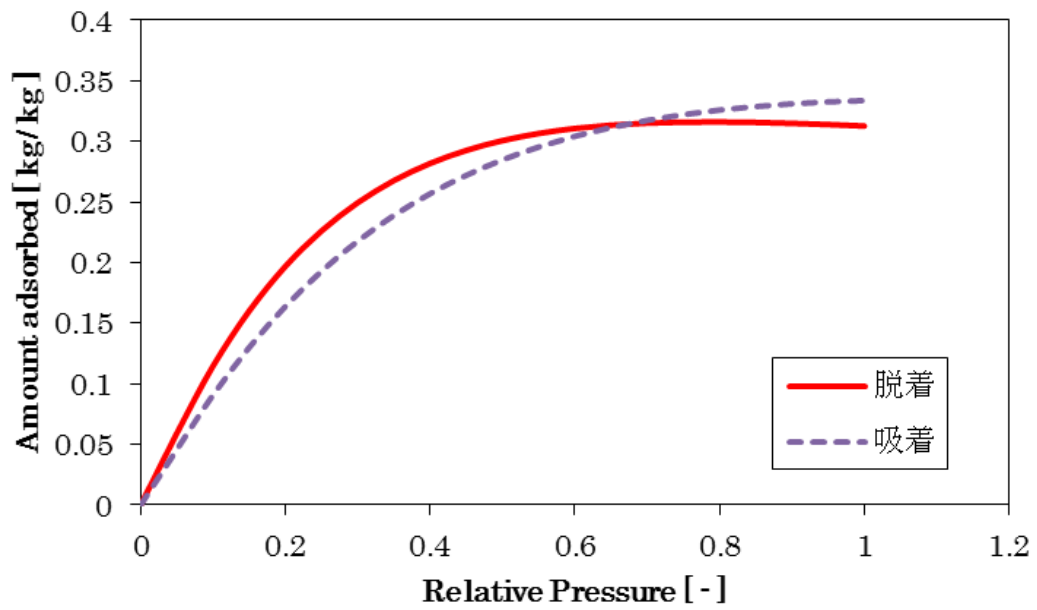


Fig.3-5 TMPS-1.5 の修正前のパラメータによる Henry and Sips 式の近似

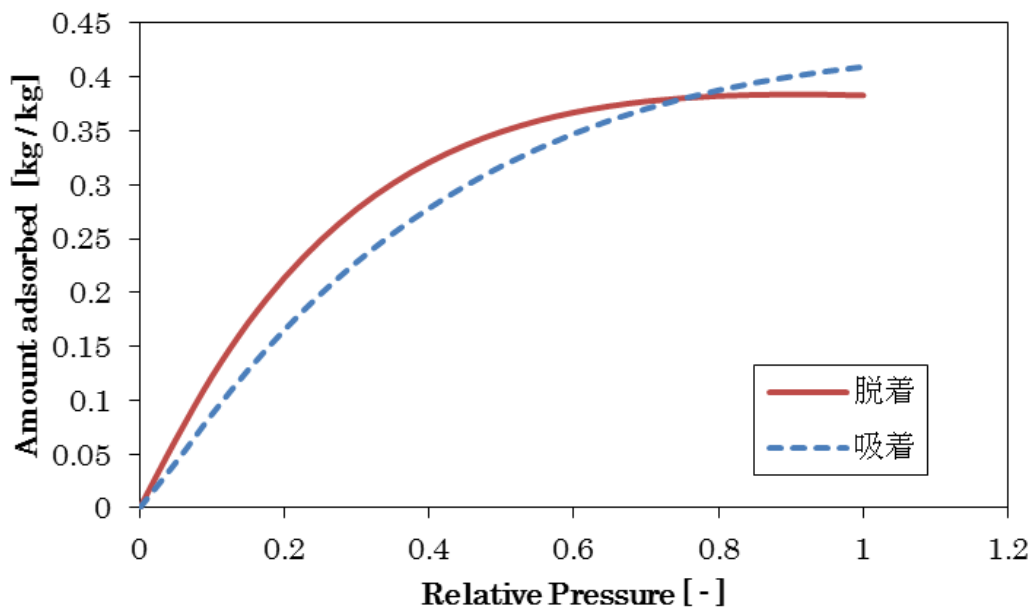


Fig.3-6 TMPS-2A の修正前のパラメータによる Henry and Sips 式の近似

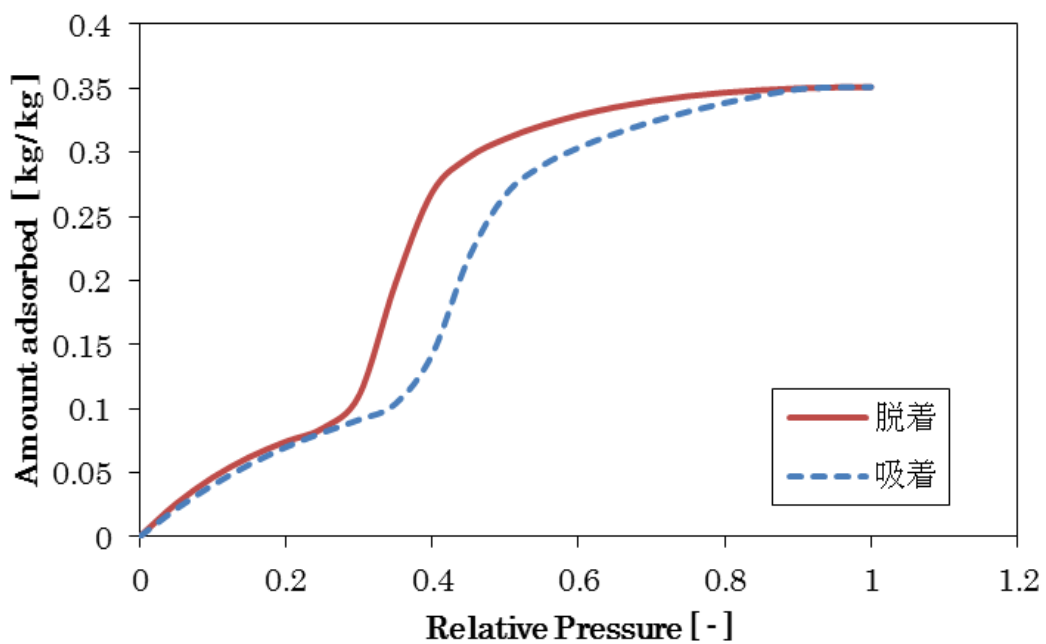


Fig.3-7 TMPS-1.5 の修正後のパラメータによる Henry and Sips 式の近似

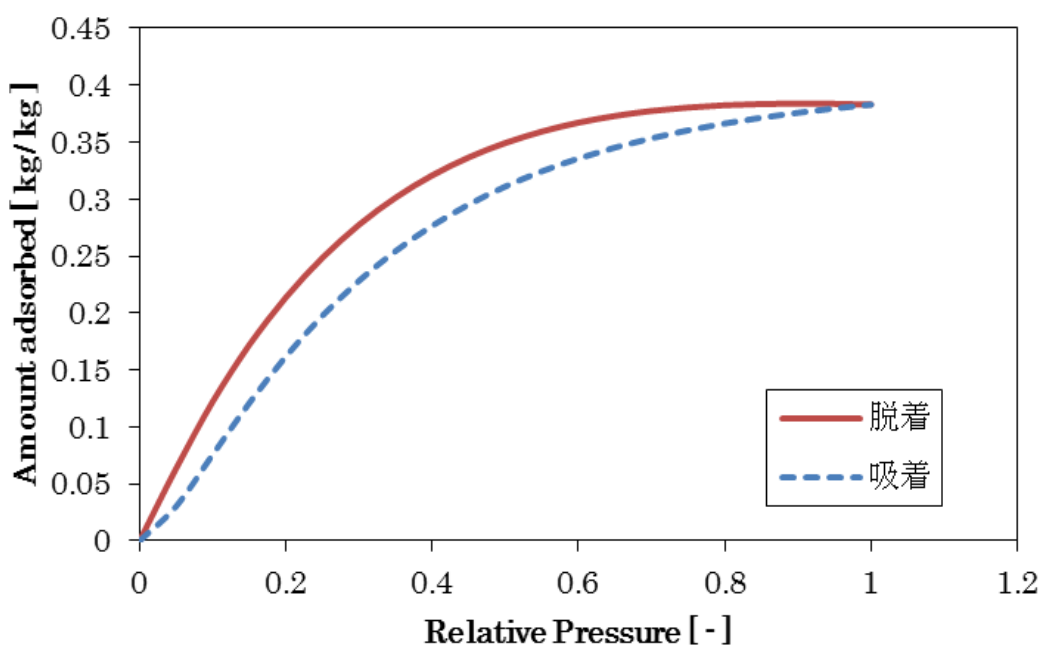


Fig.3-8 TMPS-2A の修正後のパラメータによる Henry and Sips 式の近似

Table.3-5 TMPS-1.5 の修正した Henry and Sips 式のパラメータ

	吸着過程	脱着過程
$K_{0H}$ [g/g]	0.5663	0.6982
$\Delta H_H/T$ [J/(K·mol)]	1.627	1.59
$K_{0s}$ [g/g]	2.699	3.356
$\Delta H_S/T$ [J/(K·mol)]	1.168	1.103
$q_m$ [g/g]	0.3228	0.292
$n$ [-]	0.062	0.047
$\alpha$ [-]	1.432	2.81

