

高圧冷媒-活性炭ペアにおける吸着現象を利用した動力回収サイクルの研究

金光, 聖人
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/2324/4372239>

出版情報 : 九州大学, 2020, 修士, 修士
バージョン :
権利関係 :



令和 2 年 度

修 士 論 文

高圧冷媒-活性炭ペアにおける吸着現象を利用した

動力回収サイクルの研究

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

金 光 聖 人

指導教員 宮 崎 隆 彦

提出年月日 令和 3 年 2 月 8 日

目次

第1章	1
序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 低温熱を利用した技術	2
1.3 吸着現象を利用した従来の研究	3
1.4 研究目的	4
1.5 本論文の構成	4
第2章	5
吸着熱交換器を用いた吸着サイクル実験	5
2.1. 目的	5
2.2 実験概要	5
2.2.1 吸着剤	5
2.2.2 吸着質	6
2.3 吸着実験	8
2.3.1 実験装置	8
2.3.2 吸着器および吸着熱交換器	10
2.4 容積測定実験	13
2.5 吸着量測定	14
2.5.1 吸着量測定実験	14
2.5.2 実験条件・結果	16
2.6 吸着サイクル実験	18
2.6.1 吸着サイクル概要	18
2.6.2 実験方法	20
2.6.3 実験条件および結果	21
第3章	26
吸着サイクルシミュレーション	26
3.1 目的	26

3.2 シミュレーションモデル	26
3.2.1 吸着等温線	26
3.2.2 吸着速度式	27
3.2.3 物質収支式	28
3.2.4 吸着質エネルギー収支式	28
3.2.5 吸着剤エネルギー収支式	29
3.2.6 吸着器本体のエネルギー収支式	31
3.2.7 導入セルのエネルギー収支式	32
3.3 サイクルシミュレーション	33
3.4 死容積削減サイクル	38
第4章	44
吸着サイクルによる動力回収シミュレーション	44
4.1 目的	44
4.2 サイクル概要	44
4.3 計算方法	45
4.4 計算結果	49
4.5 最適なサイクルの探索	51
4.5.1 初期圧力と動作圧力範囲及び仕事の関係	54
4.5.2 $V=V_a$ 条件における計算結果	56
4.5.3 $V=0$ 条件における計算結果	62
4.6 熱効率の改善	69
4.6.1 理想的な熱交換機での熱効率	70
4.6.2 吸着剤重量の変更	71
第5章	73
総括	73
謝辞	75
参考文献	76

第 1 章

序論

1.1 研究背景

近年我々は地球温暖化や化石エネルギーの枯渇など様々な問題に直面している。これらの多くはエネルギーを大量に消費している現代人の生活様式が原因となっている。これらの問題を解決するために現在世界中で様々な解決策が試みられている。石油や石炭などの化石エネルギーに代わる再生可能エネルギーの開発への取り組みや、低炭素社会の実現のため電気自動車の開発促進などがその一例である。実際に日本国内でも 2050 年にカーボンニュートラルを実現するために、2030 年までにガソリン車の販売禁止を政策に盛り込むなど段階的な取り組みがなされている。しかし、再生可能エネルギーは導入コスト、維持コストともに化石エネルギーと比較して高価である場合が多く、また発電量が天候に左右されるなど安定しない問題があり、電気自動車の普及には航行距離の課題や、充電インフラの課題などにより今しばらく時間がかかると思われる。

そこで重要になるのはエネルギーをより有効活用する方法である。特に現状では有用性がないと判断され、捨てられている未利用エネルギーの活用が重要になる。図 1.1^[1]は温度帯別の業種別排ガス熱量を示している。この図から多くの業種では、主に 200°C 未満の熱が排熱として捨てられていることが分かる。特に 150°C 未満の熱量が占める割合が大きく、この温度帯の未利用熱の有効利用が非常に重要となる。200°C を超える排熱は、比較的高温であり、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。しかし、特に 100°C 未満の排熱に関しては有効な回収技術が確立されていない。これらの多量に存在する未利用排熱を一部でも有効利用できれば省エネルギー化、低炭素社会の実現達成に貢献できると考えられる。また、発展途上国など電力が安定して使用できない地域では、電力を必要としない動力発生技術が必要とされ、低温熱や再生可能エネルギー熱を利用した動力回収技術の開発は世界的に重要な課題である。

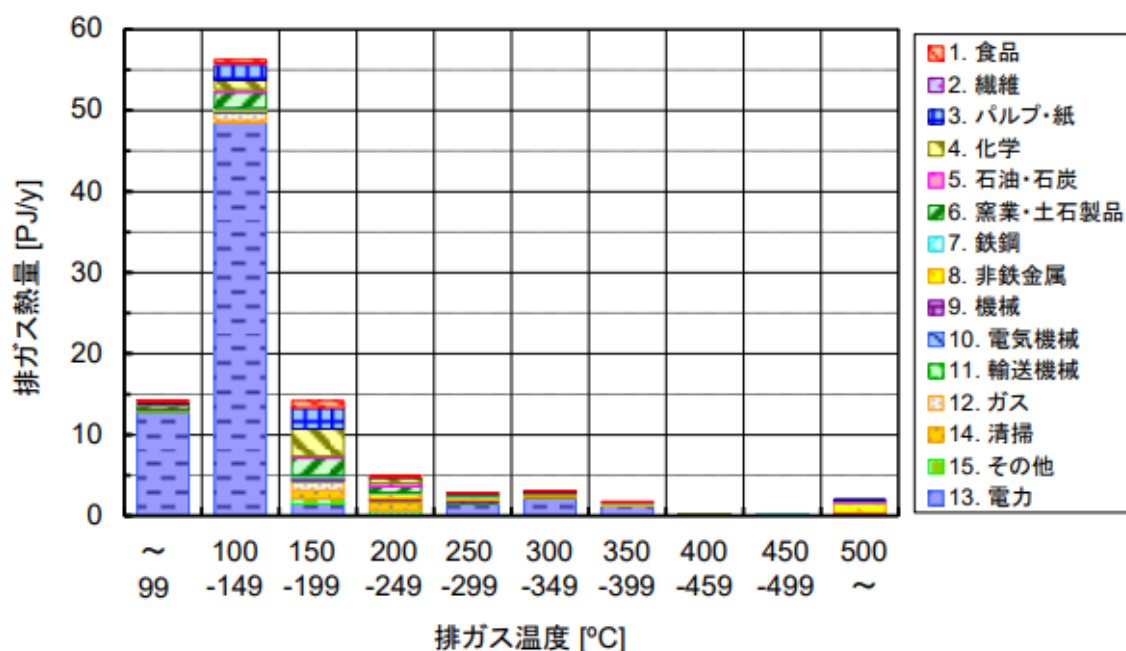


図 1.1^[1] 温度帯別の業種別排ガス熱量 (15 業種)

1.2 低温熱を利用した技術

現在未利用エネルギーを利用する技術はいくつか存在する。まずは吸着式冷凍機および吸収式冷凍機である。吸着式，吸収式ともに圧縮式の冷凍機とは異なり，冷媒の圧縮のために圧縮機を使用せず，消費電力が極めて少ない。吸着式冷凍機は，シリカゲルなどの多孔質材料が冷媒を吸着する仕組みを利用して，吸収式は吸収力の高い液体に冷媒を吸収させ，低圧で気化させることで低温を得る冷凍機である。どちらの冷凍機も冷媒を吸着，吸収後に低温の熱を与えることで冷媒の圧縮を行う。吸着式冷凍機は主に 100°C 以下のより低温の熱源を利用するのに対し，吸収式冷凍機はもう少し高温の 150°C 以下の熱を主に利用する。より高温の熱源を利用する吸収式冷凍機の方が冷凍機としての性能は高いが，有効利用の難しい 100°C 以下の熱を活用する吸着式冷凍機も未利用熱の有効利用には重要である。

また，その他の未利用エネルギーを利用する技術として発電がある。現在はオーガニックランキンサイクルを用いた発電が主であるが，カーリーナサイクルや熱電発電などの研究がなされており，実用化されている例もある。しかし，低温の熱を利用した場合，高効率の実現は非常に困難である。そのため現在排熱の大部分を占める低温排熱を利用した発電方法を考案することは未利用エネルギーの有効利用に大きく貢献出来る。そこで，本論文では低温熱を利用した技術として確立されている吸着現象を利用し，発電に活かしたサイ

クルについて議論する。

1.3 吸着現象を利用した従来の研究

Askalany ら^[2]は, Maxsorb III 型の粒子状活性炭と A-20 型の繊維状活性炭を吸着剤に, R32 を吸着質に用いて吸着量を測定した。測定したデータは Toth 式と Dubinin-Astakhov 式 (D-A 式) によって近似し, Clapeyron の式を用いて D-A 式から吸着熱を算出した。また, D-A 式に体積補正を行うことで Toth 式よりも適した近似が行えることを示した。

宮崎ら^[3]は, エタノールを冷媒に使用した吸着式冷凍機の吸着剤として, SAC-1, SAC-2 と呼ばれる新規の球状活性炭を作成し, エタノールとの平衡吸着量を測定した。測定結果は Dubinin-Astakhov 式 (D-A 式) によって近似し, この吸着剤, 冷媒の組み合わせにおける吸着等温線を提案した。また, Clausius-Clapeyron の式から吸着熱を求め, SAC とエタノールを用いた吸着式冷凍機の成績係数 (COP) が最大で 0.9 強であることを示した。

Saha ら^[4]は, 吸着材に活性炭の Maxsorb III, 吸着質に R134a を使用し, 5°C から 70°C の温度範囲において 12 バールまでの圧力で吸着量を測定した。Dubinin-Astakhov 式 (D-A 式) によって吸着量の近似を行い, 吸着等温線を示した。また, Clausius-Clapeyron の式を用いて吸着熱の算出を行った。

Askalany ら^[5]は, 粒子状活性炭 GAC を吸着材に, R134a を吸着質に使用した吸着冷却システムの性能を, 実験的な手法と理論的な手法で検証した。このシステムは排熱利用時を想定しており, 最大駆動熱源温度は 100°C 以下に保たれている。研究結果として, 実験的な結果と理論的な結果が良い一致を示すことを明らかにし, 最大理論成績係数が 0.35 となることを示した。

Sultan ら^[6]は吸着剤に球状活性炭素 (SAC-2), 吸着質に R32 を使用し, 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ことを報告した。また, 研究されたペアにおけるヒステリシスはなく, Clausius-Clapeyron の式を用いて吸着熱の算出を行いその値を報告した。

1.4 研究目的

これまでに述べた通り低温の未利用熱を有効利用する方法は現在我々が直面している環境問題に対して1つの有効的な解決策となる。低温熱の利用方法として吸着式・吸収式の冷凍機の研究が数多くなされてきたが、吸着現象を利用した発電の研究はほとんどなされていない。そこで本研究では主に吸着現象を利用した発電に関する基礎的な研究として以下の内容を研究目的とする。

- ・特定の吸着剤・吸着質の組み合わせにおける吸着特性および吸着サイクルの挙動に関して実験から解明する。
- ・吸着サイクルをシミュレーションで再現することで、様々な条件におけるサイクルの挙動や性能の解明に利用できるようにする。
- ・吸着サイクルのシミュレーションを用いて効果的な動力回収システムやその条件を解明する。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下のようになっている。

第1章では、本研究の背景や目的、研究に用いる基本的な現象に関する簡単な説明と先行研究などについて述べる。

第2章では、活性炭を吸着剤に R134a を吸着質に使用した吸着熱交換機を用いてサイクル実験を行い、この組み合わせにおける基本的な吸着特性とサイクルの挙動を検証し、議論する。

第3章では、第2章で行った吸着サイクル実験の挙動をシミュレーション上で再現するためのモデルを作成し、様々な条件でのサイクルの挙動を検証できるようにする。

第4章では、第3章で作成したシミュレーションモデルを用いて様々な条件でのサイクルシミュレーションを行い、吸着現象を利用した動力回収について議論する。

第5章では本論文の結論をまとめ、総括を行う。

第2章 吸着熱交換器を用いた吸着サイクル実験

2.1. 目的

様々な吸着剤・吸着質の組み合わせによる吸着特性の研究がなされているが、粉末や粒子状の吸着剤ではなく、吸着剤を熱交換器に塗布した吸着熱交換器を使用した吸着特性の研究は少なく、その特性に関していまだ解明されていない部分が多い。そこで本章では吸着熱交換器を使用した吸着サイクル実験を行い、その吸着特性および挙動に関して検証を行う。また本実験で得た実験データから吸着熱交換器を用いた動力回収サイクルへの応用に関して議論することを目的とする。

2.2 実験概要

2.2.1 吸着剤

本実験では粒子状活性炭を吸着剤に使用する。活性炭への吸着は化学反応を伴わない分子間力による物理吸着である。吸着剤には活性炭の他にもシリカゲルやメソポーラスシリカといったものが挙げられるが、本研究ではフロン系冷媒の R134a を吸着質に使用しており、この吸着質との親和性の高さから活性炭を吸着剤として選択した。数ある活性炭の中でも本実験では MSC-30(Maxsorb III)と呼ばれる活性炭を使用した。MSC-30 の写真を図 2.1 に、物性値を表 2.1 に示す。参考までにメソポーラスシリカとシリカゲルの物性値も示す。この活性炭は直径 2nm 以下のミクロ孔と呼ばれる細孔を多く持っており、低相対圧でも多くの吸着質を吸着することが可能である。また、この活性炭は様々な吸着質との吸着データが既に取り得られており、MSC-30/CO₂^[7]、MSC-30/R134a^[4]などの組み合わせでの測定が行われている。本実験でも R134a を吸着質に使用しており、既往研究で得られたデータが本研究にも利用できるためこの活性炭を使用した。



