

吸着・脱着現象を利用した動力回収サイクルに関する研究

川上, 隼人
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/2324/2558933>

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

吸着・脱着現象を利用した動力回収サイクルに関する研究

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

川 上 隼 人

指導教員 宮 崎 隆 彦

提出年月日 平成 31 年 2 月 6 日

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 吸着剤を利用した排熱利用技術.....	3
1.3 従来の研究.....	4
1.3.1 活性炭とフロン系冷媒の吸着現象に関する研究.....	4
1.3.2 吸着現象を利用した発電に関する研究.....	5
1.4 本論文の目的.....	5
1.5 本論文の構成.....	6
第 2 章 活性炭素／R245fa 系の吸着特性測定実験.....	7
2.1 目的.....	7
2.2 吸着質および吸着剤の基本物性.....	7
2.2.1 吸着質.....	7
2.2.2 吸着剤.....	8
2.3 実験装置.....	9
2.3.1 実験装置概要.....	9
2.3.2 吸着セル.....	12
2.3.3 測定機器.....	12
2.4 容積測定実験.....	13
2.4.1 実験手順および算出方法.....	13
2.4.2 実験結果.....	15
2.5 吸着量測定実験.....	15
2.5.1 実験手順および算出方法.....	15
2.5.2 実験条件.....	17
2.5.3 実験結果.....	17
2.6 吸着等温式による実験結果の近似.....	20
2.6.1 吸着等温式.....	20
2.6.2 近似結果.....	21

第3章 吸着熱交換器を用いた動力回収サイクル模擬実験	26
3.1 目的	26
3.2 吸着質および吸着剤の基本物性	26
3.2.1 吸着質	26
3.2.2 吸着剤	27
3.3 実験装置	28
3.3.1 実験装置概要	28
3.3.2 吸着器	30
3.3.3 測定機器	34
3.4 容積測定実験	35
3.4.1 実験手順	36
3.4.2 実験結果	39
3.5 吸着量測定実験	40
3.5.1 実験手順	40
3.5.2 実験条件	41
3.5.3 実験結果	42
3.5.4 吸着等温式による実験結果の近似	43
3.5.5 等量吸着熱	44
3.6 動力回収サイクル模擬実験	46
3.6.1 サイクルの各過程	46
3.6.2 実験手順	47
3.6.3 実験条件	48
3.6.4 計算値の算出	49
3.6.5 実験結果	54
3.6.6 吸着・脱着時の圧力差	58
3.6.7 予熱・脱着時の入熱量	60
第4章 シミュレーションによる最適な吸着系の探索	63
4.1 目的	63
4.2 吸着質および吸着剤	63

4.2.1	吸着質.....	63
4.2.2	吸着剤.....	64
4.2.3	吸着質と吸着質の組み合わせ.....	65
4.3	サイクル概要.....	65
4.4	計算手法および条件.....	68
4.4.1	サイクル A.....	69
4.4.2	サイクル B.....	74
4.5	計算条件.....	78
4.6	計算結果.....	79
4.6.1	サイクル A.....	79
4.6.2	サイクル B.....	81
第 5 章 総括.....		87
謝辞.....		89
参考文献.....		91
付録 A 測定ユニットの検定.....		92
A.1	熱電対の検定.....	92
A.1.1	検定に用いる装置の概要.....	92
A.1.2	検定の手順および検定式の作成.....	92
A.2	圧力計の検定.....	93
A.2.1	検定に用いる装置の概要.....	93
A.2.2	検定の手順および検定式の作成.....	94
付録 B 熱損失測定実験.....		95
B.1	実験手順および算出方法.....	95
B.2	実験条件.....	95
B.3	実験結果.....	96
付録 C 吸着器の熱容量測定実験.....		98
C.1	実験手順および算出方法.....	98

C.2 実験条件.....99

C.3 実験結果.....100

第1章 序論

1.1 研究背景

エネルギーを大量に消費する現代，私たちは地球温暖化や化石エネルギーの枯渇などといった様々な問題に直面している．これらの問題を解決する手段として，現在多く用いられている石油や石炭といった化石エネルギーに代わる再生可能エネルギーの開発に注目が集まっている．再生可能エネルギーは，化石エネルギーのように枯渇するという恐れが無い，発電時や熱利用時に地球温暖化の原因である二酸化炭素をほとんど排出しないなどといった利点から，化石エネルギーに代わる新しいエネルギー源として期待されている．しかし，再生可能エネルギーは導入や維持にかかるコストが高く，自然状況に左右されることも多いため，今後しばらくは主なエネルギー源を化石エネルギーに頼らざるを得ない状況が続くと考えられる．

そこで重要になってくるのが，通常は捨てられる未利用エネルギーの有効活用である．図 1.1 には，産業部門熱需要の利用温度および排熱温度を示す．鉄鋼などといった一部の業界を除くと，そのほとんどが 100°C 以下の熱を利用不可能な排熱として廃棄していることが分かる．図 1.2 には，排熱温度と年間排熱量の関係を示す．排熱温度が低くなるほど年間排熱量は増加しており，特に 100°C 以下の排熱については非常に大きなポテンシャルが存在することが分かる． 300°C 以上の排熱については高温のため，蒸気発電やヒートポンプの熱源利用など，排熱回収が進んでいる．一方， 100°C 未満の排熱については，エネルギーの有効な回収技術が確立されていない．この膨大な中低温排熱を全量もしくは一部でも再利用できれば，省エネルギー化および二酸化炭素排出量削減が実現できると考えられる．

未利用エネルギーを利用した発電については，現在オーガニックランキンサイクル（ORC）を用いた発電が主であり，そのほかカーリーナサイクルや熱電発電，熱音響エンジンなどを用いた発電についても研究がなされており，実用化されている例もある．しかし， 100°C 以下の熱を利用して発電する場合，高効率を達成するのは非常に難しい．図 1.3 に，熱源温度とカルノー効率の関係を示す．なお，ヒートシンクである低温側熱源温度は，環境温度を想定し 30°C としている．カルノー効率とは，高温側および低温側熱源温度から決まる，熱エネルギーから仕事を得る熱機関の最大効率であり，この効率を超えた熱効率

を得ることはできない．図 1.3 から分かる通り， 100°C の熱源を利用した場合でもカルノー効率は 20%未満であり，熱源温度が 70°C を下回るとカルノー効率も 10%を切る．実際の発電においては熱源ループへの動力，ポンプやタービン等における各種損失等により発電効率はさらに低くなる．そのため，現在の発電方法では 100°C 未満の排熱を利用して高効率で発電するのは原理的に難しい部分があるものの，効率が 1%でも向上すれば，通常は捨てられるはずの膨大な低温熱源を有効活用できる可能性がある．

そこで本研究では，今まで発電には利用されていなかったものの，同じく低温排熱を利用した冷凍・空調にはすでに応用され実用化されている吸着・脱着現象に着目し，それを利用した新しい発電方式の構築を目指す．

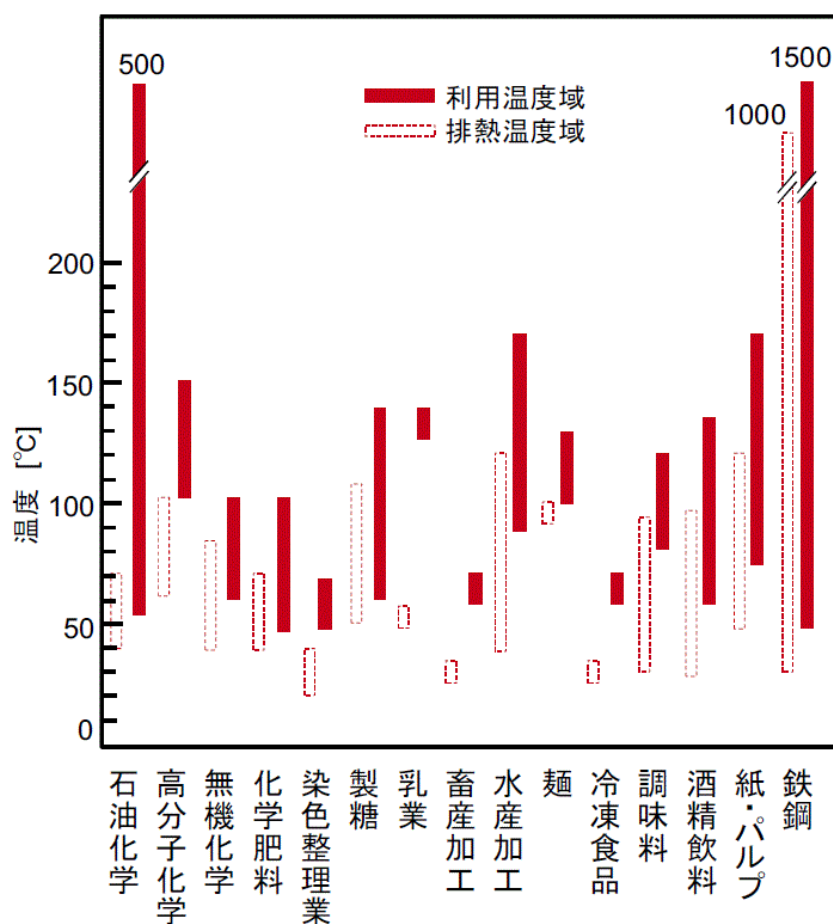


図 1.1 産業部門熱需要の利用温度および排熱温度^[1]

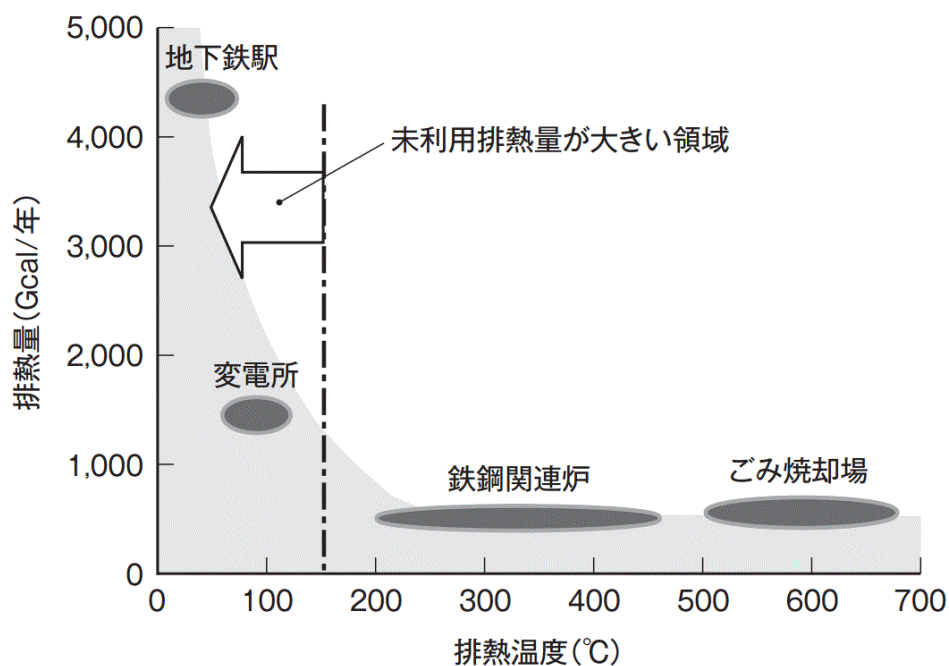


図 1.2 排熱温度と年間排熱量^[2]

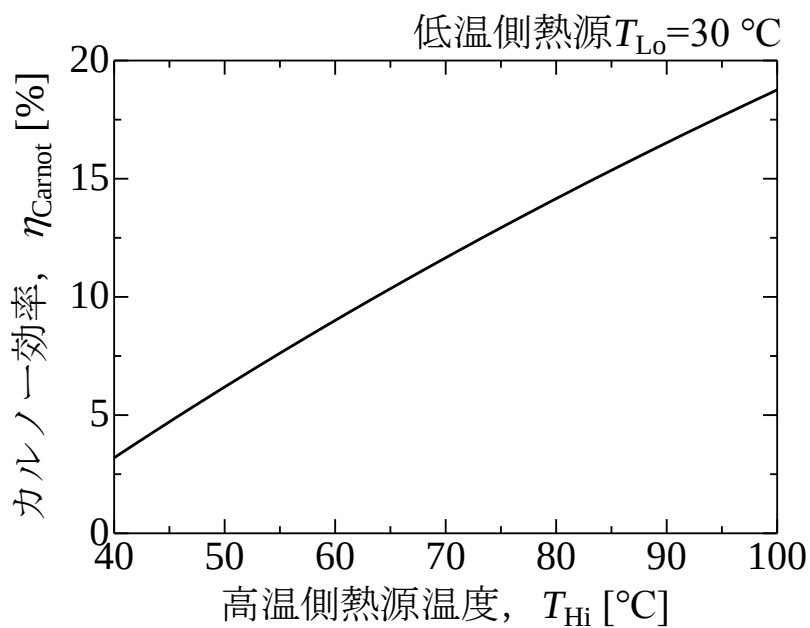


図 1.3 熱源温度におけるカルノー効率

1.2 吸着剤を利用した排熱利用技術

以下に吸着・脱着を利用した技術を簡単に紹介する．

① 吸着式冷凍機

吸着式冷凍機の蒸気圧縮式冷凍機との大きな違いは、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。低い圧力で吸着過程を行い、高い圧力で脱着過程を行っているため、吸着-脱着のプロセスを経ることで冷媒蒸気の圧力が上昇する。圧縮機による機械的圧縮ではなく、熱的圧縮であるためエネルギー変換による損失が少ない。投入熱の温度も 100°C 未満の温水レベルで十分である。

② デシカント式空調

デシカント空調システムとは、媒体としてデシカント（除湿剤）を用いたシステムであり、除湿方法として採用されると、一般的な空調システムを採用する冷却除湿を適用する必要が無いことから冷えすぎた空気を供給することなく快適な温湿度の空気を室内に供給することが可能である。圧縮式ヒートポンプとの複合システムや完全に機器同士を一体化させたハイブリッド型のシステムも存在し、圧縮式ヒートポンプで必要な冷却除湿や再熱処理を行う必要が無く、システムの効率が非常に高くなる。利用熱源温度は 100°C 以下であるため、低温熱源を有効に利用できる。

以上のような技術からも分かる通り、吸着・脱着現象は低温排熱を利用するのに適しているため、これを利用した発電においても高効率が期待できる。

1.3 従来の研究

1.3.1 活性炭とフロン系冷媒の吸着現象に関する研究

Bidyut B. Saha ら^[3]は吸着剤に粒子状活性炭（Maxsorb III）、吸着質に R32 を用いた場合の、吸着温度 $5^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ 、吸着圧力 1.2 MPa 以下における吸着特性に関する吸着量測定を行った。吸着相の体積補正を行わない場合と行う場合それぞれにおいて、Dubinin - Astakhov 式（D-A 式）を使用して実験値を近似し、Clausius - Clapeyron の式によって吸着発熱量を算出した。

Askalany ら^[4]は吸着剤に粒子状活性炭（Maxsorb III）および繊維状活性炭（Type A-20）、吸着質に R32 を用いた場合の、吸着温度 $25^{\circ}\text{C} - 75^{\circ}\text{C}$ 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^[5]は吸着剤に粒子状活性炭（Maxsorb III）、吸着質に R32 を使用した場合の、吸着温度 $30^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$ 、吸着質圧力 3 MPa 以下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 R32 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^[6]は吸着剤に粒子状活性炭 (Maxsorb III)、吸着質に R32 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 μm 、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、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た。

Sultan ら^[7]は吸着剤に球状活性炭素 (SAC-2)、吸着質に R32 を使用し、磁気浮遊天秤式吸着量測定装置を用いて吸着・脱着温度 30°C – 130°C、吸着圧力 3 MPa 以下の吸着量測定を行った。D-A 式、Toth 式および Guggenheim, Anderson, De-Boer (GAB 式) を使用して実験値を近似し、D-A 式が他のモデルと比較して実験値を精度よく近似すると報告した。また、Clausius – Clapeyron の式によって吸着発熱量を算出した。

1.3.2 吸着現象を利用した発電に関する研究

廣田ら^[8]は低温ランキンサイクルにおけるタービン入口・出口間による圧力比向上による性能向上の観点より、凝縮器を吸着材により構成する吸着ランキンサイクルを提案し、同温度条件のランキンサイクルに比べ熱効率が 1.71 倍に向上すると報告した。

1.4 本論文の目的

これまでに述べたように、吸着・脱着現象を発電に応用することで、高効率を達成できる可能性があると考えられるものの、その研究はほとんど行われておらず、現段階ですぐに実現させるのは難しい。よって本研究では、吸着・脱着現象を利用した動力回収に関する基礎的な知見を得ることを目的とする。吸着・脱着現象を利用した動力回収実現のための初歩的なアプローチとして、本研究では以下の要素を踏まえて研究を行う。

1. 動力回収に適した吸着剤と吸着質の組み合わせを探るため、未だ解明されていない吸着剤と吸着質の組み合わせによる吸着特性を、実験により解明する。
2. 動力回収に適した吸着剤と吸着質の組み合わせを探るため、いくつかのサイクルを想定してシミュレーションを実施し、効率の良いシステムや組み合わせを探る。
3. 効果的な吸着・脱着のために吸着熱交換器を用いた場合の挙動を実験的に解明・把握する。

1.5 本論文の構成

以下に、本論文の構成を記載する．

第1章では、本研究の研究背景および本研究に関連する従来研究についてまとめ、本研究の目的と概要を述べた．

第2章では、活性炭素／R245fa系の吸着量測定実験を行い、平衡状態における吸着特性を解明し、活性炭素の違いが吸着特性に及ぼす影響を考察する．

第3章では、吸着熱交換器を用いて吸着量測定実験を行い、粉末状態の吸着量との差異を考察する．また、動力回収サイクルを模擬した実験を行い、挙動を把握する．

第4章では、サイクルを想定したシミュレーションを行い、動力回収に適した吸着剤と吸着質の組み合わせを提案する．

第5章では、本論文の結論をまとめ、総括する．

第2章

活性炭素／R245fa 系の吸着特性測定実験

2.1 目的

現在のところ吸着特性が解明されている吸着質・吸着剤の組み合わせは限られている。また、吸着・脱着現象を利用した動力回収に関する研究は非常に少なく、動力回収に適した吸着質・吸着剤の組み合わせは現時点では分かっていない。本実験は、現在低温排熱利用発電において使用されている媒体を使用した吸着特性実験を行い、新たな吸着質・吸着剤の組み合わせにおける吸着特性を解明することを目的とする。

2.2 吸着質および吸着剤の基本物性

2.2.1 吸着質

本実験で吸着質として使用した R245fa の物性値を表 2.1 に示す。比較のために現在 ORC 等の発電サイクルで使用されている媒体の物性値をともに示している。R245fa は、ターボ冷凍機やバイナリ発電サイクル、高温水や熱風を発生させるヒートポンプに広く使用されている媒体である。他のフロン類と比較した R245fa の利点として、臨界温度が高く不燃性であるため、100℃ 以上の高温領域を含む幅広い温度帯で使用できることが挙げられる。塩素を含んでいないため、オゾン層を破壊しない点も優れている。ただし、毒性が認められているため取り扱いには注意が必要である。また、地球温暖化係数（GWP、二酸化炭素の温室効果を 1 とする）が 858 であり、今後規制される可能性がある。なお、R245fa に代わる低 GWP の新規冷媒として HCFO-1224yd(Z)が開発されているが、未解明な物性等があり実用例が無く、今後も R245fa が継続して使用されていくと考えられる。

R245fa の吸着現象についての研究はこれまで例が無く、その吸着特性は未だ解明されていない。R245fa は低温熱利用発電で広く使われていることもあり、同様に低温排熱を有効利用できる可能性のある吸着現象と組み合わせることを想定し、本実験における吸着質として R245fa を選定した。

表 2.1 冷媒および作動媒体の基本物性

物質	R245fa	Pentane	Ammonia	Water
化学式	$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	$\text{CH}_3\text{-3(CH}_2\text{)-CH}_3$	NH_3	H_2O
分子量	134.0	72.1	17.0	18.0
ODP ^{*1}	—	0	—	0
GWP ^{*1}	858	~20	—	<1
毒性 ^{*2}	毒性	低毒性	毒性	低毒性
可燃性 ^{*2}	不燃性	強燃性	微燃性	不燃性
標準沸点 [°C] ^{*3}	15.1	36.1	-33.3	100.0
臨界温度 [°C] ^{*3}	154.0	196.6	132.2	373.9
臨界圧力 [kPa] ^{*3}	3651	3370	11333	22064
飽和圧力 (30°C) [kPa] ^{*3}	177.8	82.0	1167.2	4.2
蒸発潜熱 (30°C) [kJ·kg ⁻¹] ^{*3}	187.3	362.4	1144.4	2429.8
蒸気密度 (30°C) [kg·m ⁻³] ^{*3}	10.17	2.44	9.05	0.03

^{*1} IPCC Fifth Assessment Report, 2014 (AR5)

^{*2} ASHRAE34-2013 冷媒安全性分類規格(米国冷凍空調技術者協会)

^{*3} REFPROP version 9.1^[9]

2.2.2 吸着剤

本実験では、吸着剤として2種類の活性炭を用いる。なお、シリカゲルやメソポーラスシリカ等の吸着剤は、水との親和性は高いが、R245fa等のフロン系冷媒との親和性は低い。そのため本研究の吸着剤としては適していない。

① 粒子状活性炭素 (Maxsorb III)

本実験で使用した粒子状活性炭素 (Maxsorb III, 関西熱化学(株)製) の写真を図 2.1 に示し、その物性値を表 2.2 に示す。参考程度に、メソポーラスシリカとシリカゲルの物性値をともに示している。Maxsorb III 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。



図 2.1 Maxsorb III

② 球状活性炭素 (SAC-2)

本実験で吸着剤として使用した球状活性炭素 (SAC-2) の物性を表 2.2 に示す. 表 2.2 より SAC-2 は Maxsorb III 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.

表 2.2 吸着剤の基本物性

吸着剤	比表面積 [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	マイクロ孔 容積 [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	細孔容積 [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	平均細孔径 [nm]	平均粒子径 [μm]
Maxsorb III	3045	1.7	1.7	1.11	82.5
SAC-2	2992	2.29	2.52	1.62	19.5
メソポーラスシリカ	1007	—	0.6	2.7	—
シリカゲル	705	—	0.28	0.8 - 5	100

2.3 実験装置

2.3.1 実験装置概要

実験装置の概要図と写真をそれぞれ図 2.2 および図 2.3 に示す. 装置は主に, 吸着セル (V-TECH 社製), 導入セル (304L-HDF4-1000, Swagelok 社製), 吸着質の液だめ, およびそれらをつなぐ配管 (SUS304 BA ϕ 6.35, Mecc Technica 社製) で構成されている. 排気の際には, 真空ポンプ (VPC-050A, アルバック機工社製) を使用し, その際の真空度の確認

には、負圧計（PG-D5A，佐藤真空社製）を用いる．吸着セルと導入セルは温度を調節するために、水で満たした恒温水槽（UB50，LAUDA 社製）内に入っている．液だめは、水を満たした金属製のバケツに吸着質（液体の R245fa）が入ったベッセル（304L-05SF4-150，Swagelok 社製）で構成されている．金属製のバケツ内の水の温度は恒温水循環装置（CTP-3000，EYELA 社製）によって調節できるようになっており，これによって制御される吸着質の飽和圧力と液だめ上部のバルブの開度によって，冷媒の供給圧力を調節する．配管内で冷媒が凝縮するのを防ぐために，配管にはテープヒーター（クレイボンテープヒーター（E16），坂口伝熱製）が巻き付けられており，配管温度は常に吸着する温度条件と同程度かそれ以上の温度を保つようにしている．導入セルおよび配管の温度は，導入セルの中心部分と配管の外壁部分に設置されている熱電対により計測される．熱電対及び圧力計の各電圧出力値はデータアキュ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．

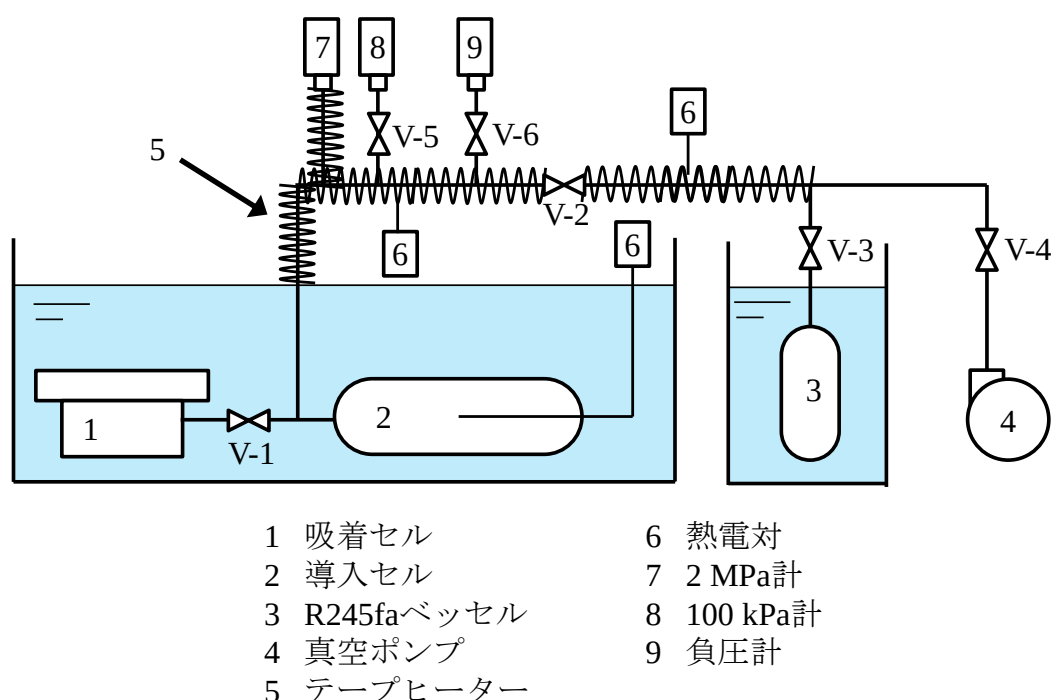
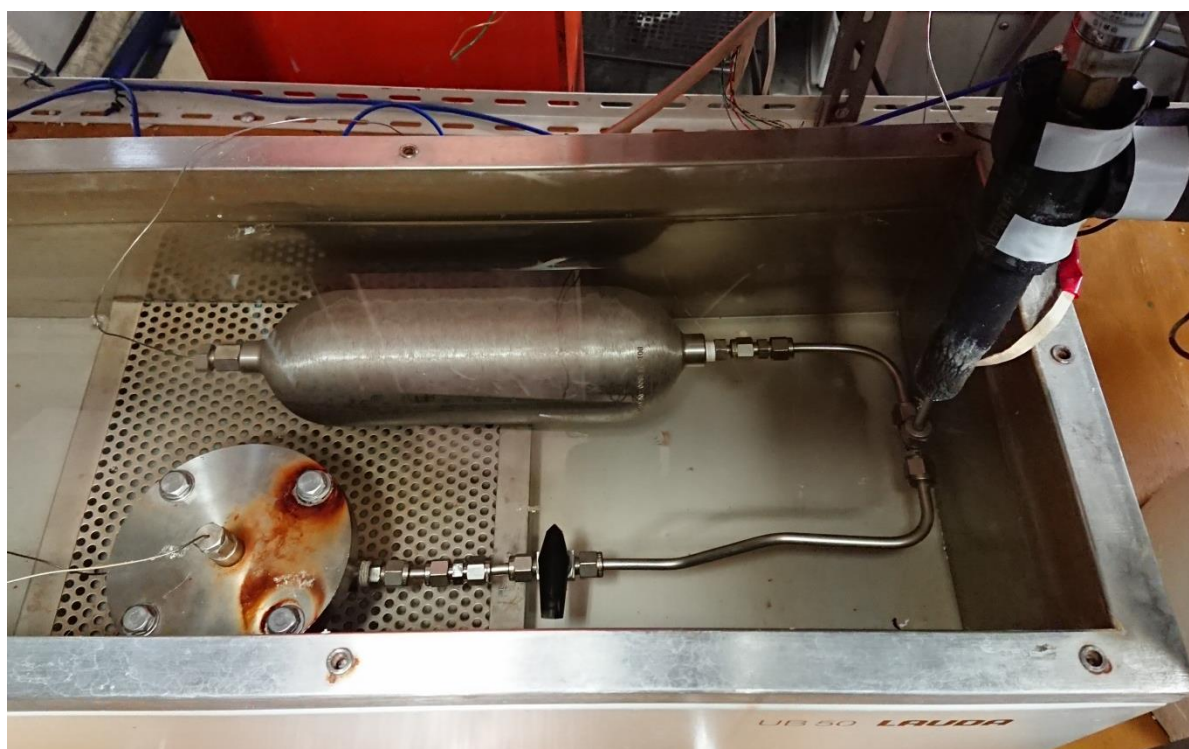


図 2.2 実験装置概要図



(a) 装置全体



(b) 恒温水槽内

図 2.3 実験装置

2.3.2 吸着セル

吸着セルの概要図を図 2.4 に示す．吸着セルの温度は，図 2.4 に示されるように，吸着剤の上面と上側の空隙部分の温度が計測できるように設置された熱電対により，吸着剤温度と吸着セル内のバルク温度が計測される．蓋と容器は，O リングとボルト 4 本を用いて密閉される．

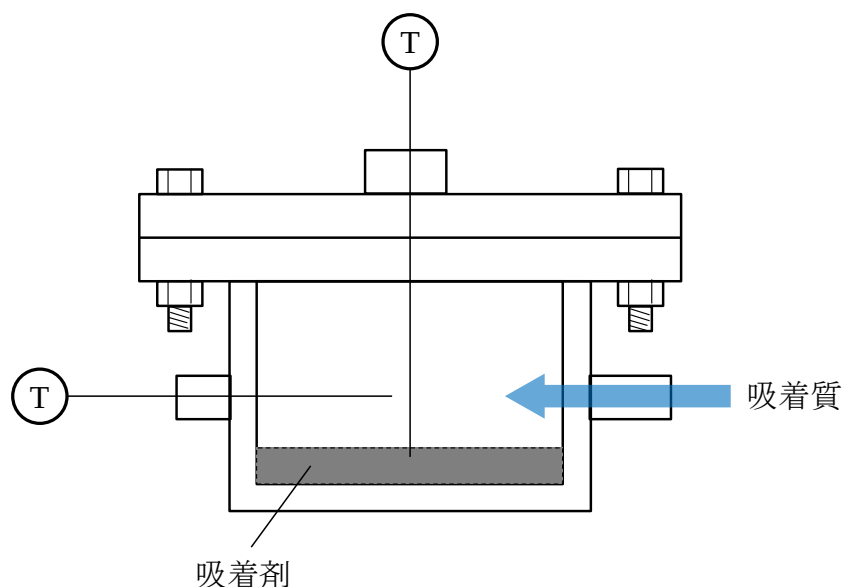


図 2.4 吸着セル概要図

2.3.3 測定機器

温度測定は，K 型シース径 1 mm の熱電対（サンヨー社製）を使用する．熱電対はすべて ITS-90 に準じる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が行われており，測定誤差は ± 0.05 K である．

圧力計は，低圧用としてのフルスケール 100 kPa の絶対圧変換器（PTI-S-MA.1-22AQ-T，Swagelok 社製）と高圧用としてのフルスケール 2 MPa の絶対圧変換器（PA-20KB，共和電業製）を使用する．低圧用の 100 kPa 計は検定を行っておらず，出力電圧が 0 V で 0 kPa，5 V で 100 kPa となるように線形近似を行っている．この近似による圧力の測定誤差は ± 0.25 kPa である．高圧用の 2 MPa 計は，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検定が行われている．検定は 50 kPa から 1000 kPa まで 50 kPa 刻みで行い，標準圧力計の値との差の二乗和が最小となるような 2 次の近似式の係数を算出している．2 MPa 計の測定誤差は ± 0.32 kPa である．

充填する吸着剤の質量および導入セルの容積測定実験で冷媒の質量を計測する際に使用する，多機能上皿天秤（PR-8002，METTLER TOLEDO 製）の測定誤差は 0.01 g である．

表 2.3 測定機器の精度

測定機器	測定精度
熱電対	± 0.05 K
100 kPa 計	± 0.25 kPa
2 MPa 計	± 0.32 kPa
上皿天秤	± 0.01 g

2.4 容積測定実験

本実験における吸着測定方法は，容量法を採用する．容量法では吸着前後の吸着質の密度変化によって吸着量を算出し，質量保存の法則により吸着量を算出する．そのためには，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），および吸着セル内の吸着剤を充填した状態の空隙の容積（死容積と呼ぶ）が既知である必要がある．本節ではそれらの容積の測定について述べる．

2.4.1 実験手順および算出方法

① 導入セル容積

測定する導入セル容積は，図 2.2 中のバルブ V-1，バルブ V-2，バルブ V-5，バルブ V-6 および導入セルで囲まれた配管内の容積と，導入セル内の容積の合計の容積のことを指す．以下に測定の手順を示す．なお今後，定常状態とは圧力と温度が 20 分以上変化しない状態のことを指し，真空状態とは負圧計が 60 Pa 以下を示す状態のことを指す．測定は 1 秒間隔で 3 分間計測し，計算やデータ整理にはその平均値を用いる．