Table.3-6 TMPS-2A の修正した Henry and Sips 式のパラメータ

	吸着過程
$K_{0H}$ [g/g]	0.1805
$\Delta H_H$ [J/mol]	0.1512
$K_{0s}$ [g/g]	0.2303
$\Delta H_S$ [J/mol]	398
$q_m$ [g/g]	0.4301
$n$ [-]	0.02143
$\alpha$ [-]	3.621



### 3.1.2.2 吸着速度

Takeda<sup>(15)</sup>は、式(2.7)で記した吸着速度の解析の際に広く用いられている線形推進力近似 (Linear Driving Force (LDF)) モデルを用いて TMPS-1.5 と TMPA-2A - 水系の吸着速度の評価を行った。式(2.8)は速度定数であり、 $D/R^2$ をパラメータと考え、式(3.6)に示すアレニウスの式を用い、両辺を吸着半径の 2 乗で除し、各温度での毛管凝縮中における  $D/R^2$  の平均値の変化を近似した。またそのパラメータを Table.3 に示す。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{R_{gas}T}\right) \quad (3.6)$$

Table.3-7 TMPS-1.5 と TMPS-2A のアレニウスの式のパラメータ

	TMPS-1.5	TMPS-2A
$D_0/R^2$ [1/s]	0.00310	0.0270
E [J/mol]	6090	12935

### 3.2.2 RD 型シリカゲルと AQSOA-FAM-Z01

RD 型シリカゲルは、富士シリシア化学社が開発したマイクロポーラスを有するシリカゲルで、低温排熱を利用する吸着式冷凍機に向けて作られた。RD 型シリカゲルは、A 型シリカゲルより比表面積と細孔容積を小さくなるように調整されたものである。

AQSOA-FAM-Z01 は、三菱樹脂㈱が開発したゼオライト吸着材の一つで、市販合成ゼオライトでは利用が困難な 55℃～80℃の低温排熱を用いて、水の吸着、脱着が可能で十分な蓄熱密度を有する吸着材である。主な AQSOA の吸着等温線を Fig.3-9 に示す。FAM-Z01 は相対圧 0.15～0.2 の間で急激な吸着量の増加がみられる。

粉状の RD 形シリカゲルと AQSOA-FAM-Z01 の物性値は Table.3-8 に示す。

#### 3.2.2.1 吸着等温線

RD 型シリカゲル、AQSOA-FAM-Z01 と水の吸着等温線は、Li<sup>(13)</sup>らによって式(3.7)～式(3.8)のモデル式が提言されている。

$$q = q_0 \frac{A\varphi \exp\left(\beta \frac{P}{P_0}\right) \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0}}{\left\{1 + \varphi \exp\left(\beta \frac{P}{P_0}\right) \frac{P}{P_0}\right\}^t} \quad (3.7)$$

$$\beta = \exp\left(\frac{E_c}{R_{\text{gas}}T}\right) \quad (3.8)$$

$$A = \frac{[1 + \varphi \exp(\beta)]^t - C}{\varphi \exp(\beta)} \quad (3.9)$$

そして、測定値からフィッティングしたところ、Table.3-9 に示すパラメータを得て、誤差を少なく近似することができている。

RD 形シリカゲルの吸着速度は、Sakoda ら<sup>(18)</sup>によって、式(2.7)の LDF モデル式と式(3.6)のアレニウスの式を用いてメソポーラスシリカと同様に近似され

ており、その時のパラメータを Table.3-10 に示す。

AQSOA-FAM-Z01 の吸着速度は、RD 形と同じく Wei<sup>(19)</sup>らによって式(2.7)に示す LDF モデルを用いて近似を行った。この時の吸着定数  $K$  は式(3.10)のように表され、その時のパラメータを Table.3-11 に示す。

$$K = \frac{Z\beta_0 P}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_a}{R_{\text{gas}} T}\right) \quad (3.10)$$

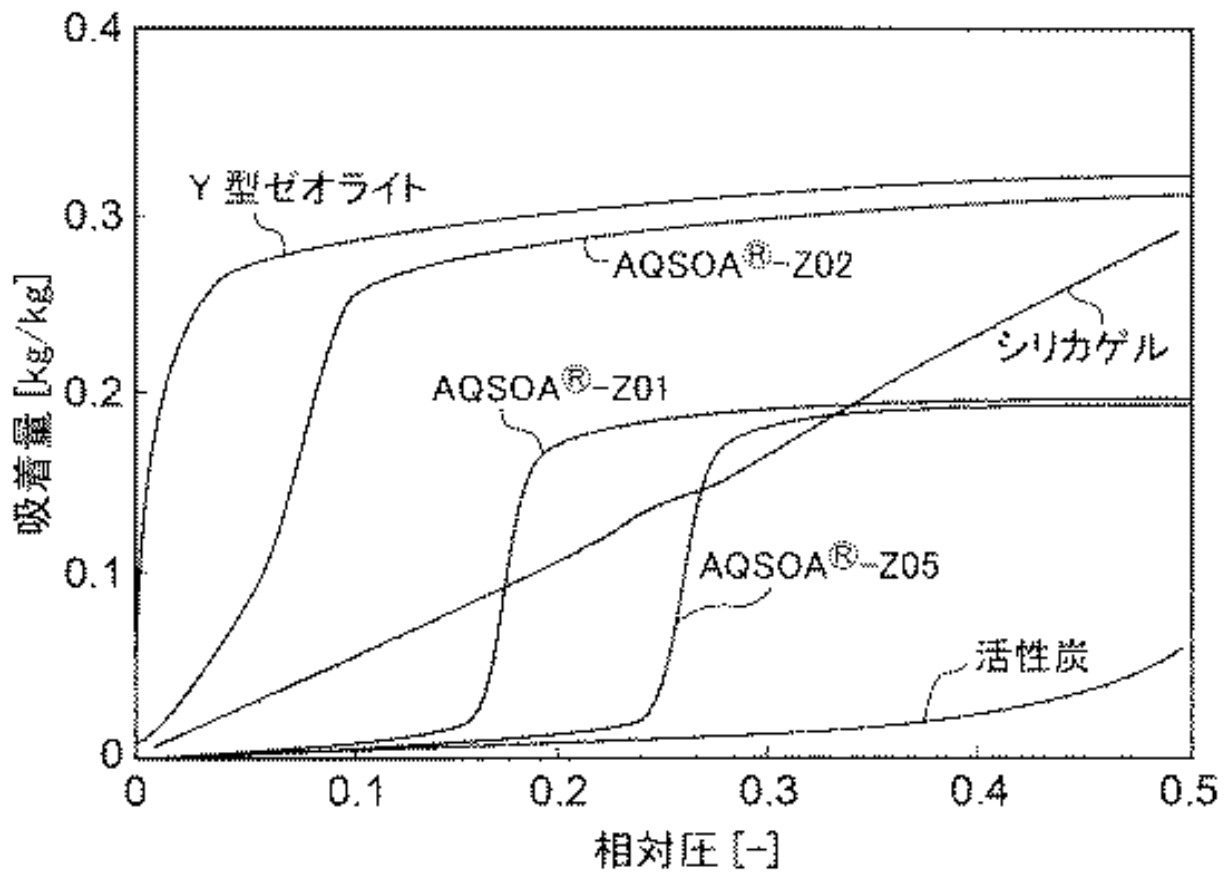


Fig.3-9 AQSOA の吸着等温線

Table.3-8 RD 型シリカゲルと AQSOA-FAM-Z01 の物性値

	RD 型シリカゲル	AQSOA-FAM-Z01
表面積 [m <sup>2</sup> /g]	573	147.3
平均細孔径 [μm]	70	100
細孔体積 [ml/g]	0.39	0.071
みかけ密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	800	600-700
熱伝導率 [W/(m・K)]	0.198	0.113(30°C)
吸着熱(水) [kJ/kg]	2800	3110(30°C)
比熱 [kJ/(kg・K)]	0.921	0.805(30°C)

Table.3-9 RD 型シリカゲルと AQSOA-FAM-Z01 のモデル式のパラメータ

	RD 型シリカゲル	AQSOA-FAM-Z01
$q_0$ [kg/kg]	0.455	0.026
$E_c$ [kJ/kg]	401.9	632.5
$\phi$ [-]	$2.54 \times 10^{-4}$	$6.59 \times 10^{-8}$
$C$ [-]	1.029	0.26
$t$ [-]	0.974	0.996