図 2.1 MSC-30

表 2.1 吸着剤の基本物性

吸着剤	比表面積 [m ² ・g ⁻¹]	細孔容積 [cm ³ ・g ⁻¹]	平均細孔径 [nm]	平均粒子径 [μm]
MSC-30	3045	1.7	1.11	82.5
シリカゲル	705	0.28	0.8 - 5	100
メソポーラスシリカ	1007	0.6	2.7	—

2.2.2 吸着質

吸着質にはフロン系冷媒の R134a を使用した。R134a の物性値と比較のためにいくつかの代表的な冷媒の物性値を表 2.2 に示す。R134a は主にカーエアコンや冷蔵庫の冷媒として使用されている。R134a は優れた熱安定性、非腐食性を持っており、低毒性で不燃性であるため安全に使用できる冷媒である。本実験でこの冷媒を選択した理由を以下に 3 点述べる。1 点目、実験室環境温度の 30°C における飽和蒸気圧が装置の耐圧限界である 1MPa 以下であり、なおかつ蒸気圧が高い冷媒であるため、実験装置は環境温度 30°C の実験室内にあり、配管や導入セルなど装置の一部は常に 30°C に保たれている。そのため 30°C における飽和蒸気圧が 1MPa 以下であれば、装置内の圧力が耐圧限界の 1MPa を超えることはない。また、本実験では吸着・脱着過程の圧力変化を測定し、吸着量の算出や解析を行う。そのため吸着・脱着温度の間での圧力差が大きい冷媒が望ましい。2 点目、様々な吸着剤との間で吸着現象の研究が行われており、データが存在するため、R134a は様々な吸着剤、特に活性炭との吸着データが存在する。本実験では粉末状の活性炭ではなく、バインダを用いて熱交換器に塗布された活性炭を吸着剤に使用する。粉末状の活性炭を使用し

た場合と、バインダを用いて塗布された活性炭を使用した場合とでは吸着量や吸着特性に違いがみられる可能性がある。特に吸着量の変化はサイクルの挙動および動力回収サイクルの性能に大きな影響を与えると考えられる。そのため実験結果との比較のために、粉末状の吸着剤との吸着データが存在する冷媒が望ましい。3点目、臨界温度が70°C以上であるため、本実験における最高脱着温度は70°Cである。臨界温度が70°C未満の吸着質を使用した場合、最高温度での脱着条件の際に臨界温度を超えてしまい、物性値が大きく変化してしまうため装置内部の挙動を把握することが困難である。そのため臨界温度は70°C以上である冷媒が望ましい。

以上の理由から R134a を本実験での吸着質に選択した。

表 2.2 各種冷媒の物性値

物質名	R134a	R32	Water
分子量	102.0	52.0	18.0
ODP	0	0	0
GWP	1300	677	< 1
毒性	低毒性	低毒性	低毒性
燃焼性	不燃性	微燃性	不燃性
標準沸点[°C]	-26.1	-51.7	100.0
臨界温度[°C]	101.1	78.1	373.9
臨界圧力[°C]	4059	5782	22064
飽和蒸気圧(30°C) [kPa]	770.2	1927.5	4.25
蒸発潜熱(30°C) [kJ/kg]	173.1	260.4	2429.8
蒸気密度(30°C) [kg/m ³]	37.54	54.78	0.030

2.3 吸着実験

2.3.1 実験装置

実験装置の概要図および写真を図 2.2, 図 2.3 に示す。実験装置は主に吸着器, 導入セルおよびそれらをつなぐ配管からなる。排気の際には真空ポンプを用いて脱気し, 負圧計で圧力を計測して真空度を判定する。吸着器内および吸着熱交換器は, 恒温水循環器によって温度調節された熱媒体 (ナイブライン[®]Z-1 型, MORESCO 社製) が循環することによって制御されている。実験室内の環境温度は, 実験室内に設置された空調機により 30°C に制御されている。実験装置にはいくつかの熱電対が設置されており, 吸着器の出入り口の熱媒体温度, 吸着器内部の気体の吸着質温度, 吸着熱交換器, 配管温度, 導入セル内部温度, および環境温度はそれらの熱電対によって測定されている。なお熱電対の設置位置は, 図 2.2 および図 2.5, 図 2.6 に記載している。熱電対, 圧力計および流量計によって計測される各電圧出力値はデータアクイジッションユニット (MX100, 横川電機製) により収集される。収集した電圧出力値は「MXLOGGER」により温度, 圧力の計算が行われ, 記録される。

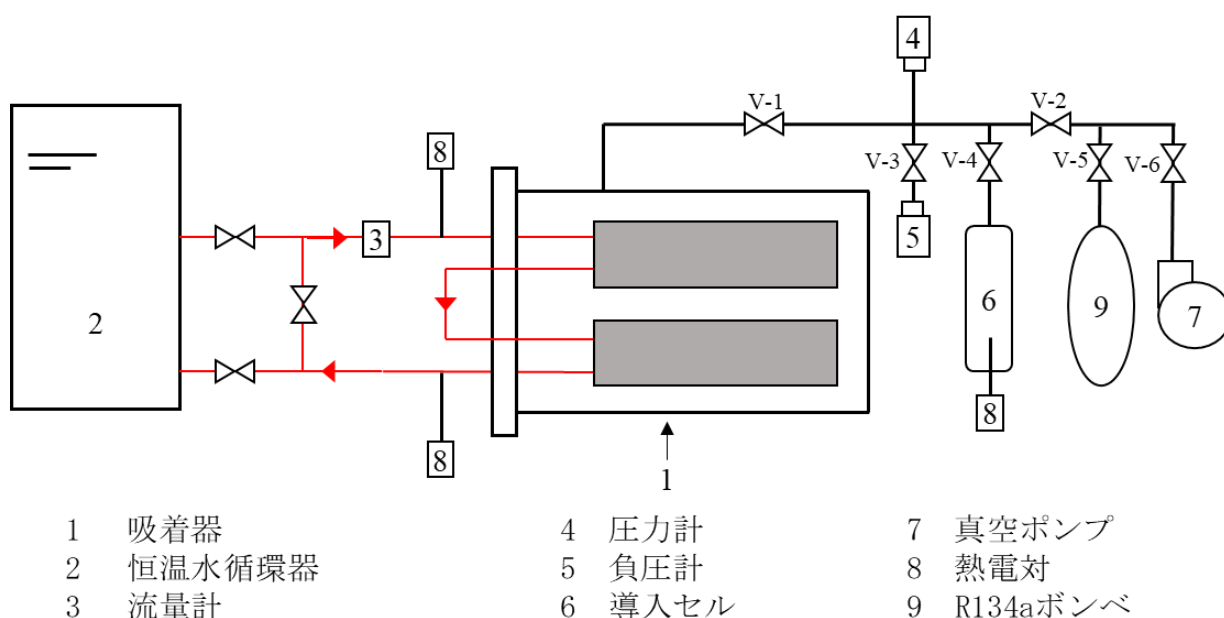


図 2.2 実験装置概略図



图 2.3 实验装置全体图

2.3.2 吸着器および吸着熱交換器

吸着器の概要図および写真を図 2.4 と図 2.5 に，吸着熱交換器の写真および概要図を図 2.6 に示す．吸着器は SUS 製で，表面は断熱材で覆われている．吸着熱交換器はアルミニウム製のコルゲートフィンチューブ式熱交換器で，表面にはバインダを用いて吸着剤が塗布されている．吸着熱交換器は吸着器内に 2 枚入っており，恒温水循環器から流入した熱媒体は 2 枚の吸着熱交換器を通過して熱交換を行ったのちに恒温水循環器に戻る．