1. バルブ V-1 の先にある吸着セルを外し，バルブ付きの冷媒回収用ベッセルを接続する．
2. 恒温槽温度とチューブ温度を 30°C に設定する．
3. バルブ V-3 のみ閉め，真空ポンプを用いて真空引きを実施する．真空状態を確認後，冷媒回収用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する．その後再びベッセルを接続し，真空引きを実施する．

4. 真空状態を確認後、V-2 以外のバルブをすべて閉め、バルブ V-3 の先から R134a を導入セルに充填し、バルブ V-2 を閉める。定常状態を確認後、導入セル内の温度と圧力を 3 分間計測する。
5. 冷媒回収用ベッセルを液体窒素に浸し、バルブ V-1 を開け、R134a 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 R134a の量を算出するために、導入セル内の温度と圧力を計測する。
6. 冷媒回収用ベッセルのバルブを閉めて取り外し、常温に戻したところで質量を計測する。

以上の手順を 5 回繰り返す。

導入した R134a の物性値の算出には、物性値計算プログラムパッケージ REFPROP version 9.1 (以下 REFPROP) を用いる。以下に導入セル容積の算出方法を述べる。

手順 4 で測定した導入セル内の温度 T_L と圧力 P より導入した R134a の密度 ρ_L を、手順 5 で測定した導入セル内の温度 T'_L と圧力 P' より回収しきれなかった R134a の密度 ρ'_L を算出する。

$$\rho_L = \rho(T_L, P) \quad (2.1)$$

$$\rho'_L = \rho(T'_L, P') \quad (2.2)$$

算出した密度をもとに、導入セルの容積 V_L を以下の式 (2.3) より算出する。

$$\rho_L V_L = m + \rho'_L V_L \quad (2.3)$$

ここに、 m は回収した R134a の質量である。

② 吸着セル死容積

測定する吸着セル死容積は、図 2.2 中のバルブ V-1 および吸着セルで囲まれた配管内の容積と、吸着セル内の吸着剤を充填した状態の空隙の容積の合計の容積のことを指す。そのため、死容積の測定実験の前に吸着剤の質量を計測し、吸着セルに充填しておく。以下に死容積測定の手順を示す。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る。

1. 恒温槽温度と配管温度を 30°C に設定する。
2. バルブ V-3 のみ閉め、真空ポンプを用いて真空引きを実施する。
3. 真空状態を確認後、V-2 以外のバルブをすべて閉め、バルブ V-3 の先からヘリウムガスを導入セルに充填し、バルブ V-2 を閉める。定常状態を確認後、導入セル内の温度と

圧力を 3 分間計測する．

4. バルブ V-1 を開け，ヘリウムガスを吸着セル内にも導入する．定常状態を確認後，導入セルおよび吸着セル内の温度と圧力を 3 分間計測する．

以上の手順を 5 回繰り返す．

導入したヘリウムガスの物性値の算出には，REFPROP を用いる．以下に導入セル容積の算出方法を述べる．

手順 3 で測定した導入セル内の温度 T_L と圧力 P より導入セルに充填されたヘリウムガスの密度 ρ_L を算出する．

$$\rho_L = \rho(T_L, P) \quad (2.4)$$

手順 4 で測定した導入セル内の温度 T'_L と圧力 P' より導入セル内の密度 ρ'_L を，吸着セル内の温度 T'_A と圧力 P' より吸着セル内の密度 ρ'_A を算出する．

$$\rho'_L = \rho(T'_L, P') \quad (2.5)$$

$$\rho'_A = \rho(T'_A, P') \quad (2.6)$$

測定した導入セルの容積 V_L を用いて，死容積 V_A を以下の式 (2.7) より算出する．

$$\rho_L V_L = \rho'_L V_L + \rho'_A V_A \quad (2.8)$$

2.4.2 実験結果

表 2.4 に容積の測定結果を示す．吸着剤ごとにそれぞれの容積を測定している．

表 2.4 容積測定結果

吸着剤	測定対象	容積 [cm ³]
Maxsorb III	導入セル容積	1011.1
	吸着セル死容積	148.7
SAC-2	導入セル容積	1008.4
	吸着セル死容積	147.6

2.5 吸着量測定実験

2.5.1 実験手順および算出方法

以下に吸着量測定実験の手順を述べる．

1. 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 80°C に設定し，温度を調節後，バルブ V-3 のみ閉め，真空ポンプで真空引きを実施する．
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吸着温度に設定する．
3. バルブ V-3 の先から R245fa を導入セルに充填し，バルブ V-2 を閉める．定常状態を確認後，導入セル内の温度と圧力を 3 分間計測する．
4. 吸着を開始する前に計測を開始する．開始およそ 10 秒後にバルブ V-1 を開けて導入セルと吸着セルを接続し，吸着セル内に R245fa を導入し吸着させる．定常状態を確認後，計測を終了する．
5. 手順 3 および手順 4 を繰り返し行い，圧力を上げていく．

以上が吸着量測定実験の手順である．

R245fa の物性値の算出には，REFPROP を用いる．以下に吸着量の算出方法を述べる．
なお，添え字の i は実験手順 3 における測定値を表し，f は実験手順 4 における最後の 3 分間の測定値を表す．

k 回目の吸着ステップの手順 3 で測定した導入セル内の温度 $T_{L,i,k}$ と圧力 $P_{i,k}$ より，導入セル内の R245fa の密度 $\rho_{L,i,k}$ を算出する．

$$\rho_{L,i,k} = \rho(T_{L,i,k}, P_{i,k}) \quad (2.9)$$

k 回目の吸着ステップの手順 4 で測定した導入セル内の温度 $T_{L,f,k}$ と圧力 $P_{f,k}$ より導入セル内の R245fa の密度 $\rho_{L,f,k}$ を，吸着セル内の温度 $T_{A,f,k}$ と圧力 $P_{f,k}$ より吸着セル内の R245fa の密度 $\rho_{A,f,k}$ を算出する．

$$\rho_{L,f,k} = \rho(T_{L,f,k}, P_{f,k}) \quad (2.10)$$

$$\rho_{A,f,k} = \rho(T_{A,f,k}, P_{f,k}) \quad (2.11)$$

導入セル容積 V_L を用いて，吸着前後における導入セル内の R245fa の減少量 $\Delta m_{L,k}$ を以下の式 (2.12) より算出する．

$$\Delta m_{L,k} = (\rho_{L,i,k} - \rho_{L,f,k}) V_L \quad (2.12)$$

吸着セル死容積 V_A を用いて，吸着前後における吸着セル内の R245fa の増加量 $\Delta m_{A,k}$ を以下の式 (2.13) より算出する．

$$\Delta m_{A,k} = (\rho_{A,f,k} - \rho_{A,f,k-1}) V_A \quad (2.13)$$

ここで 1 回目の吸着ステップ ($k=1$) のとき， $\rho_{A,f,0}=0$ とする．k 回目の吸着ステップにおける吸着量 $m_{ads,k}$ を以下の式 (2.14) より算出する．

$$m_{ads,k} = m_{ads,k-1} + \Delta m_{L,k} - \Delta m_{A,k} \tag{2.14}$$

ここで 1 回目の吸着ステップ（ $k=1$ ）のとき， $m_{ads,0}=0$ とする．単位吸着剤質量あたりの吸着量 C_k を以下の式（2.15）より算出する．

$$C_k = \frac{m_{ads,k}}{m_{AC}} \tag{2.15}$$

ここに， m_{AC} は吸着剤の質量とする．

2.5.2 実験条件

表 2.5 に実験条件を示す．吸着剤温度は環境温度および低温排熱を想定した値に設定しているが，測定機器や実験装置の上限温度により，60℃ より高い吸着剤温度は設定できない．なお，圧力については各吸着温度における吸着質の飽和蒸気圧を上限とする．

表 2.5 吸着量測定実験条件

吸着質		R245fa
吸着剤		Maxsorb III, SAC-2
吸着剤温度 [℃]		30, 40, 50, 60
吸着剤質量 [g]	Maxsorb III	1.64
	SAC-2	1.60

2.5.3 実験結果

図 2.5 (a)および(b)にそれぞれ吸着剤として Maxsorb III および SAC-2 を用いた際の各吸着剤温度における平衡吸着量を示す．図中，縦軸は平衡吸着量を，横軸は吸着圧力を示し，シンボルは実験値を，シンボルに付した水平垂直バーは測定誤差を示す．測定誤差が高压側ほど大きくなっているのは，圧力を上げて測定していく際にそれまでの吸着量の誤差が積み重なっていくためである．なお，Maxsorb III と SAC-2 では測定した吸着ステップの数と吸着圧力は異なっている．いずれの吸着剤においても，低压域で吸着量が急激に立ち上がり，高压域では吸着量が伸びず平らになっている．これは細孔の直径が 2.0 nm 以下であるマイクロ孔を持ち，外部表面積が細孔内部表面積に比べて圧倒的に小さい吸着剤によく見られる現象である．低压域では吸着剤外表面部に比して吸着力が強い細孔内部への吸着

が支配的となる．マイクロ孔内への吸着が終わると，吸着剤の外部表面への吸着が支配的となるが，外部表面の吸着力は細孔内部に比して小さく，表面積も小さいため，圧力変化に伴う飽和吸着量の増加割合が減少する．実験値もこの理論に沿うような結果となっている．また，吸着温度が高くなると，いずれの吸着剤においても平衡吸着量は小さくなっている．本実験における吸着現象はファンデルワールス力による非常に小さい相互作用が支配的である．温度が上がり，吸着質の熱運動が大きくなると，吸着質を吸着させるための力がなくなるため，温度が高くなると吸着量が小さくなると考えられる．また，吸着質が吸着した状態（以下，吸着相と呼ぶ）の比体積は温度により変化すると考えられる．R245faは，気相，液相のいずれの相状態においても温度が高くなると熱運動により比体積が大きくなる．吸着剤の細孔容積および表面積は一定であるため，飽和吸着量は吸着温度によらず体積が一定であり，吸着質の質量で表した飽和吸着量は温度が高くなると小さくなると考えられる．

図 2.6 に，図 2.5 (a)および(b)から 30°C および 60°C の結果を抜粋し，重ねて示す．横軸は吸着圧力を各温度の飽和蒸気圧で除した相対圧を示す．中実のシンボルは Maxsorb III の結果を，中空のシンボルは SAC-2 の結果を示す．いずれの温度においても，Maxsorb III が SAC-2 に比してより低相対圧で吸着量が立ち上がる．これは Maxsorb III が SAC-2 に比して平均細孔径が小さく，吸着質と吸着剤表面の相互作用ポテンシャルが大きいためである．しかし，飽和圧力付近の相対圧が 1 に近い領域における吸着量は SAC-2 が Maxsorb III に比して大きくなっている．比表面積は同程度であるが，細孔容積は SAC-2 が Maxsorb III に比して大きくなっている．細孔への吸着が支配的である場合，細孔容積が大きいほど吸着量も大きくなるため，このような結果になったと考えられる．

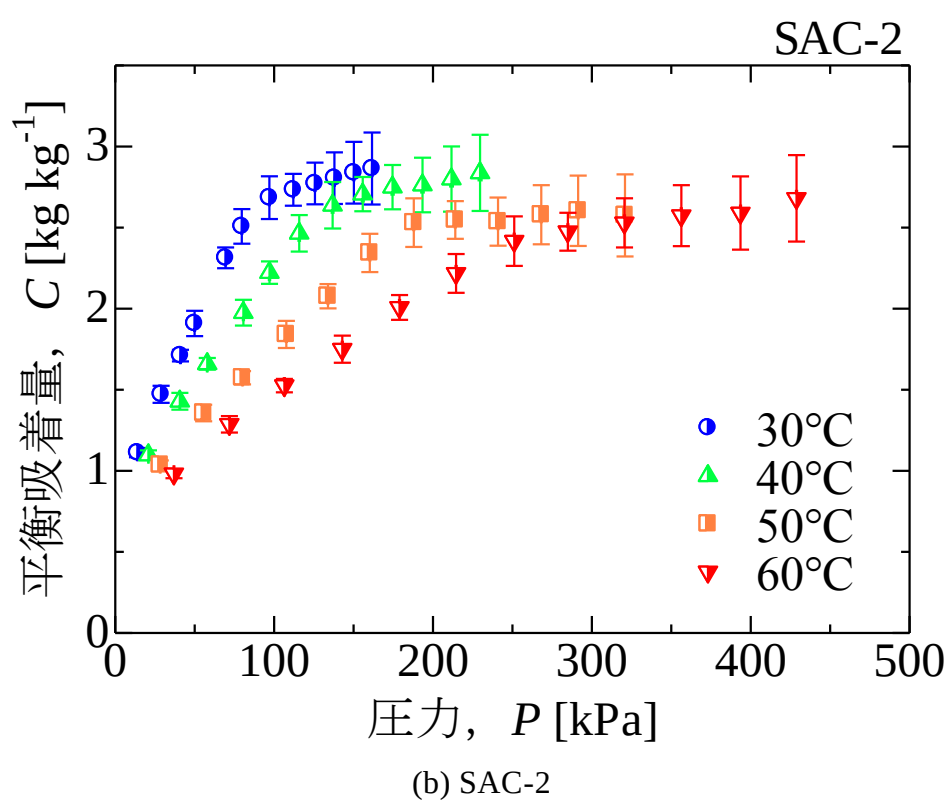
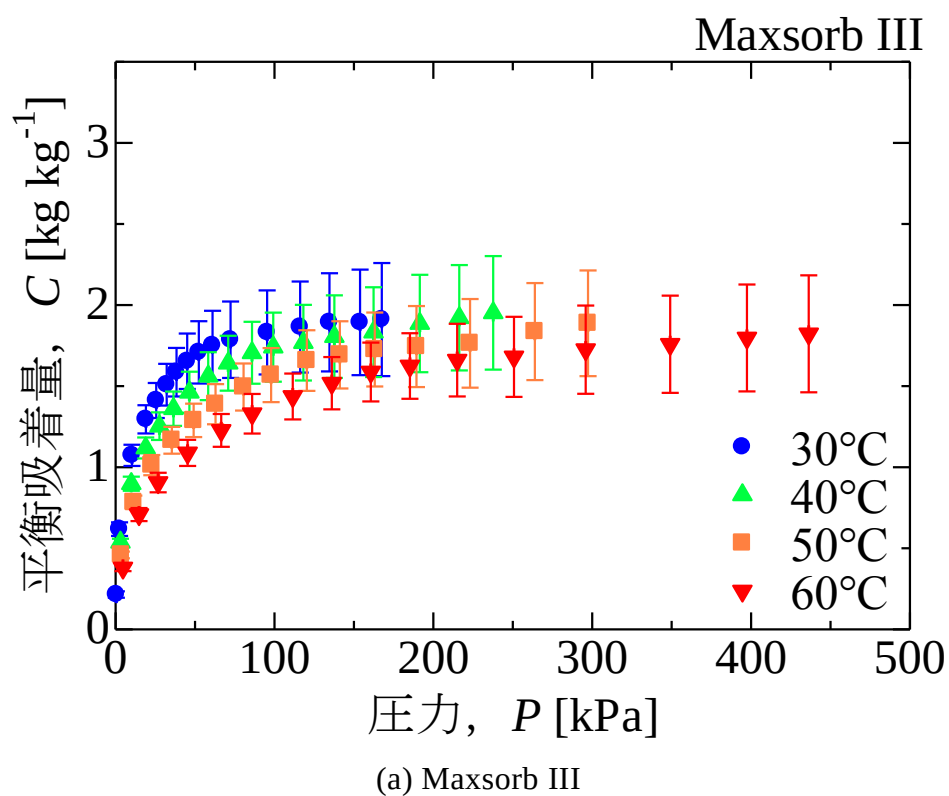


図 2.5 平衡吸着量測定結果

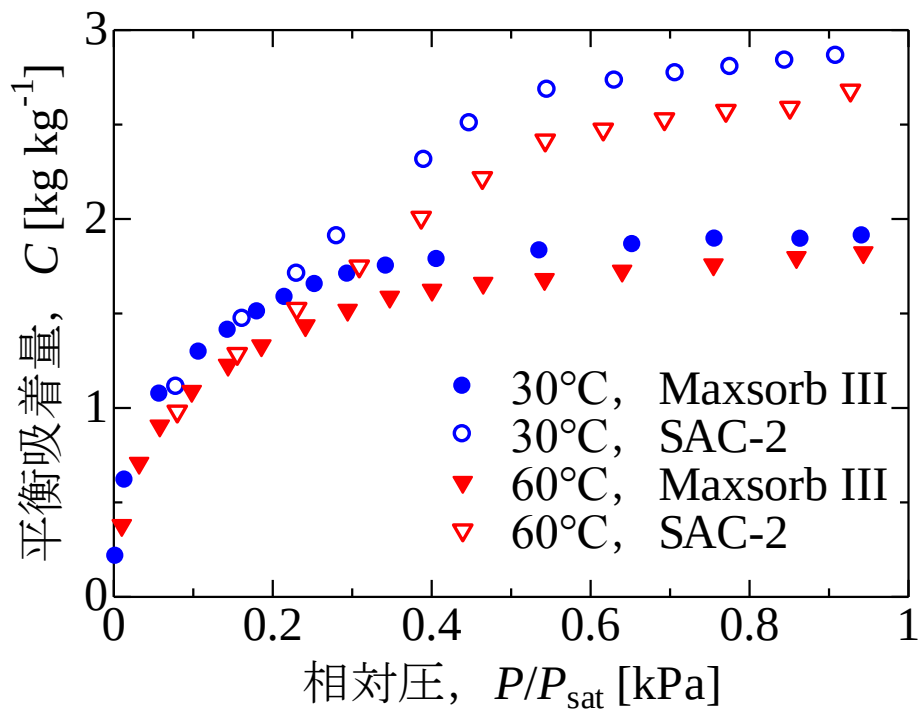


図 2.6 吸着剤の違いによる平衡吸着量の比較

2.6 吸着等温式による実験結果の近似

2 つの吸着等温式により近似を行う．本実験結果の近似には，活性炭を使用した際の吸着等温式としてよく用いられる Dubinin – Astakhov 式（以下 D-A 式）および Toth 式を使用する．

2.6.1 吸着等温式

① Dubinin – Astakhov 式

D-A 式を以下の式 (2.16) に示す．

$$W = W_0 \exp \left\{ - \left[\left(\frac{R_{\text{gas}} T}{E_a} \right) \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P} \right) \right]^n \right\} \quad (2.16)$$

ここに， $W [\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$ は任意の吸着剤温度および吸着質圧力での平衡吸着量， $W_0 [\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$ は飽和吸着量， $R_{\text{gas}} [\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$ は気体定数， $T [\text{K}]$ は吸着温度， $E_a [\text{kJ kg}^{-1}]$ は特性エネルギー， $P_{\text{sat}} [\text{kPa}]$ は吸着温度における吸着質の飽和蒸気圧， $P [\text{kPa}]$ は平衡圧力， $n [-]$ は不均一性を表す．吸着質の質量で表した平衡吸着量 $C [\text{kg kg}^{-1}]$ は以下の式より算出する．

$$C = \frac{W}{v_{\text{ads}}} \quad (2.17)$$

ここに、 $v_{\text{ads}} [\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$ は吸着相における吸着質の比体積であり、ここでは吸着温度における吸着質の飽和液の比体積とする．近似を行う際には、式 (2.16) を以下の式 (2.18) ように式変形する．

$$\ln W = -E_a^{-n} \left[R_{\text{gas}} T \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P} \right) \right]^n + \ln W_0 \quad (2.19)$$

x 軸に $\left[R_{\text{gas}} T \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P} \right) \right]^n$ ， y 軸に $\ln W$ をとり， n をパラメータとし，決定係数 R^2 が最大となるように近似を行う．求められた 1 次式の切片と傾きより，飽和吸着量 W_0 および特性エネルギー E_a を求める．

② Toth 式

Toth 式を以下の式 (2.20) および式 (2.21) に示す．

$$C = C_0 \left\{ \frac{Pb}{[1 + (Pb)^t]^{\frac{1}{t}}} \right\} \quad (2.20)$$

$$b = b_0 \exp \left(\frac{Q_a}{R_{\text{gas}} T} \right) \quad (2.21)$$

ここに、 $C [\text{kg kg}^{-1}]$ は任意の吸着剤温度および吸着質圧力での平衡吸着量， $C_0 [\text{kg kg}^{-1}]$ は飽和吸着量， $P [\text{kPa}]$ は平衡圧力， $t [-]$ は不均一性， $b_0 [\text{kPa}^{-1}]$ は吸着平衡定数， $Q_a [\text{kJ kg}^{-1}]$ は吸着熱， $R_{\text{gas}} [\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$ は気体定数， $T [\text{K}]$ は吸着温度を表す．近似を行う際には，飽和吸着量 C_0 ，不均一性 t ，吸着平衡定数 b_0 ，および吸着熱 Q をパラメータとし，最小二乗法によりパラメータを決定する．

2.6.2 近似結果

① Dubinin – Astakhov 式

表 2.6 に D-A 式のパラメータを，図 2.7(a)および(b)にそれぞれ吸着剤として Maxsorb III および SAC-2 を用いた際の D-A 式による近似結果を示す．図中のシンボルは実験値を，実線は近似値を示す．近似の結果，平均誤差率は Maxsorb III では 1.41%，SAC-2 では 3.34% となった．図より Maxsorb III においては一部の温度の高相対圧部を除き，精度よく近似できている．一方 SAC-2 については，傾向はつかめているものの，うまく近似できていない部分がある．特に SAC-2 の中相対圧部においては実験値が滑らかではない部分があり，そ

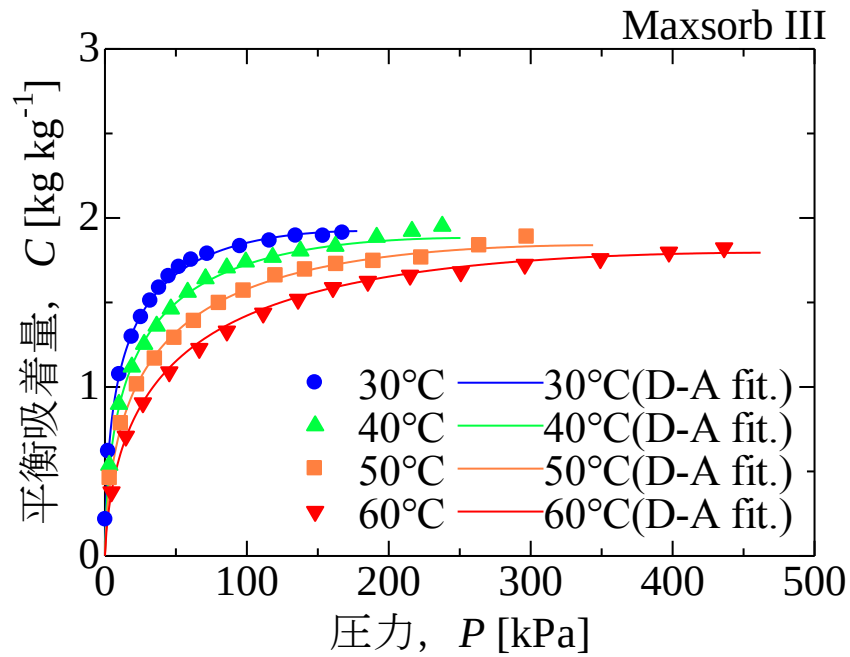
の前後の圧力において吸着現象が大きく異なっていると考えられる．それぞれの吸着剤の飽和吸着量を比較すると，SAC-2 が Maxsorb III に比して大きく，約 1.54 倍となる．

各パラメータについて，まず飽和吸着量 W_0 は理論的には細孔容積と一致する．今回の近似結果と各吸着剤の細孔容積を比較すると，いずれの吸着剤においても W_0 は物性値に比して小さい値となっており，細孔容積基準で Maxsorb III は 85%，SAC-2 は 89% の値となった．この結果から，吸着相の比体積は同じ温度における飽和液の比体積よりも大きいと考えられる．

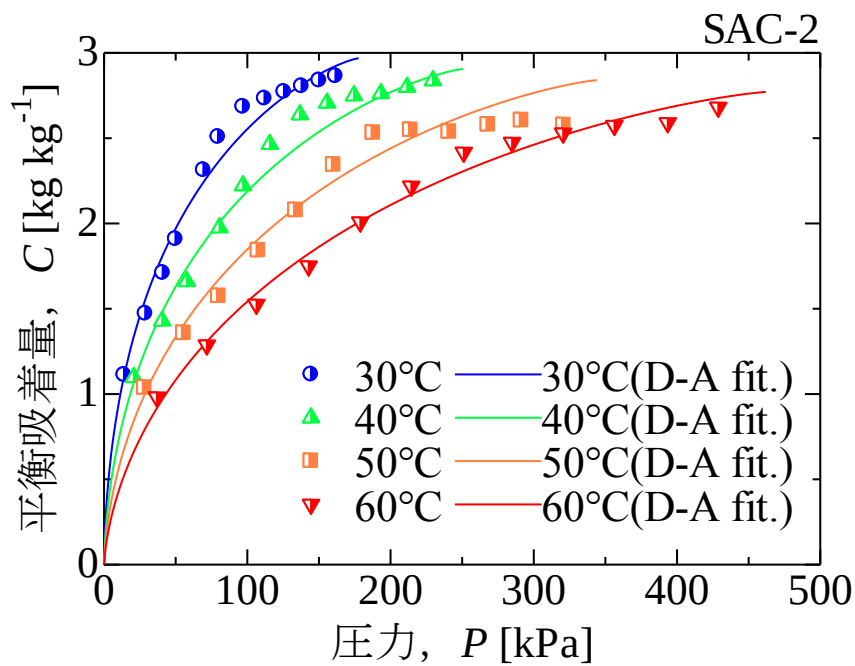
次に特性エネルギー E_a および不均一性 n の値は，いずれも Maxsorb III が SAC-2 に比して大きくなっている．川添ら^[10]によると， E_a と n には相関があり， E_a の増加は n の増加に対応するとされている． n 値は吸着分子の吸着によって失われた自由度の数とみなすことができ，Maxsorb III が SAC-2 に比して細孔径が小さく吸着状態の分子が運動の自由度を失うためと考えられる．

表 2.6 D-A 式のパラメータ

吸着剤	W_0 [$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$]	E_a [kJ kg^{-1}]	n [-]
Maxsorb III	1.45×10^{-3}	73.7	1.73
SAC-2	2.24×10^{-3}	48.3	1.27



(a) Maxsorb III



(b) SAC-2

図 2.7 D-A 式による近似結果

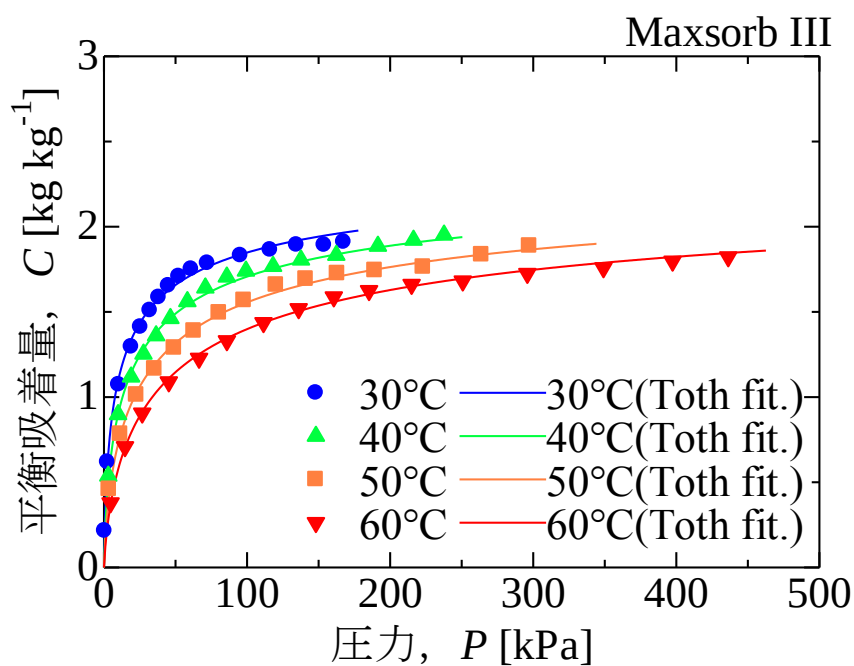
② Toth 式

表 2.7 に Toth 式のパラメータを、図 2.8 (a)および(b)にそれぞれ吸着剤として Maxsorb III および SAC-2 を用いた際の Toth 式による近似結果を示す。近似の結果、平均誤差率は Maxsorb III では 1.64%, SAC-2 では 3.87%となった。D-A 式による近似結果と概ね同様の傾向を示していることが図より読み取れる。

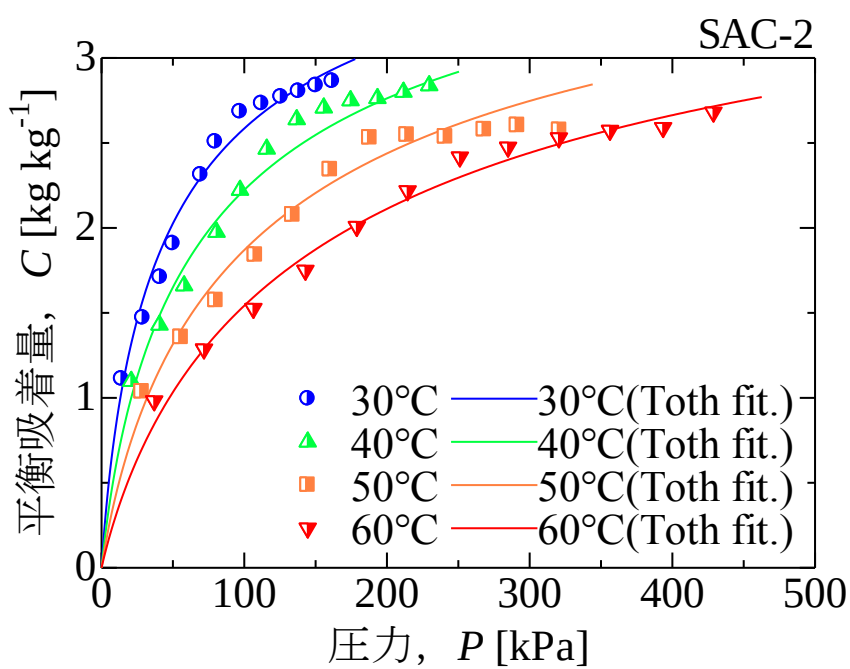
パラメータの C_0 および Q_a について、D-A 式の W_0 および E_a と同様の傾向を示している。 Q_a については Maxsorb III が SAC-2 に比して大きくなっており、Maxsorb III が SAC-2 に比して細孔径が小さく吸着状態の分子が運動の自由度を失い、吸着熱として放出されるためと考えられる。

表 2.7 Toth 式のパラメータ

吸着剤	C_0 [kg kg^{-1}]	Q_a [kJ kg^{-1}]	b_0 [kPa^{-1}]	t [-]
Maxsorb III	2.43	310	2.45×10^{-8}	0.523
SAC-2	4.19	268	2.15×10^{-8}	0.726



(a) Maxsorb III



(b) SAC-2

図 2.8 Toth 式による近似結果

第3章

吸着熱交換器を用いた動力回収サイクル模擬実験

3.1 目的

熱交換器等を使用しない、吸着剤の純粋な吸着特性はこれまで多くの研究において解明されている。しかし、吸着剤を熱交換器に塗布した吸着熱交換器を使用した際の吸着特性については、既往研究が少なく、解明されているとは言えない。また、吸着・脱着現象を利用した動力回収についても、これまで研究されていない。そこで、本章では吸着熱交換器を使用した際の吸着特性を解明するとともに、動力回収サイクルを模擬した実験を行い、吸着熱交換器および装置内の吸着質の挙動について解明することを目的とする。

3.2 吸着質および吸着剤の基本物性

3.2.1 吸着質

本実験で吸着質として使用した R134a の物性値を表 3.1 に示す。比較のために現在 ORC や冷凍空調分野で使用されている媒体の物性値をともに示している。R134a は単体では主にカーエアコンや冷蔵庫用の冷媒として用いられており、R134a を含む混合冷媒である R407C や R410A は空調用の冷媒としても用いられている。優れた熱安定性、非腐食性を有しており、毒性は低毒性、燃焼性は不燃性であるため安全に使用できる。

本実験に用いる媒体の主な選定基準は以下に挙げるとおりである。

- ・ 30°C における飽和蒸気圧が実験装置の耐圧上限である 1 MPa を超えない範囲で十分に蒸気圧が高いもの
- ・ 臨界温度が実験における最高温度である 70°C より高いもの
- ・ 吸着現象に関する研究が行われており、そのデータが存在するもの

1 点目の圧力の上限について、実験装置は温度が 30°C に制御された実験室の中にあり、装置の一部分は常に 30°C である。そのため、30°C における飽和蒸気圧が 1 MPa 以下であれば実験装置の耐圧上限を超えることはない。また、実験では吸着・脱着による圧力差を測定するので、その範囲内で蒸気圧がなるべく高いものが望ましい。2 点目の臨界温度の下限については、媒体の温度が臨界温度を超えると物性値等が大きく変わり挙動の把握が難しくなるため、実験における最高温度である 70°C より高いものという条件を設定している。3 点目について、本実験では熱交換器の表面に吸着剤を塗布した吸着熱交換器を使用