Table.3-10 RD 型シリカゲルのアレニウスの式のパラメータ

$E$ [J/kg]	$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]	$R$ [μm]
4200	$2.54 \times 10^{-4}$	35

Table.3-11 AQSOA-FAM-Z01 の式(3.10)のパラメータ

$Z$ [-]	$\beta_0$ [-]	$E_a$ [J/mol]
3526.81	1	33480

### 3.3 熱収支式への適応

本節で述べたメソポーラスシリカ(TMPS-1.5, TMPS-2A), RD 型シリカゲル, AQSOA-FAM-Z01 を用いた吸着蓄熱システムについて, 次の章で考察を行う. 吸着等温線式は式(2.1), 式(2.2)の潜熱項の中の飽和吸着量  $W$  を求める時に用い, 吸着速度式は同じく潜熱項内で LDF モデルの中で用いる. 本研究では, 本章内で述べたパラメータを用いて, 吸着蓄熱システムの性能予測を行う,

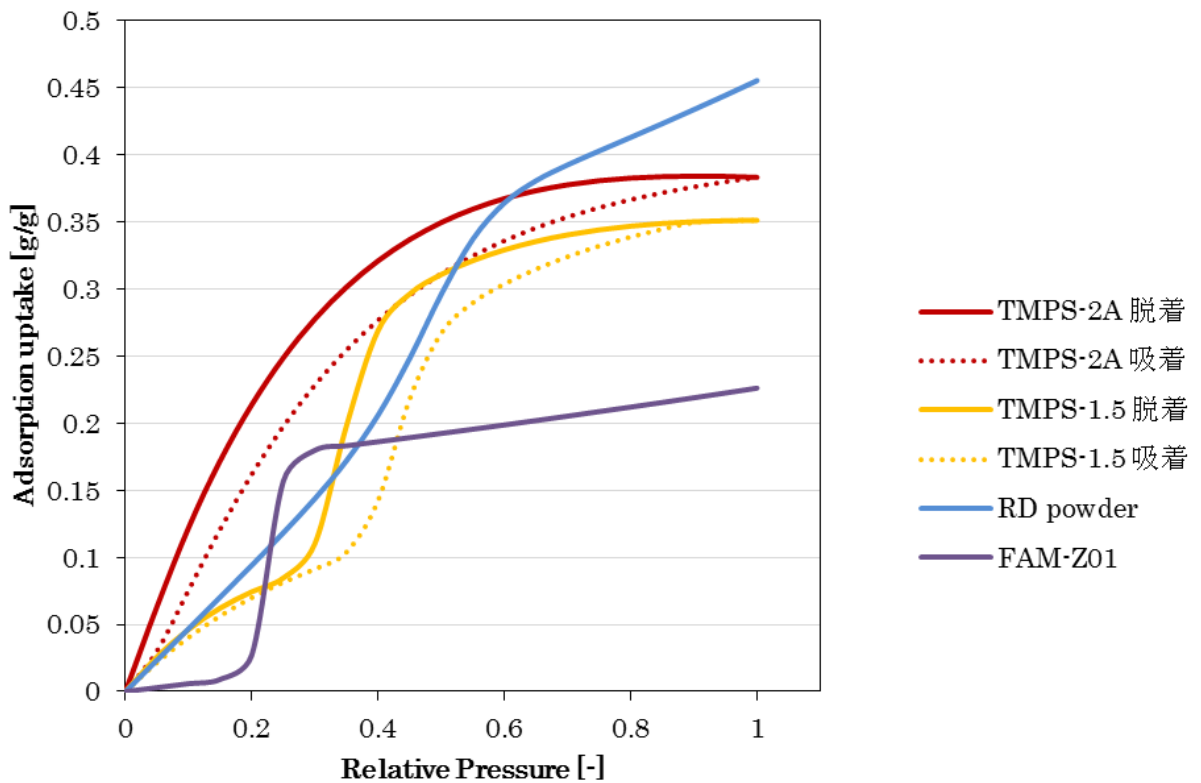


Fig.3-10 各吸着材の吸脱着線

## 第 4 章

### シミュレーション結果・考察

本章では、第 2 章で記述したシミュレーションモデル、第 3 章で記述した各吸着材の特性値、吸着線・吸着速度に関する特性式を基に行った計算結果と考察を記す。吸着蓄熱システムの熱効率は、吸着ベッドでの顕熱損失量と蓄熱モード時の脱着熱の和に対する、放熱モード時の吸着熱の割合で求められ、式(4.1)のように表される。

$$\eta = \frac{Q_{\text{ads}}}{Q_{\text{sen}} + Q_{\text{des}}} \quad (4.1)$$

この熱効率を基に各吸着材のシステム挙動や性能違い、また排熱温度によって性能にどの程度の差異が現れるかを中心に考察を行っていく。

#### 4.1 メソポーラスシリカを用いた吸着蓄熱システム

本節では 2 章のモデルを計算し、吸着蓄熱システムがどのように挙動するかを、メソポーラスシリカ TMPS-1.5 を例として記述する。

##### 4.1.1. 各モードの作動時間・温度設定

今回のシミュレーションでは、吸着材は 1kg 使用し、蓄熱モード、放熱モードへの切り替え時間、放熱モードで、吸着ベッドで十分に吸着・脱着が進み、各モードで熱平衡状態に達するように 1 時間半であると設定した。なお、蓄熱モードが始める前には予熱過程を数秒設け、バルブを開けてから蓄熱モードでスムーズに脱着が始まるようにしている。排熱温度は 70℃、吸着ベッド・作動媒体容器の熱交換器熱媒温度と、環境温度は常に 30℃であるとした。Fig.4-1 に各モードの作動時間と温度設定の概略図を示す。

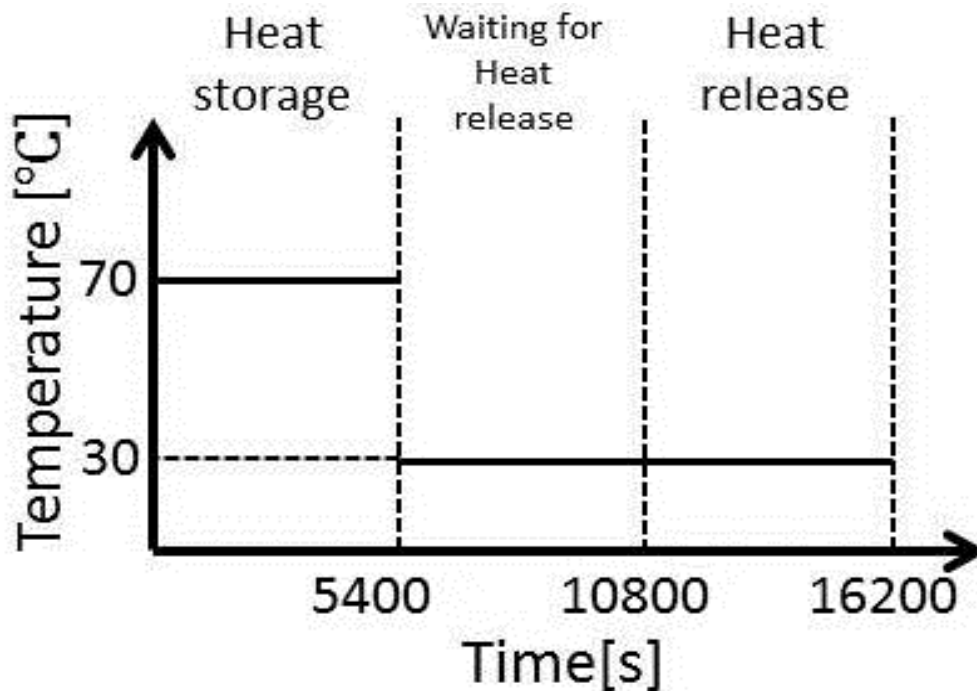


Fig.4-1 吸着ベッド熱媒入口温度と各モードの時間設定

#### 4.1.2 吸着蓄熱システムの挙動

排熱温度が  $70^{\circ}\text{C}$  の時の吸着ベッド及び作動媒体容器の温度変化を Fig.4-2 に示す。

0s から 5400s までは蓄熱モードである。吸着ベッドが排熱によって加熱される一方で、脱着した水が作動媒体容器内で凝縮するため、凝縮熱によって作動媒体が加熱される。凝縮熱は徐々に放熱され、吸着ベッドは熱媒入口温度である  $70^{\circ}\text{C}$  となった。

5400s から 10800s までは、吸着ベッド、作動媒体容器間のバルブを閉じ、環境温度によって吸着ベッドに蓄えられた顕熱を放熱している。圧力計算は行っていないが、実際の現象としては吸着ベッドの温度低下に伴って吸着ベッド内の水蒸気が吸着され、吸着ベッド内圧力が低下する。