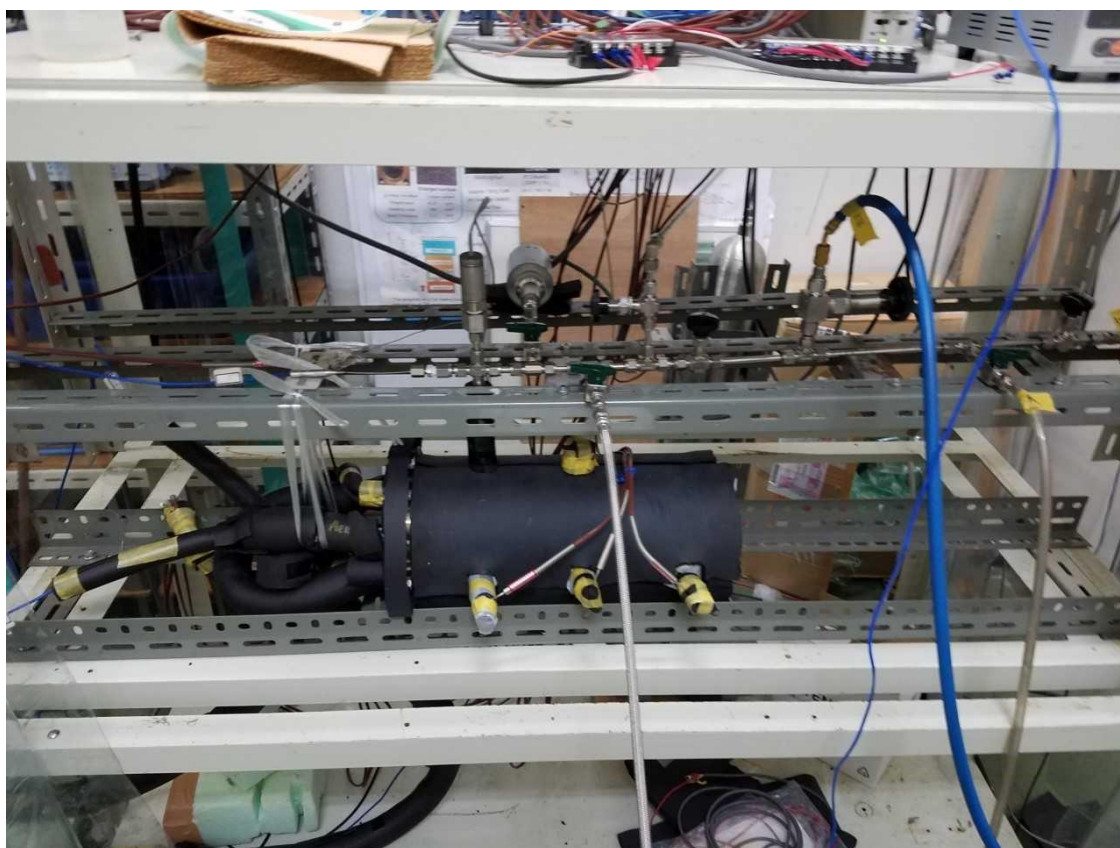


図 2.4 吸着器外観

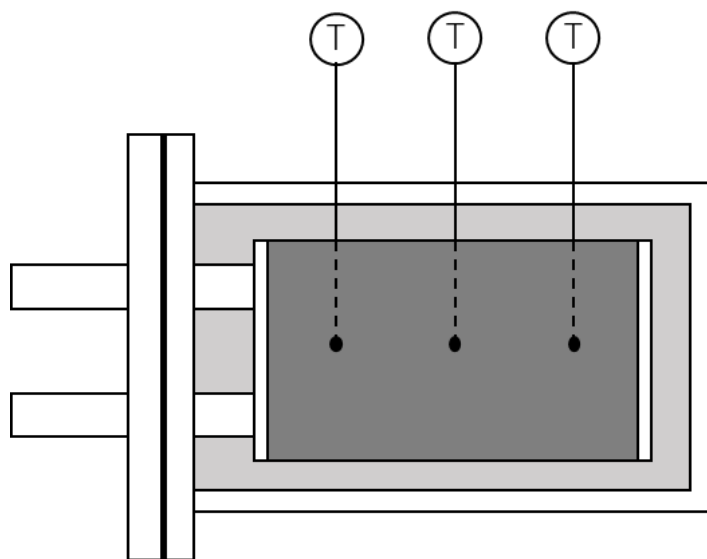


图 2.5.(a) 吸着器断面图 1

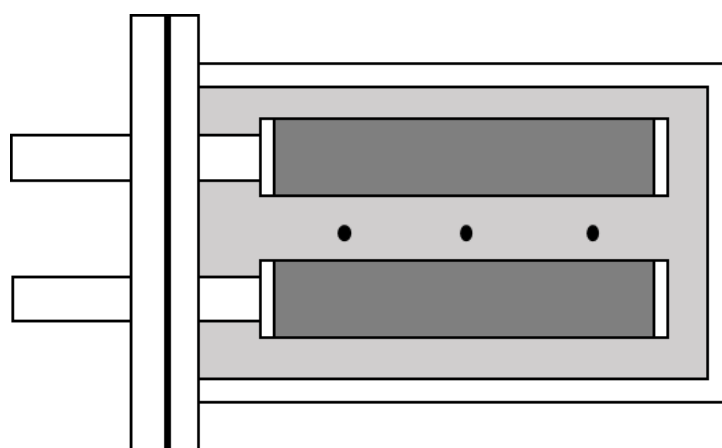


图 2.5.(b) 吸着器断面图 2

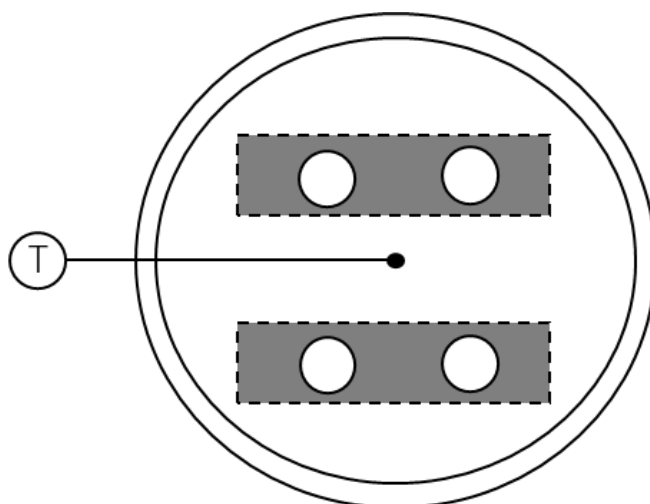


图 2.5.(c) 吸着器断面图 3

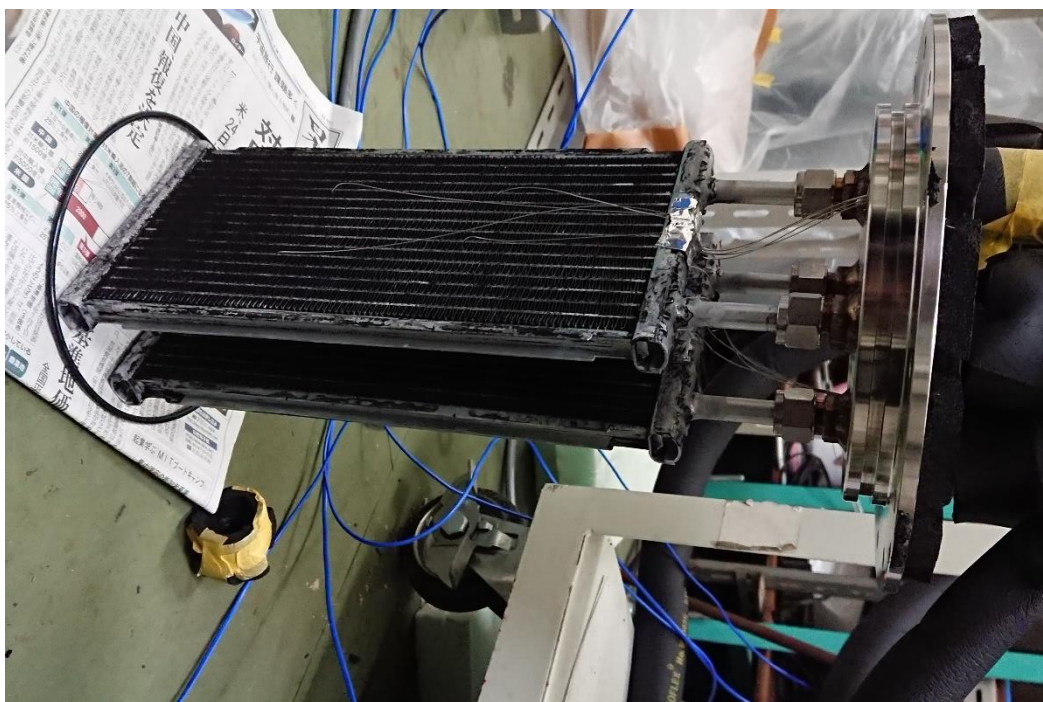


図 2.6.(a) 吸着熱交換器

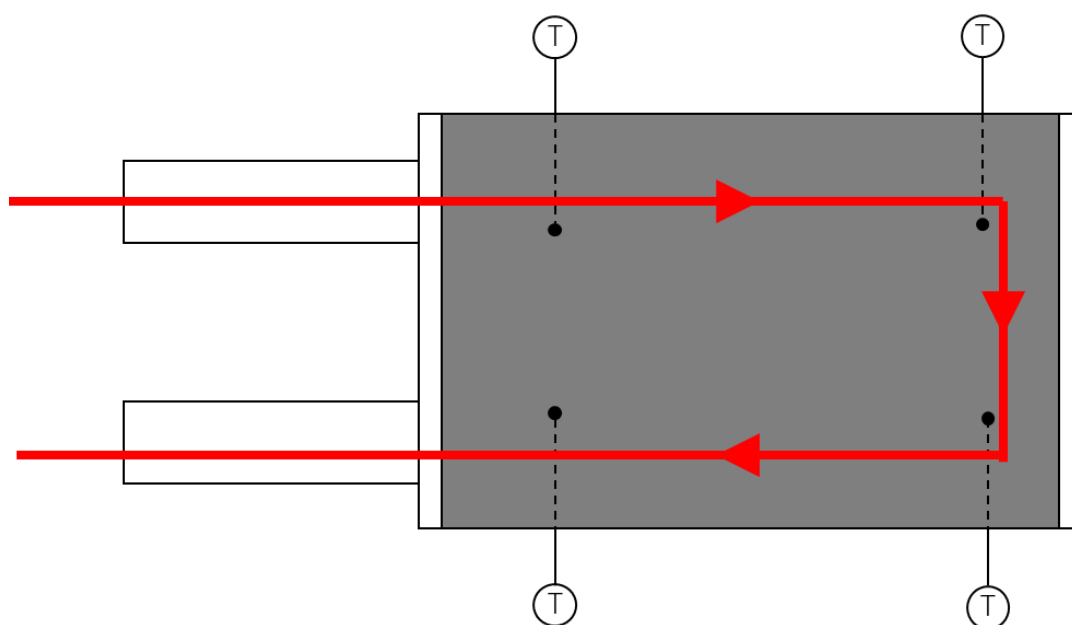


図 2.6.(b) 吸着熱交換器概要図

図 2.5.(a), 2.5.(c), 2.6.(b)に T で示したものは熱電対を表している．熱電対はそれぞれの図中に黒丸の点で示した位置の温度を計測している．吸着器内部のバルク温度は，図 2.5.(a)～2.5.(c)に示したように 2 枚の吸着熱交換器の間に 3 つ設置された熱電対で計測さ

れる。吸着熱交換器の温度は、図 2.6.(b)で示したように 1 枚の熱交換器につき 4 つ、合計 8 つ設置された熱電対によって計測される。吸着器内部のバルク温度および吸着熱交換器の温度は、それぞれ複数の熱電対で計測された温度の平均を用いる。よって以後、吸着器内のバルク温度および吸着熱交換器の温度はそれぞれの計測値の平均値を指すこととする。また、表 2.3 に熱交換器のサイズなどの概要を示す。

表 2.3 熱交換器詳細 (1 枚分を表示)

熱交換器サイズ 横×幅×厚み [mm]	245×114.1×12
チューブピッチ [mm]	7.22
チューブ高さ [mm]	1.42
チューブ数 [本]	15
フィンピッチ [mm]	1.4
フィン厚さ [mm]	0.07
フィン山数	174
フィン列数	16
吸着剤伝熱面積 [m ²]	0.525

2.4 容積測定実験

本実験での吸着量の算出には容量法を用いる。容量法では吸着前後の密度変化から吸着量を算出するため、密度変化の計算のために吸着器内部の空間容積（以後死容積と呼ぶ）、導入セル容積及び配管容積を事前に計測しておく必要がある。各容積の範囲を図 2.7 に示す。容積の測定時には使用する気体が吸着剤に吸着してしまうと正確に容積が測定できないため、吸着材の MSC-30 に吸着しないヘリウムガスを使用した。各容積の測定結果を表 2.4 に示す。

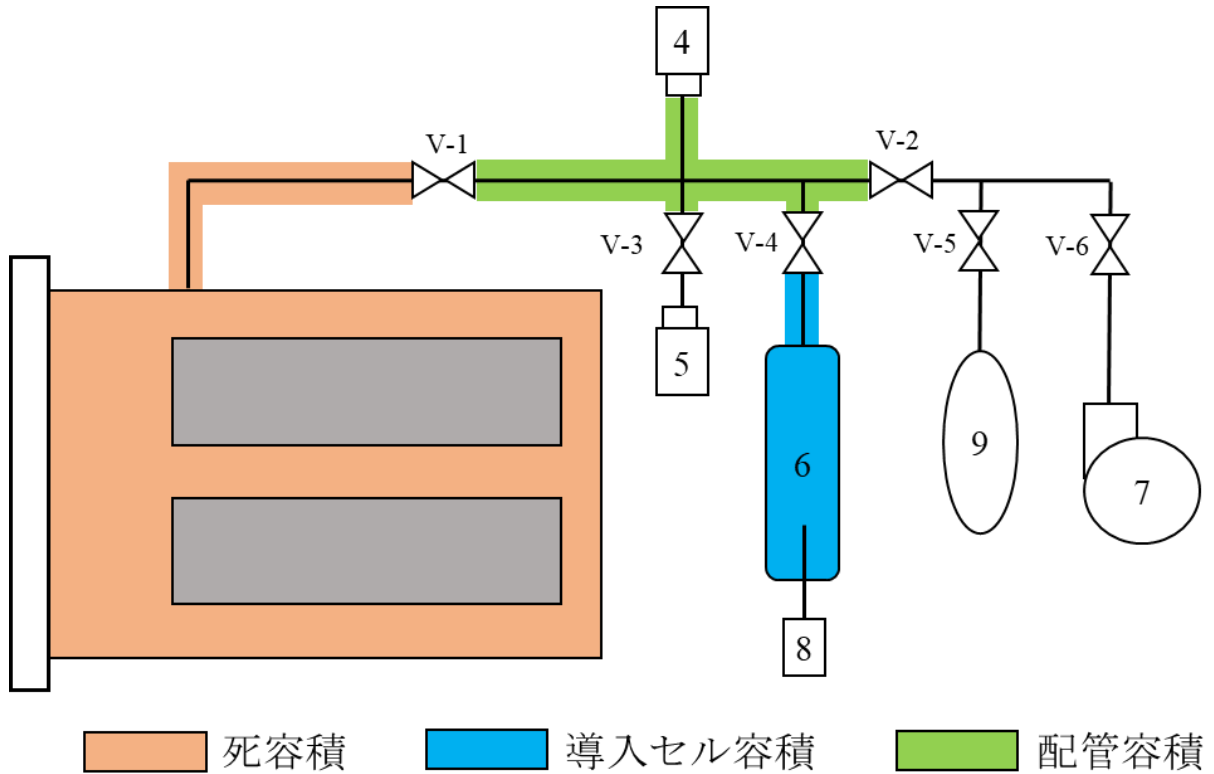


図 2.7 各容積の範囲

表 2.4 容積測定結果

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

2.5 吸着量測定

2.5.1 吸着量測定実験

吸着熱交換器を使用した吸着量測定の方法と測定結果を示す。なお測定手順中の真空状態とは負圧計で測定圧力が 10Pa 以下になった状態を指し、定常状態とは温度と圧力が 20 分間以上変化しなくなった状態を指すこととする。

測定手順を以下に示す。

1. 恒温水循環装置の設定を 80°C に設定し、V-5 を除くバルブを全て開く。真空ポンプを用いて装置内部を真空引きし、吸着材から冷媒を脱着させる。

2. 真空状態を確認後，バルブ V-4 を除くすべてのバルブを閉じる．恒温水循環装置を測定する吸着温度に設定する．実験室内の環境温度を室内に取り付けられたエアークンディショナーを用いて 30°C に設定する．
3. バルブ V-5 を開き R134a を配管及び導入セル内に充填し，バルブ V-2 を閉める．定常状態を確認後，導入セル及び配管内の温度と圧力を 3 分間計測する．
4. 冷媒の吸着を開始する前に圧力と温度の計測を開始する．計測開始から 10 秒後にバルブ V-1 を開き吸着を開始する．定常状態を確認後，計測を終了する．
5. 手順 3 と 4 を繰り返し行い，圧力を上げていく．

吸着量計測実験の手順は以上である．

R134a の物性値の算出には物性値計算プログラムの 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 **b** は吸着前，**a** は吸着後を示す．

k 回目の吸着の手順 3 で計測した導入セル温度 $T_{lo,b,k}$ と圧力 $P_{b,k}$ より導入セル密度 $\rho_{lo,b,k}$ を，配管温度 $T_{pi,b,k}$ と $P_{b,k}$ より配管密度 $\rho_{pi,b,k}$ を算出する．

$$\rho_{lo,b,k} = \rho(T_{lo,b,k}, P_{b,k}) \quad (2.1)$$

$$\rho_{pi,b,k} = \rho(T_{pi,b,k}, P_{b,k}) \quad (2.2)$$

K 回目の吸着の手順 4 で計測した導入セルの温度 $T_{lo,a,k}$ と圧力 $P_{a,k}$ より導入セル密度 $\rho_{lo,a,k}$ を，配管の温度 $T_{pi,a,k}$ と圧力 $P_{a,k}$ より配管内密度 $\rho_{pi,a,k}$ を，吸着器内のバルク温度 $T_{ad,a,k}$ と圧力 $P_{a,k}$ より吸着器内の密度 $\rho_{ad,a,k}$ を算出する．

$$\rho_{lo,a,k} = \rho(T_{lo,a,k}, P_{a,k}) \quad (2.3)$$

$$\rho_{pi,a,k} = \rho(T_{pi,a,k}, P_{a,k}) \quad (2.4)$$

$$\rho_{ad,a,k} = \rho(T_{ad,a,k}, P_{a,k}) \quad (2.5)$$

導入セル容積 V_{lo} および配管容積 V_{pi} を用いて吸着前後で導入セル及び配管内から減少した R134a の質量 $\Delta m_{lo,k}$ を式(2.6)により算出する．

$$\Delta m_{lo,k} = (\rho_{lo,b,k} - \rho_{lo,a,k})V_{lo} + (\rho_{pi,b,k} - \rho_{pi,a,k})V_{pi} \quad (2.6)$$

吸着器内の死容積 V_{ad} を用いて吸着前後で吸着器内の R134a の増加質量 $\Delta m_{ad,k}$ を式(2.7)により算出する．

$$\Delta m_{ad,k} = (\rho_{ad,a,k} - \rho_{ad,a,k-1})V_{ad} \quad (2.7)$$

k=1 の 1 回目の吸着ステップの際，吸着器内は真空状態のため $\rho_{ad,a,k}=0$ とする．式(2.6)，(2.7)を用いて k 回目の吸着ステップにおける吸着量 $m_{ads,k}$ を式(2.8)によって算出する．

$$m_{ads,k} = m_{ads,k-1} + \Delta m_{lo,k} - \Delta m_{ad,k} \quad (2.8)$$

k=1 の 1 回目の吸着ステップの際、吸着剤は完全に脱着しているため $m_{ads,k}=0$ とする。k 回目の吸着ステップにおける単位吸着剤質量当たりの吸着量 C_k を式(2.9)により算出する。

$$C_k = \frac{m_{ads,k}}{m_s} \quad (2.9)$$

m_s は吸着剤の MSC-30 の質量である。

2.5.2 実験条件・結果

表 2.5 に実験条件を示す。

表 2.5 実験条件

吸着質	R134a
吸着剤	MSC-30
吸着温度 [°C]	30, 40, 50, 60, 70
環境温度 [°C] (導入セル温度, 配管温度)	30
吸着剤質量 [g]	91.3