するが、塗布する際に使用するバインダ等により、粉末の状態と比較して飽和吸着量が低下する可能性がある。熱交換器の性能を検証するために吸着現象に関する基礎的なデータがある媒体が望ましい。

以上の条件に合い、入手可能で取り扱いも比較的容易な R134a を本実験の吸着質として選定した。

表 3.1 冷媒および作動媒体の基本物性

物質	R134a	R32	R245fa	Water
化学式	CH_2FCF_3	CH_2F_2	$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	H_2O
分子量	102.0	52.0	134.0	18.0
ODP ^{*1}	0	0	—	0
GWP ^{*1}	1300	677	858	<1
毒性 ^{*2}	低毒性	低毒性	毒性	低毒性
燃焼性 ^{*2}	不燃性	微燃性	不燃性	不燃性
標準沸点 [°C] ^{*3}	-26.1	-51.7	15.1	100.0
臨界温度 [°C] ^{*3}	101.1	78.1	154.0	373.9
臨界圧力 [kPa] ^{*3}	4059	5782	3651	22064
飽和圧力 (30°C) [kPa] ^{*3}	770.2	1927.5	177.8	4.2
蒸発潜熱 (30°C) [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$] ^{*3}	173.1	260.4	187.3	2429.8
蒸気密度 (30°C) [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] ^{*3}	37.54	54.78	10.17	0.03

^{*1} IPCC Fifth Assessment Report, 2014 (AR5)

^{*2} ASHRAE34-2013 冷媒安全性分類規格(米国冷凍空調技術者協会)

^{*3} REFPROP version 9.1^[9]

3.2.2 吸着剤

本実験で使用した粒子状活性炭素（以下 Maxsorb III）の写真を図 3.1 に示し、その物性値を表 3.2 に示す。Maxsorb III 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。前項でも述べたが、吸着現象に関する研究が行われており、そのデータが存在するものが望ましい。第 2 章で使用した球状活性炭素（SAC-2）については、R134a を吸着質とした吸着現象に関する研究が十分に行われていない。一方

Maxsorb III については R134a を吸着質とした研究が行われている．そのため，本実験においては吸着剤として Maxsorb III を使用する．



図 3.1 Maxsorb III

表 3.2 吸着剤の基本物性

吸着剤	比表面積 [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	マイクロ孔 容積 [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	細孔容積 [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	平均細孔径 [nm]	粒子径 [μm]
Maxsorb III	3045	1.7	1.7	1.11	80 – 100
SAC-2	2992	2.29	2.52	1.62	—

3.3 実験装置

3.3.1 実験装置概要

実験装置の概要図と写真をそれぞれ図 3.2 および図 3.3 に示す．装置は主に吸着器，導入セル（304L-HDF4-1GAL，Swagelok 社製），R134a ボンベ，冷媒回収用ベッセル（304L-05SF4-150，Swagelok 社製）およびそれらをつなぐ配管（SUS304 BA ϕ 6.35，Mecc Technica 社製）で構成されている．排気の際には，真空ポンプ（GCD-136X，ULVAC 社製）を使用し，その際の真空度の確認には，負圧計（PG-D5A，佐藤真空社製）を用いる．吸着器内の温度は，恒温水循環装置（T2200，LAUDA 社製）により温度調節された熱媒体（ナイブライン[®]Z-1 型，MORESCO 社製）が循環することで制御されている．熱媒体については，吸着器に流入および吸着器から流出する温度と，流入する熱媒体の体積流量が計測される．導入セル内および配管内の温度は，実験室内の 30℃ に設定された空調機によって制御されており，環境温度も含めて熱電対により計測される．熱電対，圧力計および流量

計の各電圧出力値はデータアキュジッションユニット（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．

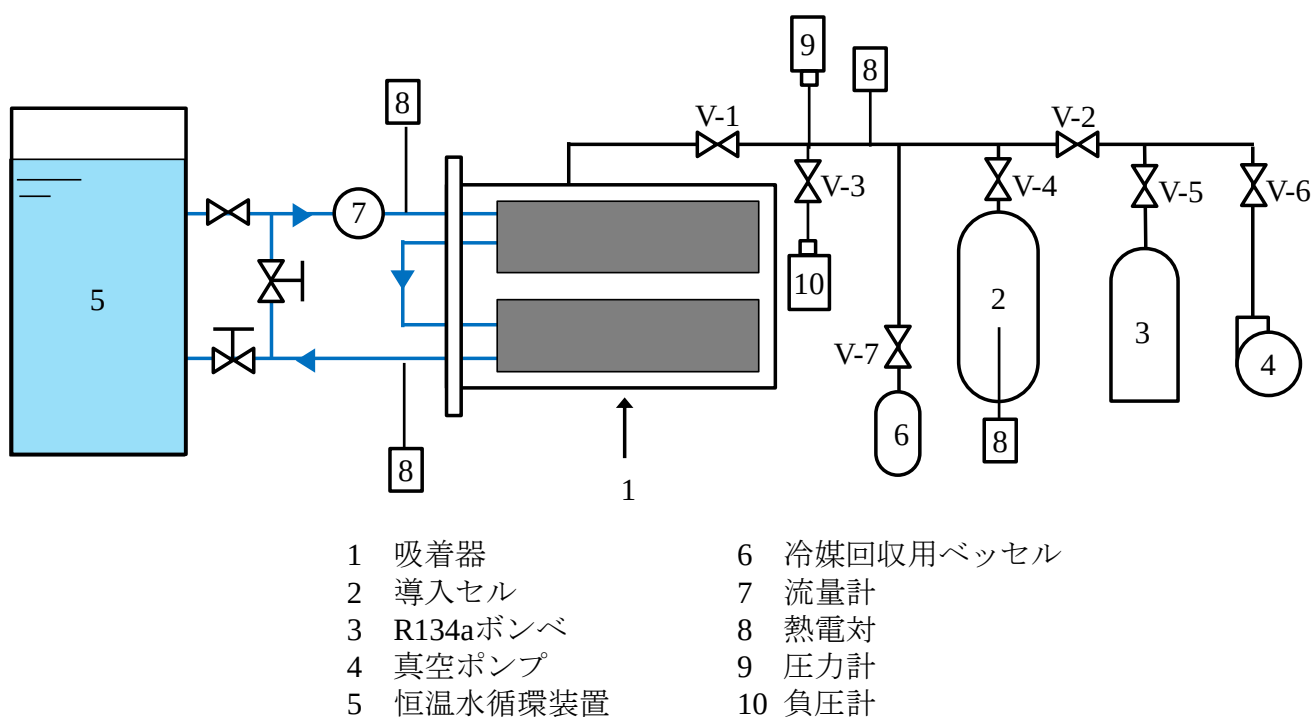


図 3.2 実験装置概要図

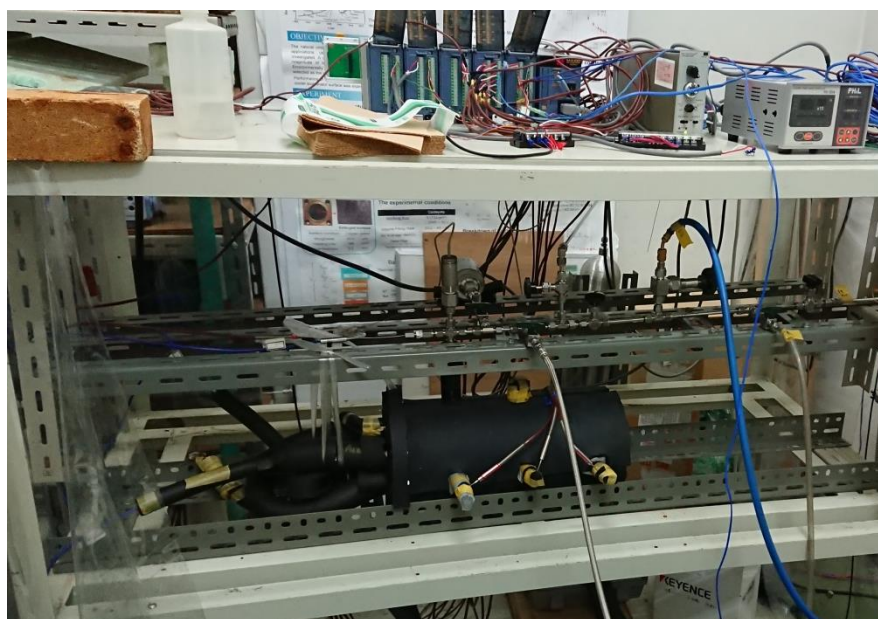


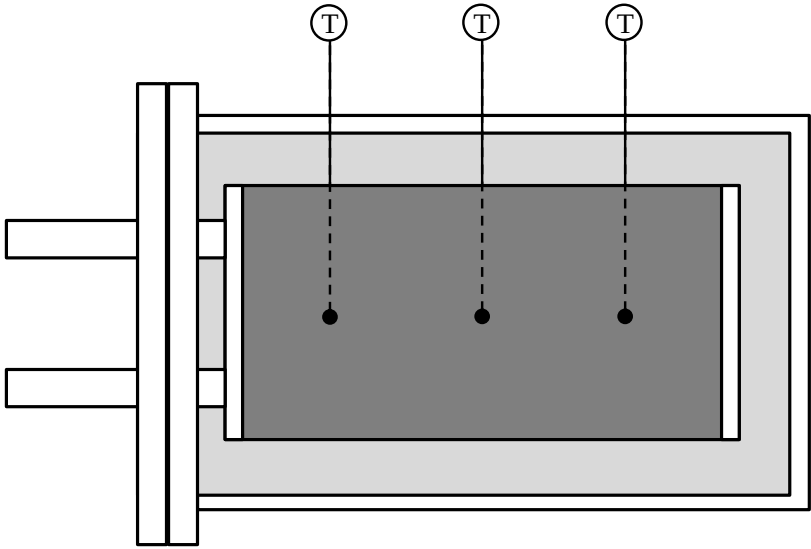
図 3.3 実験装置全体

3.3.2 吸着器

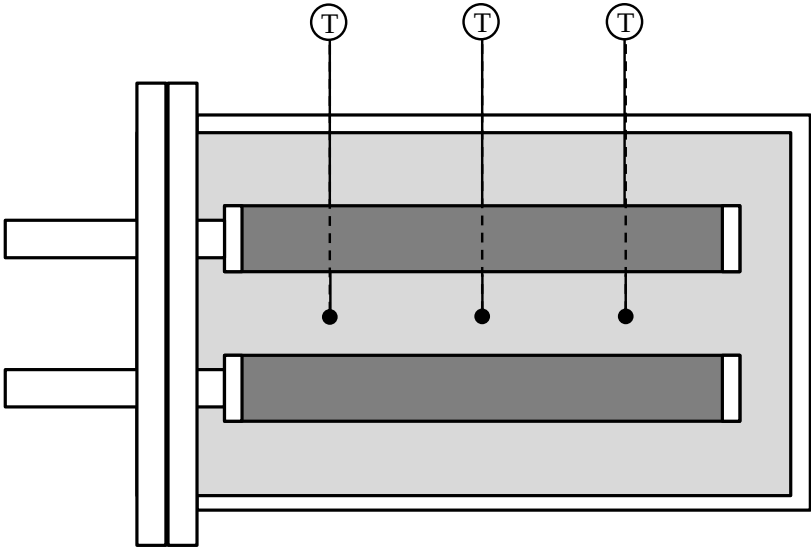
吸着器の概要図と写真をそれぞれ図 3.4 (a)から(c)および図 3.5 に、吸着熱交換器の概要図と写真をそれぞれ図 3.6 および図 3.7 に示す。吸着器の容器は SUS 製であり、外表面は断熱材で覆われている。吸着器には内部に、アルミニウム製の熱交換器の表面に吸着剤を塗布した吸着熱交換器を 2 枚有している。恒温水循環装置から吐出された熱媒体は 2 枚の吸着熱交換器を通して熱交換を行ったのち恒温水循環装置へと戻る。吸着器内部のバルク温度は、図 3.4 に示されるように 2 枚の吸着熱交換器の間に設置された 3 本の熱電対によって計測される。蓋と容器は、O リングとボルト 12 本を用いて密閉される。吸着熱交換器の温度は、熱交換器の表面に設置された熱電対により、吸着熱交換器 1 枚につき 4 か所、2 枚で計 8 か所計測される。熱交換器はコルゲーテッドフィンアンドチューブ型であり、フィンの間に吸着剤がバインダによって塗布されている。2 枚の熱交換器および熱交換器に塗布された吸着剤とバインダの量と比熱を表 3.3 に示す。

表 3.3 吸着熱交換器の熱容量

	質量 [g]	比熱 [J g ⁻¹ K ⁻¹]	熱容量 [J K ⁻¹]
熱交換器 (2 枚分)	1393.6	0.91	1260.6
吸着剤 (Maxsorb III)	91.3	1.30	118.7
バインダ	11.8	1.80	21.4

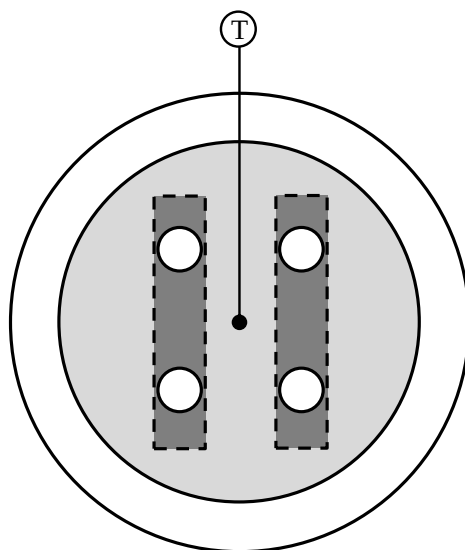


(a) 断面图 1



(b) 断面图 2

图 3.4 吸着器概要図



(a) 断面図 3

図 3.4 吸着器概要図（続き）

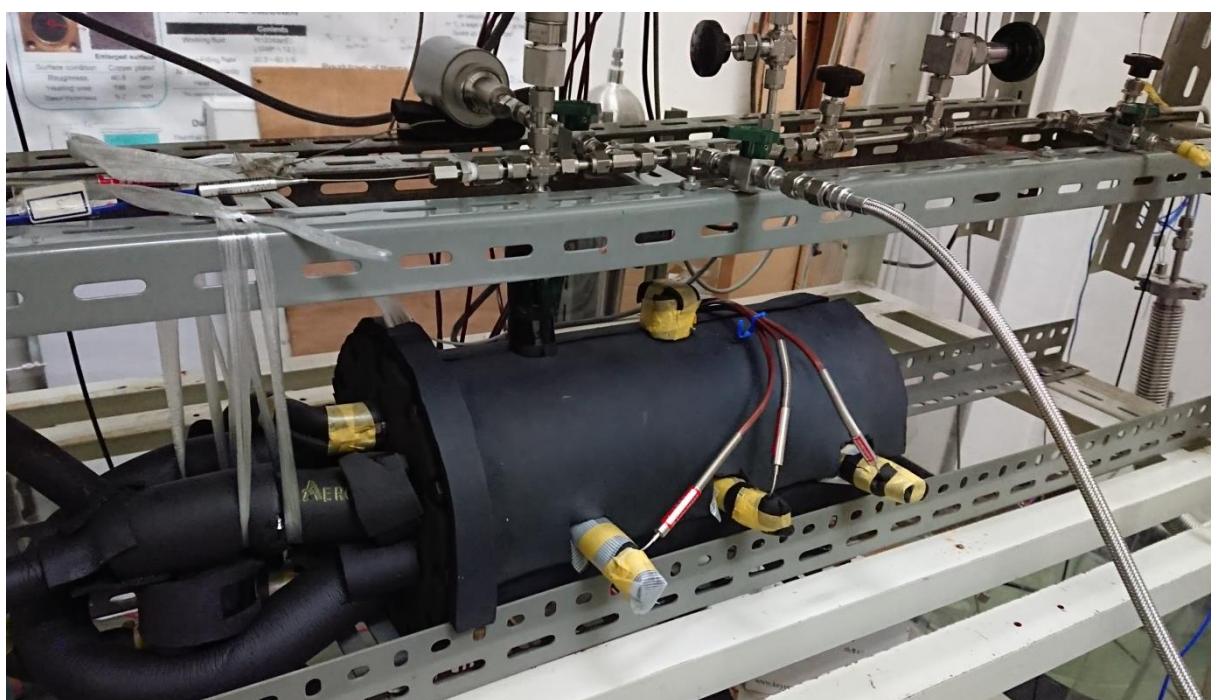


図 3.5 吸着器

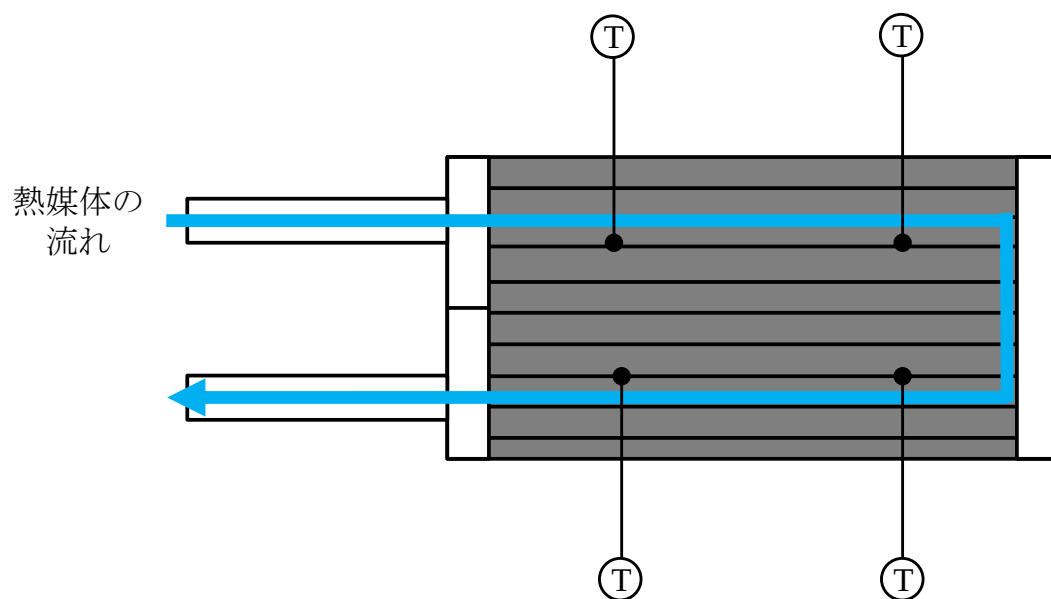


図 3.6 吸着熱交換器概要図

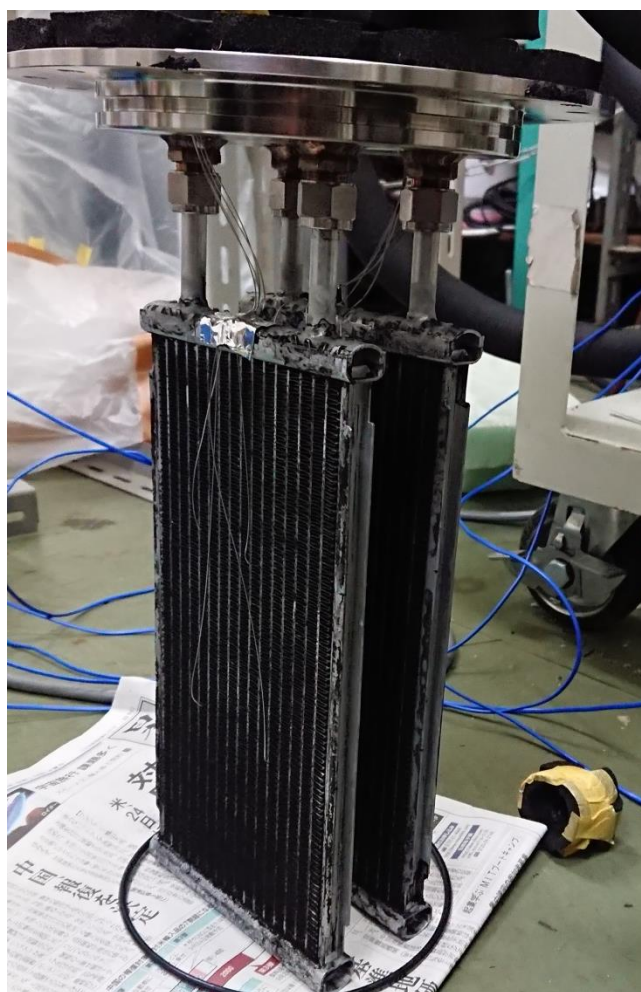


図 3.7 吸着熱交換器

3.3.3 測定機器

熱媒体の吸着器入口・出口温度，導入セル内温度，配管内温度，および環境温度の測定は，K 型シース径 1 mm の熱電対（サンコー社製）を使用する．K 型熱電対は ITS-90 に準じる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が行われており，測定誤差は ± 0.05 K である．

吸着器内部温度および吸着剤温度の測定は T 型シース径 1 mm の熱電対（東洋熱科学社製）を使用する．T 型熱電対は検定が行われておらず，測定誤差は ± 0.5 K である．

装置内部の圧力を測定する圧力計は，フルスケール 1 MPa の絶対圧変換器（PHS-B-1MP，共和電業製）を使用する．圧力計は，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検定が行われている．検定は 50 kPa から 1000 kPa まで 50 kPa 刻みで行い，標準圧力計の値との差の二乗和が最小となるような 2 次の近似式の係数を算出している．圧力計の測定誤差は ± 0.16 kPa である．

吸着器に流入する熱媒体の体積流量測定は，電磁式デジタル流量センサ（FD-M10AY，KEYENCE 社製）を使用する．流量計は検定が行われておらず，出力電圧が 1 V で 0 L/min，5 V で 10 L/min となるように線形近似を行っている．流量計の測定誤差は ± 0.16 L/min である．

表 3.4 測定機器の精度

測定機器	測定箇所	測定精度
熱電対	吸着器熱源入口 吸着器熱源出口 導入セル内部 配管内部 環境温度	$\pm 0.05 \text{ K}$
	吸着器内バルク 吸着剤	$\pm 0.5 \text{ K}$
圧力計	装置配管内部	$\pm 0.16 \text{ kPa}$
流量計	吸着器熱源入口	$\pm 0.16 \text{ L/min}^{*1}$

*¹ 応答時間を 5 s に設定時の繰返し精度

3.4 容積測定実験

本実験における吸着算出方法は、容量法を採用する。容量法では吸着前後の吸着質の密度変化によって吸着量を算出し、質量保存の法則により吸着量を算出する。そのためには、導入セル内の容積（導入セル容積と呼ぶ）、導入セルと吸着器を接続する配管内の容積（配管容積と呼ぶ）および吸着器内の空隙の容積（死容積と呼ぶ）が既知である必要がある。本節ではそれらの容積の測定について述べる。なお、測定するそれぞれの容積を図 3.8 に示す。導入セル容積は、図 3.8 中のバルブ V-4 および導入セルで囲まれた配管内の容積と、導入セル内の容積の合計の容積のことを指し、配管容積は、バルブ V-1, V-2, V-3, V-4 および V-7 で囲まれた配管内の容積のことを指し、死容積は、バルブ V-1 および吸着器で囲まれた配管内の容積と、吸着器内の空隙の容積の合計の容積の事を指す。

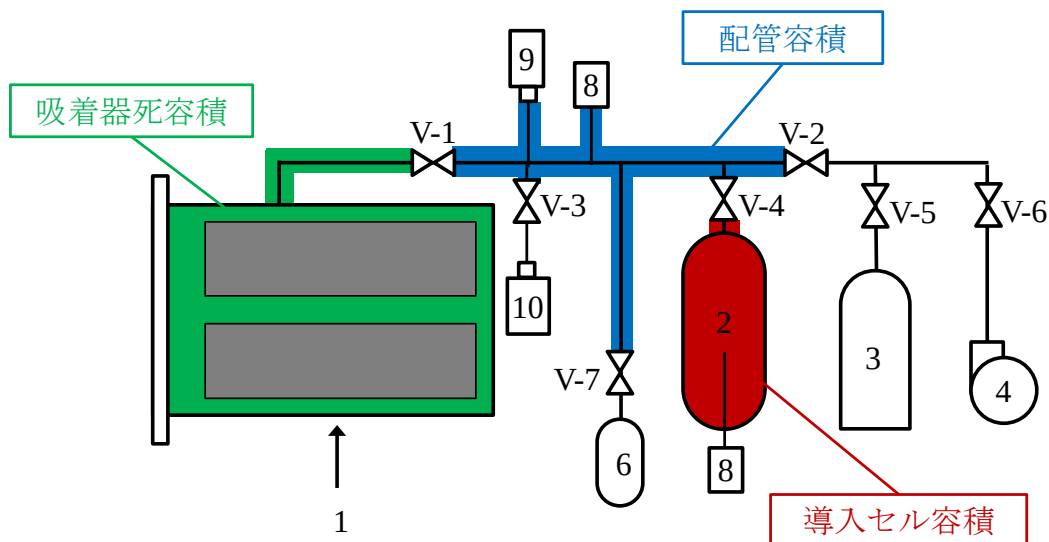


図 3.8 各容積の概要

3.4.1 実験手順

導入セル容積, 配管容積, および死容積をそれぞれ個別に測定するのは困難であるため, 測定箇所および方法の異なる 3 種類の容積測定実験を行い, それぞれの容積を計算により算出する.

① 導入セル容積と配管容積の体積比

測定にはヘリウムガスを使用する. 以下に測定実験の手順を述べる. 手順の説明の中で, 定常状態とは圧力と温度が 20 分以上変化しない状態のことを指し, 真空状態とは負圧計が 10 Pa 以下を示す状態のことを指す. 測定は 1 秒間隔で 3 分間計測し, 計算やデータ整理にはその平均値を用いる.

1. 実験室内の環境温度を 30°C に設定する.
2. バルブ V-1, V-5 および V-7 を閉め, 他のバルブは全て開け, 真空ポンプを用いて真空引きを実施する.
3. 真空状態を確認後, バルブ V-2, V-4 以外のバルブをすべて閉め, バルブ V-5 の先からヘリウムガスを導入セルに充填し, バルブ V-2 を閉める. 定常状態を確認後, 導入セル内の温度と圧力を 3 分間計測する.
4. バルブ V-4 を閉め, 配管内の真空引きを実施する.
5. 真空状態を確認後, バルブ V-4 を開け, 導入セル内のヘリウムガスを配管内にも導入する. 定常状態を確認後, 導入セル内および配管内の温度と圧力を 3 分間計測する.

以上の手順を 5 回繰り返す。

導入したヘリウムガスの物性値の算出には、物性値計算プログラムパッケージ REFPROP を用いる。以下に導入セル容積と配管容積の体積比の算出方法を述べる。

手順 3 で測定した導入セル内の温度 T_L と圧力 P より導入セル内のヘリウムガスの密度 ρ_L を算出する。

$$\rho_L = \rho(T_L, P) \quad (3.1)$$

手順 5 で測定した導入セル内の温度 T'_L と圧力 P' より導入セル内のヘリウムガスの密度 ρ'_L を、配管内の温度 T'_T と圧力 P' より配管内のヘリウムガスの密度 ρ'_T を算出する。

$$\rho'_L = \rho(T'_L, P') \quad (3.2)$$

$$\rho'_T = \rho(T'_T, P') \quad (3.3)$$

算出した密度をもとに、導入セル容積と配管容積の体積比 $\frac{V_T}{V_L}$ を以下の式より算出する。

$$\rho_L V_L = \rho'_L V_L + \rho'_T V_T \quad (3.4)$$

$$\frac{V_T}{V_L} = \frac{\rho_L - \rho'_L}{\rho'_T} \quad (3.5)$$

② 導入セル容積と配管容積

測定には R134a を使用する。以下に測定実験の手順を述べる。

1. 実験室内の環境温度を 30°C に設定する。
2. バルブ V-1 および V-5 を閉め、他のバルブは全て開け、真空ポンプを用いて真空引きを実施する。真空状態を確認後、冷媒回収用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する。その後再びベッセルを接続し、真空引きを実施する。
3. 真空状態を確認後、バルブ V-2, V-4 以外のバルブをすべて閉め、ボンベから R134a を導入セルに充填し、バルブ V-2 を閉める。定常状態を確認後、導入セル内および配管内の温度と圧力を 3 分間計測する。
4. 冷媒回収用ベッセルを液体窒素に浸し、バルブ V-7 を開け、R134a 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 R134a の量を算出するために、導入セル内および配管内の温度と圧力を計測する。
5. 冷媒回収用ベッセルのバルブを閉めて取り外し、常温に戻したところで質量を計測す

る．

以上の手順を 5 回繰り返す．

導入した R134a の物性値の算出には，物性値計算プログラムパッケージ REFPROP を用いる．以下に導入セル容積と配管容積の算出方法を述べる．

手順 3 で測定した導入セル内の温度 T_L と圧力 P より導入セルに導入した R134a の密度 ρ_L を，配管内の温度 T_T と圧力 P より配管に導入した R134a の密度 ρ_T を算出する．

$$\rho_L = \rho(T_L, P) \quad (3.6)$$

$$\rho_T = \rho(T_T, P) \quad (3.7)$$

手順 4 で測定した導入セル内の温度 T'_L と圧力 P' より回収しきれなかった導入セル内の R134a の密度 ρ'_L を，配管内の温度 T'_T と圧力 P' より回収しきれなかった配管内の R134a の密度 ρ'_T を算出する．

$$\rho'_L = \rho(T'_L, P') \quad (3.8)$$

$$\rho'_T = \rho(T'_T, P') \quad (3.9)$$

算出した密度と①で測定した体積比 $\frac{V_T}{V_L}$ をもとに，導入セル容積 V_L および配管容積 V_T を以下

の式より算出する．

$$\rho_L V_L + \rho_T V_T = m + \rho'_L V_L + \rho'_T V_T \quad (3.10)$$

$$V_L = \frac{m}{\rho_L - \rho'_L + \frac{V_T}{V_L}(\rho_T - \rho'_T)} \quad (3.11)$$

$$V_T = \frac{\frac{V_T}{V_L} m}{\rho_L - \rho'_L + \frac{V_T}{V_L}(\rho_T - \rho'_T)} \quad (3.12)$$

ここに， m は手順 5 で計測した，回収した R134a の質量である．

③ 吸着器死容積

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使用する．以下に測定実験の手順を述べる．

1. 実験室内の環境温度および恒温水循環装置の温度を 30°C に設定する．
2. バルブ V-5 および V-7 を閉め，他のバルブは全て開け，真空ポンプを用いて真空引き

を実施する．

3. 真空状態を確認後，バルブ V-2，V-4 以外のバルブをすべて閉め，バルブ V-5 の先からヘリウムガスを導入セルに充填し，バルブ V-2 を閉める．定常状態を確認後，導入セル内および配管内の温度と圧力を 3 分間計測する．
4. バルブ V-1 を開け，ヘリウムガスを吸着器内にも導入する．定常状態を確認後，導入セル内，配管内および吸着器内の温度と圧力を 3 分間計測する．

以上の手順を 5 回繰り返す．

導入したヘリウムガスの物性値の算出には，物性値計算プログラムパッケージ REFPROP を用いる．以下に吸着器死容積の算出方法を述べる．

手順 3 で測定した導入セル内の温度 T_L と圧力 P より導入セルに導入したヘリウムガスの密度 ρ_L を，配管内の温度 T_T と圧力 P より配管に導入したヘリウムガスの密度 ρ_T を算出する．

$$\rho_L = \rho(T_L, P) \quad (3.13)$$

$$\rho_T = \rho(T_T, P) \quad (3.14)$$

手順 4 で測定した導入セル内の温度 T'_L と圧力 P' より導入セル内のヘリウムガスの密度 ρ'_L を，配管内の温度 T'_T と圧力 P' より配管内のヘリウムガスの密度 ρ'_T を，吸着器内バルク温度 T'_A と圧力 P' より吸着器内のヘリウムガスの密度 ρ'_A を算出する．

$$\rho'_L = \rho(T'_L, P') \quad (3.15)$$

$$\rho'_T = \rho(T'_T, P') \quad (3.16)$$

$$\rho'_A = \rho(T'_A, P') \quad (3.17)$$

算出した密度と，②で算出した導入セル容積 V_L および配管容積 V_T をもとに，死容積 V_A を以下の式より算出する．

$$\rho_L V_L + \rho_T V_T = \rho'_L V_L + \rho'_T V_T + \rho'_A V_A \quad (3.18)$$

$$V_A = \frac{(\rho_L - \rho'_L)V_L + (\rho_T - \rho'_T)V_T}{\rho'_A} \quad (3.19)$$

3.4.2 実験結果

表 3.5 にそれぞれの容積の測定結果を示す．

表 3.5 容積測定結果

測定対象	容積 [cm ³]
導入セル容積	3754.8
配管容積	11.3
吸着器死容積	6365.4

3.5 吸着量測定実験

吸着熱交換器を使用した場合の平衡吸着量を測定し、熱交換器を使用しない粉末の状態で測定した平衡吸着量との比較を行う。

3.5.1 実験手順

以下に吸着量測定実験の手順を述べる。

1. 吸着剤に吸着している物質を脱着する作業を行う。恒温水循環装置の温度を 80℃ に設定し、温度を調節後、バルブ V-5 のみ閉め、真空ポンプで真空引きを実施する。
2. 真空状態を確認後、バルブ V-4 以外のバルブをすべて閉め、恒温水循環装置の温度を測定したい吸着温度に設定する。実験室内の環境温度は 30℃ に設定する。
3. バルブ V-5 の先から R134a を導入セルおよび配管に充填し、バルブ V-2 を閉める。定常状態を確認後、導入セル内および配管内の温度と圧力を 3 分間計測する。
4. 吸着を開始する前に計測を開始する。開始およそ 10 秒後にバルブ V-1 を開けて導入セルと吸着器を接続し、吸着器内に R134a を導入し吸着させる。定常状態を確認後、計測を終了する。
5. 手順 3 および手順 4 を繰り返し行い、圧力を上げていく。

以上が吸着量測定実験の手順である。

R134a の物性値の算出には、REFPROP を用いる。以下に吸着量の算出方法を述べる。なお、添え字の i は実験手順 3 における測定値を表し、 f は実験手順 4 における最後の 3 分間の測定値を表す。

k 回目の吸着ステップの手順 3 で測定した導入セル内の温度 $T_{L,i,k}$ と圧力 $P_{i,k}$ より導入セル内の R134a の密度 $\rho_{L,i,k}$ を、配管内の温度 $T_{T,i,k}$ と圧力 $P_{i,k}$ より配管内の R134a の密度 $\rho_{T,i,k}$ を算出する。

$$\rho_{L,i,k} = \rho(T_{L,i,k}, P_{i,k}) \quad (3.20)$$

$$\rho_{T,i,k} = \rho(T_{T,i,k}, P_{i,k}) \quad (3.21)$$

k 回目の吸着ステップの手順 4 で測定した導入セル内の温度 $T_{L,f,k}$ と圧力 $P_{f,k}$ より導入セル内の R134a の密度 $\rho_{L,f,k}$ を、配管内の温度 $T_{T,f,k}$ と圧力 $P_{f,k}$ より配管内の R134a の密度 $\rho_{T,f,k}$ を、吸着器内のバルク温度 $T_{A,f,k}$ と圧力 $P_{f,k}$ より吸着器内の R134a の密度 $\rho_{A,f,k}$ を算出する.

$$\rho_{L,f,k} = \rho(T_{L,f,k}, P_{f,k}) \quad (3.22)$$

$$\rho_{T,f,k} = \rho(T_{T,f,k}, P_{f,k}) \quad (3.23)$$

$$\rho_{A,f,k} = \rho(T_{A,f,k}, P_{f,k}) \quad (3.24)$$

導入セル容積 V_L および配管容積 V_T を用いて、吸着前後における導入セルおよび配管内の R134a の減少量 $\Delta m_{L,k}$ を以下の式 (3.25) より算出する.

$$\Delta m_{L,k} = (\rho_{L,i,k} - \rho_{L,f,k})V_L + (\rho_{T,i,k} - \rho_{T,f,k})V_T \quad (3.25)$$

吸着器死容積 V_A を用いて、吸着前後における吸着器内の R134a の増加量 $\Delta m_{A,k}$ を以下の式 (3.26) より算出する.

$$\Delta m_{A,k} = (\rho_{A,f,k} - \rho_{A,f,k-1})V_A \quad (3.26)$$

ここで 1 回目の吸着ステップ ($k=1$) のとき、 $\rho_{A,f,0}=0$ とする. k 回目の吸着ステップにおける吸着量 $m_{ads,k}$ を以下の式 (3.27) より算出する.

$$m_{ads,k} = m_{ads,k-1} + \Delta m_{L,k} - \Delta m_{A,k} \quad (3.27)$$

ここで 1 回目の吸着ステップ ($k=1$) のとき、 $m_{ads,0}=0$ とする. 単位吸着剤質量あたりの吸着量 C_k を以下の式 (3.28) より算出する.

$$C_k = \frac{m_{ads,k}}{m_{AC}} \quad (3.28)$$

ここに、 m_{AC} は吸着剤 Maxsorb III の質量とする.