10800s から 16200s が放熱モードである。10800s でバルブを開け、2 容器を接続すると、吸着容器内圧力が平衡圧力より低いため、作動媒体容器内の水が蒸発し、吸着が進行する。吸着熱によって、吸着開始直後に約  $40^{\circ}\text{C}$  まで吸着ベッド温度が上昇した。



Fig.4-3 に本条件での吸着蓄熱システムの挙動を示す。①→②が蓄熱モード、②→③が放熱モードまでの待機時間、③→④が放熱モードである、Fig4-3 にはおおよその飽和吸着量も描かれている。吸着蓄熱システムでは、吸着温度が時々刻々と変化するため、正確な飽和吸着線を描くのは難しい。蓄熱モードを終えると、バルブを閉じ、吸着ベッドの温度が環境温度になるまで顕熱の放熱が行われるので、吸着量は変化せず、相対圧が 1 になる。放熱モードでは、急激に吸着が進行するため、相対圧が低下する。相対圧が 0.4 付近で相対圧が上昇し始め、吸着ベッド側では吸着熱による温度上昇、作動媒体容器側では蒸発熱による温度低下がピークに達する。今回の条件下では放熱モードを開始してから温度がピークに達するまでの時間は、約 90s ほどである。

今回のシミュレーションでは放熱時に吸着ベッド温度を環境温度まで冷却したため、吸着発熱の多くが吸着ベッドの顕熱上昇に消費され、外部への出力は蓄熱量よりも小さくなり、出力温度は蓄熱温度と比べても低くなってしまった。4.1.1 の条件下での蓄熱システムの熱効率は約 36% となった。

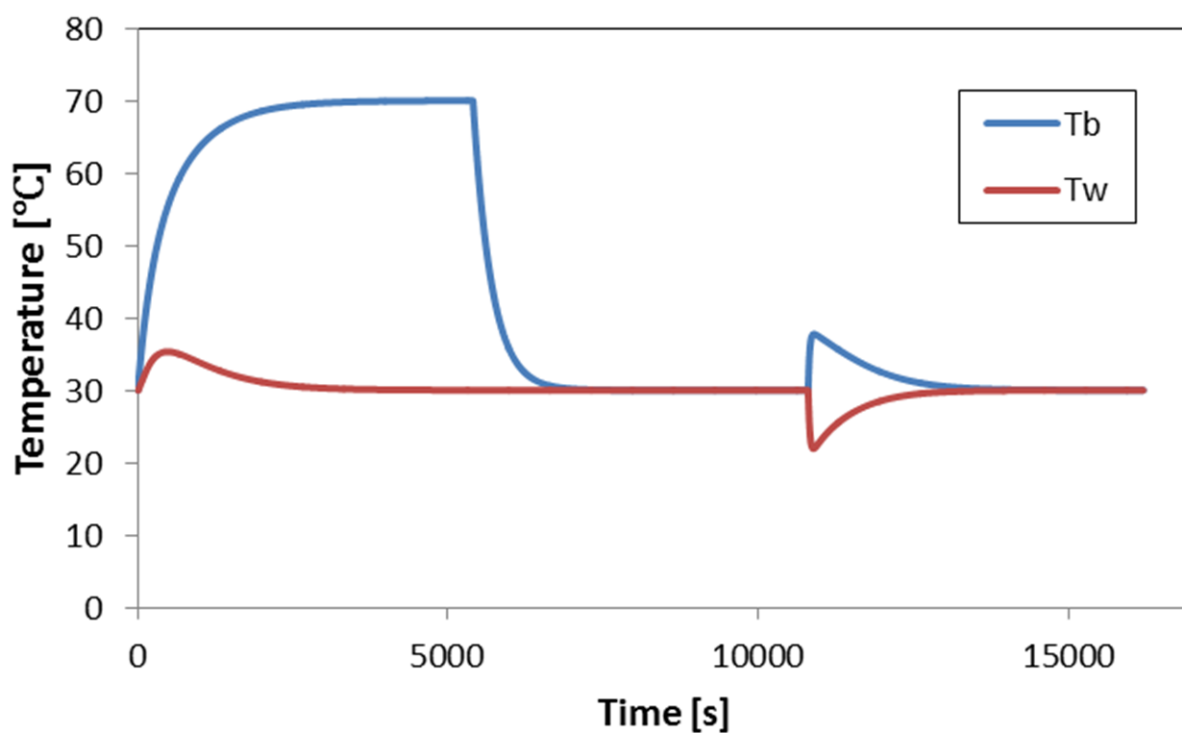


Fig.4-2 吸着ベッドおよび作動媒体容器の温度変化

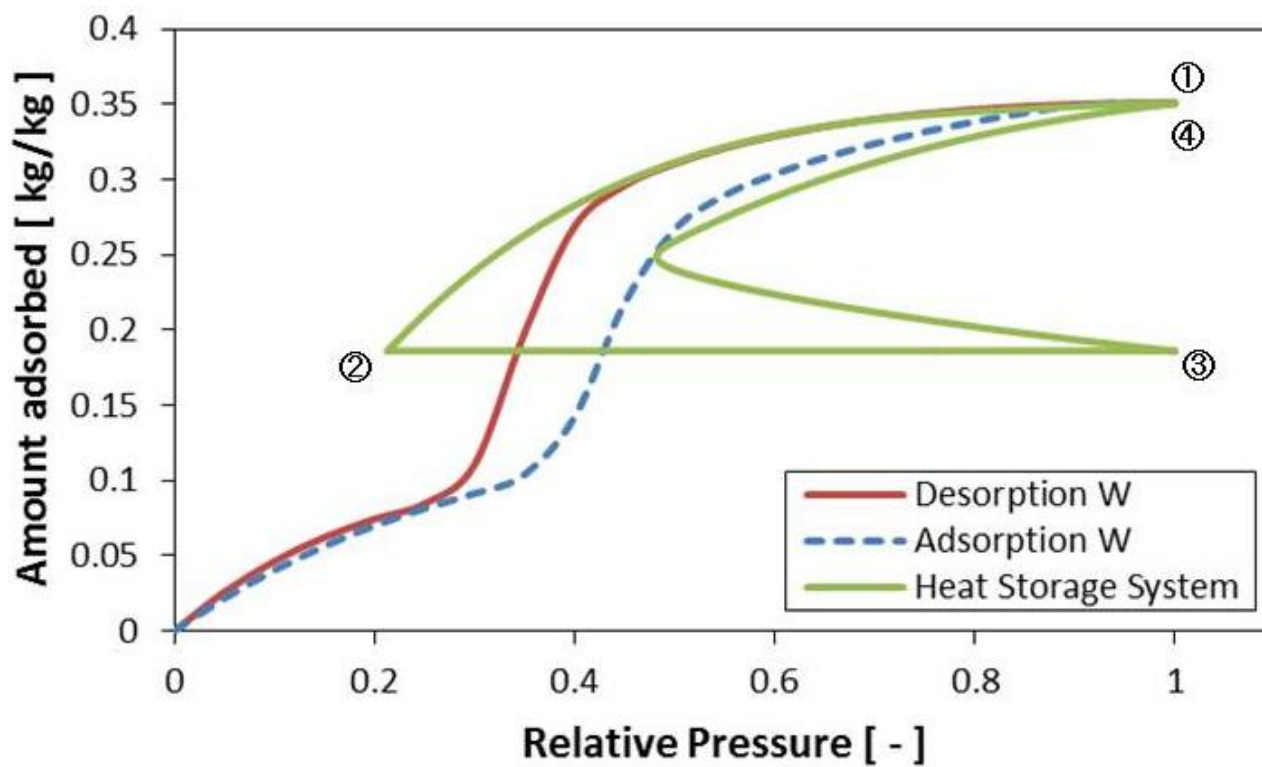


Fig.4-3 吸着ベッドの吸着量変化

### 4.1.3 排熱温度による蓄熱システムの性能変化

4.1.1 の条件で、排熱温度を 40℃から 10℃刻みで 100℃まで変えた時のシステムの熱効率について考察する。

Fig.4-4 に排熱温度に対するシステムの熱出力と放熱モード時の吸着ベッドの最大上昇温度を示す。排熱温度が大きくなるほど、熱出力と最大温度も大きくなることが分かる。放熱時に得られる温度帯は蓄熱を利用する当事者にとって重要である。最大温度が大きければ使用に期待できる熱の温度帯も高くなると考えられる。

Fig.4-5 に排熱温度に対する蓄熱システム効率を示す。排熱温度が 70℃まではシステム効率は徐々に増加するが、70℃以降は減少していくことが分かる。このような変化が見られるのは、蓄熱モード時の吸着ベッドの顕熱上昇が関係していると考えられる。Fig.4-6 に排熱温度に対する、蓄熱モード終了から放熱モード開始までの顕熱放熱量と、入力熱量（排熱から得た熱量）に対する顕熱放熱量の割合を示す。排熱温度が大きくなるほど、顕熱放熱量は大きくなっている。入力した熱量に対する顕熱放熱量の割合は、70~80℃付近で最小になることが分かる。よって、システムの熱効率は 70~80℃付近で最大になると考えられる。吸着蓄熱システムの熱効率の大きさは、吸着ベッドの顕熱上昇によって左右される。吸着蓄熱システムの熱効率の改善のためには、顕熱放出時に吸着ベッドを保温することや放出する顕熱を再利用することなどが考えられる。