また、図 2.8 に吸着量測定結果を示す。なお今回示す吸着量測定の結果は本研究室の川上隼人氏が測定したデータを元に Dubinin - Astakhov 式（以下 D-A 式）でフィッティングを行った結果である。D-A 式は活性炭を吸着剤に使用した際の吸着等温式としてよく用いられる式である。D-A 式を式(2.10)に示す。

$$C = C_0 \exp \left\{ - \left[\left(\frac{R_{gas} T}{E_a} \right) \ln \left(\frac{P_{sat}}{P} \right) \right]^n \right\} \quad (2.10)$$

ここで、 C [kg/kg]は任意の吸着剤温度、吸着質圧力における平衡吸着量、 C_0 [kg/kg]は飽和吸着量、 R_{gas} [kJ/(kg·K)]は気体定数、 T [K]は吸着温度、 E_a [kJ/kg]は特性エネルギー、 P_{sat} [kPa]は各吸着温度における吸着質の飽和蒸気圧、 P [kPa]は平衡圧力、 n [-]は不均一性を表す。なお近似を行う際には、式(2.10)を式(2.11)のように式変形を行う。

$$\ln C = -E_a^{-n} \left[R_{gas} T \ln \left(\frac{P_{sat}}{P} \right) \right]^n + \ln C_0 \quad (2.11)$$

X 軸に $\left[R_{gas} T \ln \left(\frac{P_{sat}}{P} \right) \right]^n$ 、y 軸に $\ln C$ をとり、 n をパラメータとして決定係数 R^2 が最大となるように近似を行う。近似によって求められた 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 E_a を決定する．近似により決定された D-A 式のパラメータを表 2.6 に示す．

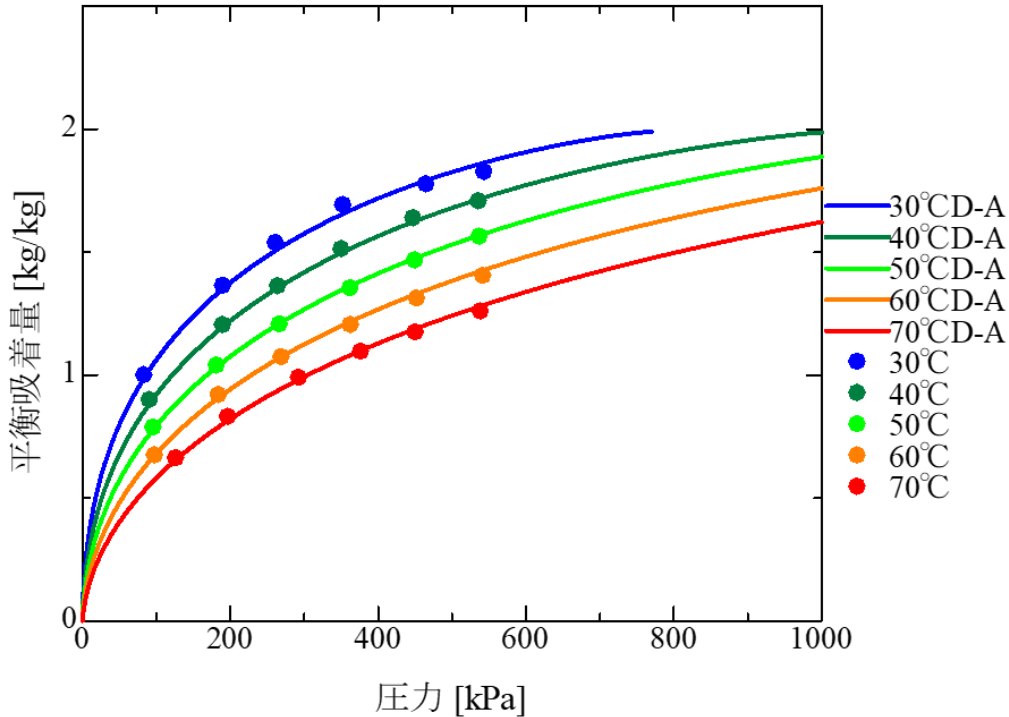


図 2.8 MSC-30/R134a 平衡吸着量

表 2.6 D-A 式パラメータ

C_0 [kg/kg]	1.99
E_a [kJ/kg]	72.6
n [-]	1.28

図 2.8 中のプロットは実験の測定データを，実線は D-A 式による近似結果を示す．近似の結果，平均誤差は 1.17%となっており，図 2.8 を見てもわかる通り精度よく近似できている．また Bidyut B. Saha ら^[4]が粉末状の活性炭を使用し，本実験と同様の吸着剤，吸着質の組み合わせで平衡吸着量を測定し，D-A 式で近似したデータと比較すると，高温条件での吸着量は本実験の方が小さくなっているが，全体の傾向は概ね一致しており，バインダを用いて熱交換器に塗布した条件でも，塗布を行っていない粉末状の吸着剤と同程度の吸着量が得られることが分かった．

2.6 吸着サイクル実験

本実験では図 2.2 の装置の概要図で示した通り，装置内に動力を回収するためのタービンを含んでいない．しかし，本実験装置で MSC-30 を塗布した吸着熱交換器に R134a を吸着させる吸着サイクルの実験を行い，サイクルの挙動や熱の移動量などを計測することで，実際に装置内にタービンを設置し，低温熱から動力を回収する際の効率予測などを行うことができる．よって本実験では，MSC-30 を塗布した吸着熱交換器を使用し，定容容器内で R134a を吸着させるサイクルの挙動および熱移動量を計測し，内部での圧力・温度変化を観察し，サイクルの挙動を把握する．

2.6.1 吸着サイクル概要

本実験での目標サイクルを図 2.9 に，サイクルの各過程における吸着質の移動概要を図 2.10 に示す．

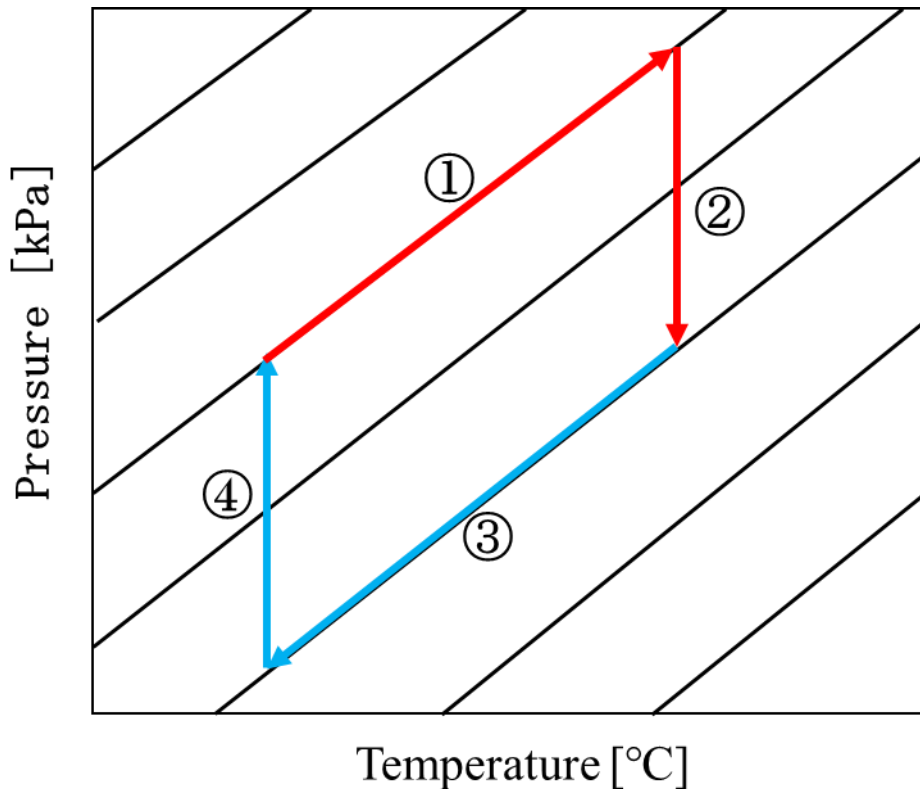


図 2.9 目標サイクル

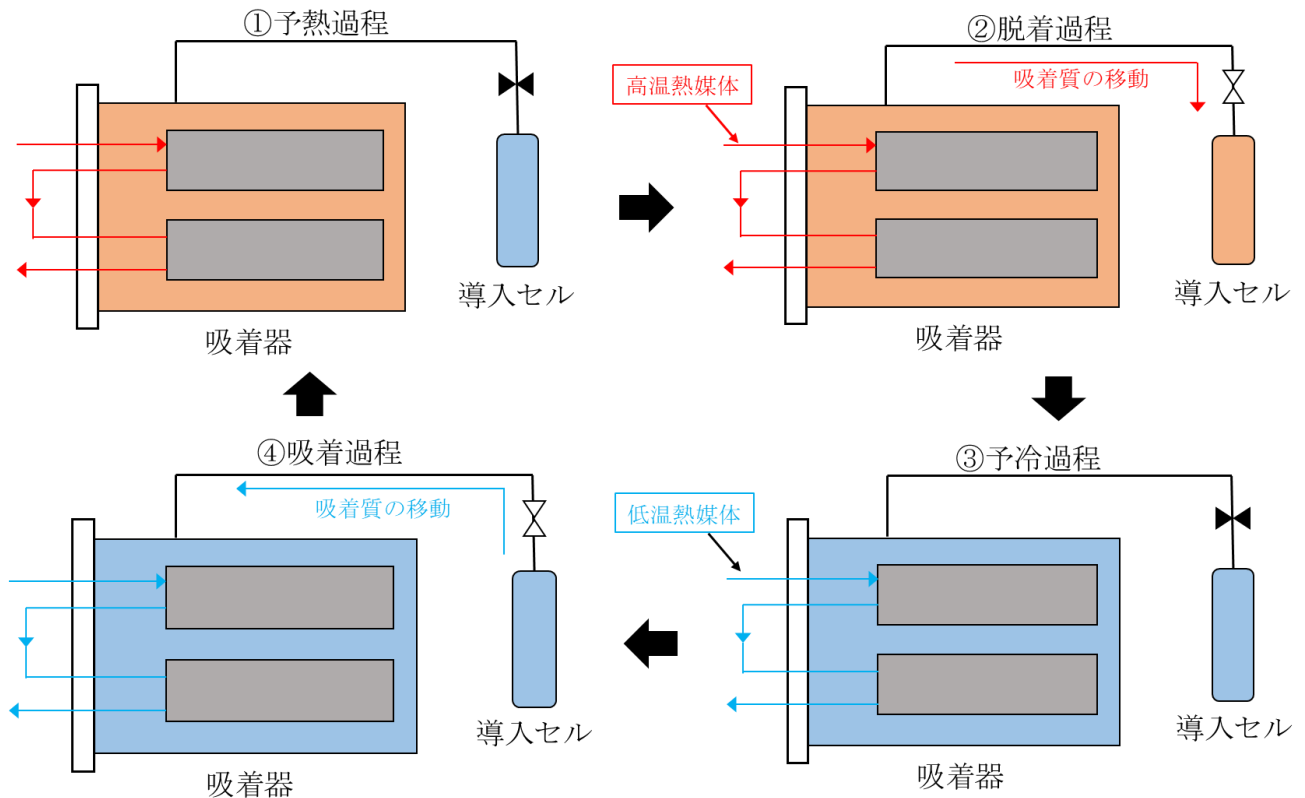


図 2.10 各過程の概要

図 2.9 に示したサイクルが本実験での目標となるサイクルである。なお、図 2.9 中の数字と図 2.10 に示した各過程に割り振った数字は対応している。図 2.9 中に描かれた黒い斜線は吸着等量線を示している。吸着等量線はその名の通り吸着量が等しい線であり、後述するが①の予熱過程および③の予冷過程では吸着等量線に沿って圧力と温度が変化する。なお、図 2.9 中の吸着等量線は図中上側の線ほど吸着量が多い。以下にサイクルを構成する 4 つの過程の概要について説明する。

① 予熱過程

吸着器と導入セルをバルブによって切り離し、恒温水循環器から高温の熱媒体を吸着熱交換器へと流し、吸着剤および吸着器内部の気体の吸着質の温度を任意の脱着温度まで上昇させる。理想的なサイクルでは予熱過程中には吸着量は変化しないが、実際のサイクルでは吸着器内部の温度が上昇したことで内部の圧力は上昇し、吸着していた吸着質の一部が脱着する。なお、本実験では④の吸着過程が終了した段階から開始するため予熱過程が最初の過程である。

② 脱着過程

吸着器と導入セルを切り離していたバルブを開け、吸着剤から吸着質を脱着させる。

脱着した吸着質は導入セルへと移動する。

③ 予冷過程

脱着過程が終了した後，再び吸着器と導入セルをバルブによって切り離す．恒温水循環器から低温の熱媒体を吸着熱交換器へと流し，吸着剤及び吸着器内部の気体の吸着質の温度を任意の吸着温度まで低下させる．予熱過程と同様に理想的なサイクルでは吸着量に変化しないが，実際のサイクルでは吸着器内部の温度が低下したことで，気体として存在していた吸着質の一部が吸着する．