3.5.2 実験条件

表 3.6 に実験条件を示す. 恒温水循環装置設定温度は環境温度および低温排熱を想定した値に設定している. なお、恒温水循環装置設定温度は吸着剤自体の温度を表しているわけではない. 圧力については環境温度の 30°C における吸着質の飽和蒸気圧を上限とする.

表 3.6 吸着量測定実験条件

吸着質	R134a
吸着剤	Maxsorb III
恒温水循環装置設定温度 [°C] (吸着剤, 熱交換器温度)	30, 40, 50, 60, 70
環境温度設定温度 [°C] (導入セル, 配管温度)	30
吸着剤質量 [g]	91.3

3.5.3 実験結果

図 3.9 に各恒温水循環装置設定温度における平衡吸着量を示す。図中、縦軸は平衡吸着量を、横軸は吸着圧力を示し、シンボルは実験値を、シンボルに付した水平垂直バーは測定誤差を示す。実線は Bidyut B. Saha ら^[3]が粉末状の Maxsorb III を使用して本実験と同じ吸着質・吸着剤の組み合わせで平衡吸着量を測定し、近似によって得られた D-A 式のパラメータを用いた吸着等温線を示す。なお、図中の温度は恒温水循環装置設定温度を表しており、吸着剤自体の温度を表しているわけではない。測定誤差が高圧側ほど大きくなっているのは、圧力を上げて測定していく際にそれまでの吸着量の誤差が積み重なっていくためである。実験装置の制約により飽和圧力付近までの測定はできていないが、低温の条件においては低圧域で吸着量が急激に立ち上がり、高圧域では吸着量が伸びず平らになっている。2.5.3 においても述べたように、これはマイクロ孔を持ち、外部表面積が細孔内部表面積に比べて圧倒的に小さい吸着剤によく見られる現象である。また、Saha らのデータと比較すると、高温の条件では測定結果の吸着量が小さくなっているが、全体の傾向は概ね一致していると見て取れる。以上より本吸着熱交換器を使用した場合でも、熱交換器に塗布していない粉末状の吸着剤と同等に近い平衡吸着量となることが分かった。本実験装置および実験手法についても十分な健全性を有するといえる。

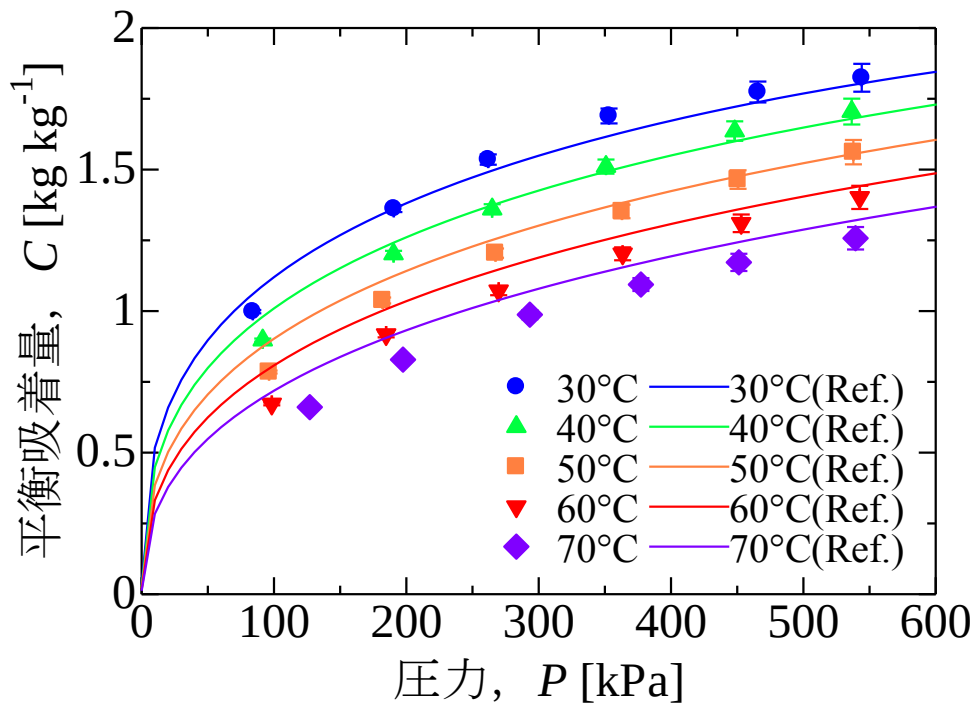


図 3.9 平衡吸着量測定結果

3.5.4 吸着等温式による実験結果の近似

吸着等温式により実験結果の近似を行う．本実験結果の近似には，活性炭を使用した際の吸着等温式としてよく用いられる Dubinin - Astakhov 式（以下 D-A 式）を使用する．D-A 式を以下の式（3.29）に示す．

$$C = C_0 \exp \left\{ - \left[\left(\frac{R_{\text{gas}} T}{E_a} \right) \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P} \right) \right]^n \right\} \quad (3.29)$$

ここに， $C [\text{kg kg}^{-1}]$ は任意の吸着剤温度および吸着質圧力での平衡吸着量， $C_0 [\text{kg kg}^{-1}]$ は飽和吸着量， $R_{\text{gas}} [\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$ は気体定数， $T [\text{K}]$ は吸着温度， $E_a [\text{kJ kg}^{-1}]$ は特性エネルギー， $P_{\text{sat}} [\text{kPa}]$ は吸着温度における吸着質の飽和蒸気圧， $P [\text{kPa}]$ は平衡圧力， $n [-]$ は不均一性を表す．なお本章では，第2章で行った飽和液の比体積による体積補正を行わない．近似を行う際には，式（3.29）を以下の式（3.30）ように式変形する．

$$\ln C = -E_a^{-n} \left[R_{\text{gas}} T \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P} \right) \right]^n + \ln C_0 \quad (3.30)$$

x 軸に $\left[R_{\text{gas}} T \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P} \right) \right]^n$ ， y 軸に $\ln C$ をとり， n をパラメータとし，決定係数 R^2 が最大となるように近似を行う．求められた1次式の切片と傾きより，飽和吸着量 C_0 および特性エネルギー

ギー E_a を求める．

表 3.7 に D-A 式のパラメータを，図 3.10 に D-A 式による近似結果を示す．図中のシンボルは実験値を，実線は近似値を示す．近似の結果，平均誤差率は 1.17%となっており，図を見ても精度よく近似できている．この後の動力回収サイクル模擬実験においては，本実験で得られた D-A 式のパラメータを使用して吸着量および吸着熱を算出する．

表 3.7 D-A 式のパラメータ

C_0 [kg kg ⁻¹]	E_a [kJ kg ⁻¹]	n [-]
1.99	72.6	1.28

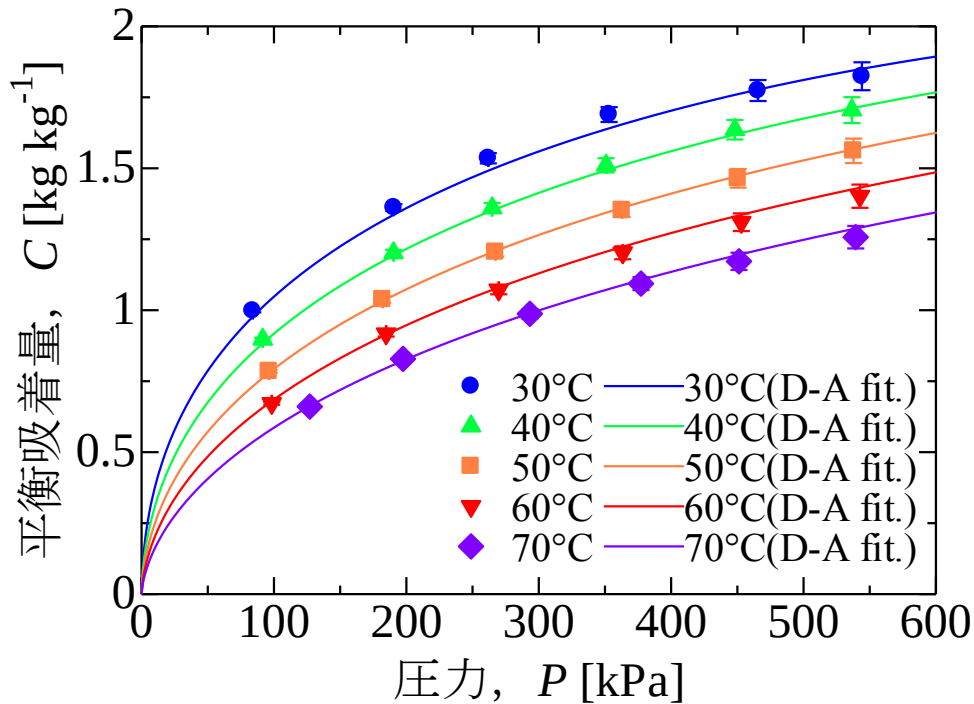


図 3.10 D-A 式による近似結果

3.5.5 等量吸着熱

求めた D-A 式のパラメータを用いて吸着熱を算出する．Clausius - Clapeyron の式から等量吸着熱 q_{st} を式 (3.31) で表すことができる．

$$q_{st} = -R \frac{d \ln P}{d(1/T)} \quad (3.31)$$

また、同様に蒸発潜熱 q_{LH} が式 (3.32) で表される.

$$q_{\text{fg}} = -R \frac{d \ln P_{\text{sat}}}{d(1/T)} \quad (3.32)$$

一方、式 (3.29) に示した D-A 式より、式 (3.33) が得られる.

$$\ln P = -\frac{E_a}{R_{\text{gas}} T} \left[\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \right]^{1/n} + \ln P_{\text{sat}} \quad (3.33)$$

式 (3.33) の両辺を $1/T$ で微分し、式 (3.31)、式 (3.32) の関係を代入すると、等量吸着熱を算出する式として式 (3.34) が導出される.

$$q_{\text{st}} = q_{\text{fg}} + E_a \left[\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \right]^{1/n} \quad (3.34)$$

この式より、等量吸着熱が吸着質の凝縮潜熱よりも吸着ポテンシャルの分だけ大きく、また、 $C = C_0$ 、すなわち飽和吸着量での等量吸着熱が凝縮潜熱に等しいことが表現されている.

吸着量測定実験により得られた D-A 式を用いて等量吸着熱を算出した結果を図 3.11 に示す. 横軸は $\theta = C/C_0$ である. 図 3.11 より、平衡吸着量が増加するに従い、吸着剤温度によらず吸着熱が減少し、平衡吸着量が等しい場合、吸着剤温度の増加に伴い吸着熱が増加することが分かる. 吸着現象に伴い吸着の前後で吸着質が状態変化しており、余剰なポテンシャルエネルギーが吸着熱として放出することに起因すると考えられる. 吸着剤温度と吸着質の温度は等しいと考えられるため、吸着剤温度が増加するに従い、吸着されていない吸着質のポテンシャルエネルギーおよび吸着相の吸着質のポテンシャルエネルギーは増加する. しかし、吸着相の吸着質は液相状態にほぼ等しい状態であり、一方で吸着されていない吸着質は気相状態に等しい状態である. 2 つの状態では温度の増加に伴うポテンシャルエネルギーの増加量が異なるため、吸着剤温度により吸着熱が変化したと考えられる.

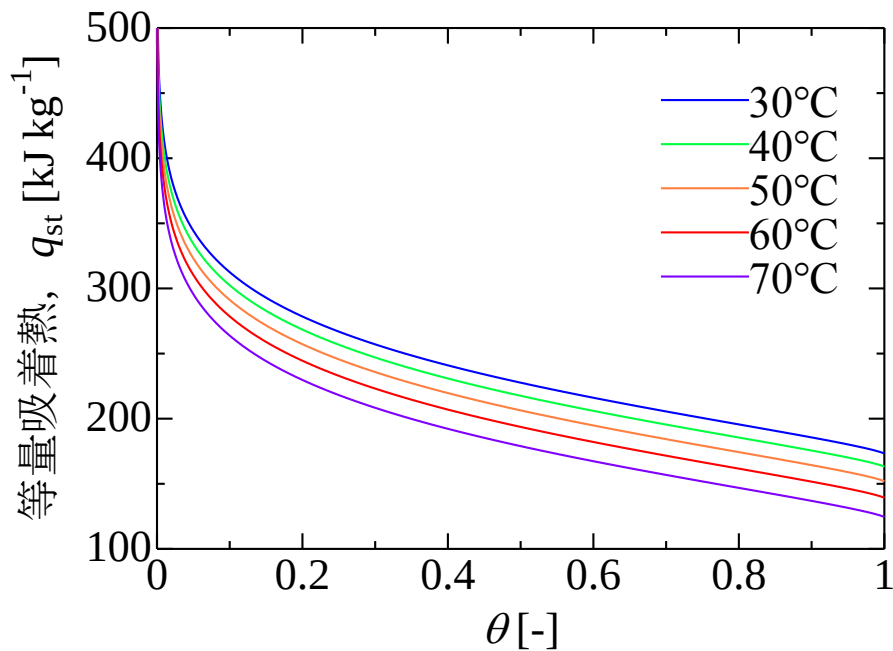


図 3.11 等量吸着熱

3.6 動力回収サイクル模擬実験

吸着・脱着による吸着質の体積変化または圧力変化によって、エンジンのように動力を生み出すことができると考えられる．本実験では実際には動力回収は行わないが，定容容器内で吸着熱交換器を用いて吸着および脱着のサイクル実験を行い，その際に発生する圧力差や，入熱量および放熱量の測定を行う．

3.6.1 サイクルの各過程

本実験のサイクルは予熱過程，脱着過程，予冷過程，吸着過程の 4 つの過程で構成される．図 3.12 に，本実験装置における 1 サイクルの動作を示す．以下に各過程の概要を述べる．

① 予熱過程

吸着過程が終了した状態で吸着器と導入セルをバルブにより切り離し，吸着熱交換器を脱着温度まで加熱する．吸着剤の温度が上昇することにより，吸着器内の圧力が上昇する．吸着器内の吸着している吸着質は一部脱着する．

② 脱着過程

吸着器が加熱された状態で吸着器と導入セルを接続する．吸着器と導入セルの圧力差により，吸着器内の吸着質が導入セルに流入する．それにより吸着器内の圧力が低下し，

平衡吸着量が減少することで脱着が進む。

③ 予冷過程

脱着過程が終了した状態で吸着器と導入セルをバルブにより切り離し，吸着熱交換器を吸着温度まで冷却する．吸着剤の温度が低下することにより，吸着器内の圧力が低下する．吸着器内の脱着している吸着質は一部吸着する．

④ 吸着過程

吸着器が冷却された状態で吸着器と導入セルを接続する．吸着器と導入セルの圧力差により，導入セル内の吸着質が吸着器に流入する．それにより吸着器内の圧力が上昇し，平衡吸着量が増加することで吸着が進む．

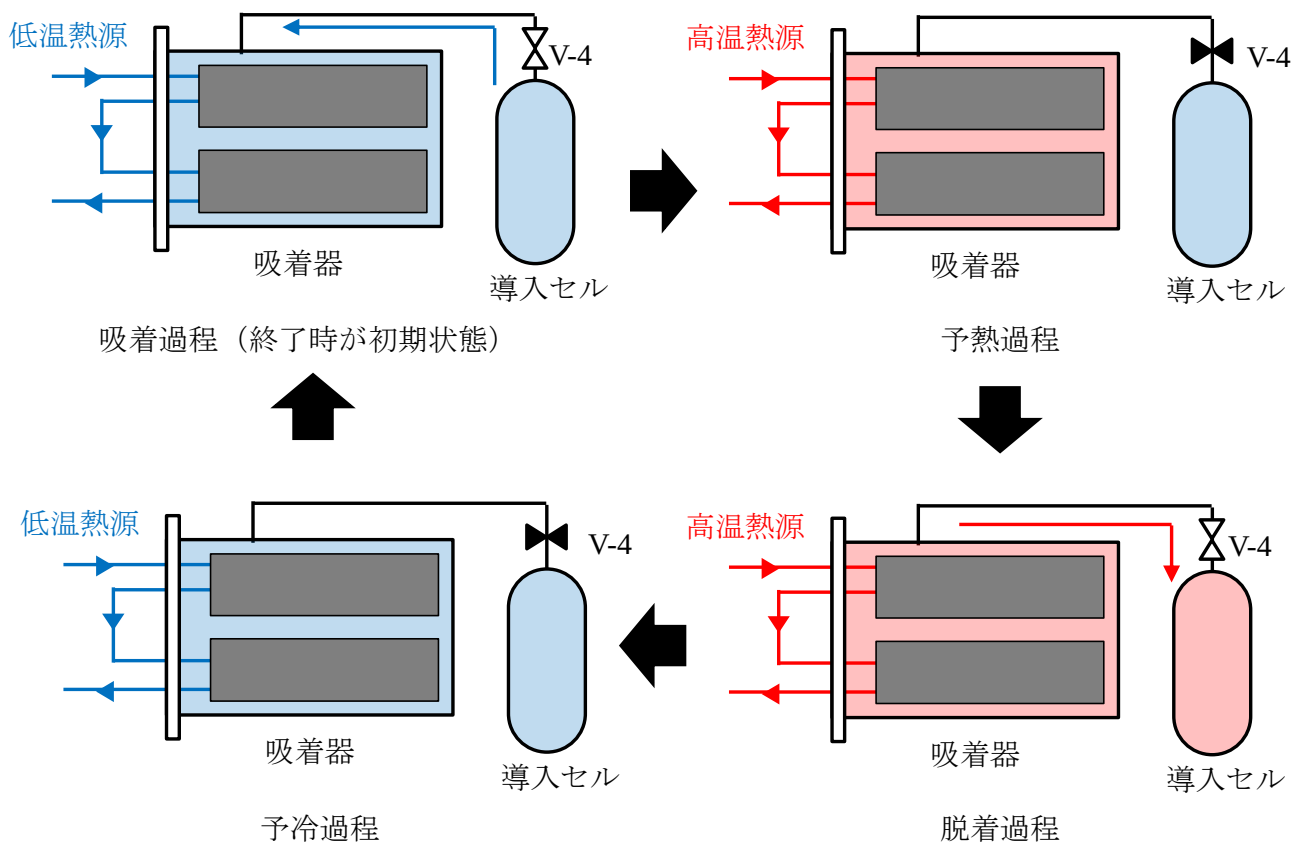


図 3.12 各過程の概要

3.6.2 実験手順

以下に吸着量測定実験の手順を述べる．

1. 実験室内の環境温度を 30℃ に設定する．バルブ V-1, V-4 のみ開け，他のバルブは閉じておく．恒温水循環装置の温度を吸着温度に設定し，定めた流量で熱媒体を循環さ

せる．

2. 定常状態を確認後，バルブ V-4 を閉じ，データの収録を開始する．
3. 恒温水循環装置の温度を脱着温度に設定し，予熱する．温度が上昇していくと熱媒体の流量が増加するため，恒温水循環装置のバイパスの開度を調節する．
4. 定めた予熱時間が経過したら，バルブ V-4 を開け，脱着過程を開始する．
5. 定めた脱着時間が経過したら，バルブ V-4 を閉じたのち，すぐに恒温水循環装置の温度を吸着温度に設定し，予冷する．温度が低下していくと熱媒体の流量が低下するため，恒温水循環装置のバイパスの開度を調節する．
6. 定めた予冷時間が経過したら，バルブ V-4 を開け，脱着過程を開始する．
7. 定めた吸着時間が経過したら，バルブ V-4 を閉じたのち，再び予熱過程に移る．
8. 手順 3 から 6 を繰り返し，予熱，脱着，予冷，吸着のサイクルを合計 2 周したらデータの収録を終了する．

3.6.3 実験条件

表 3.8 に，実験条件を示す．吸着温度は環境温度を想定した値に設定しており，脱着温度は低温排熱を想定した値に設定している．吸着および脱着時間に関して，動力回収サイクルとしてはサイクルの時間が短いほど出力は大きくなるため，時間は重要な要素である．15 分は吸着および脱着がほぼ完了している時間，1 分は定常には達していないが吸着および脱着にはおおよそ十分であると考えられる時間，6 秒は吸着および脱着が完了するには短すぎると考えられる時間である．予熱および予冷時間に関しては，恒温水循環装置の性能等により短くできる可能性がある．本実験においてはいずれの条件においても同じ条件の 1 時間とする．

表 3.8 サイクル模擬実験条件

吸着質	R134a
吸着剤	Maxsorb III
吸着剤質量 [g]	91.3
吸着温度 [°C]	30
脱着温度 [°C]	50, 60, 70
環境温度 [°C] (導入セル・配管温度)	30
吸着・脱着時間 [sec]	6, 60, 900
予熱・予冷時間 [sec]	3600
初期圧力 [kPa] (吸着完了時, 予熱前)	300, 400, 500
熱媒体流量 [L/min]	3

3.6.4 計算値の算出

各過程の終了時の状態点を定義し、表 3.9 に各過程をまとめる。サイクル模擬実験の計算値の算出において、以下の仮定を用いる。

1. 吸着器内の温度は位置によらず等しく、吸着及び脱着により発生する発熱及び吸熱は直ちに吸着器内の熱交換器により除去及び供給される。
2. 吸着器内で吸着質は直ちに拡散する。つまり、吸着器内における吸着剤への吸着量は位置によらず等しい。
3. 吸着剤は吸着熱および脱着熱による影響を受けず、吸着・脱着過程では吸着剤温度は一定である。
4. 配管内および導入セル内の温度は常に環境温度と同じ 30°C である。
5. 吸着器、配管および導入セルそれぞれの内部においては、圧力分布および温度分布は生じない。
6. 吸着相は、その吸着温度における飽和液相と同じ状態である。
7. 全ての過程では常に吸着平衡状態である。

次に計算手法について述べる。以下の各諸量をサイクル計算の入力条件として与える。

- 脱着温度（高温側熱源温度）： T_{Hi}
- 吸着温度（低温側熱源温度）： $T_{\text{Lo}} = 30^\circ\text{C}$
- 環境温度（導入セル・配管温度）： $T_{\text{amb}} = 30^\circ\text{C}$
- 初期圧力（吸着過程終了時圧力）： P_1

これらの条件を与えると，各関係式を用いて各点の状態量が決定される．以下にサイクルの計算手順を示す．R134a の物性値の算出には，物性値計算プログラムパッケージ REFPROP version 9.1 を用いる．

- (1) 初期状態（吸着過程終了時）の吸着量 C_1 ，および吸着器，配管，導入セル各容器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{\text{A},1}$ ， $\rho_{\text{T},1}$ ， $\rho_{\text{L},1}$ を計算する．なお，吸着量の算出には式 (3.29) を用いる．吸着量は温度と圧力の関数である．

$$C_1 = C(T_{\text{Lo}}, P_1) \quad (3.35)$$

$$\rho_{\text{A},1} = \rho(T_{\text{Lo}}, P_1) \quad (3.36)$$

$$\rho_{\text{T},1} = \rho(T_{\text{amb}}, P_1) \quad (3.37)$$

$$\rho_{\text{L},1} = \rho(T_{\text{amb}}, P_1) \quad (3.38)$$

- (2) 充填した吸着質を計算する．

$$m_{\text{total}} = C_1 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},1} V_{\text{A}} + \rho_{\text{T},1} V_{\text{T}} + \rho_{\text{L},1} V_{\text{L}} \quad (3.39)$$

- (3) 予熱過程終了時の圧力 P_2 を仮定する．

- (4) 予熱過程終了時の吸着量 C_2 ，および吸着器，配管各容器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{\text{A},2}$ ， $\rho_{\text{T},2}$ を計算する．

$$C_2 = C(T_{\text{Hi}}, P_2) \quad (3.40)$$

$$\rho_{\text{A},2} = \rho(T_{\text{Hi}}, P_2) \quad (3.41)$$

$$\rho_{\text{T},2} = \rho(T_{\text{amb}}, P_2) \quad (3.42)$$

- (5) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで P_2 を修正して手順(3)～(4)を繰り返して計算する．

$$C_1 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},1} V_{\text{A}} + \rho_{\text{T},1} V_{\text{T}} = C_2 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},2} V_{\text{A}} + \rho_{\text{T},2} V_{\text{T}} \quad (3.43)$$

- (6) 脱着過程終了時の圧力 P_3 を仮定する．

- (7) 脱着過程終了時の吸着量 C_3 ，および吸着器，配管，導入セル各容器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{\text{A},3}$ ， $\rho_{\text{T},3}$ ， $\rho_{\text{L},3}$ を計算する．

$$C_3 = C(T_{\text{Hi}}, P_3) \quad (3.44)$$

$$\rho_{\text{A},3} = \rho(T_{\text{Hi}}, P_3) \quad (3.45)$$

$$\rho_{T,3} = \rho(T_{\text{amb}}, P_3) \quad (3.46)$$

$$\rho_{L,3} = \rho(T_{\text{amb}}, P_3) \quad (3.47)$$

(8) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで P_3 を修正して手順(6)～(7)を繰り返して計算する.

$$m_{\text{total}} = C_3 m_{\text{AC}} + \rho_{A,3} V_A + \rho_{T,3} V_T + \rho_{L,3} V_L \quad (3.48)$$

(9) 予冷過程終了時の圧力 P_4 を仮定する.

(10) 予冷過程終了時の吸着量 C_4 , および吸着器, 配管各容器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{A,4}$, $\rho_{T,4}$ を計算する.

$$C_4 = C(T_{L,4}, P_4) \quad (3.49)$$

$$\rho_{A,4} = \rho(T_{L,4}, P_4) \quad (3.50)$$

$$\rho_{T,4} = \rho(T_{\text{amb}}, P_4) \quad (3.51)$$

(11) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで P_4 を修正して手順(9)～(10)を繰り返して計算する.

$$C_3 m_{\text{AC}} + \rho_{A,3} V_A + \rho_{T,3} V_T = C_4 m_{\text{AC}} + \rho_{A,4} V_A + \rho_{T,4} V_T \quad (3.52)$$

以上で各状態点における状態量が計算される. 続けて, 予熱過程および脱着過程における入熱量を計算する. 計算では N 分割して微小区間を作り, 常に吸着平衡状態を保つとする. 本計算においては $N=20$ とする.

(12) 予熱過程において, 吸着温度から脱着温度への温度差を N 等分した微小温度差 ΔT_{PRE} より, k 点目の分割点における吸着器温度 $T_{\text{PREH},k}$ を計算する.

$$\Delta T_{\text{PRE}} = \frac{T_{\text{Hi}} - T_{\text{Lo}}}{N} \quad (3.53)$$

$$T_{\text{PREH},k} = T_{\text{Lo}} + k \Delta T_{\text{PRE}} \quad (3.54)$$

(13) k 点目の分割点における吸着器圧力 $P_{\text{PREH},k}$ を仮定する.

(14) k 点目の分割点における吸着量 $C_{\text{PREH},k}$, および吸着器, 配管各容器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{A,\text{PREH},k}$, $\rho_{T,\text{PREH},k}$ を計算する.

$$C_{\text{PREH},k} = C(T_{\text{PREH},k}, P_{\text{PREH},k}) \quad (3.55)$$

$$\rho_{A,\text{PREH},k} = \rho(T_{\text{PREH},k}, P_{\text{PREH},k}) \quad (3.56)$$

$$\rho_{T,\text{PREH},k} = \rho(T_{\text{amb}}, P_{\text{PREH},k}) \quad (3.57)$$

(15) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで $P_{\text{PREH},k}$ を修正して手順(13)～(14)を繰り返して計算する. $k=0$ から $k=N$ まで同様に計算する.

$$C_1 m_{AC} + \rho_{A,1} V_A + \rho_{T,1} V_T = C_{PREH,k} m_{AC} + \rho_{A,PREH,k} V_A + \rho_{T,PREH,k} V_T \quad (3.58)$$

(16) k 点目の分割点における蒸発潜熱 $q_{fg,PREH,k}$ を計算する.

$$q_{fg,PREH,k} = q_{fg}(T_{PREH,k}) \quad (3.59)$$

(17) k-1 点目から k 点目までの脱着熱 $Q_{a,PREH,k}$ を計算し, その総和を予熱過程における脱着熱 $Q_{a,PREH}$ とする.

$$Q_{a,PREH,k} = \left\{ \frac{q_{fg,PREH,k-1} + q_{fg,PREH,k}}{2} + E_a \left[\ln \frac{C_0}{(C_{PREH,k-1} + C_{PREH,k})/2} \right] \right\} (C_{PREH,k-1} - C_{PREH,k}) m_{AC} \quad (3.60)$$

$$Q_{a,PREH} = \sum_{k=1}^N Q_{a,PREH,k} \quad (3.61)$$

(18) 微小区間内において吸着器内の気体の吸着質は等容受熱とするため, k 点目の分割点における吸着器内の気体の吸着質の定積比熱 $c_{v,A,PREH,k}$ を計算する.

$$c_{v,A,PREH,k} = c_v(T_{PREH,k}, P_{PREH,k}) \quad (3.62)$$

(19) k-1 点目から k 点目までの吸着器内の気体の吸着質の顕熱 $Q_{sen,A,PREH,k}$ を計算し, その総和を予熱過程における吸着器内の気体の吸着質の顕熱 $Q_{sen,A,PREH}$ とする.

$$Q_{sen,A,PREH,k} = \frac{\rho_{A,PREH,k-1} + \rho_{A,PREH,k}}{2} V_A \frac{c_{v,A,PREH,k-1} + c_{v,A,PREH,k}}{2} \Delta T_{PRE} \quad (3.63)$$

$$Q_{sen,A,PREH} = \sum_{k=1}^N Q_{sen,A,PREH,k} \quad (3.64)$$

(20) 微小区間内において吸着相の吸着質は等圧受熱とするため, k 点目の分割点における吸着器内の気体の吸着質の定圧比熱 $c_{p,A,PREH,k}$ を計算する.

$$c_{p,ads,PREH,k} = c_p(T_{PREH,k}, x=0) \quad (3.65)$$

ここに, x は乾き度である.