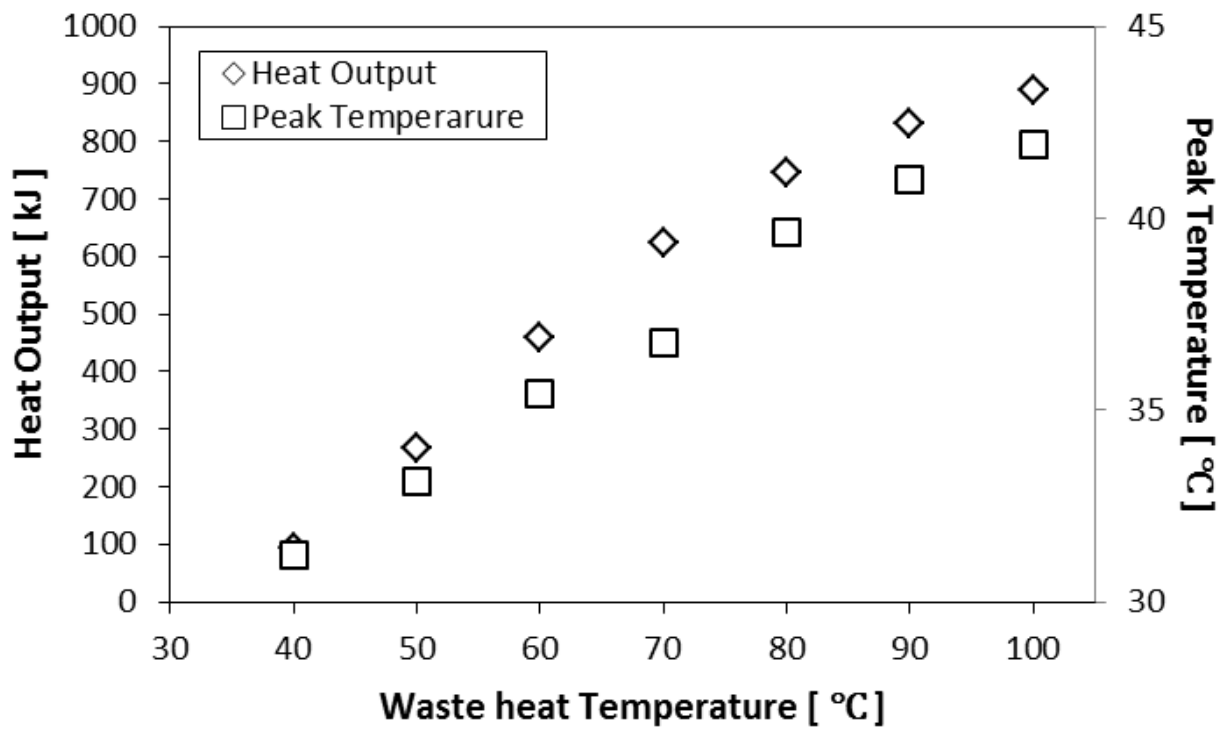


Fig.4-4 排熱温度に対する熱出力と吸着ベッドの最大昇温温度

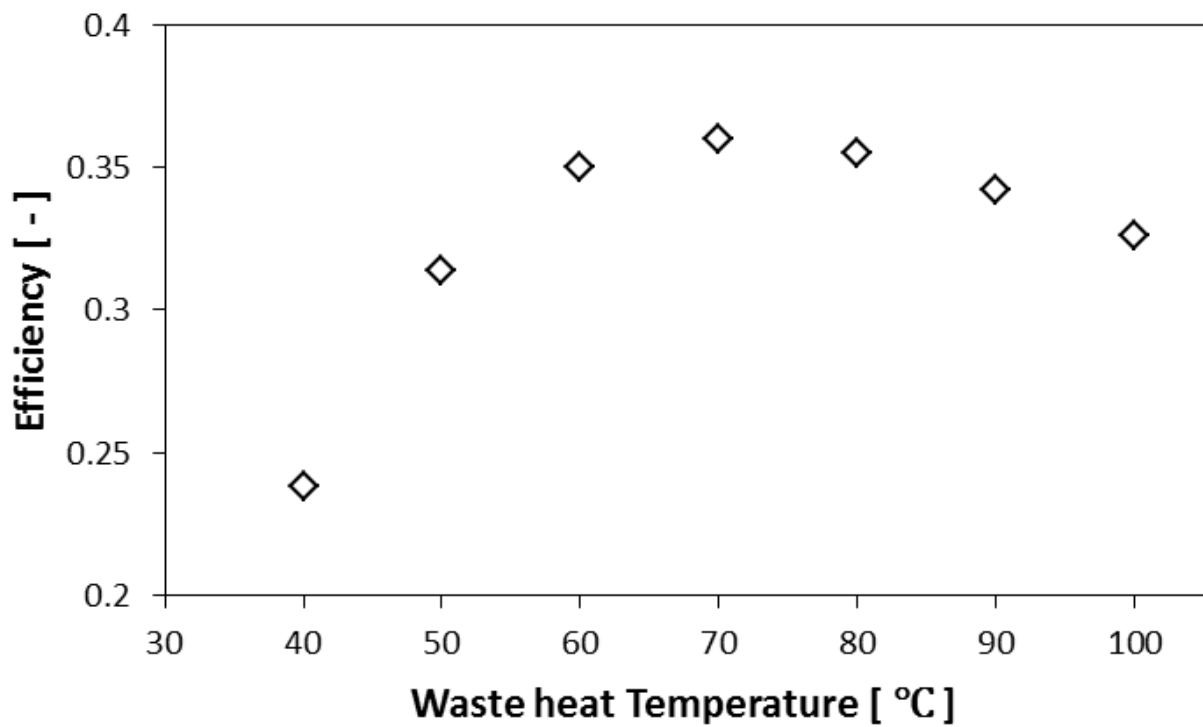


Fig.4-5 環境温度が 30°C の時の排熱温度に対する熱効率の変化

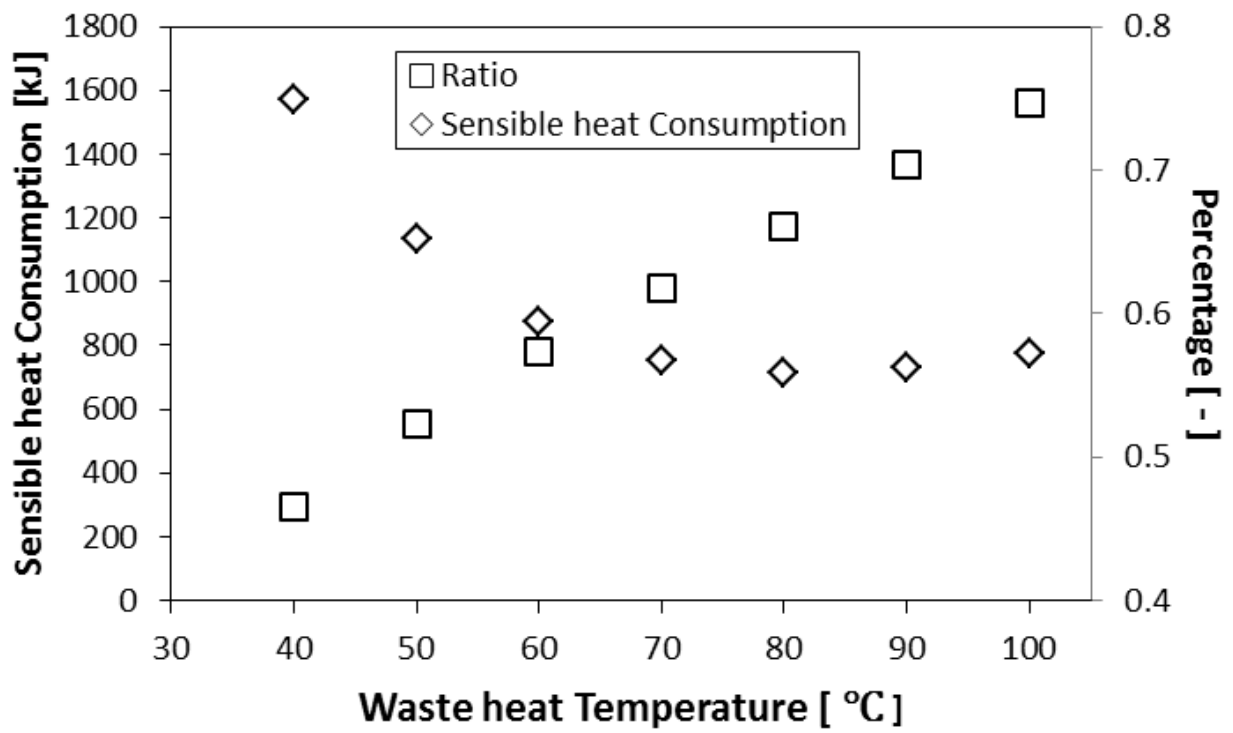


Fig.4-6 環境温度が 30°Cの時の排熱温度に対する吸着ベッドの顕熱放熱量と  
入力した熱量に対する顕熱損失量の割合

## 4.2 他の吸着材を用いた蓄熱システムとの比較

RD 型シリカゲルと AQSOA-FAM-Z01 を用いた蓄熱システムと、メソポーラスシリカ (TMPS-1.5, TMPS-2A) を用いた蓄熱システムの比較を行い、システム上の差異について考察を行う。シミュレーション条件としては、4.1.1 のように吸着材は 1kg 用い、吸着ベッドで十分に吸着・脱着が進み、各モードで熱平衡状態に達するように時間設定を行っている。通常時は、熱媒温度は環境温度と同じであるとし、それぞれが 30℃, 20℃, 10℃である時の排熱温度を 10℃ずつ変化させた時のシステムについて考察を行う。