④ 吸着過程

再び吸着器と導入セルを接続する．脱着過程で導入セルへと移動していた吸着質が吸着セルへと移動し，低温になった吸着剤へと吸着する．

以上 4 過程で 1 サイクルとする．

2.6.2 実験方法

以下にサイクル実験の実験手順を示す．なお手順 1 から 5 は実験の準備過程，手順 6 からがサイクル実験である．

1. 恒温循環装置から高温の熱媒体を吸着熱交換器に流し，吸着熱交換器の温度を 80°C まで上げる．温度が上がったらバルブ V5 以外をすべて開け，真空ポンプを用いて装置内部を真空引きし，12 時間以上装置内部を脱気して冷媒を脱着させる．
2. 冷媒の脱着が終了したら真空ポンプを停止し，V4 以外のバルブをすべて閉じる．その後，熱媒体の温度を調整して吸着剤の温度が吸着温度になるように設定する．この際，熱媒体の流量は $3\text{L}/\text{min}$ になるように調整する．また，空調を用いて環境温度が 30°C になるように調整する．
3. 温度と圧力が一定になるまで待つ．バルブ V2 を開き，バルブ V4 と V5 を調整し，導入セル及び配管内に冷媒を入れる．温度と圧力が定常になるまで待ち，温度と圧力を測定する．
4. バルブ V1 をゆっくりと開き冷媒を吸着させる．再び定常になるまで待って温度と圧力を計測する．この際バルブ V1 は開けたままにする．計測が終了したらバルブ V1 を閉める．
5. 手順 3, 4 を繰り返し，冷媒が吸着した状態での吸着器内の圧力が 500kPa になるまで装置内部に段階的に冷媒を導入する．

6. 手順 5 までが実験の準備段階でこれ以降サイクル実験を開始する．バルブ V1 以外をすべて閉じ，バルブ V1 は全開にする．その後，データの計測を開始すると同時に熱媒体の温度を脱着温度になるように設定し，予熱過程に入る．
7. 予熱過程が終了したらバルブ V4 を開けて吸着器と導入セルを接続し，任意の脱着時間の間だけ冷媒を脱着させる．
8. 脱着過程が終了したらバルブ V4 を完全に閉め，熱媒体の温度を吸着温度になるように設定し，予冷過程に入る．
9. 予冷過程が終了したらバルブ V4 を開けて吸着器と導入セルを接続し，任意の吸着時間の間だけ冷媒を吸着させる．
10. 手順 6 から 9 の操作で 1 サイクルが終了する．同様に 6 から 9 の操作を行い 2 サイクル分のデータを連続して取得する．

本実験でサイクルの開始点圧力を 500kPa にそろえているのは，初期状態で 500kPa の条件であれば本実験における温度範囲で装置の耐圧限界である 1MPa を超えないからである．

2.6.3 実験条件および結果

吸着サイクル実験の実験条件を表 2.7 に示す．

表 2.7 実験条件

脱着温度 [°C]	60,70
吸着温度 [°C]	30,40
吸着・脱着時間 [sec]	6,60,900
予冷・予熱時間 [sec]	3600

表 2.7 の条件の組み合わせで計 12 種類のサイクルのデータを取得する．図 2.11 から図 2.14 に各実験での結果を示す．なお実験では同じ条件のサイクルを 2 サイクル連続して行っているが，ここで示す結果は 2 サイクル目の結果である．2 サイクル目を結果として使用する理由は，1 サイクル目は定常状態からサイクルを開始しているが，実際の吸着サイクルでは連続的にサイクルを稼働しているため，定常状態にはなりえない．そのため実際のサイクルに近い結果である 2 サイクル目を使用する．

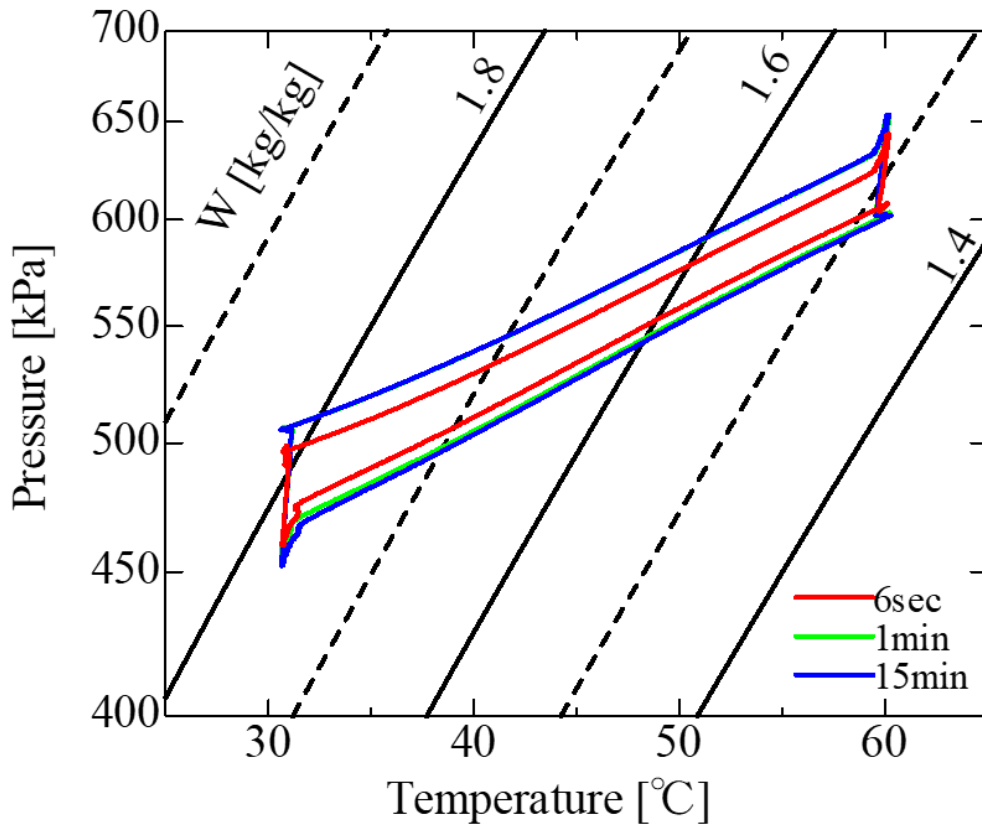


図 2.11 吸着温度 30°C, 脱着温度 60°C サイクル

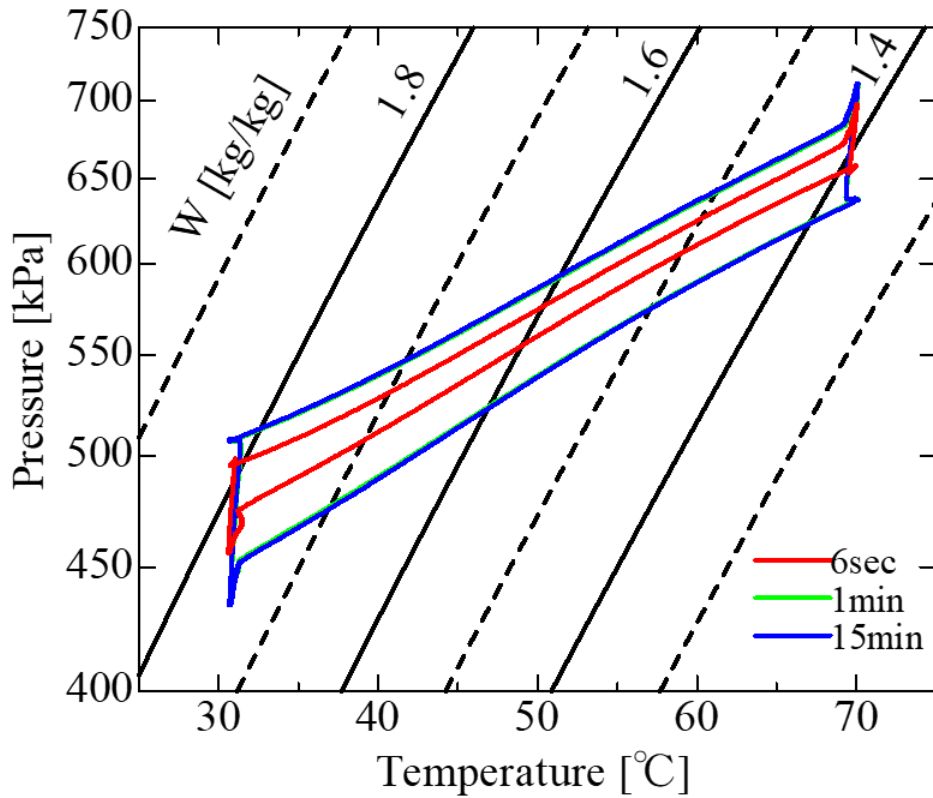


図 2.12 吸着温度 30°C, 脱着温度 70°C サイクル

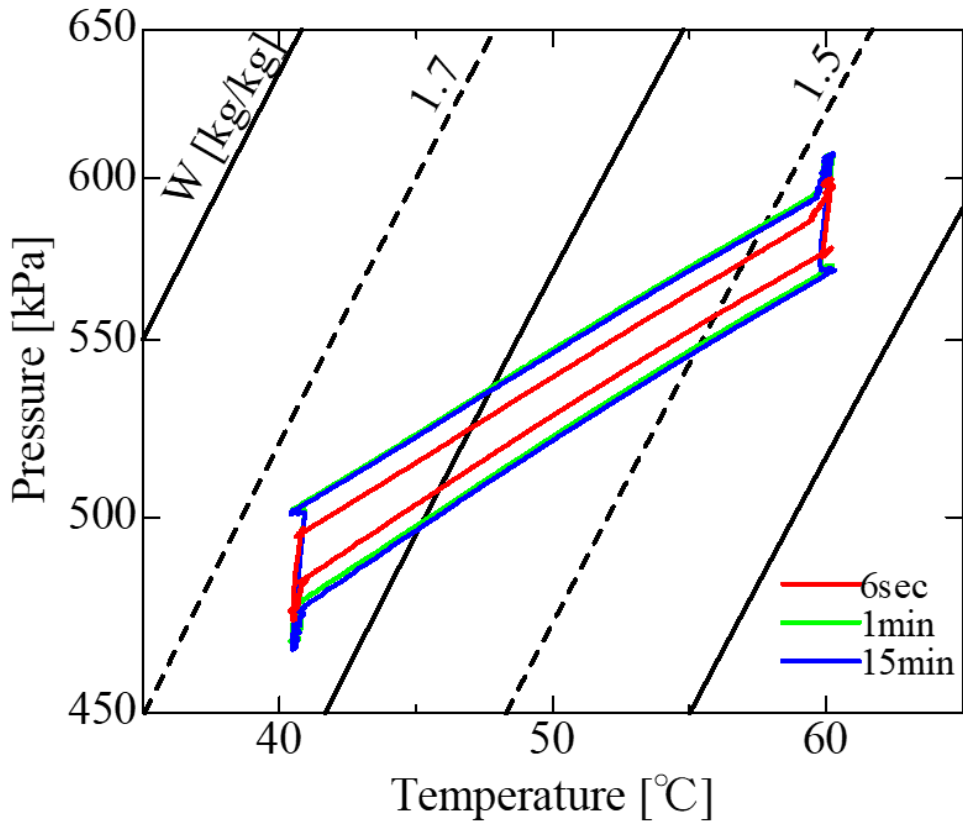


図 2.13 吸着温度 40°C, 脱着温度 60°C サイクル

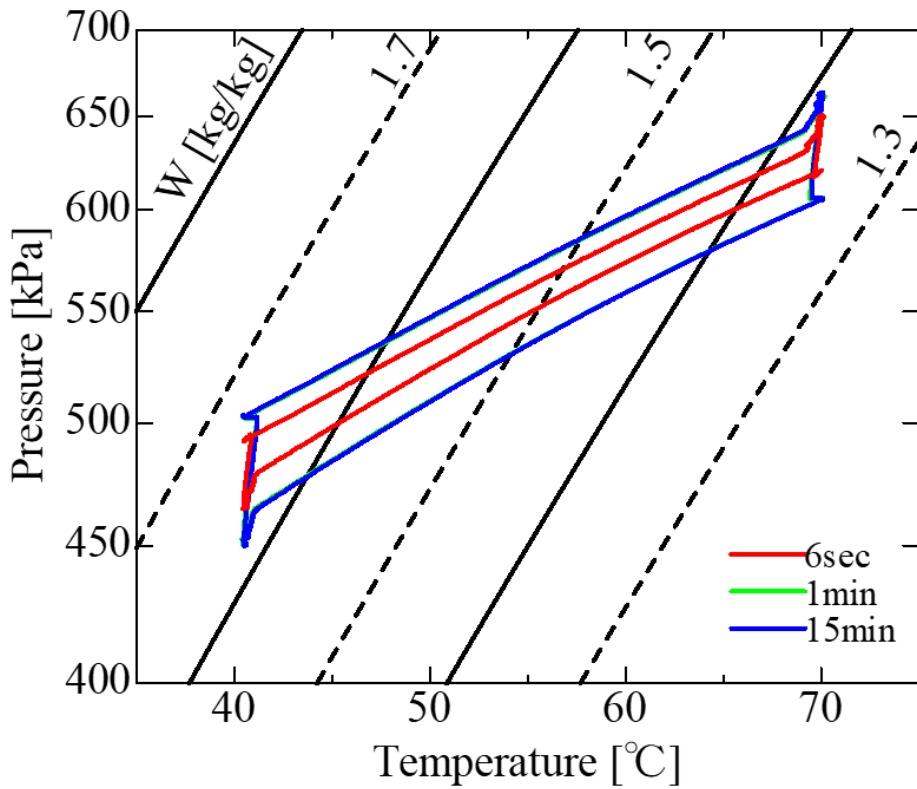


図 2.14 吸着温度 40°C, 脱着温度 70°C サイクル

まずは図 2.11 と図 2.12, 図 2.13 と図 2.14 のサイクルを比較する. これらの結果はそれぞれ吸着温度が等しい条件下で, 脱着温度を変化させた場合の比較である. 脱着温度が高いほど脱着量は増加するため, 脱着温度が高いサイクルほど脱着過程終了時の吸着量が小さくなっている. また, 脱着量が大きいほど, 多くの吸着質が導入セルへと移動するため, 予冷過程中の吸着器内部の吸着質の量が少なくなっており, 予冷過程終了時の圧力が低くなっていることが分かる. 本実験では吸着過程, 脱着過程における圧力変化が大きい方が望ましいため, 吸着温度一定の条件では脱着温度が高いほど適している.