(21) k-1 点目から k 点目までの吸着相の吸着質の顕熱 $Q_{sen,ads,PREH,k}$ を計算し, その総和を予熱過程における吸着相の吸着質の顕熱 $Q_{sen,ads,PREH}$ とする.

$$Q_{sen,ads,PREH,k} = \frac{C_{PREH,k-1} + C_{PREH,k}}{2} m_{AC} \frac{c_{p,ads,PREH,k-1} + c_{p,ads,PREH,k}}{2} \Delta T_{PRE} \quad (3.66)$$

$$Q_{sen,ads,PREH} = \sum_{k=1}^N Q_{sen,ads,PREH,k} \quad (3.67)$$

(22) 脱着過程において, 吸着器から導入セルへと流入する吸着質の量を N 等分した微小量 $\Delta m_{DES,flow}$ を計算する.

(23) k 点目の分割点における吸着器圧力 $P_{A,DES,k}$ を仮定する.

(24) k 点目の分割点における吸着量 $C_{DES,k}$, および吸着器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{A,DES,k}$ を計算する.

$$C_{DES,k} = C(T_{Hi}, P_{A,DES,k}) \quad (3.68)$$

$$\rho_{A,DES,k} = \rho(T_{Hi}, P_{A,DES,k}) \quad (3.69)$$

(25) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで $P_{A,DES,k}$ を修正して手順(23)～(24)を繰り返し計算する. $k=0$ から $k=N$ まで同様に計算する.

$$C_2 m_{AC} + \rho_{A,2} V_A = C_{DES,k} m_{AC} + \rho_{A,DES,k} V_A + k \Delta m_{DES,flow} \quad (3.70)$$

(26) 脱着過程における蒸発潜熱 $q_{fg,DES}$ を計算する.

$$q_{fg,DES} = q_{fg}(T_{Hi}) \quad (3.71)$$

(27) $k-1$ 点目から k 点目までの脱着熱 $Q_{a,DES,k}$ を計算し, その総和を脱着過程における脱着熱 $Q_{a,DES}$ とする.

$$Q_{a,DES,k} = \left\{ q_{fg,DES} + E_a \left[\ln \frac{C_0}{(C_{DES,k-1} + C_{DES,k})/2} \right] \right\} (C_{DES,k-1} - C_{DES,k}) m_{AC} \quad (3.72)$$

$$Q_{a,DES} = \sum_{k=1}^N Q_{a,DES,k} \quad (3.73)$$

以上で予熱過程および脱着過程における入熱量が計算される. また, 予熱過程で吸着熱交換器の温度上昇に使われる熱量 $Q_{HEX,PREH}$ は式 (3.74) より計算される.

$$Q_{HEX,PREH} = C_{HEX} (T_{Hi} - T_{Lo}) \quad (3.74)$$

ここで, C_{HEX} は吸着熱交換器の熱容量である. 予熱過程および脱着過程における入熱量 Q_{PREH} , Q_{DES} は式 (3.75), (3.76) より計算される.

$$Q_{PREH} = Q_{a,PREH} + Q_{sen,A,PREH} + Q_{sen,ads,PREH} + Q_{HEX,PREH} \quad (3.75)$$

$$Q_{DES} = Q_{a,DES} \quad (3.76)$$

表 3.9 サイクルの各過程

状態点	過程	吸着器内		配管内		導入セル内	
		温度	圧力	温度	圧力	温度	圧力
1→2	予熱過程	$T_{Lo} \rightarrow T_{Hi}$	$P_1 \rightarrow P_2$	T_{amb}	$P_1 \rightarrow P_2$	T_{amb}	P_1
2→3	脱着過程	T_{Hi}	$P_2 \rightarrow P_3$	T_{amb}	$P_2 \rightarrow P_3$	T_{amb}	$P_1 \rightarrow P_3$
3→4	予冷過程	$T_{Hi} \rightarrow T_{Lo}$	$P_3 \rightarrow P_4$	T_{amb}	$P_3 \rightarrow P_4$	T_{amb}	P_3
4→1	吸着過程	T_{Lo}	$P_4 \rightarrow P_1$	T_{amb}	$P_4 \rightarrow P_1$	T_{amb}	$P_3 \rightarrow P_1$

3.6.5 実験結果

図 3.13 に初期圧力 500 kPa, 脱着温度 70°C, 吸着・脱着時間 900 sec における結果を示す。図中, 縦軸は吸着器内の圧力を, 横軸は吸着熱交換器を示し, 色つきの太実線は実験値を, 黒の太破線は計算値を, 黒の細実線および細破線は D-A 式と作成した近似パラメータを用いて算出した等量線を示す。実験値は過程ごとに色分けされている。計算値と実験値を比較すると, 各過程が終了した点は計算値と重なっていることが読み取れる。過程ごとに比較すると, 予熱および予冷過程では計算値との圧力の差が生じている。計算においては吸着器内の温度は場所によらず一様であり常に吸着平衡状態を保つと仮定しているが, 実験の予熱過程においては, 吸着熱交換器温度が上昇しても, 熱伝導および対流による吸着器内の気相の吸着質の温度上昇, および脱着に時間を要するため, 差が生じたと考えられる。予冷過程においても同様に, 吸着器内の気相の吸着質の温度上昇, および脱着に時間を要するため, 計算値との圧力差が生じる。脱着および吸着過程においては, 計算値と吸着熱交換器温度の差が生じている。計算においては脱着熱および吸着熱による温度変化は考慮していないが, 実際にはそれらの熱が吸着剤の温度変化に影響する。そのため, 計算値と実験値に温度差が生じたと考えられる。

図 3.14 に初期圧力 500 kPa, 脱着温度 70°C で吸着・脱着時間が異なる条件における結果を示す。図の体裁は図 3.13 に準ずる。図中, 青の太実線は吸着・脱着時間 900 sec の条件を示しているが, 吸着・脱着時間 60 sec の赤の太実線と重なっており, ほとんど見えなくなっている。このことから, 吸着・脱着時間は 900 sec と 60 sec の間に差はほとんどないことが分かる。動力回収サイクルにおいてはサイクルの時間が短いほど出力は大きくなるため, 吸着・脱着時間は 900 sec に比して 60 sec が適していると言える。吸着・脱着時間

6 sec の条件においては、吸着および脱着過程において吸着・脱着時間 900 sec および 60 sec の圧力に到達する前に次過程に移行していることが分かる。動力回収サイクルにおいては、各過程で平衡状態に達するまで時間をかけたほうが、高効率が得られると考えられる。これより、吸着・脱着時間は 6 sec では短いと言える。本実験においては、各過程で平衡状態に達しつつ短いサイクル時間を達成するためには吸着・脱着時間が 60 sec 以内で 6 sec より長くなければならない。

図 3.15 に初期圧力 500 kPa、吸着・脱着時間 900 sec で脱着温度が異なる条件の結果を、図 3.16 に脱着温度 70°C、吸着・脱着時間 900 sec で初期圧力が異なる条件の結果をそれぞれ示す。図の体裁は図 3.13 に準ずる。圧力差いずれの条件においても、吸着・脱着時間 900 sec では圧力と温度の変化の傾向に差は見られない。

図 3.17 から図 3.19 に、全ての条件の結果を脱着温度ごとに分けて示す。図の体裁は図 3.13 に準ずる。

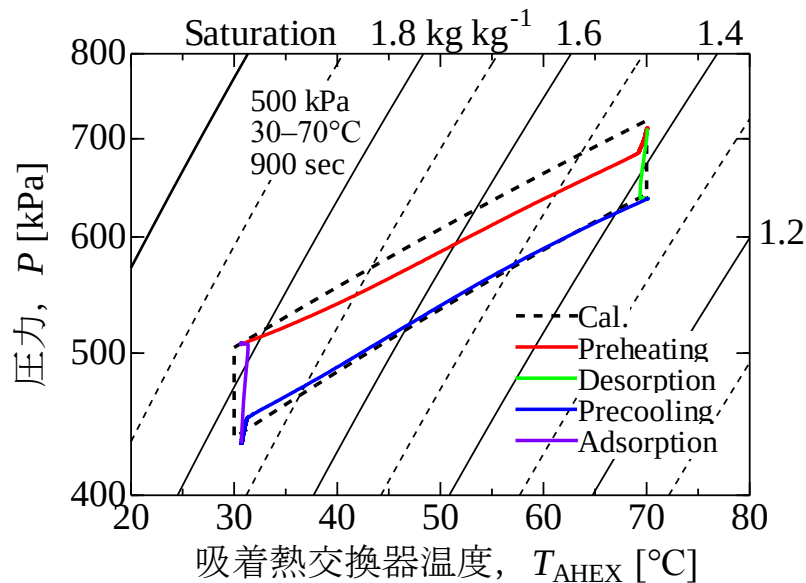


図 3.13 各過程の挙動

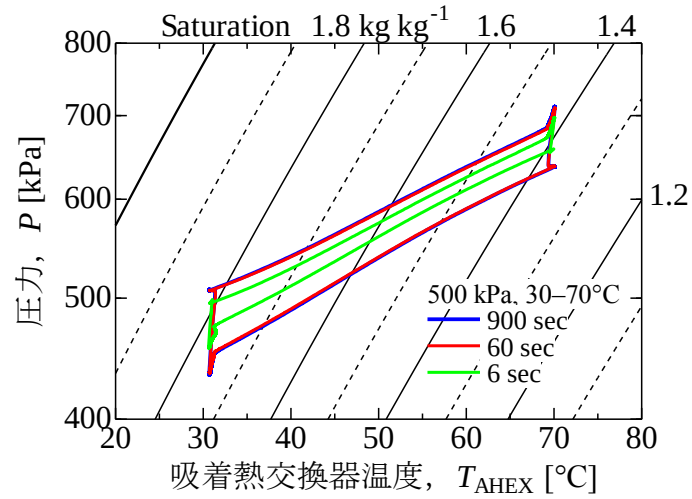


図 3.14 異なる吸着・脱着時間での比較

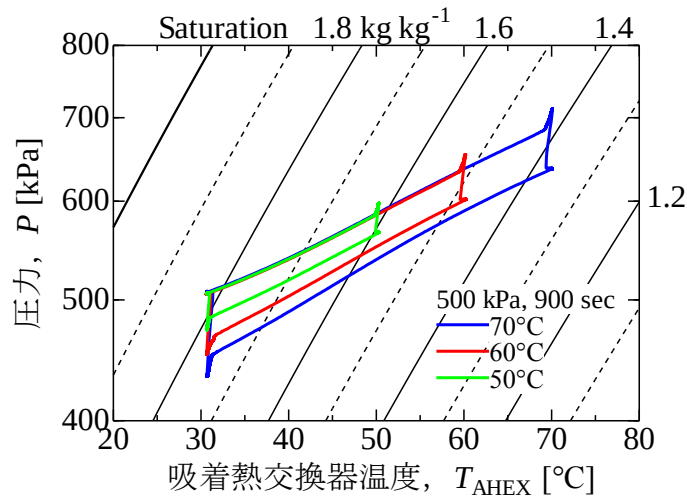


図 3.15 異なる脱着温度による比較

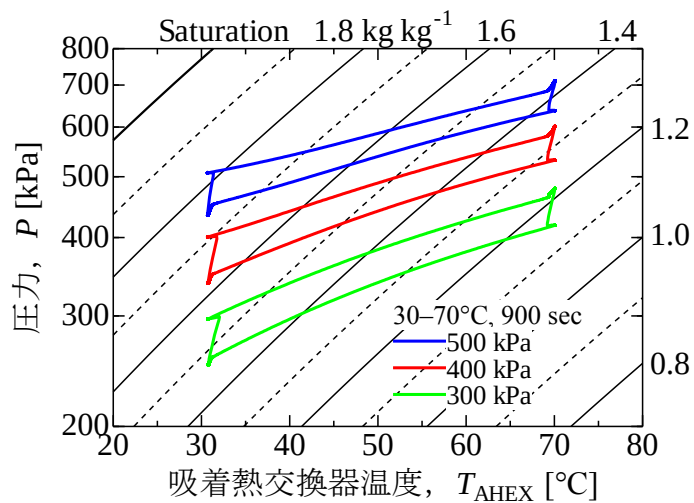


図 3.16 異なる初期圧力による比較

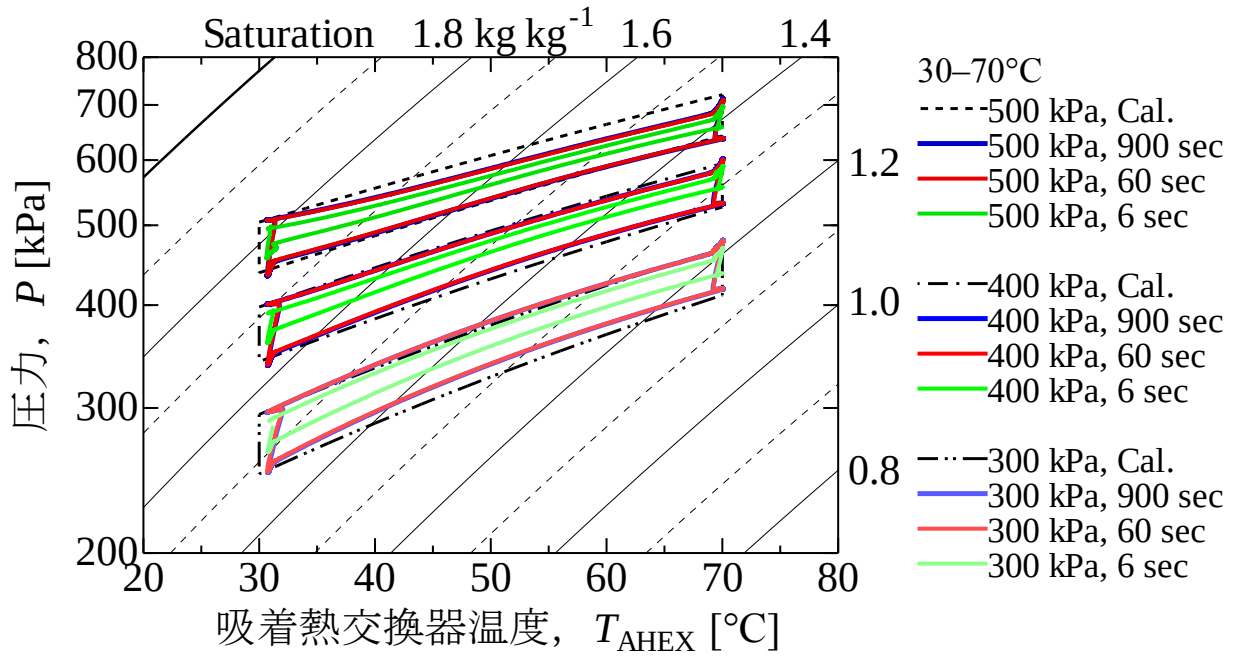


図 3.17 脱着温度 70°C の実験結果

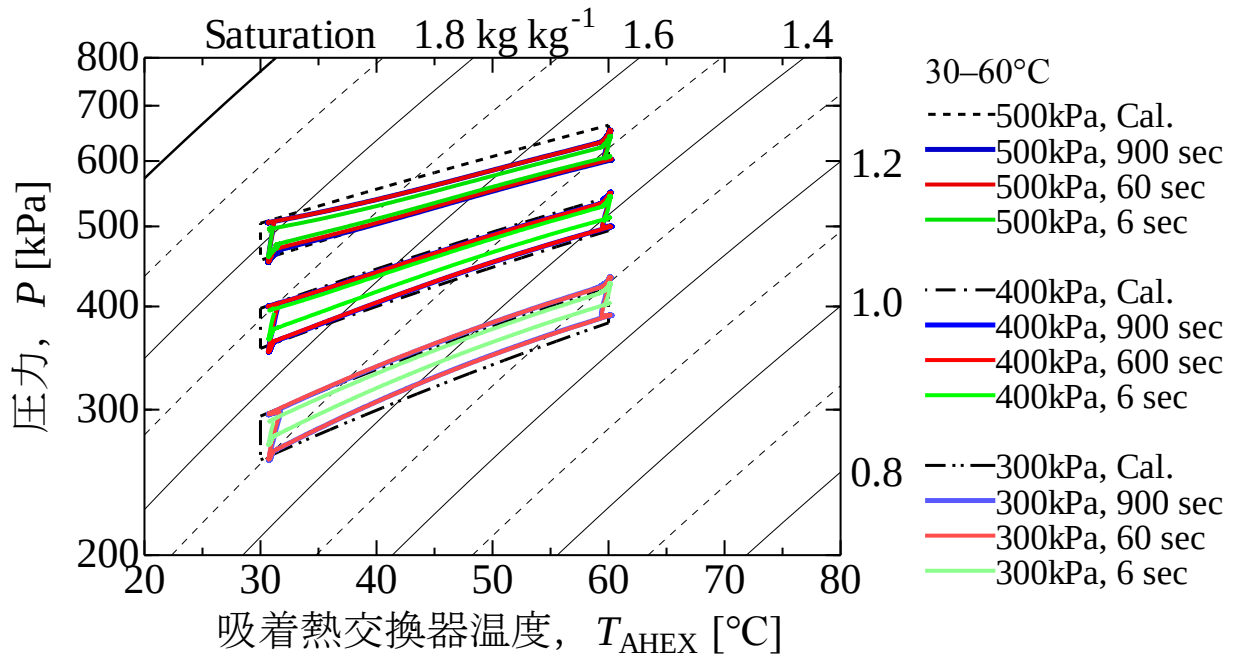


図 3.18 脱着温度 60°C の実験結果

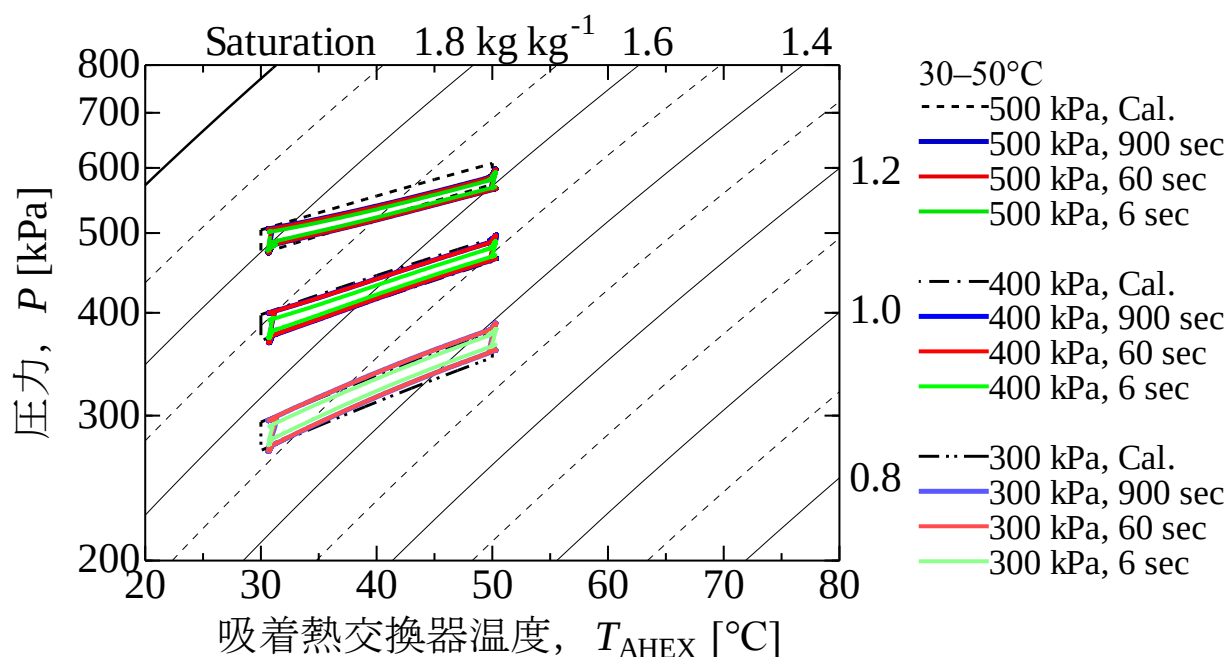


図 3.19 脱着温度 50°C の実験結果

3.6.6 吸着・脱着時の圧力差

表 3.10 に脱着前後における吸着器内の圧力差を, 表 3.11 に脱着前後における吸着器内の圧力差を, 計算値および計算値との比とともに示す. 吸着・脱着時間 60 sec および 900 sec においては, 圧力差の計算値との比が 1 に近いことから, 吸着・脱着過程では 60 sec でほぼ吸着平衡状態に達すると推測できる. 一方, 吸着・脱着時間 6 sec の条件においては, 圧力差の計算値との比が脱着過程で平均 0.58, 吸着過程で平均 0.63 となっている. このことから, 吸着・脱着時間が 6 sec では吸着平衡状態に達していないことが分かる. 3.6.5 節でも述べたが, 短時間での動作が求められる動力回収サイクルにおいて, 本実験で使用した吸着熱交換器および配管等を用いる場合, 吸着・脱着時間は 60 sec 以内でよく, 6 sec より長い必要があると言える.

表 3.10 脱着前後の吸着器内の圧力差

		吸着器内圧力差 [kPa]				計算値との比（計算値=1）		
初期圧力 [kPa]	脱着温度 [°C]	吸着・脱着時間 [sec]			計算値	吸着・脱着時間 [sec]		
		6	60	900		6	60	900
300	50	15.21	26.53	27.41	25.34	0.600	1.047	1.082
	60	22.53	40.87	43.51	40.42	0.557	1.011	1.076
	70	31.80	60.19	61.09	57.14	0.557	1.053	1.069
400	50	18.31	27.57	31.17	30.46	0.601	0.905	1.023
	60	29.96	49.26	50.03	48.38	0.619	1.018	1.034
	70	33.75	69.04	70.25	68.16	0.495	1.013	1.031
500	50	23.23	29.33	31.33	35.02	0.663	0.838	0.895
	60	35.97	50.54	51.05	55.67	0.646	0.908	0.917
	70	39.63	59.41	74.34	78.48	0.505	0.757	0.947

表 3.11 吸着前後の圧力差

		吸着器内圧力差 [kPa]				計算値との比（計算値=1）		
初期圧力 [kPa]	脱着温度 [°C]	吸着・脱着時間 [sec]			計算値	吸着・脱着時間 [sec]		
		6	60	900		6	60	900
300	50	13.78	23.29	23.27	22.53	0.611	1.034	1.033
	60	17.49	34.79	31.35	33.89	0.516	1.026	0.925
	70	23.47	42.47	45.70	45.19	0.519	0.940	1.011
400	50	18.95	31.61	31.82	27.83	0.681	1.136	1.143
	60	29.66	47.71	43.52	42.09	0.705	1.134	1.034
	70	31.39	62.43	62.75	56.40	0.557	1.107	1.113
500	50	24.86	32.49	32.22	32.50	0.765	1.000	0.992
	60	36.74	52.76	52.85	49.46	0.743	1.067	1.069
	70	40.16	71.70	72.99	66.65	0.602	1.076	1.095

3.6.7 予熱・脱着時の入熱量

実験における入熱量について、以下に算出手順を記す。

測定開始 k 秒後の総入熱量の瞬時値 $\dot{Q}_{in,k}$ [W] を以下の式より求める。

$$\dot{Q}_{in,k} = \rho_{HS,k} \dot{V}_k c_{p,HS,k} (T_{HSin,k} - T_{HSout,k}) \quad (3.77)$$

ここに、 ρ_{HS} [kg m^{-3}] は吸着器に流入する熱媒体の密度、 $\dot{V}$ [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$] は吸着器に流入する熱媒体の体積流量、 $c_{p,HS}$ [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$] は熱媒体の定圧比熱、 T_{HSin} [$^{\circ}\text{C}$] は熱媒体の吸着器入口温度、 T_{HSout} [$^{\circ}\text{C}$] は熱媒体の吸着器出口温度である。吸着熱交換器部を除いた吸着器の温度上昇に使われた熱量 $\dot{Q}_V$ [W] を以下の式より求める。

$$\dot{Q}_{V,k} = C_V (T_{A,k} - T_{A,k-1}) \quad (3.78)$$

ここに、 C_V [J K^{-1}] は吸着熱交換器部を除いた吸着器の熱容量（付録 C 参照）、 $T_{A,k-1}$ [$^{\circ}\text{C}$] および $T_{A,k}$ [$^{\circ}\text{C}$] は測定開始 $k-1$ 秒後および k 秒後の吸着器内バルク温度である。実験装置からの熱損失 $\dot{Q}_{loss}$ [W] を以下の式より求める。

$$\dot{Q}_{loss,k} = A(T_{A,k} - T_{amb,k}) + B \quad (3.79)$$

ここに、 $T_{amb,k}$ [$^{\circ}\text{C}$] は測定開始 k 秒後の環境温度、 A および B は熱損失測定実験で得られた係数である（付録 B 参照）。吸着器の熱容量および実験装置からの熱損失を除いた、系への入熱量 $\dot{Q}_{in,System,k}$ [W] および各過程における積算値 $Q_{in,System}$ [J] を以下の式より求める。

$$\dot{Q}_{in,System,k} = \dot{Q}_{in,k} - \dot{Q}_{V,k} - \dot{Q}_{loss,k} \quad (3.80)$$

$$Q_{in,System} = \sum \dot{Q}_{in,System,k} \quad (3.81)$$

以上が算出手順である。

表 3.12 に予熱過程における入熱量を、表 3.13 に脱着過程における入熱量を、計算値および計算値との比とともに示す。予熱過程と脱着過程いずれにおいても、計算値に比して実験の入熱量が大きくなっている。予熱過程における入熱量は、平均で計算値の 1.18 倍であり、計算値に近い値を示している。図 3.20 に予熱過程における計算値の入熱量の内訳を示す。図より、予熱過程の入熱量は吸着熱交換器の顕熱が支配的であることが分かる。そのため、動力回収した際には吸着熱交換器の熱容量を小さくすることで高効率を達成できる。一方、脱着過程における入熱量は、平均で計算値の 2.99 倍と、計算値と大きな差が生じている。予熱過程の入熱量に比して脱着過程の入熱量は非常に小さいことから、測定機器の誤差によるとも考えられる。しかし通常は、脱着時間が長いほど脱着量が大きくなり、脱着熱は大きく算出されるはずである。実験値は吸着・脱着時間が長い条件ほど計算値に近い値を示しており、入熱量が小さく出ている。実験値は式 (3.80) により系への入熱量

として補正しているが，式中の，実験装置からの熱損失 $\dot{Q}_{\text{loss}}$ は定常状態で測定を行っている．そのため，定常状態ではない脱着中の熱損失についてはうまく表せていない可能性がある．また，脱着熱は Clausius - Clapeyron の式を式変形し算出しているが，この式は理想気体とするなど近似を行っている．そのため，今回の吸着剤と吸着質の組み合わせにおける脱着熱は正確には表現されていない．そのことにより実験値と計算値では差が出てしまったとも考えられる．

表 3.12 予熱過程入熱量

		入熱量 [kJ]				計算値との比（計算値=1）		
初期圧力 [kPa]	脱着温度 [°C]	吸着・脱着時間 [sec]			計算値	吸着・脱着時間 [sec]		
		6	60	900		6	60	900
300	50	31.03	32.75	30.56	36.65	0.847	0.893	0.834
	60	54.75	52.76	55.10	54.93	0.997	0.960	1.003
	70	78.94	78.61	87.98	73.20	1.078	1.074	1.202
400	50	46.92	48.12	46.11	37.64	1.246	1.278	1.225
	60	68.86	71.10	72.45	56.44	1.220	1.260	1.284
	70	97.27	95.95	97.00	75.24	1.293	1.275	1.289
500	50	48.05	56.13	51.01	38.46	1.249	1.459	1.326
	60	73.53	76.26	70.12	57.72	1.274	1.321	1.215
	70	93.73	95.40	95.92	77.00	1.217	1.239	1.246

表 3.13 脱着過程入熱量

		入熱量 [kJ]				計算値との比（計算値=1）		
初期圧力 [kPa]	脱着温度 [°C]	吸着・脱着時間 [sec]			計算値	吸着・脱着時間 [sec]		
		6	60	900		6	60	900
300	50	1.58	2.37	-1.60	0.60	2.623	3.933	-2.653
	60	1.92	2.95	0.66	0.84	2.295	3.523	0.795
	70	2.92	3.97	0.99	1.01	2.890	3.929	0.977
400	50	1.79	2.59	0.88	0.55	3.246	4.699	1.593
	60	2.75	3.28	1.87	0.78	3.523	4.197	2.399
	70	2.62	4.76	2.69	0.96	2.737	4.961	2.809
500	50	1.97	2.58	2.09	0.50	3.942	5.157	4.177
	60	2.90	3.14	1.12	0.73	3.996	4.332	1.537
	70	3.08	3.97	1.19	0.91	3.393	4.380	1.315

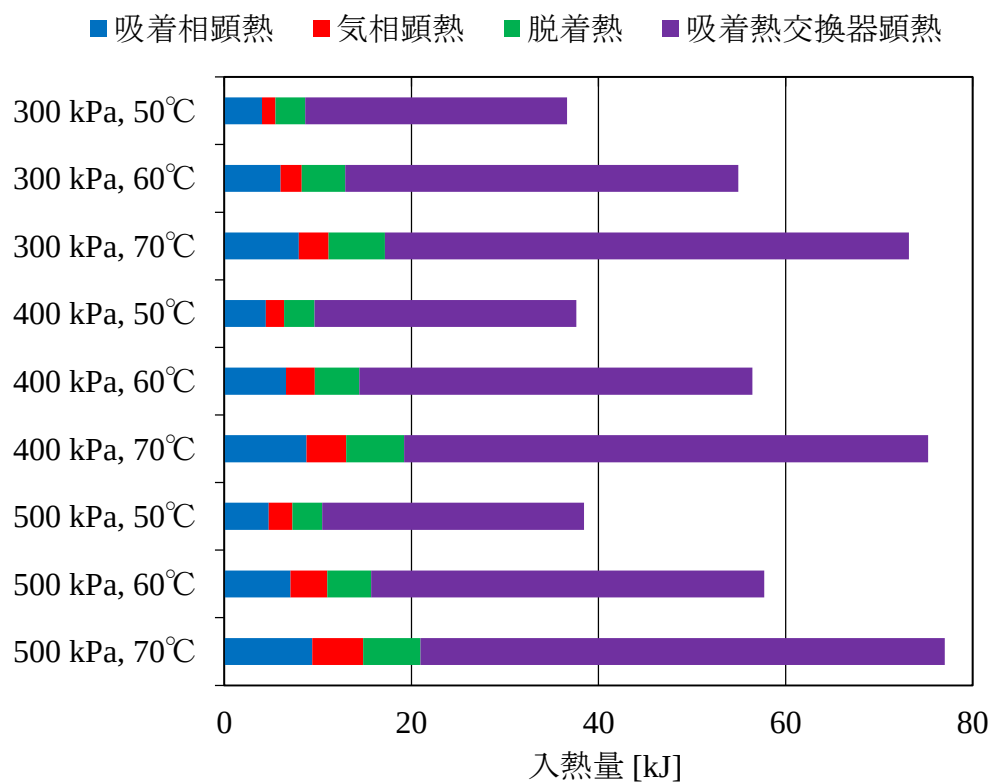


図 4.20 予熱過程における入熱量の内訳（計算値）

第4章

シミュレーションによる最適な吸着系の探索

4.1 目的

吸着式冷凍機や吸着現象を利用した蓄熱については研究が進んでおり，適した吸着質および吸着質については解明されつつある．一方，動力回収に適した吸着剤と吸着質の組み合わせについてはほとんど研究がなされておらず，適した組み合わせは分かっていない．そこで，動力回収に適した吸着系を探り，適した組み合わせについての知見を得るため，いくつかのサイクルを想定してシミュレーションを実施し，効率等を比較する．

4.2 吸着質および吸着剤

4.2.1 吸着質

本シミュレーションで吸着質として使用した物質の物性値を表 4.1 に示す．本シミュレーションにおいては，標準沸点が低く，低温熱を利用しても比較的高い圧力と蒸気密度を得ることができるフロン類を吸着質とする．フロン類の中でも吸着特性が分かっており，現在比較的広く使用されている物質として3種類を選定する．選定したものは臨界圧力や飽和圧力など物性が異なるものであるため，他の物質を吸着質の候補として選定する際にも指標となると思われる．

表 4.1 吸着質の基本物性

物質	R32	R134a	R245fa
化学式	CH ₂ F ₂	CH ₂ FCF ₃	CHF ₂ CH ₂ CF ₃
分子量	52.0	102.0	134.0
ODP ^{*1}	0	0	—
GWP ^{*1}	677	1300	858
毒性 ^{*2}	低毒性	低毒性	毒性
燃焼性 ^{*2}	微燃性	不燃性	不燃性
標準沸点 [°C] ^{*3}	-51.7	-26.1	15.1
臨界温度 [°C] ^{*3}	78.1	101.1	154.0
臨界圧力 [kPa] ^{*3}	5782	4059	3651
飽和圧力 (30°C) [kPa] ^{*3}	1927.5	770.2	177.8
蒸発潜熱 (30°C) [kJ・kg ⁻¹] ^{*3}	260.4	173.1	187.3
蒸気密度 (30°C) [kg・m ⁻³] ^{*3}	54.78	37.54	10.17