### 4.2.1 システム熱効率

Fig.4-7 に熱媒温度に対する各吸着材のシステム効率の変化を示す。環境温度が 30℃, 20℃, 10℃である時ともに同じような変化を見せている。環境温度と排熱温度によって作動する相対圧範囲と蓄熱モード時の脱着量が決まるため、同一の変化が見られるものと考えられる。

TMPS-1.5 と TMPS-2A は同じような変化を見せているが、排熱温度が低いところでは相対圧 1 からの作動相対圧範囲が小さく、高相対圧の範囲では TMPS-1.5 の方が放熱モード時の脱着量が多いためだと考えられる。排熱温度が高くなるにつれて、TMPS-2A の方が熱効率が大きくなるが、これは TMPS-2A の方が TMPS-1.5 に比べて最大吸着量が大きいため、最低相対圧が低くなれば TMPS-2A の方が脱着量が多くなるためだと考えられる。TMPS-1.5 と TMPS-2A は、環境温度と排熱温度の差が約 40~50℃の範囲で熱効率が最大になると考えられる。

FAM-Z01 は相対圧 0.15~0.2 の間で急激な吸着量の上昇が見られるため、各環境温度で排熱温度との差が 40℃で熱効率が最大になっている。しかし、他の 3 つの吸着材に比べ、最大吸着量が小さいため、熱効率は全ての排熱温度で最も小さくなっている。

RD 型シリカゲルの熱効率は排熱温度が上がるにつれて徐々に減少していく。環境温度に対して低い排熱温度では RD 型シリカゲルが最も熱効率は高くなるが、環境温度との差が 40℃付近になると、TMPS の方が熱効率が高くなる。これらについては 4.2.2 と 4.2.3 で原因を考察する。

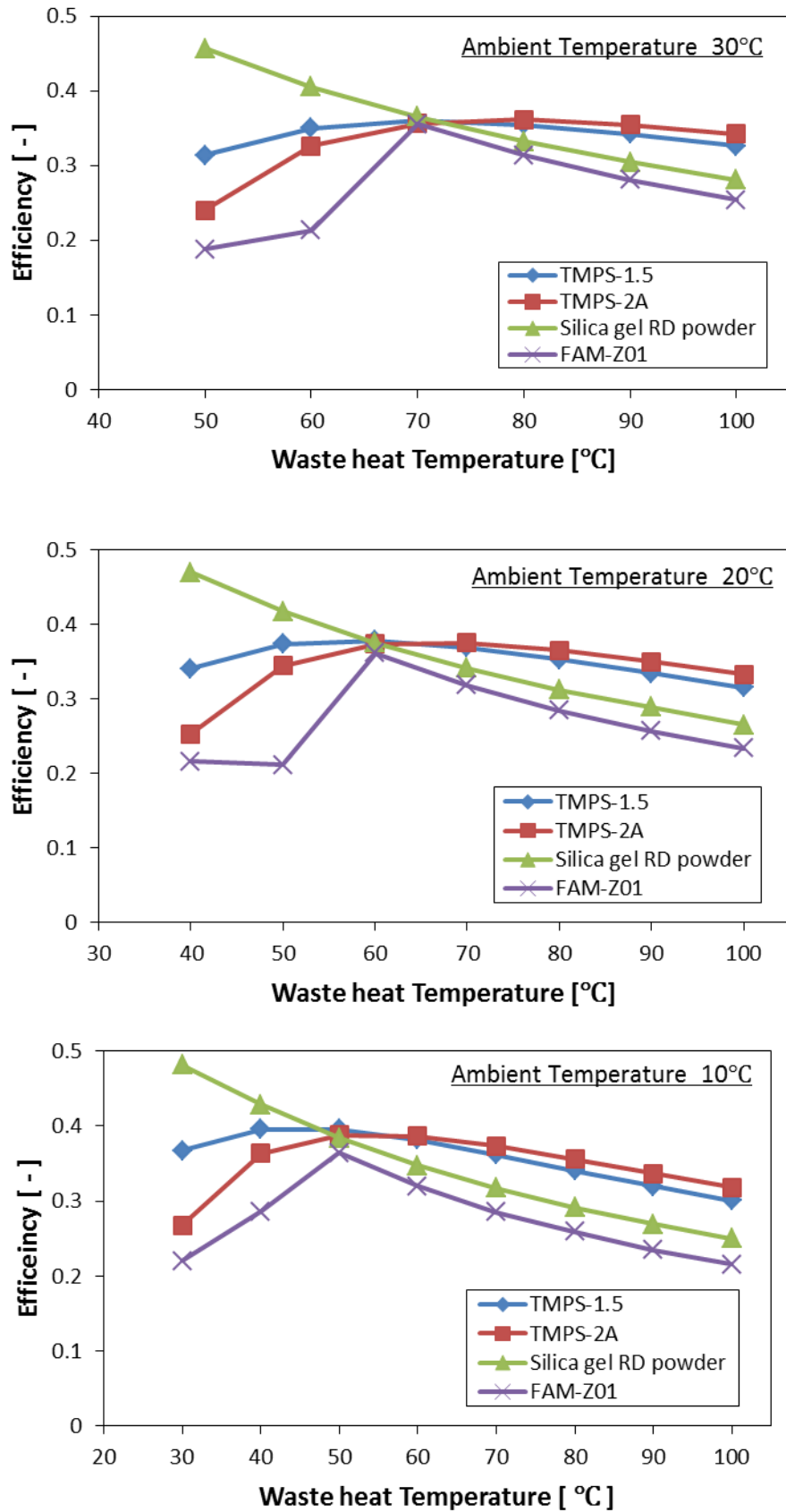


Fig.4-7 各吸着材の排熱温度に対するシステム熱効率の変化

#### 4.2.2 吸着ベッドでの顕熱損失

一般的に吸着熱  $Q_{ads}$  と脱着熱  $Q_{des}$  はほぼ同じ値であると考えられるので、式(4.1)で表される熱効率は、吸着ベッドの顕熱消費量  $Q_{sen}$  が大きくなるほど、小さくなると考えられる。Fig.4-8 に各環境温度における排熱温度に対する各吸着材の吸着ベッド顕熱損失量を示す。RD型シリカゲルは、どの排熱温度に対しても最も顕熱消費が大きくなっている。吸着ベッドの熱容量は式(2-3)で表されるため、吸着材に吸着している水の量と吸着材の比熱の影響を受ける。RD型のシリカゲルは最大吸着量が最も大きく、各吸着材の中で計算に使用した比熱の値が最も大きい。そのため、RD型シリカゲルの顕熱消費量は最も大きくなっていると思われる。

またRD型シリカゲルの顕熱消費の変化率も各吸着材の中で最も大きい。環境温度と排熱温度の差が大きいほど、吸着ベッドでの顕熱損失量は大きくなる。そのため、他の吸着材に比べて大きい比熱と吸着量を有するRD型シリカゲルは熱容量が大きく、他の吸着材に比べて環境温度と排熱温度の差が大きくなるほど、顕熱消費量が大きくなっていると考えられる。このため、RD型シリカゲルの熱効率はFig.4-7のように、排熱温度が大きくなるにつれて減少するのだと思われる。