次に, 吸着および脱着過程時間の違いによる結果の比較を行う. 図 2.11 から図 2.14 にそれぞれ吸着, 脱着時間として 6 秒間, 1 分間, 15 分間をとったサイクルの結果を示している. また, 表 2.8 にそれぞれのサイクルの吸着及び脱着過程の圧力の変化量を示す. 温度条件にかかわらず, 1 分間と 15 分間の吸着, 脱着時間をとったサイクルはほとんど同じ挙動を示しており, わずかに 15 分間のサイクルの方が圧力変化の大きなサイクルになっている. このことから本実験に使用した吸着剤, 吸着質の組み合わせでは約 1 分間の吸着, 脱着時間で十分に吸着現象が進行することが分かった. 一方で 6 秒間のサイクルでは他の時間条件と比較してサイクルが小さくなっており, 6 秒間の吸着, 脱着時間では不十分であることが分かった. 以上のことから本実験装置では吸着平衡までは達しないものの, 約 6 秒から 1 分間の吸着・脱着時間で十分な吸着現象が発生しており, サイクルの時間を短縮する際には 1 分間の吸着・脱着時間を目安に考えると良いことが分かった.

また, すべての条件のサイクル結果に共通しているが, 予冷と予熱過程では本来吸着量に変化しないが, 実際のサイクルでは大きく吸着量に変化していることが分かる. 例として図 2.15 に吸着温度 30°C, 脱着温度 60°C の条件における実験結果と理想サイクルの比較図を示す. 図 2.15 を見てわかる通り, 実際のサイクルでは理想的なサイクルと大きく異なる挙動を示している. これは吸着器内部の死容積に原因があると考えられる. 死容積空間には気体の吸着質が存在できるため, 予冷過程では吸着材の温度が下がるに連れて死容積空間にあった吸着質が吸着する. 予熱過程では吸着材の温度が上昇するにつれて吸着しきれなくなった吸着質が死容積空間に向けて脱着する. そのため図 2.15 のように理想的なサイクルとは大きく異なった挙動を示したと考えられる. そのため実際の装置では可能な限り死容積を削減する必要がある.

表 2.8 吸着・脱着過程の圧力差

		脱着過程	吸着過程
吸着-脱着温度[°C]	吸着・脱着時間	圧力差[kPa]	圧力差[kPa]
30-60	6sec	32.59	35.24
	1min	50.54	52.76
	15min	51.05	52.85
30-70	6sec	41.60	34.28
	1min	71.90	71.70
	15min	74.34	72.99
40-60	6sec	20.25	21.34
	1min	35.49	34.19
	15min	37.06	35.48
40-70	6sec	25.01	27.60
	1min	49.98	52.16
	15min	57.68	52.55

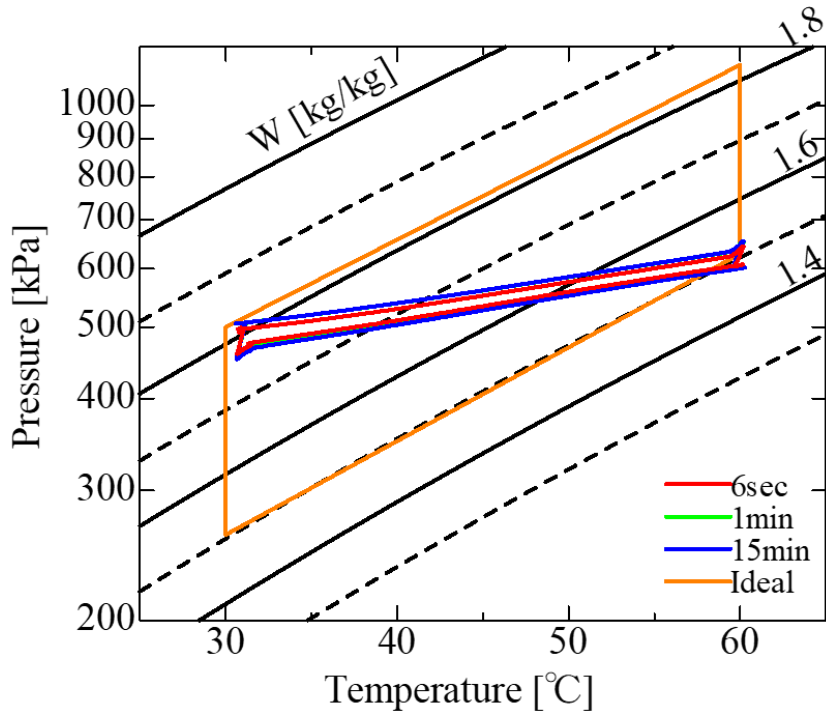


図 2.15 吸着温度 30°C，脱着温度 60°C 条件での実験結果と理想サイクル

第 3 章

吸着サイクルシミュレーション

3.1 目的

第 2 章では吸着熱交換器を用いたサイクル実験を行い，その挙動に関して議論した．結果は，吸着器内部の死容積が原因で理想的なサイクルと比較して大きく異なる挙動を示していた．理想的なサイクルにするには実質的に死容積が 0 の装置を使用する必要があるが，実際の装置で死容積を多きく減らすことは容易ではなく，コスト面でも現実的ではない．そこで第 2 章で行った実験の結果を再現するシミュレーションモデルを作成することで，実験では行わなかった条件でのシミュレーションや死容積を大きく減らした条件でのサイクル挙動を把握し，第 4 章で行う動力回収サイクルの性能予測に利用する．

3.2 シミュレーションモデル

3.2.1 吸着等温線

本章で行う吸着サイクルシミュレーションでも，平衡吸着量の算出には第 2 章で紹介した D-A 式を用いる．改めて D-A 式を式(3.1)に，D-A 式の各種パラメータを表 3.1 に示す．

$$C = C_0 \exp \left\{ - \left[\left(\frac{R_{gas} T}{E_a} \right) \ln \left(\frac{P_{sat}}{P} \right) \right]^n \right\} \quad (3.1)$$

表 3.1 D-A 式パラメータ

C_0 [kg/kg]	1.99
E_a [kJ/kg]	72.6
n [-]	1.28

3.2.2 吸着速度式

吸着式冷凍機などの吸着現象を利用した機器のシミュレーションには吸着速度の式が必要となる。現在一般的に用いられている吸着速度式は、線形推進力モデル（Linear Driving Force, 以降 LDF モデル）である。LDF モデルを式(3.2)に示す。

$$\frac{dw}{dt} = k_m(W - w) \quad (3.2)$$

ここで $k_m[1/s]$ は R134a と MSC-30 活性炭の組における物質移動係数、 $W[kg/kg]$ は任意の温度、圧力における平衡吸着量、 $w[kg/kg]$ は吸着量を示す。以下に k_m の算出方法を記載する。

まず式(3.2)を式(3.3)により無次元化する。

$$X(t) = \frac{w(t)-w(0)}{W-w(0)} \quad (3.3)$$

ここで $w(t)$ は吸着開始から t 秒後の吸着量、 $w(0)$ は吸着開始時の吸着量、 W は平衡吸着量である。式(3.3)を用いて式(3.2)を変形すると式(3.4)になる。

$$\frac{dX(t)}{dt} = k_m[1 - X(t)] \quad (3.4)$$

次に式(3.4)を積分すると式(3.5)になる。

$$X(t) = 1 - \exp(-k_m \cdot t) \quad (3.5)$$

式(3.5)と 1 次遅れ応答の時定数の式(3.6)を比較すると $k_m=1/\tau$ となる。

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.6)$$

よって実験値を式(3.3)で無次元化し、式(3.6)を用いて実験値とのフィッティングにより時定数 τ を算出する。そして τ の逆数を物質移動係数 k_m として使用する。計算した時定数を表 3.2 に示す。

表 3.2 時定数

吸着剤温度 [°C]	時定数[s]
30°C	6.442
40°C	4.692
50°C	2.527
60°C	2.376
70°C	2.279

表 3.2 に示したように時定数は 5 つの温度条件の値のみ算出している．そのため例えば 35°C の時定数に関して正確な値が判明していない．通常吸着速度は吸着剤の温度によって変化し，高温ほど吸着速度が速くなる．そこで，算出されていない温度での時定数は，その前後の時定数の間を線形に変化すると仮定して補完する．なお本実験のサイクルは，第 2 章で説明した通り予想と比べて非常に小さな圧力変化のサイクルになっており，吸着及び脱着過程での吸着量の変化が小さい点，バインダを用いて吸着剤を塗布している点など一般的な吸着サイクルとは状況が異なる．そのためここで算出した時定数は本実験装置に固有の値であり，一般的に使用できる値ではないと考えられる．

3.2.3 物質収支式

本項では吸着器および導入セル内部の気体の吸着質の物質収支式を示す．まずは導入セル内の物質収支式を式(3.7)に示す．

$$\frac{dm_l}{dt} = \frac{\pi d^4 \rho (P_v - P_l)}{128 \mu l} \quad (3.7)$$

ここで m_l [kg] は導入セル内部の気体の吸着質の質量， d [m] は吸着器と導入セルを接続する配管の内径， ρ [kg/m³] は導入セル内の密度， μ [Pa·s] は吸着質の粘性係数， P_v [Pa] は吸着器内の圧力， P_l [Pa] は導入セル内の圧力， l [m] は配管の長さを表す．式(3.7)はハーゲンポアズイユの式であり，本シミュレーションでは吸着器と導入セルを接続する配管内の流れは層流であると仮定している．また，式(3.7)は吸着器と導入セル間での吸着質の移動量を示しているため，吸着器と導入セルがバルブによって切り離されている予熱及び予冷過程では式(3.7)は使用しない．

次に式(3.8)に吸着器内部の気体の吸着質の物質収支式を示す．

$$\frac{dm_v}{dt} = -m_s \frac{dw}{dt} - \delta \frac{dm_l}{dt} \quad (3.8)$$

ここで m_v [kg] は吸着器内の気体の吸着質の質量， m_s [kg] は吸着剤質量， δ [-] は過程ごとに値が変化し，吸着及び脱着の過程では $\delta=1$ ，予熱及び予冷の過程では $\delta=0$ である．

3.2.4 吸着質エネルギー収支式

本シミュレーションでは吸着器内部の気体の吸着質，吸着剤，吸着器本体，導入セルの 4 つにそれぞれエネルギー収支式を立てて計算を行う．吸着器は，第 2 章で説明した通り，吸着熱交換器がある程度の容積を持つ容器に覆われた構造をしている．そのため，こ

ここで説明する吸着器本体とは、吸着熱交換器を覆う容器のことを指す。まずは吸着器内部の気体の吸着質のエネルギー収支式を式(3.9)に示す。

$$m_v c_v \frac{dT_v}{dt} = h_s A_s (T_s - T_v) + h_c A_c (T_c - T_v) - \frac{dm_l}{dt} c_l (T_v - T_l) \quad (3.9)$$

ここで m_v [kg]は吸着器内の気体の吸着質の質量、 c_v [J/kg·K]は吸着器内の気体の吸着質の比熱、 T_v [K]は吸着器内のバルク温度、 h_s [W/m²·K]は吸着剤と吸着器内の気体の吸着質間での熱伝達率、 A_s [m²]は吸着剤の伝熱面積、 T_s [K]は吸着剤温度、 h_c [W/m²·K]は吸着器内の気体の吸着質と吸着器本体との熱伝達率、 A_c [m²]は吸着器本体の伝熱面積、 T_c [K]は吸着器本体の温度、 c_l [J/kg·K]は導入セル内の吸着質の比熱、 T_l [K]は導入セル温度を表す。すなわち、式(3.9)の右辺第一項は吸着剤と吸着器内の気体の吸着質間での伝熱を、右辺第二項は吸着器内の気体の吸着質と吸着器本体との間の伝熱を、第三項は導入セルから吸着器へ移動した熱量を示している。なお、第2章の実験装置の値 $A_s=1.05$ 、 $A_c=0.24$ を使用する。また式(3.9)中の熱伝達率は式(3.10)により計算される。

$$h = N_{ul} \frac{k}{L} \quad (3.10)$$

h [W/m²·K]は熱伝達率、 N_{ul} はヌセルト数、 k [W/m·K]は気体の吸着質の熱伝導率、 L [m]は代表長さを表す。また式(3.10)中のヌセルト数は吸着器内の流れが層流自由対流と仮定して式(3.11)^[8]にて算出される。

$$N_{ul} = 0.68 + \frac{0.670 R_a^{1/4}}{\left[1 + (0.492/P_r)^{9/16}\right]^{4/9}} \quad (3.11)$$

R_a はレイリー数、 P_r はプラントル数を表す。 R_a は式(3.12)によって計算する。

$$R_a = \frac{g \beta (T - T_v) L^3}{\nu^2} P_r \quad (3.12)$$

g [m/s²]は重力加速度、 β [1/K]は熱膨張率、 T は吸着器内の気体の吸着質と熱伝達を行う対象の温度 (T_s または T_c)、 ν [m²/s]は動粘性係数を表す。以上の式から吸着器内の気体の吸着質のエネルギー収支を計算する。なお、式(3.10)から式(3.12)中の各物性値は、物性値計算プログラムの REFPROP によって随時計算される。