^{*1} IPCC Fifth Assessment Report, 2014 (AR5)

^{*2} ASHRAE34-2013 冷媒安全性分類規格(米国冷凍空調技術者協会)

^{*3} REFPROP version 9.1^[9]

4.2.2 吸着剤

本シミュレーションで吸着剤として使用した活性炭素の物性値を表 4.2 に示す。各活性炭素の概要については 2.2.2 項に記述しているので、本項では説明を省く。

表 4.2 吸着剤の基本物性

吸着剤	比表面積 [m ² ・g ⁻¹]	マイクロ孔 容積 [cm ³ ・g ⁻¹]	細孔容積 [cm ³ ・g ⁻¹]	平均細孔径 [nm]
Maxsorb III	3045	1.7	1.7	1.11
SAC-2	2992	2.29	2.52	1.62

4.2.3 吸着質と吸着質の組み合わせ

表 4.3 に、本シミュレーションで使用した吸着剤と吸着質の組み合わせおよび吸着等温式を、表 4.4 に吸着等温式のパラメータを示す。吸着等温式は全て D-A 式で近似されている。なお、Maxsorb III/R32 については本研究室で角井務氏が測定したデータを、SAC-2/R134a については本研究室で金光聖人氏が測定したデータを使用して近似を行っている。

表 4.3 使用する吸着等温式

吸着剤	吸着質	吸着等温式	吸着相の体積補正
Maxsorb III	R134a	D-A 式 (第 3 章)	なし
	R245fa	D-A 式 (第 2 章)	飽和液相比体積
	R32	D-A 式	なし
SAC-2	R134a	D-A 式	飽和液相比体積
	R245fa	D-A 式 (第 2 章)	飽和液相比体積
	R32	D-A 式 (M. Sultan et al ^[7])	$v_{\text{ads}} = v_{\text{triple}} \exp[\alpha(T - T_{\text{triple}})]$ $\alpha = \frac{1}{T}$

表 4.4 吸着等温式のパラメータ

吸着質	吸着剤	C_0 [kg kg ⁻¹] or W_0 [m3 kg ⁻¹]	E_a [kJ kg ⁻¹]	n [-]
Maxsorb III	R134a	$C_0 = 1.989$	72.64	1.2794
	R245fa	$W_0 = 0.001451$	73.69	1.7270
	R32	$C_0 = 1.514$	98.28	1.3863
SAC-2	R134a	$W_0 = 0.002539$	54.40	1.0753
	R245fa	$W_0 = 0.002241$	48.28	1.2653
	R32	$W_0 = 0.003134$	67.24	1.0217

4.3 サイクル概要

本シミュレーションでは 2 種類のサイクルを想定する。それぞれのサイクルの概要を以下に記す。いずれのサイクルにおいても、吸着熱交換器は第 3 章の実験で使用したもので

あるとする．

① 吸着器-定容容器（サイクル A）

図 4.1 にサイクルの概要を，図 4.2 にサイクル A の過程を示す．サイクル A は吸着器，定容容器として導入セル，およびタービンで構成されている．吸着器で脱着した吸着質が導入セルに移動する際にタービンで仕事をする．吸着過程で導入セルから吸着器に吸着質が移動する際には仕事をしない．

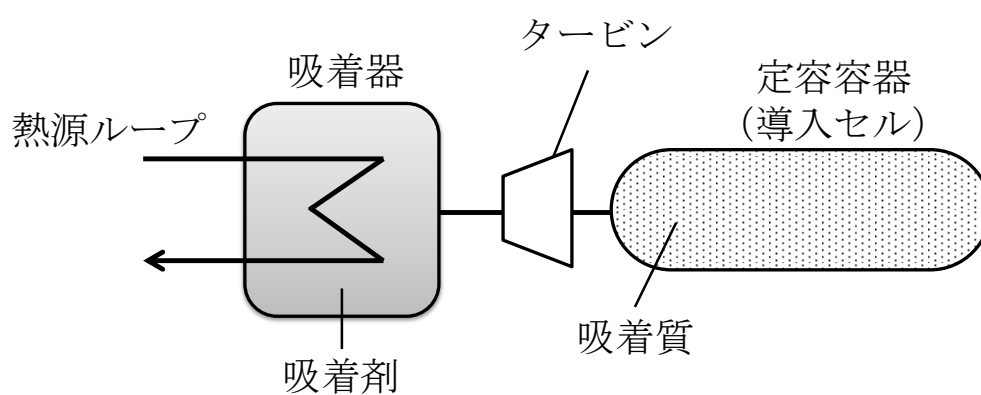


図 4.1 サイクル A 概要図

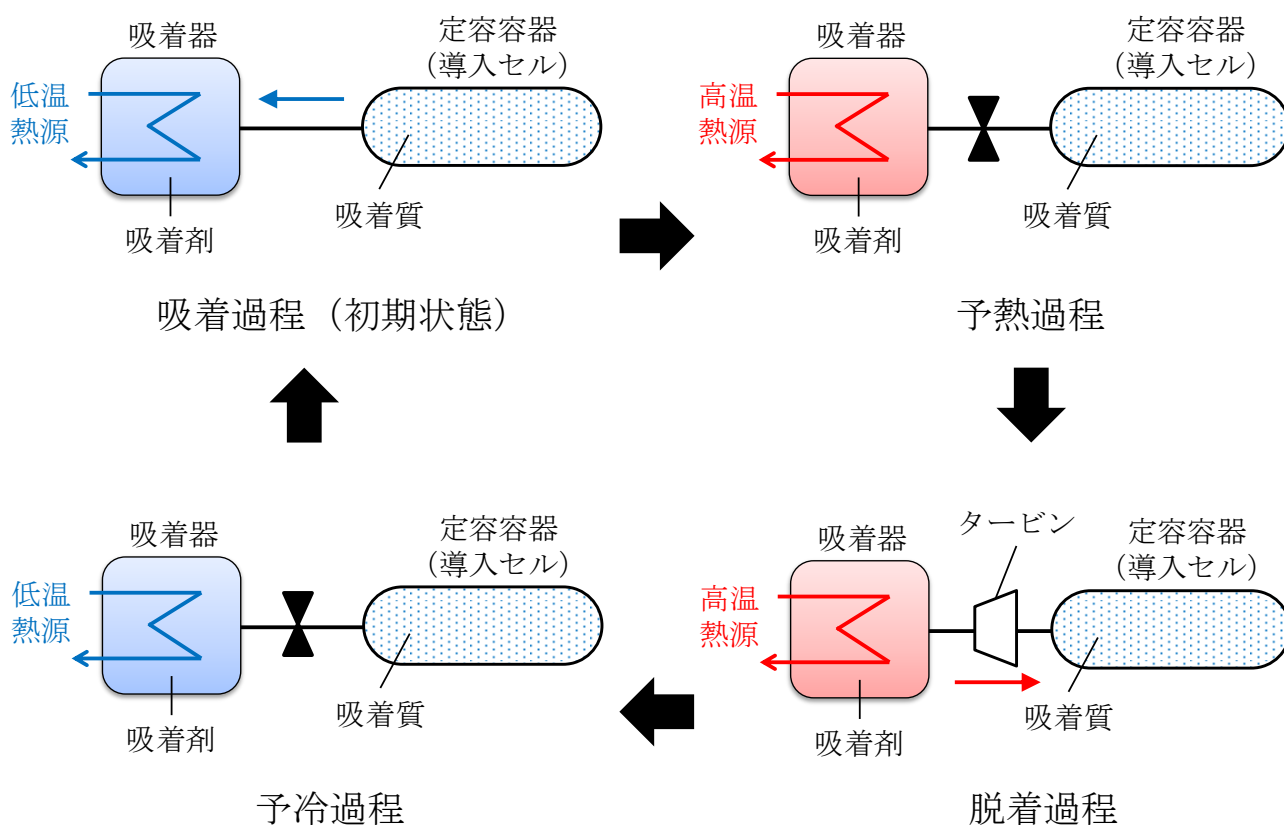


図 4.2 サイクル A の過程

② 吸着器-吸着器 (サイクル B)

図 4.3 にサイクルの概要を，図 4.4 にサイクル B の過程を示す．サイクル B は 2 個の吸着器およびタービンで構成されている．2 個の吸着器は一方が脱着過程の時，もう一方は吸着過程である．一方の吸着器から脱着した吸着質が，もう一方の吸着器に移動する際にタービンで仕事をする．その後，吸着と脱着を入れ替え，吸着質を移動させる．その際にも仕事をする．

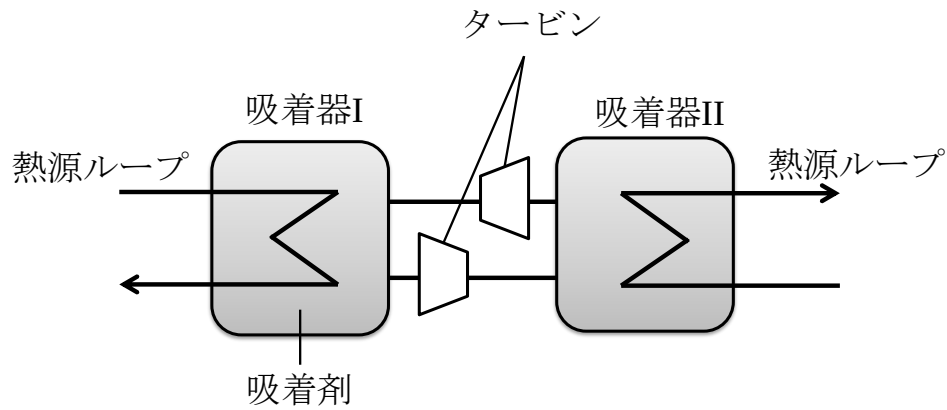


図 4.3 サイクル B 概要図

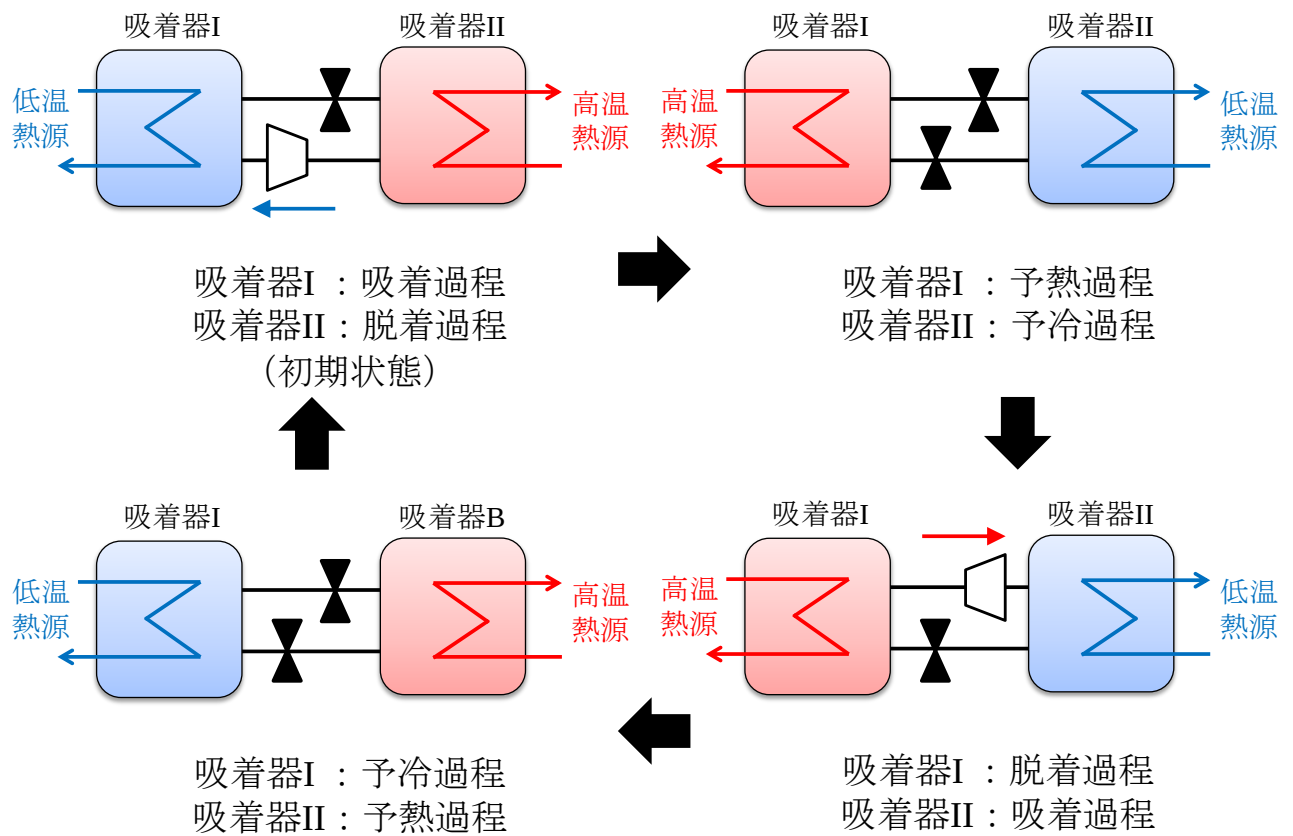


図 4.4 サイクル B の過程

4.4 計算手法および条件

それぞれのサイクルについて計算手法および条件を記す.

4.4.1 サイクル A

各過程の終了時の状態点を定義し，表 4.5 に各過程をまとめる．サイクル模擬実験の計算値の算出において，以下の仮定を用いる．

1. 吸着器内の温度は位置によらず等しく，吸着及び脱着により発生する発熱及び吸熱は直ちに吸着器内の熱交換器により除去及び供給される．
2. 吸着器内で吸着質は直ちに拡散する．つまり，吸着器内における吸着剤への吸着量は位置によらず等しい．
3. 吸着剤は吸着熱および脱着熱による影響を受けず，吸着・脱着過程では吸着剤温度は一定である．
4. 導入セル内の温度は常に環境温度と同じ 30°C である．
5. 吸着器および導入セルそれぞれの内部においては，圧力分布および温度分布は生じない．
6. タービンでは等エントロピー変化である．
7. タービンの各種効率 η は 1 (100%) とする．
8. 全ての過程では常に吸着平衡状態である．
9. 吸着器を接続する配管の容積は零とする．

次に計算手法について述べる．以下の各諸量をサイクル計算の入力条件として与える．

- 脱着温度（高温熱源温度）： $T_{\text{Hi}} = 70^{\circ}\text{C}$
- 吸着温度（低温熱源温度）： $T_{\text{Lo}} = 30^{\circ}\text{C}$
- 環境温度（導入セル温度）： $T_{\text{amb}} = 30^{\circ}\text{C}$
- 初期圧力（吸着過程終了時圧力）： P_1

これらの条件を与えると，各関係式を用いて各点の状態量が決定される．以下にサイクルの計算手順を示す．吸着質の物性値の算出には，物性値計算プログラムパッケージ REFPROP version 9.1 を用いる．

- (1) 初期状態（吸着過程終了時）の吸着量 C_1 ，および吸着器，導入セル各容器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{\text{A},1}$ ， $\rho_{\text{L},1}$ を計算する．なお，吸着量は温度と圧力の関数である．

$$C_1 = C(T_{\text{Lo}}, P_1) \quad (4.1)$$

$$\rho_{\text{A},1} = \rho(T_{\text{Lo}}, P_1) \quad (4.2)$$

$$\rho_{\text{L},1} = \rho(T_{\text{amb}}, P_1) \quad (4.3)$$

- (2) 充填した吸着質を計算する．

$$m_{\text{total}} = C_1 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},1} V_{\text{A}} + \rho_{\text{L},1} V_{\text{L}} \quad (4.4)$$

(3) 予熱過程終了時の圧力 P_2 を仮定する.

(4) 予熱過程終了時の吸着量 C_2 ，および吸着器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{\text{A},2}$ を計算する.

$$C_2 = C(T_{\text{Hi}}, P_2) \quad (4.5)$$

$$\rho_{\text{A},2} = \rho(T_{\text{Hi}}, P_2) \quad (4.6)$$

(5) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで P_2 を修正して手順(3)～(4)を繰り返して計算する.

$$C_1 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},1} V_{\text{A}} = C_2 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},2} V_{\text{A}} \quad (4.7)$$

(6) 脱着過程終了時の圧力 P_3 を仮定する.

(7) 脱着過程終了時の吸着量 C_3 ，および吸着器，導入セル各容器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{\text{A},3}$ ， $\rho_{\text{L},3}$ を計算する.

$$C_3 = C(T_{\text{Hi}}, P_3) \quad (4.8)$$

$$\rho_{\text{A},3} = \rho(T_{\text{Hi}}, P_3) \quad (4.9)$$

$$\rho_{\text{L},3} = \rho(T_{\text{amb}}, P_3) \quad (4.10)$$

(8) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで P_3 を修正して手順(6)～(7)を繰り返して計算する.

$$m_{\text{total}} = C_3 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},3} V_{\text{A}} + \rho_{\text{L},3} V_{\text{L}} \quad (4.11)$$

(9) 予冷過程終了時の圧力 P_4 を仮定する.

(10) 予冷過程終了時の吸着量 C_4 ，および吸着器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{\text{A},4}$ を計算する.

$$C_4 = C(T_{\text{Lo}}, P_4) \quad (4.12)$$

$$\rho_{\text{A},4} = \rho(T_{\text{Lo}}, P_4) \quad (4.13)$$

(11) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで P_4 を修正して手順(9)～(10)を繰り返して計算する.

$$C_3 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},3} V_{\text{A}} = C_4 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},4} V_{\text{A}} \quad (4.14)$$

以上で各状態点における状態量が計算される. 続けて，予熱過程および脱着過程における入熱量と脱着過程における仕事を計算する. 計算では N 分割して微小区間を作り，常に吸着平衡状態を保つとする. 本計算では $N=20$ とする.

(12) 予熱過程において，吸着温度から脱着温度への温度差を N 等分した微小温度差 ΔT_{PRE} より， k 点目の分割点における吸着器温度 $T_{\text{PREH},k}$ を計算する.

$$\Delta T_{\text{PRE}} = \frac{T_{\text{Hi}} - T_{\text{Lo}}}{N} \quad (4.15)$$

$$T_{\text{PREH},k} = T_{\text{Lo}} + k\Delta T_{\text{PRE}} \quad (4.16)$$

(13) k 点目の分割点における吸着器圧力 $P_{\text{PREH},k}$ を仮定する.

(14) k 点目の分割点における吸着量 $C_{\text{PREH},k}$, および吸着器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{\text{A,PREH},k}$ を計算する.

$$C_{\text{PREH},k} = C(T_{\text{PREH},k}, P_{\text{PREH},k}) \quad (4.17)$$

$$\rho_{\text{A,PREH},k} = \rho(T_{\text{PREH},k}, P_{\text{PREH},k}) \quad (4.18)$$

(15) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで $P_{\text{PREH},k}$ を修正して手順(13)~(14)を繰り返して計算する. $k=0$ から $k=N$ まで同様に計算する.

$$C_1 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},1} V_{\text{A}} = C_{\text{PREH},k} m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A,PREH},k} V_{\text{A}} \quad (4.19)$$

(16) k 点目の分割点における蒸発潜熱 $q_{\text{fg,PREH},k}$ を計算する.

$$q_{\text{fg,PREH},k} = q_{\text{fg}}(T_{\text{PREH},k}) \quad (4.20)$$

(17) $k-1$ 点目から k 点目までの脱着熱 $Q_{\text{a,PREH},k}$ を計算し, その総和を予熱過程における脱着熱 $Q_{\text{a,PREH}}$ とする.

$$Q_{\text{a,PREH},k} = \left\{ \frac{q_{\text{fg,PREH},k-1} + q_{\text{fg,PREH},k}}{2} + E_{\text{a}} \left[\ln \frac{C_0}{(C_{\text{PREH},k-1} + C_{\text{PREH},k})/2} \right] \right\} (C_{\text{PREH},k-1} - C_{\text{PREH},k}) m_{\text{AC}} \quad (4.21)$$

$$Q_{\text{a,PREH}} = \sum_{k=1}^N Q_{\text{a,PREH},k} \quad (4.22)$$

(18) 微小区間内において吸着器内の気体の吸着質は等容受熱とするため, k 点目の分割点における吸着器内の気体の吸着質の定積比熱 $c_{\text{V,A,PREH},k}$ を計算する.

$$c_{\text{V,A,PREH},k} = c_{\text{V}}(T_{\text{PREH},k}, P_{\text{PREH},k}) \quad (4.23)$$

(19) $k-1$ 点目から k 点目までの吸着器内の気体の吸着質の顕熱 $Q_{\text{sen,A,PREH},k}$ を計算し, その総和を予熱過程における吸着器内の気体の吸着質の顕熱 $Q_{\text{sen,A,PREH}}$ とする.

$$Q_{\text{sen,A,PREH},k} = \frac{\rho_{\text{A,PREH},k-1} + \rho_{\text{A,PREH},k}}{2} V_{\text{A}} \frac{c_{\text{V,A,PREH},k-1} + c_{\text{V,A,PREH},k}}{2} \Delta T_{\text{PRE}} \quad (4.24)$$

$$Q_{\text{sen,A,PREH}} = \sum_{k=1}^N Q_{\text{sen,A,PREH},k} \quad (4.25)$$

(20) 微小区間内において吸着相の吸着質は等圧受熱とするため, k 点目の分割点における吸着器内の気体の吸着質の定圧比熱 $c_{\text{P,A,PREH},k}$ を計算する.

$$c_{P,ads,PREH,k} = c_P(T_{PREH,k}, x=0) \quad (4.26)$$

ここに、 x は乾き度である。

(21) $k-1$ 点目から k 点目までの吸着相の吸着質の顕熱 $Q_{sen,ads,PREH,k}$ を計算し、その総和を予熱過程における吸着相の吸着質の顕熱 $Q_{sen,ads,PREH}$ とする。

$$Q_{sen,ads,PREH,k} = \frac{C_{PREH,k-1} + C_{PREH,k}}{2} m_{AC} \frac{c_{P,ads,PREH,k-1} + c_{P,ads,PREH,k}}{2} \Delta T_{PRE} \quad (4.27)$$

$$Q_{sen,ads,PREH} = \sum_{k=1}^N Q_{sen,ads,PREH,k} \quad (4.28)$$

(22) 脱着過程において、吸着器から導入セルへと流入する吸着質の量を N 等分した微小量 $\Delta m_{DES,flow}$ を計算する。

(23) k 点目の分割点における吸着器圧力 $P_{A,DES,k}$ を仮定する。

(24) k 点目の分割点における吸着量 $C_{DES,k}$ 、および吸着器内の気相の吸着質の密度 $\rho_{A,DES,k}$ を計算する。

$$C_{DES,k} = C(T_{Hi}, P_{A,DES,k}) \quad (4.29)$$

$$\rho_{A,DES,k} = \rho(T_{Hi}, P_{A,DES,k}) \quad (4.30)$$

(25) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで $P_{A,DES,k}$ を修正して手順(23)～(24)を繰り返し計算する。 $k=0$ から $k=N$ まで同様に計算する。

$$C_2 m_{AC} + \rho_{A,2} V_A = C_{DES,k} m_{AC} + \rho_{A,DES,k} V_A + k \Delta m_{DES,flow} \quad (4.31)$$

(26) 脱着過程における蒸発潜熱 $q_{fg,DES}$ を計算する。

$$q_{fg,DES} = q_{fg}(T_{Hi}) \quad (4.32)$$

(27) $k-1$ 点目から k 点目までの脱着熱 $Q_{a,DES,k}$ を計算し、その総和を脱着過程における脱着熱 $Q_{a,DES}$ とする。

$$Q_{a,DES,k} = \left\{ q_{fg,DES} + E_a \left[\ln \frac{C_0}{(C_{DES,k-1} + C_{DES,k})/2} \right] \right\} (C_{DES,k-1} - C_{DES,k}) m_{AC} \quad (4.33)$$

$$Q_{a,DES} = \sum_{k=1}^N Q_{a,DES,k} \quad (4.34)$$

(28) k 点目の分割点における導入セル圧力 $P_{L,DES,k}$ を仮定する。

(29) k 点目の分割点における導入セル内の密度 $\rho_{L,DES,k}$ を計算する。

$$\rho_{L,DES,k} = \rho(T_{amb}, P_{L,DES,k}) \quad (4.35)$$

(30) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで $P_{L,DES,k}$ を修正して手順(28)～(29)を繰

り返し計算する． $k=0$ から $k=N$ まで同様に計算する．

$$\rho_{L,DES,k} V_L = \rho_{L,1} V_L + k \Delta m_{DES,flow} \quad (4.36)$$

(31) k 点目の分割点における吸着器内の気体の吸着質の比エンタルピー $h_{A,DES,k}$ ，および比エンタルピー $s_{A,DES,k}$ を計算する．

$$h_{A,DES,k} = h(T_{Hi}, P_{A,DES,k}) \quad (4.37)$$

$$s_{A,DES,k} = s(T_{Hi}, P_{A,DES,k}) \quad (4.38)$$

(32) タービンでは等エンタルピー変化より， k 点目の分割点における導入セル内の比エンタルピー $s_{L,DES,k}$ は $s_{A,DES,k}$ と等しい．

$$s_{L,DES,k} = s_{A,DES,k} \quad (4.39)$$

(33) k 点目の分割点における導入セル内の比エンタルピー $h_{L,PREH,k}$ を計算する．

$$h_{L,DES,k} = h(P_{L,DES,k}, s_{L,DES,k}) \quad (4.40)$$

(34) k 点目の分割点におけるタービンでの仕事 $W_{DES,k}$ を計算し，その総和をサイクルにおける仕事 W とする．

$$W_{DES,k} = \Delta m_{DES,flow} (h_{A,DES,k} - h_{L,DES,k}) \quad (4.41)$$

$$W = \sum_{k=0}^{N-1} W_{DES,k} \quad (4.42)$$

以上で予熱過程および脱着過程における入熱量および仕事は計算される．また，予熱過程で吸着熱交換器の温度上昇に使われる熱量 $Q_{HEX,PREH}$ は式 (4.43) より計算される．

$$Q_{HEX,PREH} = C_{HEX} (T_{Hi} - T_{Lo}) \quad (4.43)$$

ここで， C_{HEX} は吸着熱交換器の熱容量である．予熱過程および脱着過程における入熱量 Q_{PREH} ， Q_{DES} は式 (4.44)，(4.45) より計算される．

$$Q_{PREH} = Q_{a,PREH} + Q_{sen,A,PREH} + Q_{sen,ads,PREH} \quad (4.44)$$

$$Q_{DES} = Q_{a,DES} \quad (4.45)$$

吸着熱交換器への入熱量を含めないサイクル熱効率 η_{Cycle} は式 (4.46) より計算される．

$$\eta_{Cycle} = \frac{W}{Q_{PREH} + Q_{DES}} \quad (4.46)$$

吸着熱交換器への入熱量を含めたシステム効率 η_{System} は式 (4.47) より計算される．

$$\eta_{System} = \frac{W}{Q_{PREH} + Q_{DES} + Q_{HEX,PREH}} \quad (4.47)$$

サイクル熱効率 η_{Cycle} は，吸着熱交換器の熱容量が 0 の時のシステム効率 η_{System} 見ることが

できる．

表 4.5 サイクルの各過程

状態点	過程	吸着器内		導入セル内	
		温度	圧力	温度	圧力
1→2	予熱過程	$T_{Lo} \rightarrow T_{Hi}$	$P_1 \rightarrow P_2$	T_{amb}	P_1
2→3	脱着過程	T_{Hi}	$P_2 \rightarrow P_3$	T_{amb}	$P_1 \rightarrow P_3$
3→4	予冷過程	$T_{Hi} \rightarrow T_{Lo}$	$P_3 \rightarrow P_4$	T_{amb}	P_3
4→1	吸着過程	T_{Lo}	$P_4 \rightarrow P_1$	T_{amb}	$P_3 \rightarrow P_1$

4.4.2 サイクル B

各過程の終了時の状態点を定義し，表 4.6 に各過程をまとめる．サイクル模擬実験の計算値の算出において，以下の仮定を用いる．

1. 吸着器内の温度は位置によらず等しく，吸着及び脱着により発生する発熱及び吸熱は直ちに吸着器内の熱交換器により除去及び供給される．
2. 吸着器内で吸着質は直ちに拡散する．つまり，吸着器内における吸着剤への吸着量は位置によらず等しい．
3. 吸着剤は吸着熱および脱着熱による影響を受けず，吸着・脱着過程では吸着剤温度は一定である．
4. 吸着器および導入セルそれぞれの内部においては，圧力分布および温度分布は生じない．
5. タービンでは等エントロピ変化である．
6. タービンの各種効率 η は 1（100%）とする．
7. 全ての過程では常に吸着平衡状態である．
8. 吸着器を接続する配管の容積は零とする．

次に計算手法について述べる．以下の各諸量をサイクル計算の入力条件として与える．

- 脱着温度（高温熱源温度）： $T_{Hi} = 70^\circ\text{C}$
- 吸着温度（低温熱源温度）： $T_{Lo} = 30^\circ\text{C}$
- 初期圧力（吸着・脱着過程終了時平衡圧力）： $P_1 (= P_3)$

これらの条件を与えると、各関係式を用いて各点の状態量が決定される．以下にサイクルの計算手順を示す．吸着質の物性値の算出には、物性値計算プログラムパッケージ REFPROP version 9.1 を用いる．なお、手順の説明の中の過程は吸着器 I における過程である．

- (1) 初期状態（吸着過程終了時、吸着器 II は脱着過程終了時）の吸着器 I および II の吸着量 C_1 , C_3 , および吸着器 I および II 内の気相の吸着質の密度 $\rho_{A,1}$, $\rho_{A,3}$ を計算する．なお、吸着量は温度と圧力の関数である．

$$C_1 = C(T_{Lo}, P_1) \quad (4.48)$$

$$C_3 = C(T_{Hi}, P_3) \quad (4.49)$$

$$\rho_{A,1} = \rho(T_{Lo}, P_1) \quad (4.50)$$

$$\rho_{A,3} = \rho(T_{Hi}, P_3) \quad (4.51)$$

- (2) 充填した吸着質を計算する．

$$m_{\text{total}} = (C_1 + C_3)m_{AC} + (\rho_{A,1} + \rho_{A,3})V_A \quad (4.52)$$

- (3) 予熱過程終了時の吸着器 I の圧力 P_2 （吸着器 II は予熱過程終了時の圧力 P_4 ）を仮定する．

- (4) 予熱過程終了時の吸着器 I および II の吸着量 C_2 , C_4 , および吸着器 I および II 内の気相の吸着質の密度 $\rho_{A,2}$, $\rho_{A,4}$ を計算する．

$$C_2 = C(T_{Hi}, P_2) \quad (4.53)$$

$$C_4 = C(T_{Lo}, P_4) \quad (4.54)$$

$$\rho_{A,2} = \rho(T_{Hi}, P_2) \quad (4.55)$$

$$\rho_{A,4} = \rho(T_{Lo}, P_4) \quad (4.56)$$

- (5) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで P_2 および P_4 を修正して手順(3)～(4)を繰り返し計算する．

$$C_1 m_{AC} + \rho_{A,1} V_A = C_2 m_{AC} + \rho_{A,2} V_A \quad (4.57)$$

$$C_3 m_{AC} + \rho_{A,3} V_A = C_4 m_{AC} + \rho_{A,4} V_A \quad (4.58)$$

以上で各状態点における状態量が計算される．続けて、予熱過程および脱着過程における入熱量と脱着過程における仕事を計算する．計算では N 分割して微小区間を作り、常に吸着平衡状態を保つとする．本計算では $N=20$ とする．

- (6) 予熱過程において、吸着温度から脱着温度への温度差を N 等分した微小温度差 ΔT_{PRE} より、 k 点目の分割点における吸着器温度 $T_{\text{PREH},k}$ を計算する．

$$\Delta T_{\text{PRE}} = \frac{T_{\text{Hi}} - T_{\text{Lo}}}{N} \quad (4.59)$$

$$T_{\text{PREH},k} = T_{\text{Lo}} + k\Delta T_{\text{PRE}} \quad (4.60)$$

(7) k 点目の分割点における吸着器 I 圧力 $P_{\text{PREH},k}$ を仮定する.