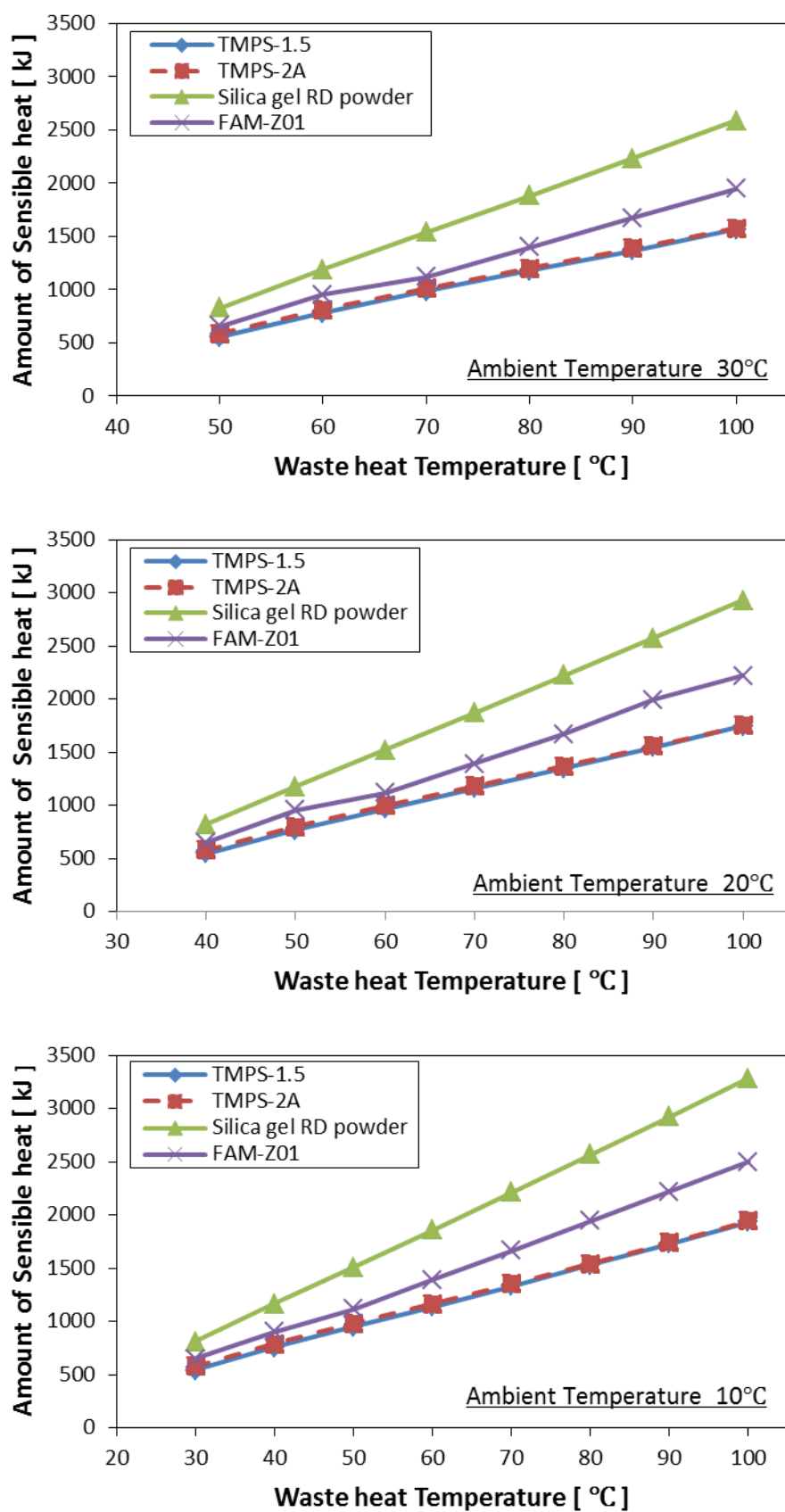


Fig.4-8 各吸着材の排熱温度に対する顕熱損失量の変化

### 4.2.3 入力した熱量に対する顕熱損失量の割合

Fig.4-9 に各環境温度における排熱温度での，入力した熱量に対する顕熱消費量の割合を示す．ここでは TMPS と RD 型シリカゲルの変化の様子について考察を行う．

環境温度と排熱温度の差が小さいほど，RD 型シリカゲルの顕熱損失の割合は TMPS より小さく，割合の差は大きい．この原因は 2 つ考えられる．1 つ目は，相対圧範囲での吸着量の違いである．排熱温度が低い時は，おおよそ 0.6~1 の高相対圧域でシステムが稼働するため，RD 型シリカゲルは蓄熱モード時の脱着量が TMPS と比べると多い．そのため，RD 型シリカゲルは低い排熱温度ほど大きい吸着潜熱を有し，放熱モード時の熱出力が大きくなり，吸着ベッドの顕熱上昇に消費される熱量の割合は小さくなる．したがって，吸着熱と脱着熱の増加量が顕熱損失の増加量を上回る時，熱効率が増加すると考えられる．2 つ目は吸着材の比熱による顕熱損失である．4.2.2 でも述べたが，RD 型シリカゲルの方が TMPS よりも，計算で用いた比熱の値が大きい．環境温度と排熱温度の差が大きくなるほど，顕熱損失量は大きくなるため，排熱温度が低くければ，他の吸着材に比べ，RD 型シリカゲルの吸着材の比熱による顕熱上昇への影響は小さいと考えられる．

以上の考察から，環境温度に対して低い排熱温度では RD 型シリカゲルが最も熱効率は高くなるが，環境温度と排熱温度の差が 40℃ 付近になると，TMPS の熱効率の方が高くなるのだと考えられる．

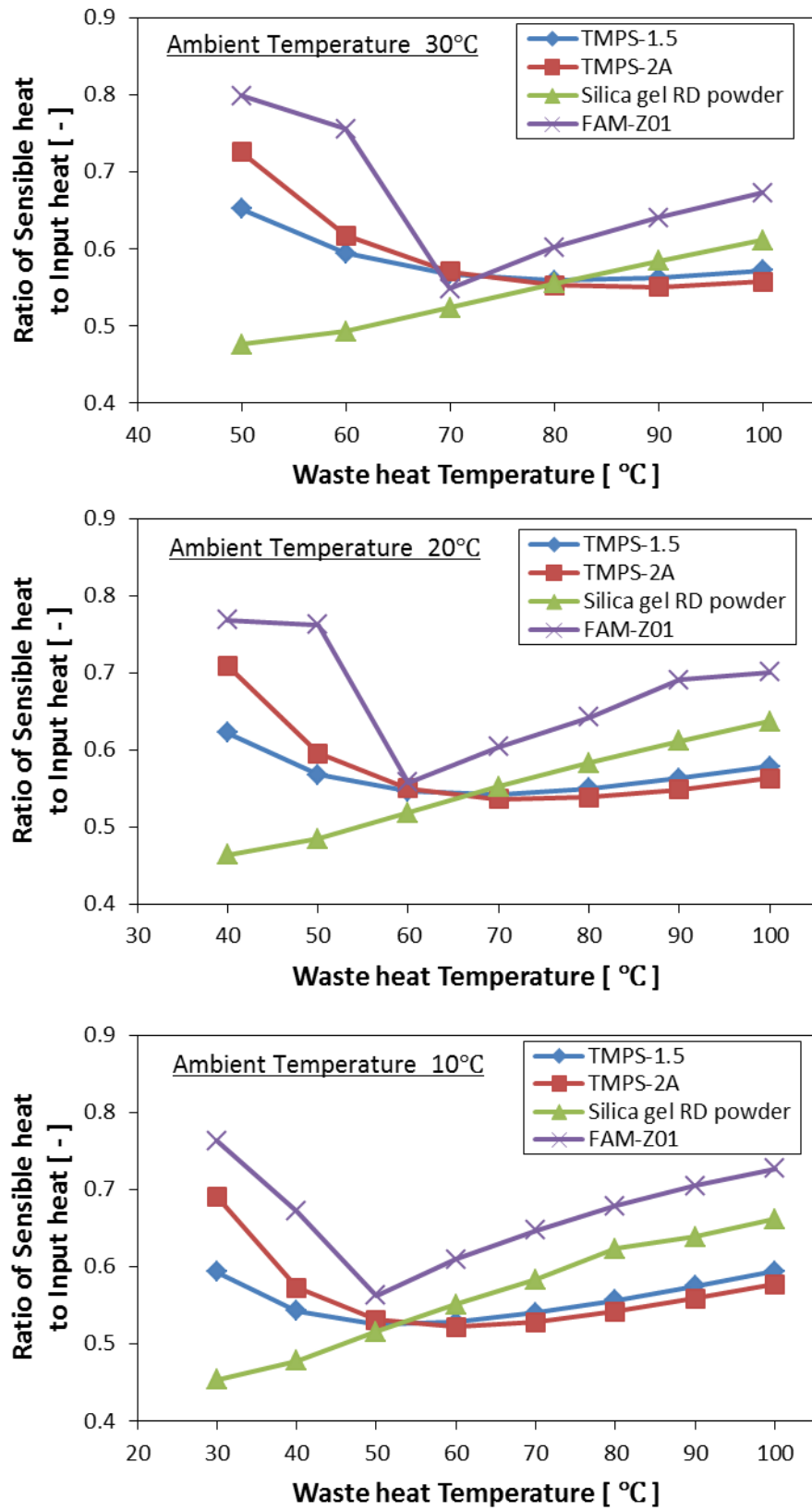


Fig.4-9 各吸着材の排熱温度に対する入力熱量のうちの顕熱損失量の割合

## 第 5 章 総括

### 5.1 結論

第 1 章では，本研究の研究背景および目的について述べた．

第 2 章では，本研究で用いた吸着蓄熱システムのシミュレーションモデルの説明，熱交換器の特性値の設定方法，熱収支式の解法で用いたルンゲクッタの 4 次解法について説明を行った．