3.2.5 吸着剤エネルギー収支式

次に吸着剤のエネルギー収支式を式(3.13)に示す。

$$(C_{HEX} + m_s w c_{vl}) \frac{dT_s}{dt} = h_s A_s (T_v - T_s) + h_r A_s (T_c - T_s) + m_s q_{ad} \frac{dw}{dt} + \dot{m}_f c_f \varepsilon (T_{fi} - T_s) \quad (3.13)$$

ここで、 C_{HEX} [J/K]は吸着熱交換器の熱容量、 c_{vl} [J/kg·K]は吸着状態の吸着質の比熱、 h_r [W/m²·K]は吸着剤と吸着器本体との間の放射伝熱係数、 q_{ad} [kJ/kg]は吸着熱、 \dot{m}_f [kg/s]は

吸着熱交換器を流れる熱媒体の質量流量， $c_f[\text{J/kg}\cdot\text{K}]$ は熱媒体の比熱， $\varepsilon[-]$ は吸着熱交換器の熱交換有効度， $T_{in}[\text{K}]$ は吸着熱交換器を流れる熱媒体の入り口温度を表す．すなわち右辺第一項は吸着剤と気体の吸着質との伝熱を，右辺第二項は吸着剤と吸着器本体との伝熱を，右辺第三項は吸着現象により発生する吸着発熱を，右辺第四項は吸着剤と吸着熱交換器内を流れる熱媒体との間の伝熱を表す． C_{HEX} で表される吸着熱交換器の熱容量は，熱交換器本体の熱容量，塗布されている活性炭の熱容量，活性炭を塗布する際に使用したバインダの熱容量を含み，そのそれぞれの値を表 3.3 に示す．

表 3.3 吸着熱交換器の熱容量 (2 枚の合計値)

	質量[g]	比熱[J/g·K]	熱容量[J/K]
熱交換器	1393.6	0.91	1260.6
吸着剤	91.3	1.30	118.7
バインダ	11.8	1.80	21.4

また， h_r は式(3.14)にて算出した．

$$\frac{\sigma}{\varepsilon_s + \frac{A_s}{A_c}(\frac{1}{\varepsilon_c} - 1)}(T_c^2 + T_s^2)(T_c + T_s) \quad (3.14)$$

σ はステファンボルツマン定数， ε_s は吸着剤の放射率， ε_c は吸着器本体の放射率を表す．本シミュレーションでは $\varepsilon_s=0.9$ ， $\varepsilon_c=0.07$ とした．また，式(3.13)中の \dot{m}_f および c_f は吸着熱交換器内を流れる熱媒体の温度によって変化し，それぞれ式(3.15)，(3.16)で計算される．

$$\dot{m}_f = Q(-0.00137T^2 - 0.3399T + 1050.662) \quad (Q=0.05[\text{L/s}]) \quad (3.15)$$

$$c_f = 7.29 \times 10^{-9}T^4 - 8.9 \times 10^{-7}T^3 + 4.84 \times 10^{-6}T^2 + 5.028 \times 10^{-3}T + 3.581907 \quad (3.16)$$

ただし，式(3.15)および式(3.16)中の T は絶対温度ではなくセルシウス温度を使用する．なお式(3.15)の Q は熱媒体の体積流量で，実験では $3[\text{L/min}]$ の設定で行ったためその値を使用する．さらに，式(3.13)中の ε は式(3.17)にて計算する．

$$\varepsilon = 1 - \exp(-Ntu) \quad (3.17)$$

ここで Ntu は吸着熱交換器の伝熱単位数であり，式(3.18)で算出される．

$$Ntu = \frac{UA_s}{\dot{m}_f c_f} \quad (3.18)$$

式(3.17)と(3.18)は以下の計算式から導出される．吸着熱交換器の対数平均温度差 ΔT_{lm} は吸

着熱交換器を流れる熱媒体の入口温度 T_{fi} と出口温度 T_{fo} を用いて式(3.19)出計算される。

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_s - T_{fo}) - (T_s - T_{fi})}{\ln \frac{T_s - T_{fo}}{T_s - T_{fi}}} = \frac{T_{fi} - T_{fo}}{\ln \frac{T_s - T_{fo}}{T_s - T_{fi}}} \quad (3.19)$$

また吸着剤と吸着熱交換器内を流れる熱媒体との間の伝熱量 Q は式(3.20)で計算される。

$$Q = UA_s \Delta T_{ln} = \dot{m}_f c_f (T_{fi} - T_{fo}) \quad (3.20)$$

式(3.20)を変形して式(3.19)を代入し、以下の計算にて式(3.17), (3.18)を導出する。

$$\frac{UA_s}{\dot{m}_f c_f} = \frac{T_{fo} - T_{fi}}{\Delta T_{ln}} = -\ln \frac{T_s - T_{fo}}{T_s - T_{fi}} \quad (3.21)$$

$$\frac{T_s - T_{fo}}{T_s - T_{fi}} = \exp\left(-\frac{UA_s}{\dot{m}_f c_f}\right) = \exp(-Ntu) \quad (3.22)$$

$$\varepsilon \equiv 1 - \exp(-Ntu) = 1 - \frac{T_s - T_{fo}}{T_s - T_{fi}} = \frac{T_{fo} - T_{fi}}{T_s - T_{fi}} \quad (3.23)$$

式(3.23)を式(3.20)に代入すると、式(3.13)の右辺第三項になる。

また、式(3.13)中の吸着熱 Q_{ad} は、D-A 式のパラメータを用いて、Clausius - Clapeyron の式から算出する。Clausius - Clapeyron の式より、吸着熱 q_{ad} が式(3.24)で表される。

$$q_{ad} = -R \frac{d \ln P}{d(1/T)} \quad (3.24)$$

また、蒸発潜熱 q_{LH} が式(3.25)で表される。

$$q_{LH} = -R \frac{d \ln P_{sat}}{d(1/T)} \quad (3.25)$$

ここで、D-A 式を式変形すると式(3.26)が得られる。

$$\ln P = -\frac{E_a}{R_{gas} T} \left[\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \right]^{1/n} + \ln P_{sat} \quad (3.26)$$

式(3.26)の両辺を $1/T$ で微分して式(3.24), (3.25)を代入すると式(3.27)が導出される。

$$q_{ad} = q_{st} + E_a \left[\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \right]^{1/n} \quad (3.27)$$

以上より Q_{ad} は式(3.27)によって計算される。

3.2.6 吸着器本体のエネルギー収支式

次に吸着器本体のエネルギー収支式を式(3.28)に示す。

$$m_c c_c \frac{dT_c}{dt} = h_c A_c (T_v - T_c) + h_r A_s (T_s - T_c) \quad (3.28)$$

ここで m_c [kg]は吸着器本体の質量、 c_c [J/kg·K]は吸着器本体の比熱を表す。すなわち右辺

第一項は吸着器本体と気体の吸着質の間の伝熱を，右辺第二項は吸着器本体と吸着剤との間の伝熱を表す．

3.2.7 導入セルのエネルギー収支式

次に導入セルのエネルギー収支式を式(3.29)に示す．

$$m_l c_l \frac{dT_l}{dt} = U_l A_l (T_a - T_l) + \delta \frac{dm_l}{dt} c_l (T_v - T_l) \quad (3.29)$$

ここで m_l [kg]は導入セル内の吸着質の質量， c_l [J/kg·K]は吸着質の比熱， U_l [W/m²·K]は導入セルと外部との間の熱通過率， δ は吸着器と導入セルの接続状態を表し，吸着及び脱着過程では1を，予熱及び予冷過程では0となる．すなわち右辺第一項は導入セル内の吸着質と外部との伝熱を，右辺第二項は吸着及び脱着過程において，導入セル内の吸着質と吸着器内の吸着質との間で移動した熱量を表す．なお U_l の値は本来導入セル容器の内部及び外部での熱伝達率によって変化するが，ここでは定数とし実験結果から概算した値5.13を使用する．また，ここまでの収支式に記載した各種数値を表3.4にまとめて示す．

表 3.4 収支式各種数値

吸着熱交換器	
C_{HEX} [J/K]	1400.7
A_s (吸着剤伝熱面積) [m ²]	1.05
m_s [g]	91.3
吸着器本体	
外径 [m]	0.165
高さ [m]	0.380
A_c [m ²]	0.24
m_c [kg] × c_c [J/ kg·K]	25 × 590
配管	
内径 d [m]	0.0094
長さ l [m]	1.0
導入セル	
A_l [m ²]	0.2173

3.3 サイクルシミュレーション

本項では、これまでに示してきたシミュレーションモデルを用いて実際にシミュレーションを行い実験結果との比較を行う。シミュレーションにおける条件を表 3.5 に示す。なお実際には吸着器と導入セルを結ぶ配管の温度変化も計算に含めるべきだが、吸着器や導入セルと比較するとシミュレーションに及ぼす影響は小さいと考えられるため、ここでは無視して計算した。ただし、吸着サイクル実験中は図 2.7 中のバルブ V-6 によって吸着器と導入セルの接続がコントロールされており、配管と吸着器は常に接続された状態にある。そこで、装置内部に入っている冷媒の量を正確に与えるために、配管の容積を吸着器の死容積に足した合計値をシミュレーション上での吸着器の死容積とした。

表 3.5 シミュレーション条件

脱着温度 [°C]	60,70
吸着温度 [°C]	30,40
吸着・脱着時間 [sec]	60,900
予冷・予熱時間 [sec]	3600
死容積（死容積+配管容積）[cm ³]	6376.7
導入セル容積 [cm ³]	3754.8

基本的に条件は第 2 章の実験時の条件と変わらないが、吸着・脱着時間が 6 秒間のサイクルでは十分に吸着現象が進行しなかったため、吸着・脱着時間は 1 分間と 15 分間の 2 条件に変更した。また、その他の条件として以下の条件を用いた。

- ・サイクルは吸着過程終了後から開始し、1 周目のサイクル開始圧力は吸着器、導入セルともに 500kPa とする。
- ・吸着器、導入セル内の気体の吸着質 m_v および m_l の初期値は REFPROP を用いて密度 $\rho=\rho(T,P)$ を温度と圧力から計算し、各容器の体積をかけて算出する。
- ・導入セルの初期温度は環境温度の 30°C とし、吸着器側の吸着剤、気体の吸着質、吸着器本体の初期温度は吸着温度と同じとする。
- ・サイクルは 2 周連続で稼働させ、2 周目の結果をシミュレーションの結果として比較する。

また、サイクルの計算には以下の仮定を用いる。

- 1 吸着器内のバルク温度，吸着剤の温度，導入セルの温度は位置によらず等しい。
- 2 吸着器内で吸着質は直ちに拡散し，吸着熱交換器に塗布された吸着剤への吸着量は位置によらず等しい。
- 3 吸着器および導入セルそれぞれの内部において圧力分布及び温度分布は生じない。

以上の条件のもとシミュレーションを行った。最後の条件は，実験で2周目のサイクルを結果としたのと同様に，連続的にサイクルを稼働させた状態を再現するために設けたものである。図 3.1~3.4 にシミュレーションの結果を示す。なお図の名称にはそれぞれのサイクルの条件を記載しているが，吸着温度を T_{ad} ，脱着温度を T_{de} ，予冷及び予熱過程の時間を t で示している。 t はあくまで吸着及び脱着過程の時間を示すものであり，サイクル一周の時間ではない。また図中の青色のサイクルが実験結果のサイクルを，オレンジ色のサイクルがシミュレーション結果のサイクルを示す。

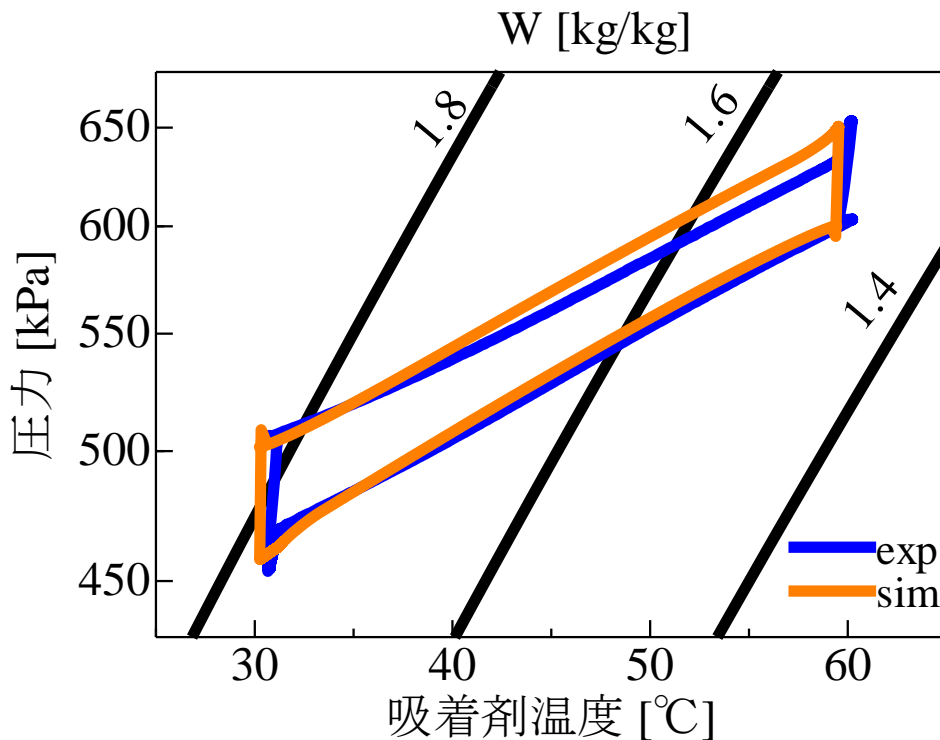


図 3.1(a) $T_{ad}=30^{\circ}\text{C}$ ， $T_{de}=60^{\circ}\text{C}$ ， $t=1\text{min}$