(8) k 点目の分割点における吸着器 I の吸着量 $C_{\text{PREH},k}$, および吸着器 I 内の気相の吸着質の密度 $\rho_{\text{A,PREH},k}$ を計算する.

$$C_{\text{PREH},k} = C(T_{\text{PREH},k}, P_{\text{PREH},k}) \quad (4.61)$$

$$\rho_{\text{A,PREH},k} = \rho(T_{\text{PREH},k}, P_{\text{PREH},k}) \quad (4.62)$$

(9) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで $P_{\text{PREH},k}$ を修正して手順(7)~(8)を繰り返し計算する. k=0 から k=N まで同様に計算する.

$$C_1 m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A},1} V_{\text{A}} = C_{\text{PREH},k} m_{\text{AC}} + \rho_{\text{A,PREH},k} V_{\text{A}} \quad (4.63)$$

(10) k 点目の分割点における蒸発潜熱 $q_{\text{fg,PREH},k}$ を計算する.

$$q_{\text{fg,PREH},k} = q_{\text{fg}}(T_{\text{PREH},k}) \quad (4.64)$$

(11) k-1 点目から k 点目までの脱着熱 $Q_{\text{a,PREH},k}$ を計算し, その総和を予熱過程における脱着熱 $Q_{\text{a,PREH}}$ とする.

$$Q_{\text{a,PREH},k} = \left\{ \frac{q_{\text{fg,PREH},k-1} + q_{\text{fg,PREH},k}}{2} + E_{\text{a}} \left[\ln \frac{C_0}{(C_{\text{PREH},k-1} + C_{\text{PREH},k})/2} \right] \right\} (C_{\text{PREH},k-1} - C_{\text{PREH},k}) m_{\text{AC}} \quad (4.65)$$

$$Q_{\text{a,PREH}} = \sum_{k=1}^N Q_{\text{a,PREH},k} \quad (4.66)$$

(12) 微小区間内において吸着器内の気体の吸着質は等容受熱とするため, k 点目の分割点における吸着器内の気体の吸着質の定積比熱 $c_{\text{V,A,PREH},k}$ を計算する.

$$c_{\text{V,A,PREH},k} = c_{\text{V}}(T_{\text{PREH},k}, P_{\text{PREH},k}) \quad (4.67)$$

(13) k-1 点目から k 点目までの吸着器内の気体の吸着質の顕熱 $Q_{\text{sen,A,PREH},k}$ を計算し, その総和を予熱過程における吸着器内の気体の吸着質の顕熱 $Q_{\text{sen,A,PREH}}$ とする.

$$Q_{\text{sen,A,PREH},k} = \frac{\rho_{\text{A,PREH},k-1} + \rho_{\text{A,PREH},k}}{2} V_{\text{A}} \frac{c_{\text{V,A,PREH},k-1} + c_{\text{V,A,PREH},k}}{2} \Delta T_{\text{PRE}} \quad (4.68)$$

$$Q_{\text{sen,A,PREH}} = \sum_{k=1}^N Q_{\text{sen,A,PREH},k} \quad (4.69)$$

(14) 微小区間内において吸着相の吸着質は等圧受熱とするため, k 点目の分割点における吸着器内の気体の吸着質の定圧比熱 $c_{\text{P,A,PREH},k}$ を計算する.

$$c_{P,ads,PREH,k} = c_P(T_{PREH,k}, x=0) \quad (4.70)$$

ここに、 x は乾き度である。

- (15) $k-1$ 点目から k 点目までの吸着相の吸着質の顕熱 $Q_{sen,ads,PREH,k}$ を計算し、その総和を予熱過程における吸着相の吸着質の顕熱 $Q_{sen,ads,PREH}$ とする。

$$Q_{sen,ads,PREH,k} = \frac{C_{PREH,k-1} + C_{PREH,k}}{2} m_{AC} \frac{c_{P,ads,PREH,k-1} + c_{P,ads,PREH,k}}{2} \Delta T_{PRE} \quad (4.71)$$

$$Q_{sen,ads,PREH} = \sum_{k=1}^N Q_{sen,ads,PREH,k} \quad (4.72)$$

- (16) 脱着過程において、吸着器 I から吸着器 II へと流入する吸着質の量を N 等分した微小量 $\Delta m_{DES,flow}$ を計算する。

$$\Delta m_{flow} = \frac{(C_2 - C_3)m_{AC} + (\rho_{A,2} - \rho_{A,3})V_A}{N} \quad (4.73)$$

- (17) k 点目の分割点における吸着器 I および吸着器 II の圧力 $P_{DES,k}$ 、 $P_{ADS,k}$ を仮定する。

- (18) k 点目の分割点における吸着器 I および吸着器 II の吸着量 $C_{DES,k}$ 、 $C_{ADS,k}$ 、および吸着器 I および吸着器 II 内の気相の吸着質の密度 $\rho_{A,DES,k}$ 、 $\rho_{A,ADS,k}$ を計算する。

$$C_{DES,k} = C(T_{Hi}, P_{A,DES,k}) \quad (4.74)$$

$$\rho_{A,DES,k} = \rho(T_{Hi}, P_{A,DES,k}) \quad (4.75)$$

- (19) 以下の質量保存の法則を用いた式が成立するまで $P_{DES,k}$ 、 $P_{ADS,k}$ を修正して手順(17)～(18)を繰り返し計算する。 $k=0$ から $k=N$ まで同様に計算する。

$$C_2 m_{AC} + \rho_{A,2} V_A = C_{DES,k} m_{AC} + \rho_{A,DES,k} V_A + k \Delta m_{flow} \quad (4.76)$$

$$C_4 m_{AC} + \rho_{A,4} V_A = C_{ADS,k} m_{AC} + \rho_{A,ADS,k} V_A - k \Delta m_{flow} \quad (4.77)$$

- (20) 脱着過程における蒸発潜熱 $q_{fg,DES}$ を計算する。

$$q_{fg,DES} = q_{fg}(T_{Hi}) \quad (4.78)$$

- (21) $k-1$ 点目から k 点目までの脱着熱 $Q_{a,DES,k}$ を計算し、その総和を脱着過程における脱着熱 $Q_{a,DES}$ とする。

$$Q_{a,DES,k} = \left\{ q_{fg,DES} + E_a \left[\ln \frac{C_0}{(C_{DES,k-1} + C_{DES,k})/2} \right] \right\} (C_{DES,k-1} - C_{DES,k}) m_{AC} \quad (4.79)$$

$$Q_{a,DES} = \sum_{k=1}^N Q_{a,DES,k} \quad (4.80)$$

- (22) k 点目の分割点における吸着器 I 内の気体の吸着質の比エンタルピー $h_{A,DES,k}$ 、および比エ

ントロピ° $s_{A,DES,k}$ を計算する.

$$h_{A,DES,k} = h(T_{Hi}, P_{DES,k}) \quad (4.81)$$

$$s_{A,DES,k} = s(T_{Hi}, P_{DES,k}) \quad (4.82)$$

(23)タービンでは等エントロピ°変化より, k 点目の分割点における吸着器 II 内の比エントロピ° $s_{A,ADS,k}$ は $s_{A,DES,k}$ と等しい.

$$s_{A,ADS,k} = s_{A,DES,k} \quad (4.83)$$

(24) k 点目の分割点における吸着器 II 内の比エンタルピ° $h_{A,ADS,k}$ を計算する.

$$h_{A,ADS,k} = h(P_{A,ADS,k}, s_{A,ADS,k}) \quad (4.84)$$

(25) k 点目の分割点におけるタービンでの仕事 W_k を計算し, その総和をサイクルにおける仕事 W とする.

$$W_k = \Delta m_{\text{flow}} (h_{A,DES,k} - h_{A,ADS,k}) \quad (4.85)$$

$$W = \sum_{k=0}^{N-1} W_k \quad (4.86)$$

以上で予熱過程および脱着過程における入熱量および仕事が計算される. 以下効率等の計算は 4.4.1 項と同様である.

表 4.6 サイクルの各過程 (吸着器 I)

状態点	過程	吸着器 I 内	
		温度	圧力
1→2	予熱過程	$T_{Lo} \rightarrow T_{Hi}$	$P_1 \rightarrow P_2$
2→3	脱着過程	T_{Hi}	$P_2 \rightarrow P_3 (= P_1)$
3→4	予冷過程	$T_{Hi} \rightarrow T_{Lo}$	$P_3 (= P_1) \rightarrow P_4$
4→1	吸着過程	T_{Lo}	$P_4 \rightarrow P_1$

4.5 計算条件

全てのサイクルにおける計算条件を表 4.7 に示す. 吸着温度は環境温度を想定した値に設定しており, 脱着温度は低温排熱を想定した値に設定している. 吸着熱交換器は第 3 章の実験で使用了したものを想定する.

表 4.7 計算条件

吸着質	R134a, R245fa, R32 (サイクル A は R134a のみ)
吸着剤	Maxsorb III, SAC-2 (サイクル A は Maxsorb III のみ)
吸着剤質量 [g]	91.3
吸着温度 [°C]	30
脱着温度 [°C]	70
環境温度 [°C] (導入セル温度)	30
吸着熱交換器熱容量 [J K^{-1}]	1400.65

4.6 計算結果

それぞれのサイクルについてシミュレーション結果を記す.

4.6.1 サイクル A

図 4.5 に死容積が第 3 章で用いた吸着器と同じ条件における, 初期圧力を変化させたときの熱効率と仕事および各種熱量を示す. サイクル熱効率は 14 kPa で最大 1.11%となり, その後低下に転ずる. システム効率も初期圧力 192 kPa で最大 0.17%となり, 徐々に低下するという同様の傾向を示すが, サイクル効率に比して低下幅は小さい.

図 4.6 に初期圧力 192 kPa で死容積を変化させたときの効率, 仕事および熱量を示す. 死容積 0 cm^3 のときにサイクル熱効率 3.27%, システム効率 0.59%で最大となる. 本計算結果より死容積が小さいほど効率が高くなると考えられるため, 次に死容積 0 cm^3 で初期圧力を変化させる. 図 4.7 に効率, 仕事および入熱量を示す. サイクル熱効率は初期圧力 217 kPa で最大 3.27%となり, システム効率は初期圧力 425 kPa で最大 0.68%となる. 初期圧力 591 kPa 以上では, 脱着時に導入セル内で凝縮が起こるため, サイクルが成立しない.

図 4.8 に死容積 0 cm^3 の条件でシステム効率が最大となる時のサイクルを示す. 第 3 章の実験結果では予熱・予冷過程で脱着および吸着が起こっていたため, 吸着等量線に沿ってはいない. 一方, 死容積 0 cm^3 のときには, 予熱・予冷過程において脱着および吸着が起

こらないため、吸着等量線に沿うことがわかる。このことにより脱着過程における圧力差が増加し、熱効率が向上すると考えられる。

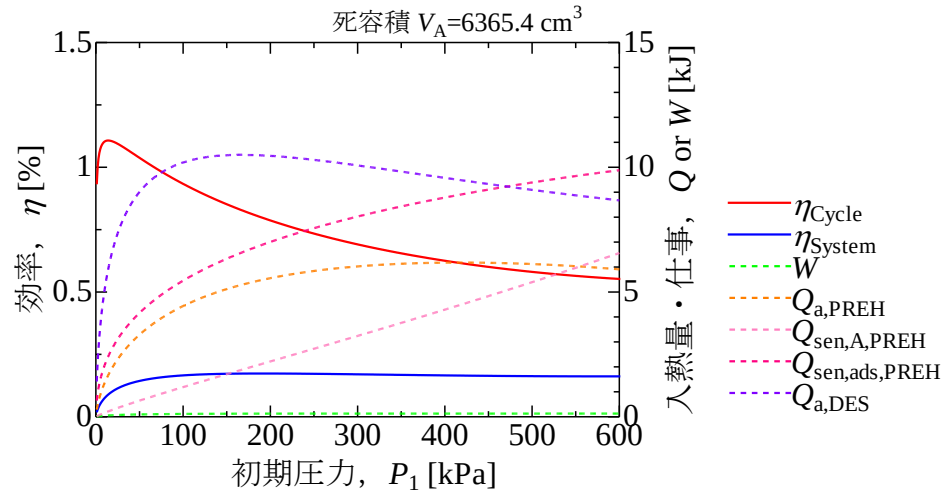


図 4.5 死容積ありにおける効率，仕事および入熱量

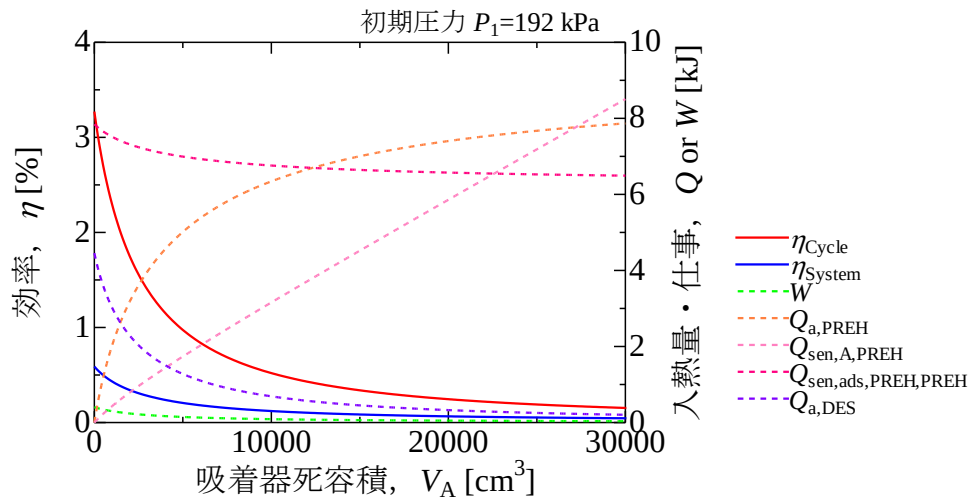


図 4.6 死容積を変化させたときの効率，仕事および熱量

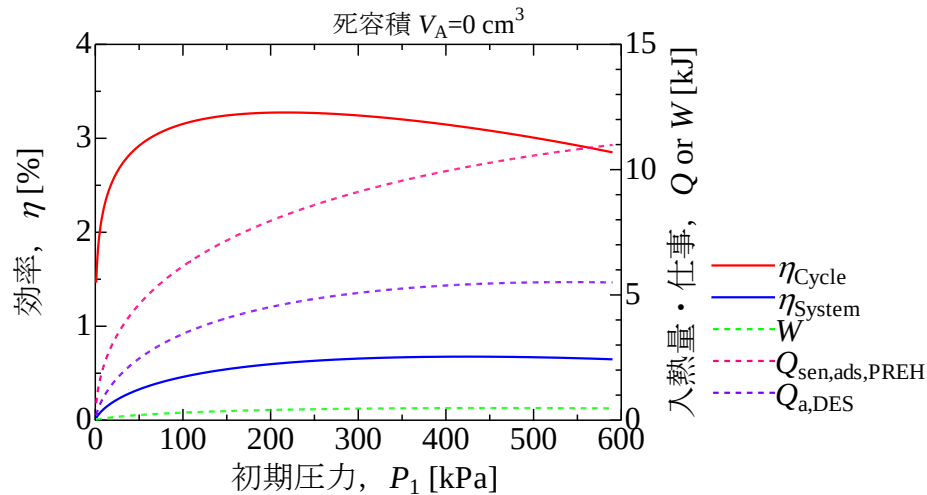


図 4.7 死容積なしにおける効率，仕事および入熱量

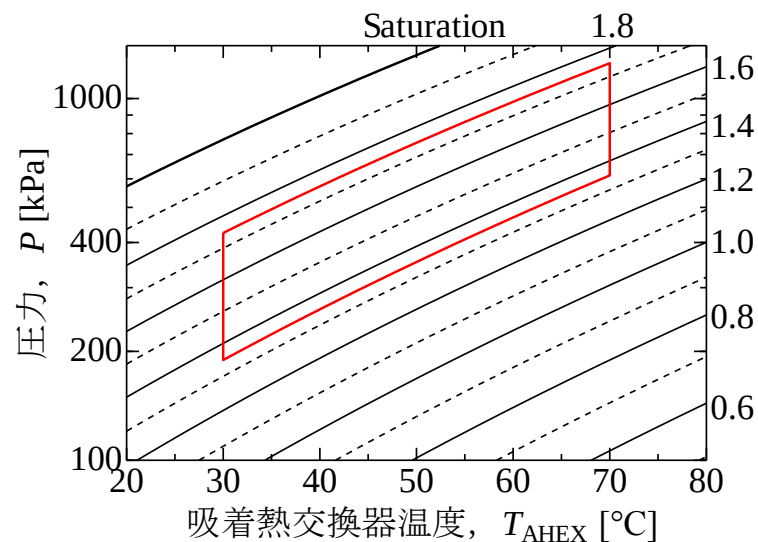


図 4.8 死容積なしにてシステム効率が最大の条件におけるサイクル

4.6.2 サイクル B

図 4.9 に死容積 0 cm^3 ，初期圧力 500 kPa における Maxsorb III/R134a のサイクルを示す．図 4.8 と同様に，予熱・予冷過程において脱着および吸着が起こらないため，吸着等量線に沿うことが分かる．脱着終了点および吸着終了点では 2 個の吸着器が平衡状態となるため，両点における圧力は等しい．

図 4.10 に，死容積が第 3 章で用いた吸着器と同じ条件における，各吸着系のサイクル熱効率を，図 4.11 にシステム効率を示す．サイクル熱効率，システム効率ともに，吸着剤に SAC-2 を用いた場合，Maxsorb III を用いた場合に比して効率が高くなっている．サイクル熱効率については，いずれの吸着系でも同様に，極低圧域で最大の効率を示し，初期圧力

が増加するにしたがって効率は低下していく．極低圧域の効率はカルノー効率に近くなっており，実際の動力回収においても吸着熱交換器の熱容量を小さくすることにより高効率が期待できる．一方，システム効率については，吸着質に R134a および R245fa を用いた場合は低圧域で最大の効率を示したのち，低下に転ずるが，R32 を用いた場合は初期圧力が増加するに従いシステム効率が高くなっていくという傾向を示す．最も高いシステム効率を示したのは初期圧力 1927 kPa における SAC-2/R32 系であり，そのシステム効率は 3.27% である．

図 4.12 に，死容積が第 3 章で用いた吸着器と同じ条件における，各吸着系の脱着過程における仕事を示す．仕事はシステム効率と相関があることが見て取れ，最も大きい仕事を示したのは初期圧力 1927 kPa における SAC-2/R32 系であり，その仕事は 3.83 kJ である．

図 4.13 に，死容積が第 3 章で用いた吸着器と同じ条件における，各吸着系の脱着過程における有効吸着量を示す．有効吸着量 ΔC_{DES} は以下の式より求める．

$$\Delta C_{DES} = C_2 - C_3 \quad (4.87)$$

図 4.13 より，仕事と同様に，それぞれの吸着系において有効吸着量とシステム効率には相関が見て取れる．

図 4.14 に，死容積 0 cm³ の条件におけるシステム効率を示す．死容積 0 cm³ の条件においても吸着剤に SAC-2 を用いた場合，Maxsorb III を用いた場合に比して効率が高くなっている．最も高いシステム効率を示したのは初期圧力 1394 kPa における SAC-2/R32 系であり，そのシステム効率は 4.88% である．死容積が第 3 章で用いた吸着器と同じ条件における最大のシステム効率と比較すると，1.61 ポイント向上している．本サイクルにおいても，死容積が小さいほど効率が高くなると考えられる．

図 4.15 に，死容積 0 cm³ の条件における，各吸着系の脱着過程における仕事を示す．死容積がある場合と同様に，仕事はシステム効率と相関があることが見て取れ，最も大きい仕事を示したのは初期圧力 1695 kPa における SAC-2/R32 系であり，その仕事は 4.70 kJ である．容積がある場合から 0.87 kJ 向上している．

図 4.16 に，死容積 0 cm³ の条件における，各吸着系の脱着過程における有効吸着量を示す．ピークには差があるものの，それぞれの吸着系において有効吸着量が大きいほどシステム効率が高い傾向がある．

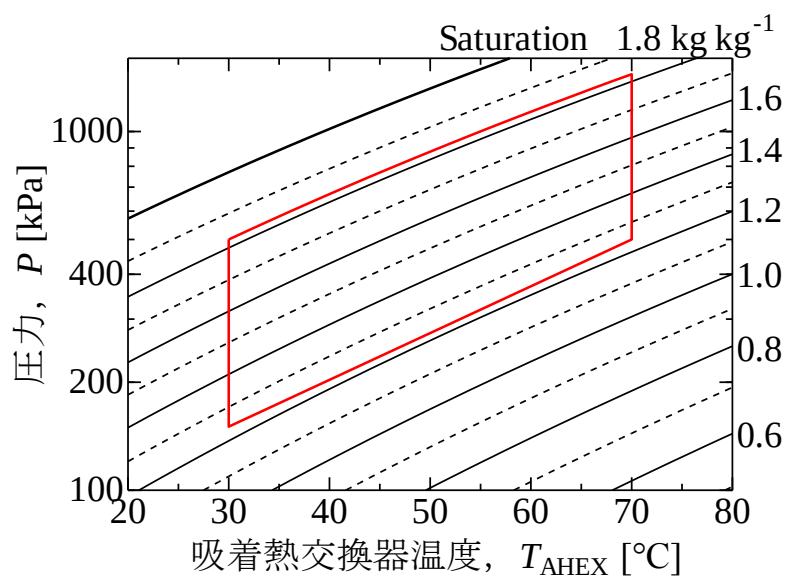


図 4.9 死容積なし，初期圧力 500 kPa における Maxsorb III／R134a のサイクル

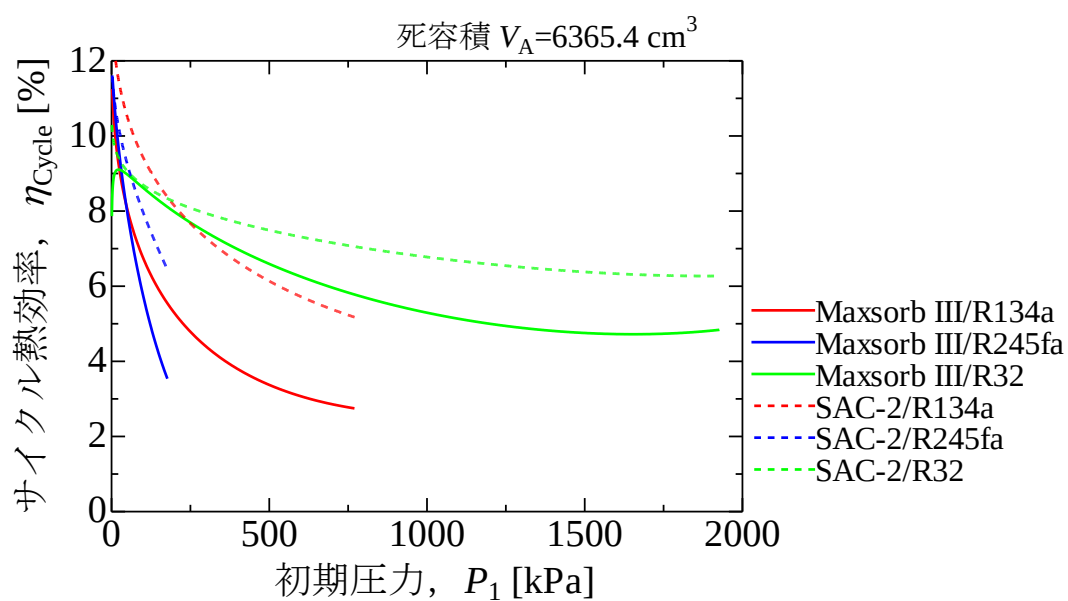


図 4.10 死容積ありにおけるサイクル熱効率

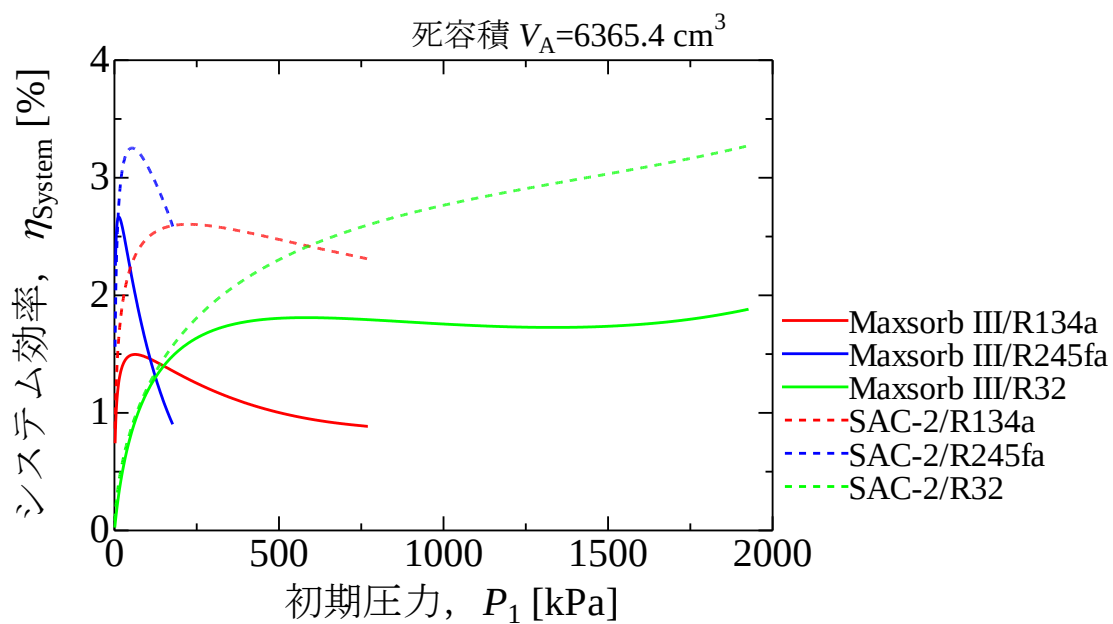


図 4.11 死容積ありにおけるシステム効率

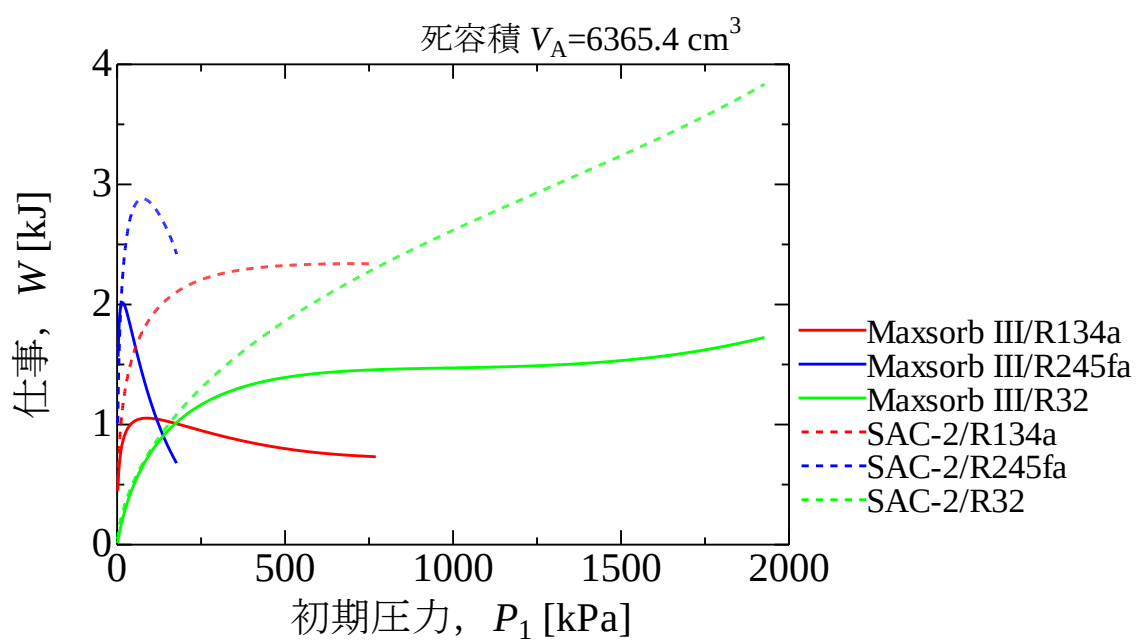


図 4.12 死容積ありにおける仕事

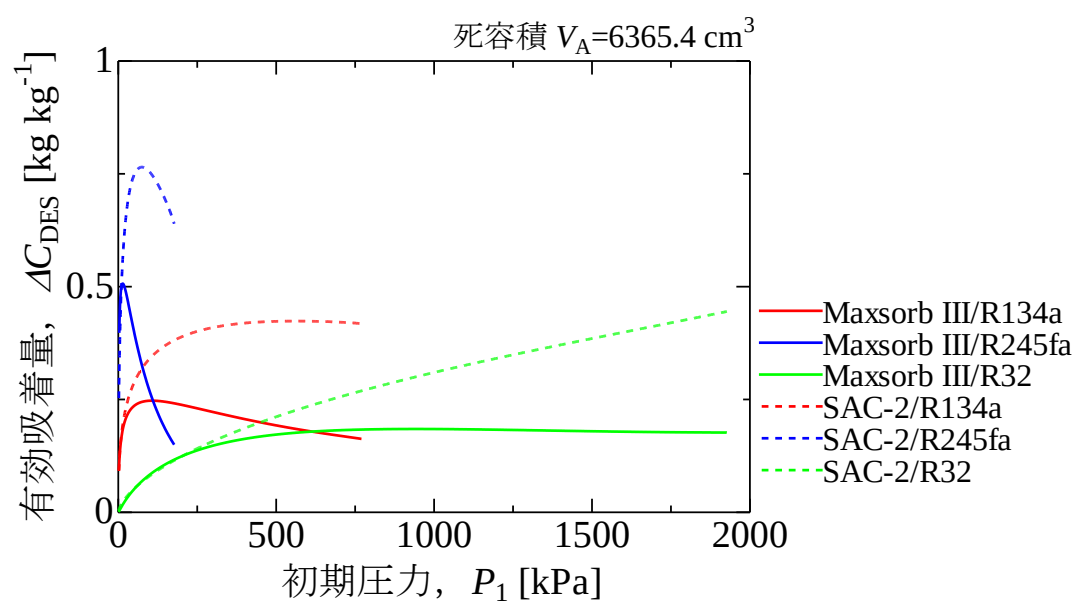


図 4.13 死容積ありにおける脱着過程の有効吸着量

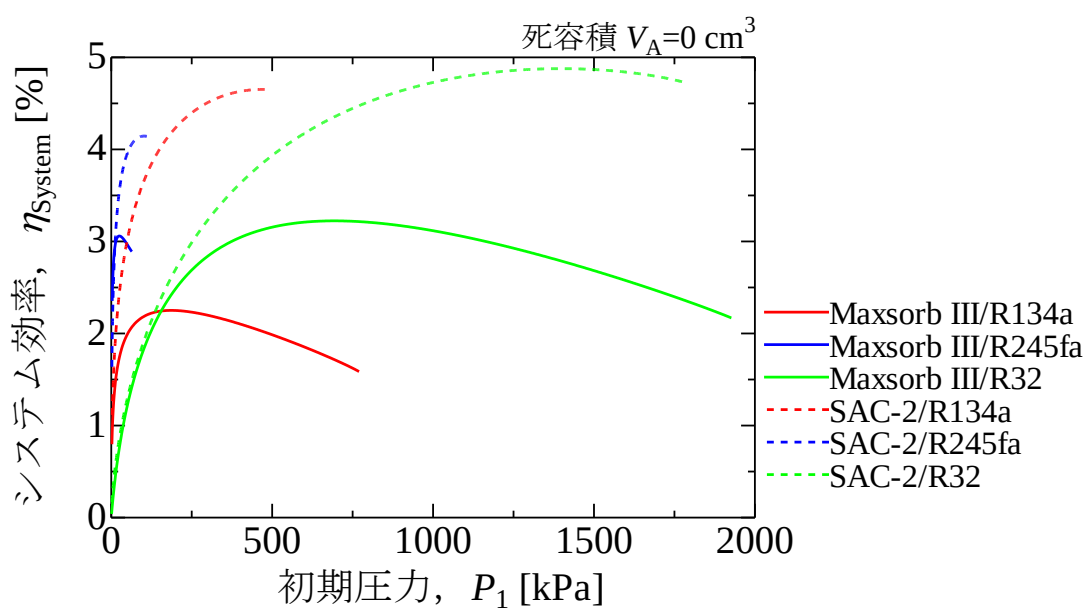


図 4.14 死容積なしにおけるシステム効率

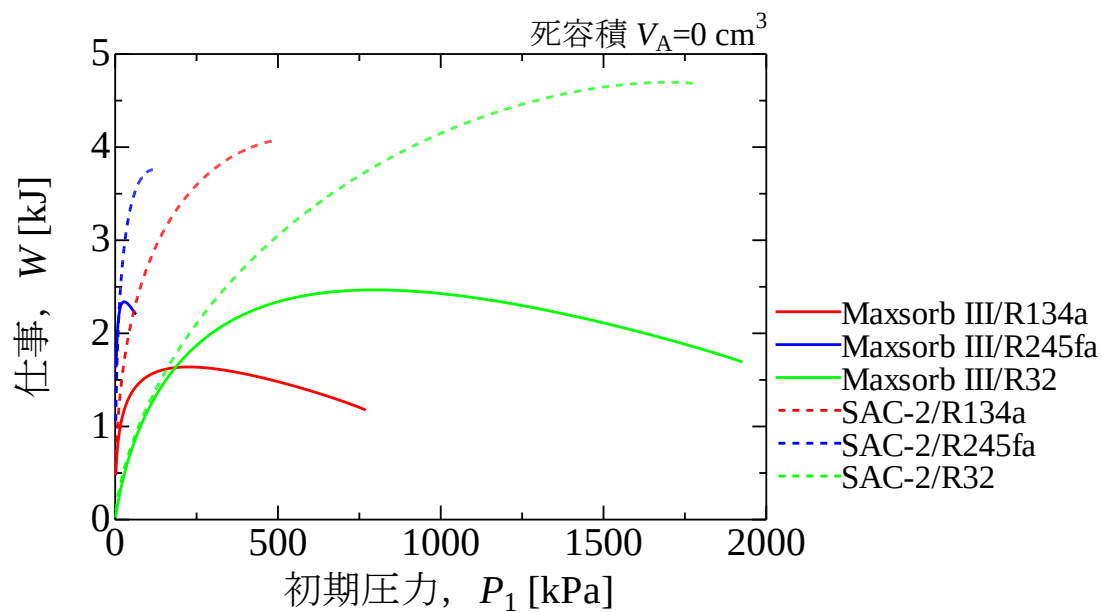


図 4.15 死容積なしにおける仕事

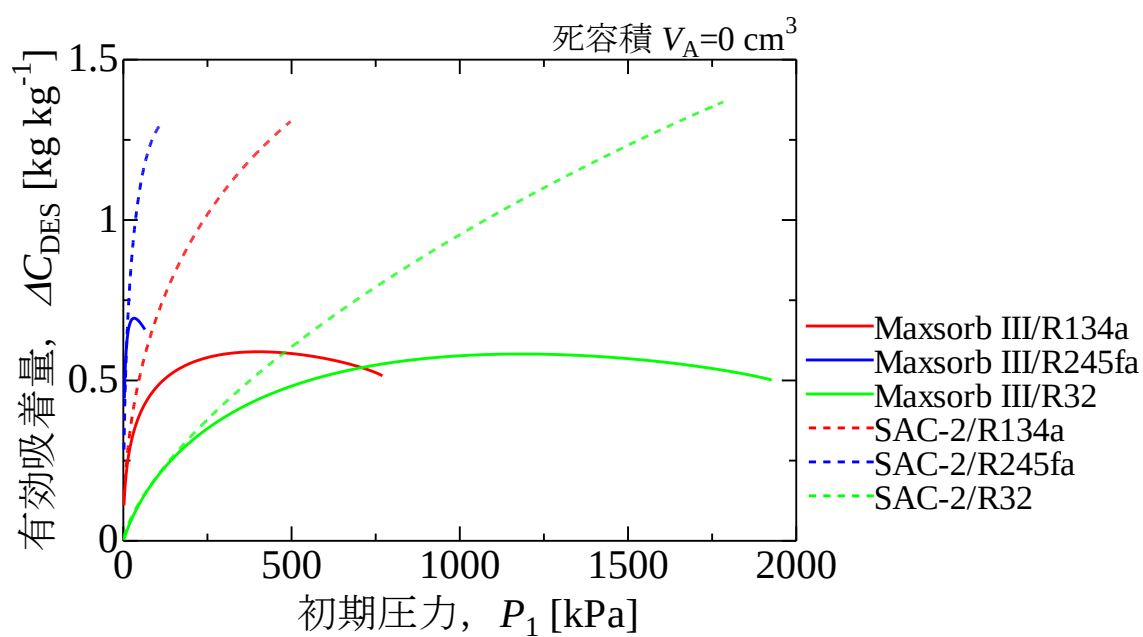


図 4.16 死容積なしにおける脱着過程の有効吸着量

第5章 総括

本論文は吸着・脱着現象を利用した動力回収サイクルに関する研究をまとめたものである。以下に本論文の要約を記し、成果をまとめる。

第1章では、本研究の研究背景および従来研究についてまとめ、本研究の目的と概要を述べた。

第2章では、活性炭素／R245fa系の吸着量測定実験を行い、以下の結論を得た。

- (1) Maxsorb III と SAC-2 いずれにおいても、吸着量は低相対圧で立ち上がり、高相対圧では吸着量は伸びない。
- (2) Maxsorb III と SAC-2 を比較すると、SAC-2 が Maxsorb III に比して吸着量が大きくなる。
- (3) Maxsorb III の吸着量は D-A 式と Toth 式いずれにおいても精度よく近似される。
- (4) SAC-2 の吸着量は D-A 式と Toth 式いずれにおいても Maxsorb III に比して近似の精度は低い。