第 3 章では，本研究で用いた吸着材（TMPS-1.5，TMPS-2A，RD 型シリカゲル，AQSOA-FAM-Z01）の吸着等温線，吸着速度式のパラメータについて説明を行った．ヒステリシスが見られる TMPS の吸着等温線の従来のパラメータは，飽和吸着量が脱着時と吸着時で一致せず，シミュレーションで行うのに不都合なものであった．そのため，条件を設定してフィッティングし直すことでパラメータを修正した．

第 4 章では，第 2 章で紹介したモデルで，第 3 章で紹介した吸着等温線のパラメータ，吸着速度式のパラメータを用いて，温度条件などを設定し，シミュレーションを行った．

まず TMPS-1.5 を用いた吸着蓄熱システムについての考察を行った．このシステムの温度変化を予測した結果，排熱温度が 70℃，熱媒温度（環境温度）が 30℃ の場合，70℃ で蓄熱し，約 40℃ で外部に放熱するシステムの可能性が示された．次に熱出力と放熱モードでの吸着ベッドの最高温度と熱効率について考察した結果，排熱温度が高くなるほど熱出力は大きくなり，放熱モードでの吸着ベッドの最高温度も高くなる傾向が見られた．また，入力した熱量に対する顕熱損失の割合の考察を行ったところ，上述の温度条件では，約 70℃ の排熱を蓄熱するときに蓄熱システムの効率が最も良くなると予測された．

次に MPS-1.5，TMPS-2A，RD 型シリカゲル，AQSOA-FAM-Z01 をそれぞれ

用いた吸着蓄熱システムの比較を行い、メソポーラスシリカを用いたシステムの特性の考察を行った。まず環境温度（熱媒温度）がそれぞれ 30℃、20℃、10℃の時の排熱温度を 10℃ずつ変化させた時の熱効率の比較を行った。TMPS-1.5 と TMPS-2A は、環境温度と排熱温度の差が約 40～50℃の範囲で熱効率が最大になるとの予測を得た。RD 型シリカゲルの熱効率は排熱温度が上がるにつれて徐々に減少していくが分かった。環境温度と排熱温度の差が小さければ、RD 型シリカゲルの熱効率は比較的高くなる傾向が見受けられた。この理由を解明するため、吸着ベッドでの顕熱消費量と入力した熱量に対する顕熱消費量の割合について考察を行ったところ、吸着ベッドの熱容量を決定する吸着材の吸着量と比熱が吸着蓄熱システムの熱効率に大きな影響を及ぼしていることが分かった。以上の考察から、環境温度に対して低い排熱温度では RD 型シリカゲルが最も熱効率は高くなるが、環境温度との差が 40℃付近になると、TMPS の熱効率の方が高くなるとの予測を得ることができた。

## 5.2 今後の課題と展望

メソポーラスシリカをはじめ、シリカ吸着材料を用いた吸着蓄熱システムのシミュレーションを行ったが、今後は性能測定実験を行い、本研究結果と比較し、シミュレーション結果の信用性の検証とモデルの修正を行っていく必要がある。

他にも様々な吸着材が存在するため、それらを用いてシミュレーションを行い、比較・考察結果から、吸着蓄熱システムの有用性について考察していく必要がある。

## 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、常日頃から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環境エネルギー工学専攻宮崎研究室に所属する、博士後期課程 3 年 Frantisek Miksik, Drakhnia Oleksii, 博士課程 2 年 Indri Yaningshi, 博士後期課程 2 年 Meng Xianhong, 博士課程 1 年 前多 信之介さん、博士後期課程 1 年 Ko Jaedeok, 修士課程 2 年 吉住 崇司さん、福富百合香さん、張 曉地君, Weiyi Wu, 修士後期課程 2 年 Abirham Yemanebirhan Tadesse, Tahmid Hasan Rupam, Colombatantirige Uthpala Perera, 修士課程 1 年 佐久間 航太 君, 仙波 昇 君, 中内 満 君, 鳴川 智也 君, 西久保 友希 君, 松井 浩平君, 学部 4 年 安藝 雄太 君, 金光 聖人 君, 田島 大輝 君, 右田 竜聖 君, 研究生 Chairunnisa, Yang Changru には、公私に渡り数々の親切な助言をくださいました。ここに深く感謝の意を表し、心より御礼申し上げます。

学生生活全般において、共に学んだ大石 祥平 君, 川上 隼人 君, 竹田 那美 さん, 竹里 光世 君, 西村 祐太郎 君には、数々の助言と奨励を頂きました。ここに心から感謝の意を表し、深く御礼申し上げます。

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、親戚一同、友人に心より感謝を申し上げます。ありがとうございました。

2019 年 2 月 6 日

九州大学大学院総合理工学府環境エネルギー工学専攻  
植月 良祐

## 参考文献

- (1)平成 24 年度新エネルギー等導入促進基礎調査（省エネルギー・再生可能エネルギーに関連する熱の有効利用促進施策に関する調査）報告書，三菱総合研究所
- (2) 独立行政法人科学技術振興機構研究開発戦略センター：中低温熱利用の高度化に関する技術調査報告書，(2013).
- (3)Tetuo Yanagisawa et al,  
The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials, Bull. Chem. Soc. Jpn, Vol. 63, No. 4, pp.988-992, 1990
- (4) C. T. Kresge et al., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, NATURE, Vol. 359, pp.710-712, 1992
- (5)山下恭平，メソポーラスシリカに吸着する水の分子論的研究，東京大学博士論文，2015
- (6)青木淑恵，メソポーラスシリカのナノ細孔特性と応用，名古屋大学博士論文，2015
- (7)井上哲，井上誠司，小林敬幸，多段吸着式冷凍機にメソポーラスシリカを用いる効果の検討，日本機械学会論文集(B 編)，第 74 巻，第 739 号，pp.760-762，2008
- (8)吉田亨次他，メソポーラスシリカならびに規則性メソポーラス有機シリカに閉じ込められた水の構造とダイナミクス，分析化学，Vol. 61, No. 12, pp.989-998, 2012
- (9)山浦利雄，メソポーラスシリカの水蒸気吸着に関する研究，東京大学修士論文，2011
- (10)大橋文彦他，Ti 含有メソポーラスシリカの水蒸気吸着特性，Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 107, No. 9, pp.844-849, 1999
- (11) Young-Deuk Kim, Kyaw Thu, kim Choon Ng, Adsorption characteristics of water vapor on ferroaluminophosphate for desalination cycle, pp353-354,

2014

- (12) Bidyut B. Saha, Experimental investigation of a silica gel-water adsorption refrigeration cycle – The influence of Operating Conditions on Cooling Output and COP, ASHRAE Transactions, pp358-366-
- (13) Hyland, R.W. and Wexler, A. 1983a. Formulations for the thermodynamic properties of dry air from 173.15 K to 473.15 K, and of saturated moist air from 173.15 K to 372.15 K, at pressures to 5 MPa. ASHRAE Transactions 89(2A), pp520-535.
- (14) Hyland, R.W. and Wexler, A. 1983b. Formulations for the thermodynamic properties of the saturated phases of H<sub>2</sub>O from 173.15 K to 473.15 K. ASHRAE Transactions 89(2A), pp500-519.
- (15) J. Takeda, Measuring and Modeling Adsorption Property of Water Vapor Adsorbent, pp20-38, Bachelor thesis (Kyushu university), not publication
- (16) Ang Li, Azhar Bin, Formulation of Water Equilibrium Uptakes on Silica Gel and Ferroaluminophosphate Zeolite for Adsorption Cooling and Desalination Applications, EVERGREEN Joint of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategy, Vol. 01, Issue 02, pp 37-45
- (17) Yuri I. Aristov, Kinetics of water adsorption on silica Fuji Davison RD, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 96, Issues 1–3, 26 November 2006, pp 65-71
- (18) A. Sakoda, M. Suzuki, J. Chem. Eng. Jpn., 17 (1) (1984), pp. 52-57
- (19) How Wei Benjamin Teo, Improved adsorption characteristics data for AQSOA types zeolites and water systems under static and dynamic conditions, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 242, April 2017, pp 109-117
- (20) M.J. Goldsworthy, Measurements of water vapour sorption isotherms for RD silica gel, AQSOA-Z01, AQSOA-Z02, AQSOA-Z05 and CECA zeolite 3A, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 196, 15 September 2014, Pages 59-67