第3章では、吸着熱交換器を用いて動力回収サイクルを模擬した実験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 吸着熱交換器を用いた場合、平衡吸着量は粉末状態と比して小さくなる傾向はあるものの、低相対圧における吸着量の立ち上がり等、粉末状態と近い吸着特性を示す。
- (2) 各過程の途中は、常に吸着平衡状態であるとした計算値と差があるものの、各過程の終了点においては、吸着・脱着時間が6秒の条件を除いて計算値と重なる。このことにより、吸着・脱着時間が60秒以上ではほとんど吸着平衡状態であるとみられる。
- (3) 本実験に使用した吸着熱交換器を用いる場合、吸着・脱着時間は6秒以上60秒以内が最適とみられる。
- (4) 予熱過程の入熱量は吸着熱交換器の顕熱が支配的である。
- (5) 吸着過程の入熱量は本研究における計算手法ではうまく表せないとみられる。

第4章では、いくつかのサイクルを想定して様々な吸着剤と吸着質の組み合わせでシミュレーションを行い、以下の結論を得た。

- (1) 吸着器死容積が決まっている場合、サイクル熱効率とシステム熱効率でピークとなる圧力には差がある。
- (2) 初期圧力が同じ場合、吸着器死容積が小さいほど効率は高くなる。

- (3) サイクル熱効率はシステム熱効率に比して高くなっていることから，吸着熱交換器の熱容量を小さくすることで効率を向上させることができる．
- (4) 同じ吸着質を用いた場合，SAC-2 が Maxsorb III に比して効率が高くなる．
- (5) 最大のシステム効率および仕事を示したのは，SAC-2／R32 系である．

謝辞

九州大学大学院総合理工学研究院教授 宮崎 隆彦先生には、本研究の遂行にあたり、数多くの的確かつ有益な御指導、御鞭撻を賜りました。また、本論文の作成についても、丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました。ここに、深く感謝の意を表し心から厚く御礼申し上げます。

九州大学大学院総合理工学研究院教授 小山 繁先生には、本研究の遂行にあたり、数多くの貴重なご指導、ご鞭撻を賜りました。ここに、深く感謝の意を表し心から厚く御礼申し上げます。

九州大学グリーンアジア国際リーダー教育センター准教授 Kyaw Thu 先生には、本研究の遂行に当たり、多大な御助言、御協力を賜りました。ここに、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研究院 高田 信夫技術専門職員には、本研究を遂行する上で特に装置、機械、部品などの技術的な面のみならず研究室の生活において、数多くの御助言、御協力を賜りました。ここに、心から深く御礼申し上げます。

学部4年 金光 聖人氏には、実験やデータ整理において多大なるご協力を頂きました。また実験棟にて、修士課程2年 竹里 光世氏、福富 百合香氏、修士課程1年 中内 満氏、仙波 昇氏にも、研究に関する議論のみならず、日常生活においても親切な御助言を賜るとともに御激励を頂きました。ここに深く感謝の意を表し、心より御礼申し上げます。

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、博士課程3年 Mr. Frantisek Miksik, Mr. Drakhnia Oleksii, 博士課程2年 Ms. Indri Yaningshi, Mr. Meng Xianhong, 博士課程1年 前多 信之介氏, Mr. Ko Jaedeok, 修士課程2年 大石 祥平氏, 竹田 那美氏, 植月 良祐氏, 西村 祐太郎氏, 吉住 崇司氏, 張 曉地氏, Mr. Weiyi Wu, Mr. Abirham Yemanebirhan Tadesse, Mr. Tahmid Hasan Rupam, Mr. Colombatanirige Uthpala Perera, 修士課程1年 佐久間 航太氏, 鳴川 智也氏, 西久保 友希氏, 松井 浩平氏, 学部4年 安藝 雄太氏, 田島 大輝氏, 右田 竜聖氏, 研究生 Ms. Chairunnisa, Mr. Yang Changru には、公私に渡り親切な御助言を賜るとともに御激励をいただきました。ここに深く感謝の意を表し、心より御礼申し上げます。

研究室秘書 大和 裕里氏には、事務的な手続きなど多くの便宜を図って頂き、また、学生生活においても大変お世話になりました。ここに、心から深く御礼申し上げます。

最後に，私の学生生活を温かく見守り，応援し，支えて下さった家族に，心から深く感謝の意を表します．

参考文献

- [1] 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).
- [2] 新藤尊彦, 中谷祐二郎, 大石高志: 未利用エネルギーを有効に活用する熱電発電システム, 東芝レビュー, **63**(2) (2008), 7-10.
- [3] Bidyut B. Saha, Khairul Habib, Ibrahim I. El-Sharkawy, Shigeru Koyama: Adsorption characteristics and heat of adsorption measurements of R-134a on activated carbon, International Journal of Refrigeration, **32** (2009), 1563-1569
- [4] 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), 2828-2834
- [5] Tsutomu Sumii, Takahiko Miyazaki, Bidyut Baran Saha, Shigeru Koyama: International workshop on environmental & engineering 2014, paper no.416, 1-4
- [6] 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
- [7] Muhammad Sultan, Takahiko Miyazaki, Bidyut B. Saha, Shigeru Koyama, Hyun-Sig Kil, Koji Nakabayashi, Jin Miyawaki, Seong-Ho Yoon: Adsorption of Difluoromethane (HFC-32) onto phenol resin based adsorbent: Theory and experiments, International Journal of Heat and Mass Transfer, **127** (2018), 348-356
- [8] 廣田靖樹, 小林敬幸: 吸着現象を利用した低温排熱からの電力変換技術の検討, エネルギー・資源学会論文誌, **29**(4) (2008), 16-23.
- [9] Lemmon E. W. Huber, M. L, McLinden, M. O., NIST standard reference database 23, 2013, REFPROP version 9.1
- [10] 河添邦太朗, V. A. Astakhov, 川井利長, 江口良友: 分子ふるいカーボンの吸着平衡, 化学工学, **35** (9) (1971), 68-73

付録A

測定ユニットの検定

A.1 熱電対の検定

A.1.1 検定に用いる装置の概要

装置の概要図を図 A.1 に示す。装置は主に直流電源発生装置、標準抵抗、標準温度計および恒温槽より構成される。標準温度計として中温白金測温抵抗体 (R800-2, チノー社製) を使用する。恒温槽は、攪拌機、ヒータおよび冷凍機により制御され、温度一定に保たれる。この恒温槽に熱電対および標準温度計を挿入して検定を行う。その際、槽液密度分布により形成される温度層の影響を抑えるために、恒温槽底面からの温度測定点までの高さを揃えて挿入する。標準温度計は 4 線であり、直流電流発生装置により定電流 (1 mA) が流れている。

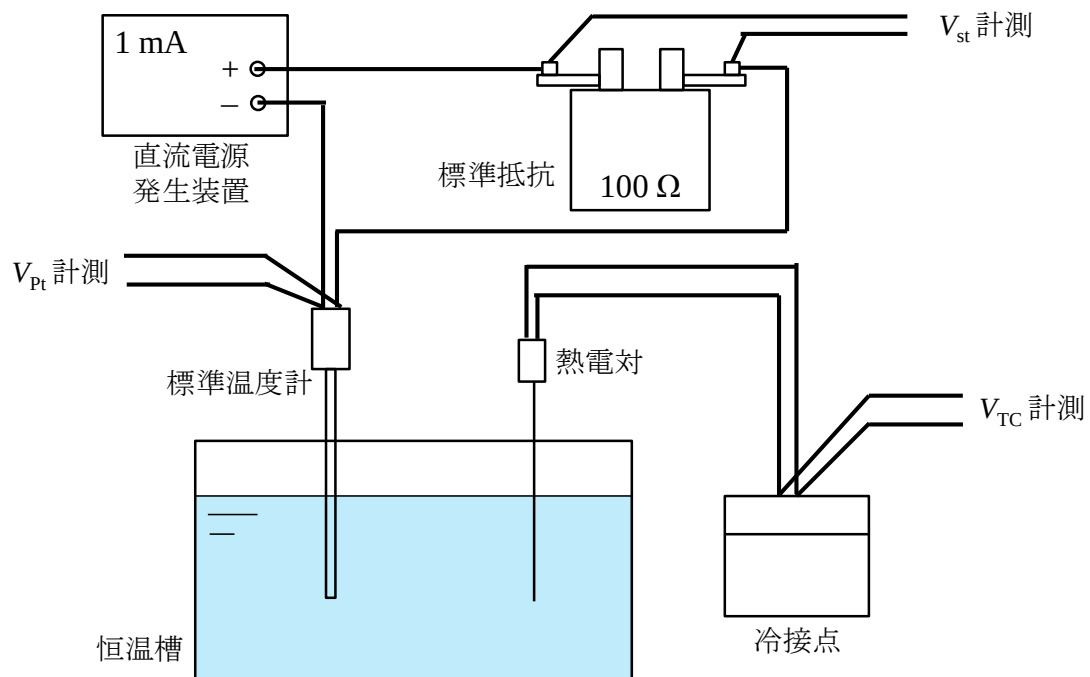


図 A.1 熱電対検定装置概要図

A.1.2 検定の手順および検定式の作成

検定温度範囲は -10°C から 90°C であり、 2.5°C 間隔で測定を行う。恒温槽の温度を検定

温度に設定し，標準温度計および標準抵抗にかかる電圧，熱電対より発生した起電力の定常状態を確認後，1秒間隔で3分間計測し，その平均値を用いる．

標準温度計の温度は標準温度計の抵抗より，ITS90 に準じて算出を行う．ここで標準温度計の抵抗 R_{pt} は，以下の式を用いて算出する．

$$R_{pt} = \frac{V_{pt}}{I} = \frac{V_{pt}}{V_{st}} R_{st} \quad (A.1)$$

ここに， V_{pt} [V]は標準温度計にかかる電圧， V_{st} [V]は標準抵抗にかかる電圧， R_{st} [Ω]は標準抵抗の抵抗である．熱電対における温度に対する起電力の変化を式 (A.2) に示すように3次式で近似する．

$$T_{TC} = a_0 + a_1 V_{TC} + a_2 V_{TC}^2 + a_3 V_{TC}^3 \quad (A.2)$$

ここに， T_{TC} [$^{\circ}\text{C}$]は起電力より算出する温度， V_{TC} [mV]は起電力である．第3章の実験装置で使用する熱電対5本に対する検定によって得られた近似式の係数を表 A.1 に示す．検定を行った結果，全ての熱電対の誤差は 0.05 K 以内となっている．

表 A.1 熱電対における近似式の係数

	1	2	3	4	5
a_0	-0.017109	-0.034020	-0.54914	-0.026558	-0.015008
a_1	25.590	25.582	26.189	25.577	25.588
a_2	-0.49554	-0.48257	-0.60208	-0.48720	-0.49796
a_3	0.052231	0.049846	0.059323	0.050557	0.052323

A.2 圧力計の検定

A.2.1 検定に用いる装置の概要

装置の概要図を図 A.2 に示す．装置は主に標準圧力計，導入セル，窒素ガスボンベおよび真空ポンプより構成されている．標準圧力計として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）を使用する．導入セルは装置内の圧力が急激に増減しないよう設置している．

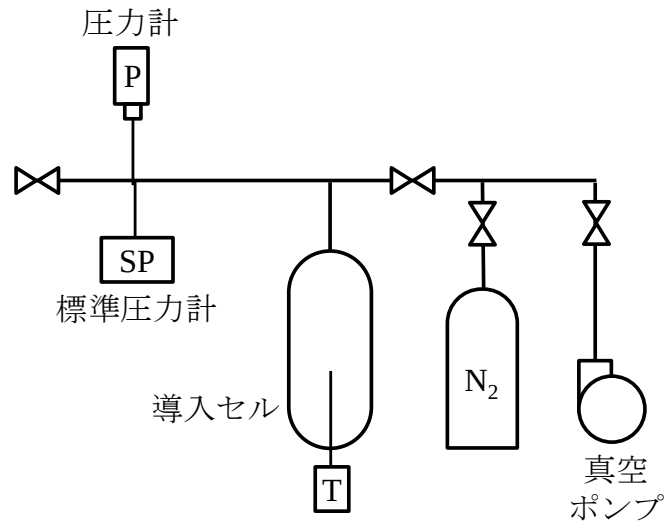


図 A.2 圧力検定装置概要図

A.2.2 検定の手順および検定式の作成

圧力検定範囲は 50 kPa から 1000 kPa であり，50 kPa 間隔で測定を行う．装置内の圧力を検定圧力に設定し，標準圧力計の圧力，被校正圧力計の出力電圧および装置内温度の定常状態を確認後，1 秒間隔で 3 分間計測し，その平均値を用いる．被校正圧力計における圧力に対する出力電圧の変化を式 (A.3) に示すように 2 次式で近似する．

$$P_{PG} = a_0 + a_1 \frac{V_{PG}}{V_i} + a_2 \left(\frac{V_{PG}}{V_i} \right)^2 \quad (\text{A.3})$$

ここに， P_{PG} [kPa]は圧力計の出力電圧より算出する圧力， V_{PG} [mV]は圧力計の出力電圧， V_i [V]は圧力計への印加電圧である．第 3 章の実験装置で使用する圧力計に対する検定によって得られた近似式の係数を表 A.2 に示す．検定を行った結果，圧力計の誤差は 0.16 kPa 以内となっている．

表 A.2 圧力計における近似式の係数

a_0	196.74
a_1	555.45
a_2	2.0848

付録B

熱損失測定実験

B.1 実験手順および算出方法

以下に実験装置の熱損失測定実験の手順を述べる．手順の中で，定常状態とは圧力と温度が 20 分以上変化しない状態のことを指す．測定は 1 秒間隔で計測する．バルブの番号は図 3.2 中のものを指す．

1. バルブ V-1 および V-4 を開けておき，他のバルブは閉めておく．実験室の環境温度および恒温水循環装置の温度を 30°C に設定し，所定の流量で循環させる．
2. 定常状態において測定する初期圧力条件であることを確認後，バルブ V-1 を閉める．
3. データの収録を開始し，恒温水循環装置の温度を測定する温度条件に設定する．温度が上昇していくと熱媒体の流量が増加するため，恒温水循環装置のバイパスの開度を調節する．
4. 6 時間程度データを記録したら収録を終了する．

以上が実験手順である．損失熱量の算出には最後の 30 分の平均値を用いる．以下の式より定常状態における損失熱量 $\dot{Q}_{\text{loss}}$ [W] を求める．

$$\dot{Q}_{\text{loss}} = \rho_{\text{HS}} \dot{V} c_{p,\text{HS}} (T_{\text{HSin}} - T_{\text{HSout}}) \quad (\text{B.1})$$

ここに， ρ_{HS} [kg m⁻³] は熱媒体の密度， $\dot{V}$ [m³ s⁻¹] は熱媒体の体積流量， $c_{p,\text{HS}}$ [J kg⁻¹ K⁻¹] は熱媒体の定圧比熱， T_{HSin} [°C] は熱媒体の吸着器入口温度， T_{HSout} [°C] は熱媒体の吸着器出口温度である．損失熱量 $\dot{Q}_{\text{loss}}$ と，吸着器容器内バルク温度と環境温度の差 ($T_{\text{A}} - T_{\text{amb}}$) の関係を式 (B.2) に示すように 1 次式で近似する．

$$\dot{Q}_{\text{loss}} = A(T_{\text{A}} - T_{\text{amb}}) + B \quad (\text{B.2})$$

B.2 実験条件

表 B.1 に実験条件を示す．充填ガスは R134a とヘリウムガスの 2 種類とする．R134a を使用した結果はサイクル模擬実験で使用し，ヘリウムガスを使用した結果は付録 C にて述べる熱容量の算出で使用する．

表 B.1 熱損失測定実験条件

充填ガス	R134a, ヘリウムガス	
測定温度 [°C] (恒温水循環装置設定温度)	30, 40, 50, 60, 70	
環境温度 [°C] (導入セル・配管温度)	30	
初期圧力 [kPa]	R134a	300, 400, 500
	ヘリウムガス	200, 300, 400, 500, 600
熱媒体流量 [L/min]	3	

B.3 実験結果

実験結果を図 B.1 に、充填ガスに R134a を使用した際のそれぞれの圧力条件において得られた近似式の係数を表 B.2 に、充填ガスにヘリウムガスを使用した際の近似式の係数を表 B.3 に示す。図中のシンボルは実験値を、実線は近似値を示す。

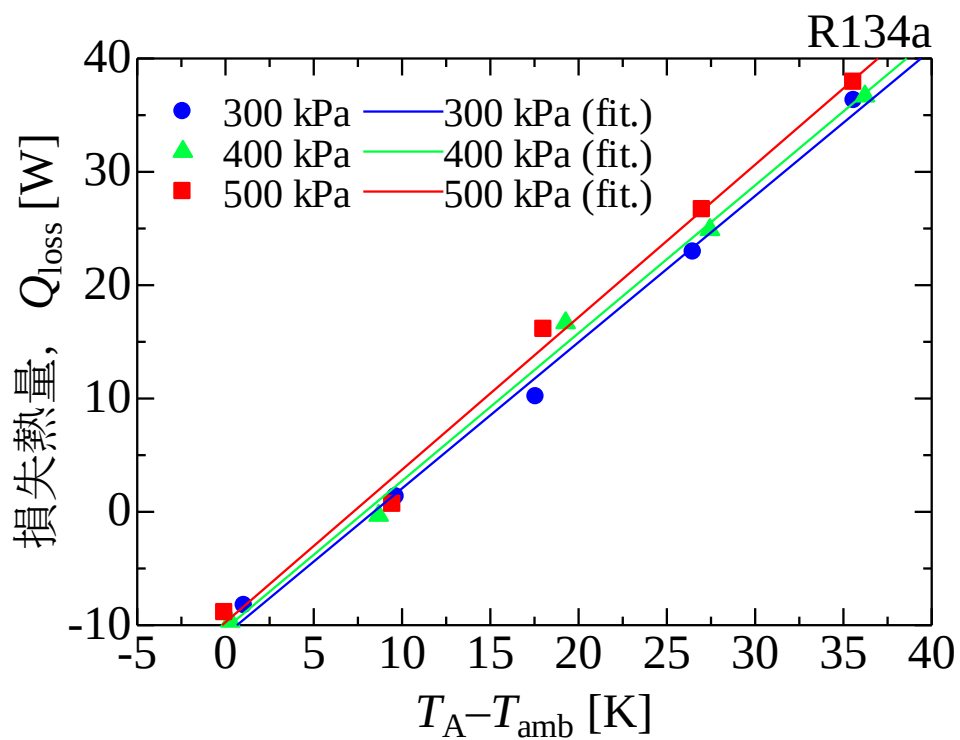


図 B.1 熱損失測定結果 (R134a 使用)

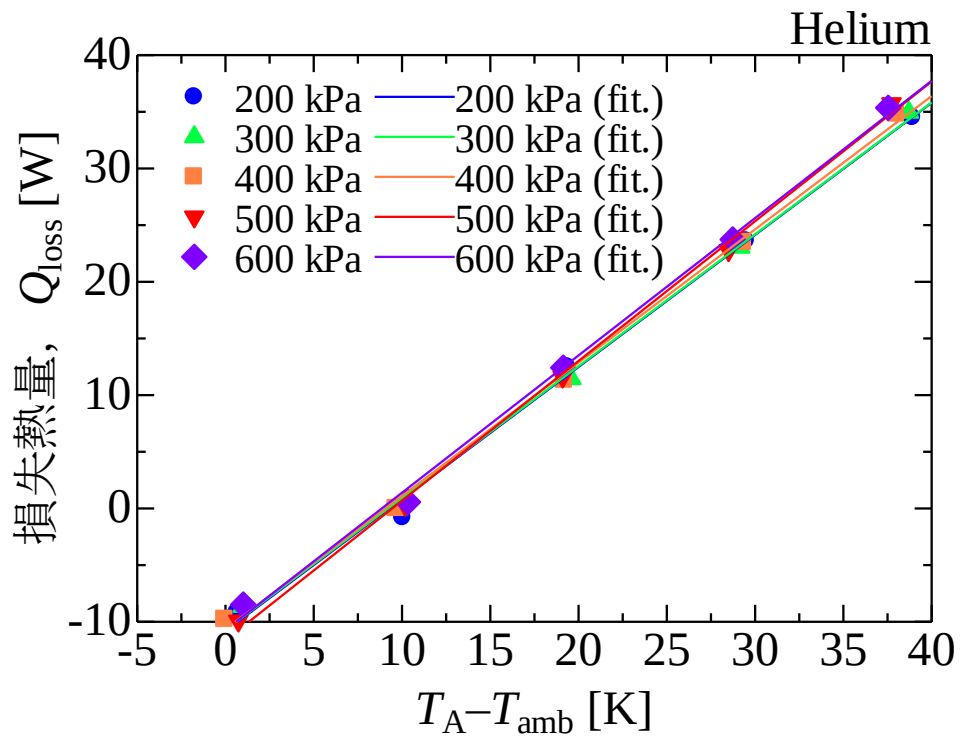


図 B.2 熱損失測定結果（ヘリウムガス使用）

表 B.2 熱損失算出式における近似式の係数（R134a）

初期圧力条件	A	B
300 kPa	1.29	-10.8
400 kPa	1.30	-10.3
500 kPa	1.35	-9.7

表 B.3 熱損失算出式における近似式の係数（ヘリウムガス）

初期圧力条件	A	B
200 kPa	1.17	-10.8
300 kPa	1.16	-10.7
400 kPa	1.18	-10.7
500 kPa	1.23	-11.6
600 kPa	1.21	-10.7

付録C

吸着器の熱容量測定実験

C.1 実験手順および算出方法

以下に吸着熱交換器部を除いた吸着器の熱容量測定実験の手順を述べる．手順の中で，定常状態とは圧力と温度が 20 分以上変化しない状態のことを指す．測定は 1 秒間隔で計測する．バルブの番号は図 3.2 中のものを指す．

1. バルブ V-1 および V-4 を開けておき，他のバルブは閉めておく．実験室の環境温度および恒温水循環装置の温度を 30℃ に設定し，所定の流量で循環させる．
2. 定常状態において測定する初期圧力条件であることを確認後，バルブ V-1 を閉める．
3. データの収録を開始し，恒温水循環装置の温度を測定する温度条件に設定する．温度が上昇していくと熱媒体の流量が増加するため，恒温水循環装置のバイパスの開度を調節する．
4. 6 時間程度データを記録したら収録を終了する．
5. 続けて放熱条件における実験を行う場合，再びデータの収録を開始し，恒温水循環装置の温度を 30℃ に設定する．温度が下降していくと熱媒体の流量が低下するため，恒温水循環装置のバイパスの開度を調節する．
6. 6 時間程度データを記録したら収録を終了する．

以上が実験手順である．導入したヘリウムガスの物性値の算出には，物性値計算プログラムパッケージ REFPROP を用いる．以下の式より測定開始 k 秒後の入熱量の瞬時値 $\dot{Q}_{in,k}$ [W] を求める．

$$\dot{Q}_{in,k} = \rho_{HS,k} \dot{V}_k c_{p,HS,k} (T_{HSin,k} - T_{HSout,k}) \quad (C.1)$$

吸着器内バルク温度 $T_{A,k}$ と圧力 P_k より吸着器内のヘリウムガスの密度 $\rho_{A,k}$ および定容比熱 $c_{p,A,k}$ を，配管内温度 $T_{T,k}$ と圧力 P_k より配管内のヘリウムガスの密度 $\rho_{T,k}$ および定容比熱 $c_{p,T,k}$ を算出する．

$$\rho_{A,k} = \rho(T_{A,k}, P_k) \quad (C.2)$$

$$\rho_{T,k} = \rho(T_{T,k}, P_k) \quad (C.3)$$

$$c_{v,A,k} = c_v(T_{A,k}, P_k) \quad (C.4)$$

$$c_{v,T,k} = c_v(T_{T,k}, P_k) \quad (C.5)$$

測定開始から $k-1$ 秒後から k 秒後までの 1 秒間に，吸着器内および配管内のヘリウムガス

の温度上昇に使われた熱量 $\dot{Q}_{\text{He,A,k}}$ [W] および $\dot{Q}_{\text{He,T,k}}$ [W] を以下の式より算出する.

$$\dot{Q}_{\text{He,A,k}} = \rho_{\text{A,k}} V_{\text{A}} c_{\text{V,A,k}} (T_{\text{A,k}} - T_{\text{A,k-1}}) \quad (\text{C.6})$$

$$\dot{Q}_{\text{He,T,k}} = \rho_{\text{T,k}} V_{\text{T}} c_{\text{V,T,k}} (T_{\text{T,k}} - T_{\text{T,k-1}}) \quad (\text{C.7})$$

初期状態と定常状態における吸着熱交換器の温度 $T_{\text{HEX,i}}$ および $T_{\text{HEX,f}}$ と, 吸着熱交換器の熱容量 C_{HEX} を用いて, 吸着熱交換器の温度上昇に使われた熱量 Q_{HEX} [J] を算出する.

$$Q_{\text{HEX}} = C_{\text{HEX}} (T_{\text{HEX,f}} - T_{\text{HEX,i}}) \quad (\text{C.8})$$

$\dot{Q}_{\text{in,k}}$ の定常状態までの総和から, $\dot{Q}_{\text{He,A,k}}$ および $\dot{Q}_{\text{He,T,k}}$ の定常状態までの総和, 付録 B にて作成した近似式を用いて算出した充填ガスがヘリウムにおける損失熱量 $\dot{Q}_{\text{loss,He,k}}$ [W] の定常状態までの総和, および Q_{HEX} を差し引くことで, 吸着熱交換器部を除いた吸着器の温度上昇に使われた熱量 Q_{V} [J] を算出する.

$$Q_{\text{V}} = \sum \dot{Q}_{\text{in,k}} - \sum \dot{Q}_{\text{He,A,k}} - \sum \dot{Q}_{\text{He,T,k}} - \sum \dot{Q}_{\text{loss,He,k}} - Q_{\text{HEX}} \quad (\text{C.9})$$

Q_{V} と初期状態と定常状態における吸着器内バルク温度 $T_{\text{A,i}}$ および $T_{\text{A,f}}$ を用いて, 吸着熱交換器部を除いた吸着器の熱容量 C_{V} を算出する.

$$C_{\text{V}} = \frac{Q_{\text{V}}}{T_{\text{A,f}} - T_{\text{A,i}}} \quad (\text{C.10})$$

C.2 実験条件

表 C.1 に実験条件を示す. 充填ガスは吸着剤に吸着しない不活性ガスのヘリウムガスを使用する.

表 C.1 熱容量測定実験条件

充填ガス	ヘリウムガス
高温側設定温度 [°C] (恒温水循環装置設定温度)	50, 60, 70
低温側設定温度 [°C] (恒温水循環装置設定温度)	30
環境温度 [°C] (導入セル・配管温度)	30
初期圧力	200, 300, 400, 500, 600
熱媒体流量 [L/min]	3

C.3 実験結果

実験結果を図 C.1 に示す．吸着熱交換器部を除いた吸着器の熱容量は，測定結果の平均値である 4043.8 J K^{-1} とする．

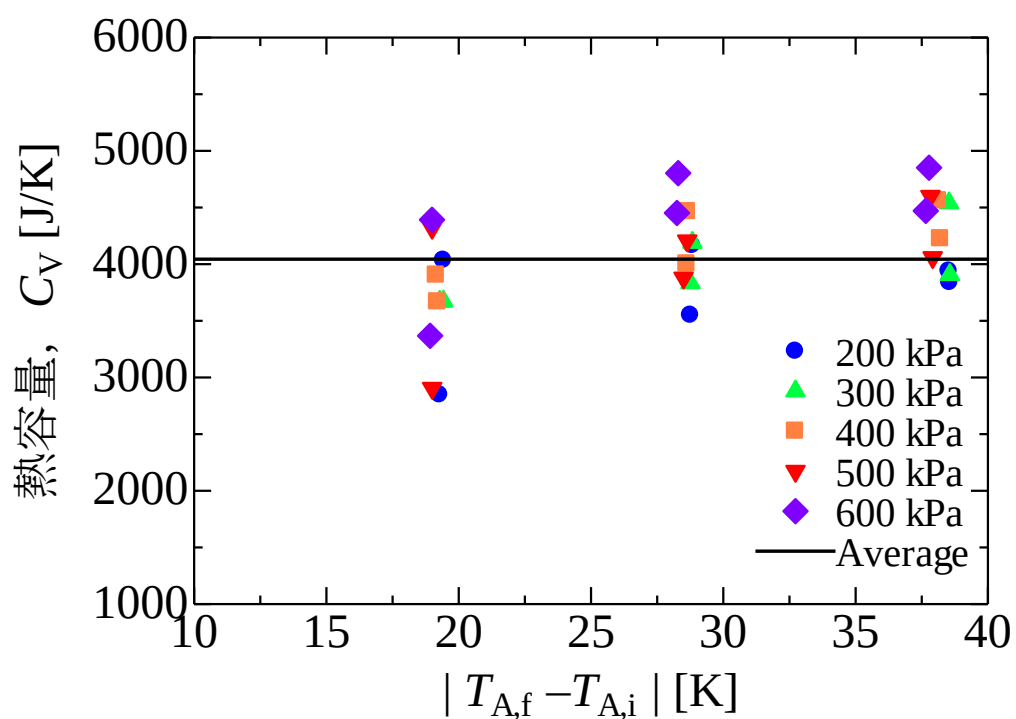


図 C.1 熱容量測定結果