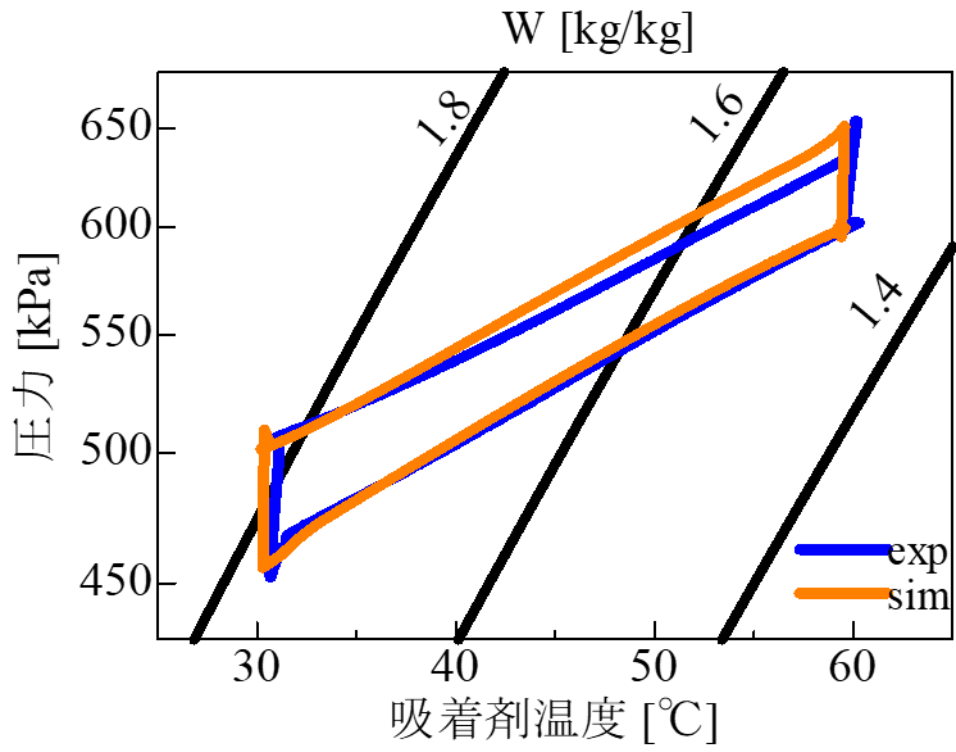


图 3.1(b) $T_{ad}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=60^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{min}$

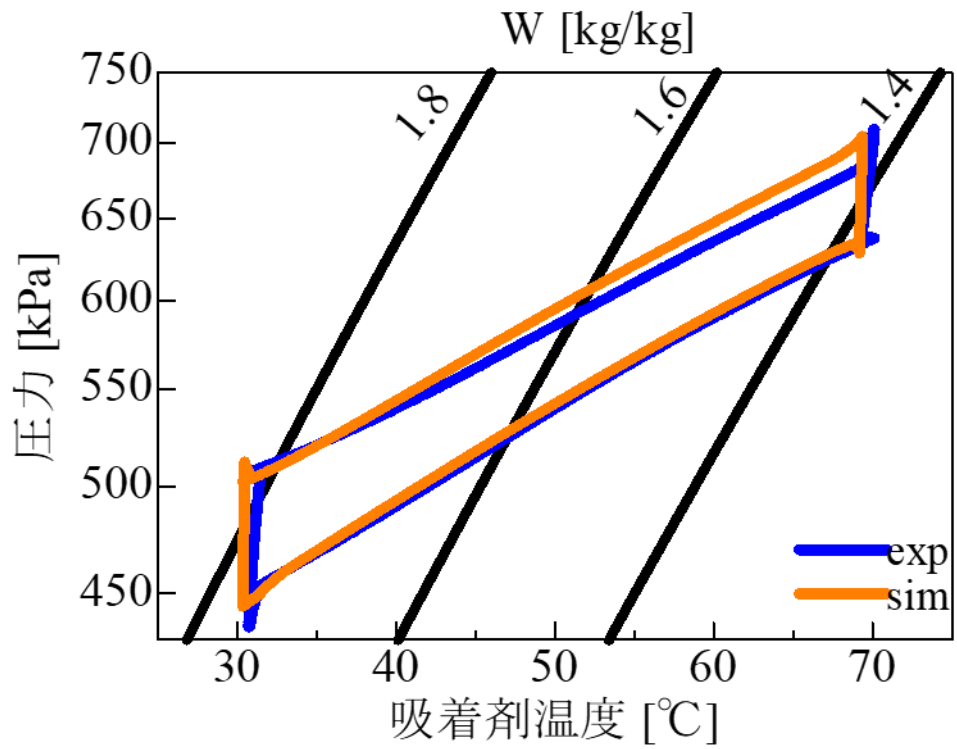


图 3.2(a) $T_{ad}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=70^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{min}$

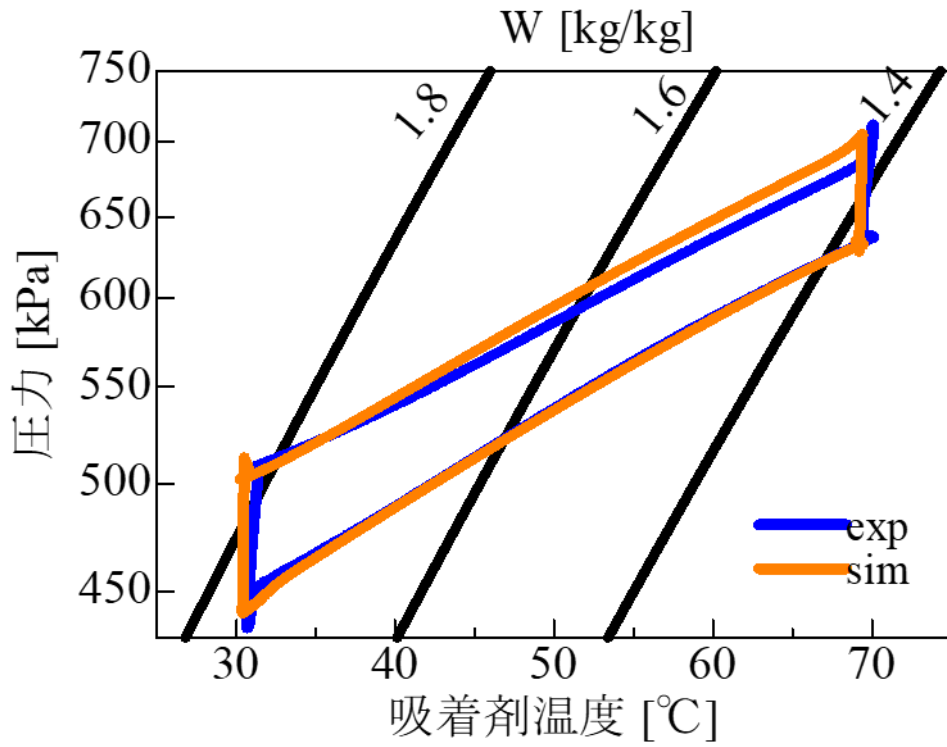


图 3.2(b) $T_{ad}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=70^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{min}$

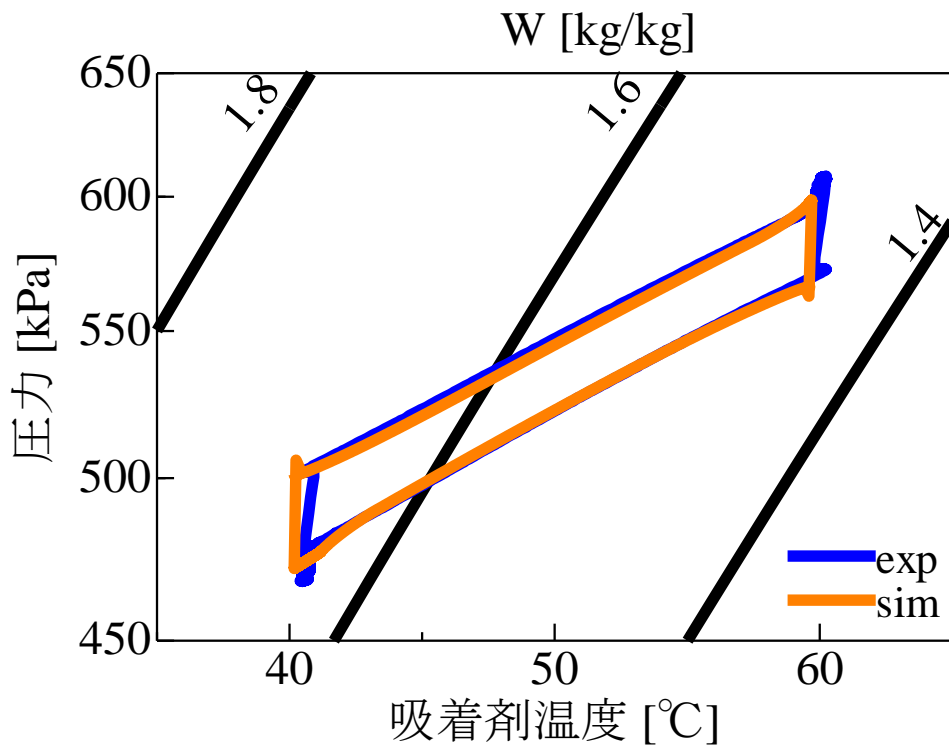


图 3.3(a) $T_{ad}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=60^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{min}$

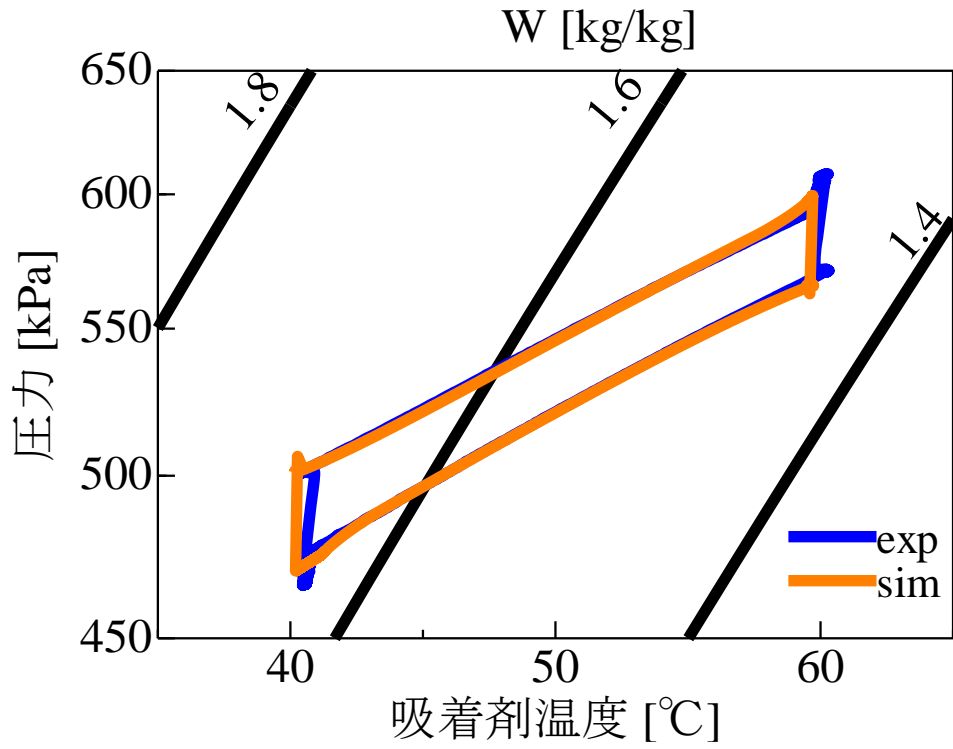


图 3.3(b) $T_{ad}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=60^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{min}$

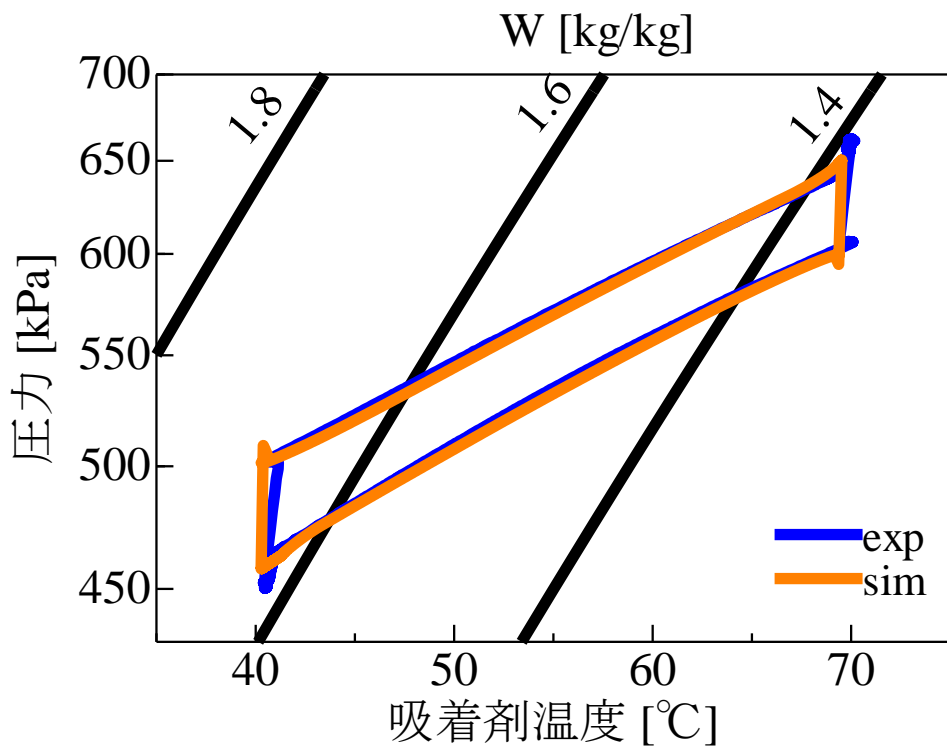


图 3.4(a) $T_{ad}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=70^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{min}$

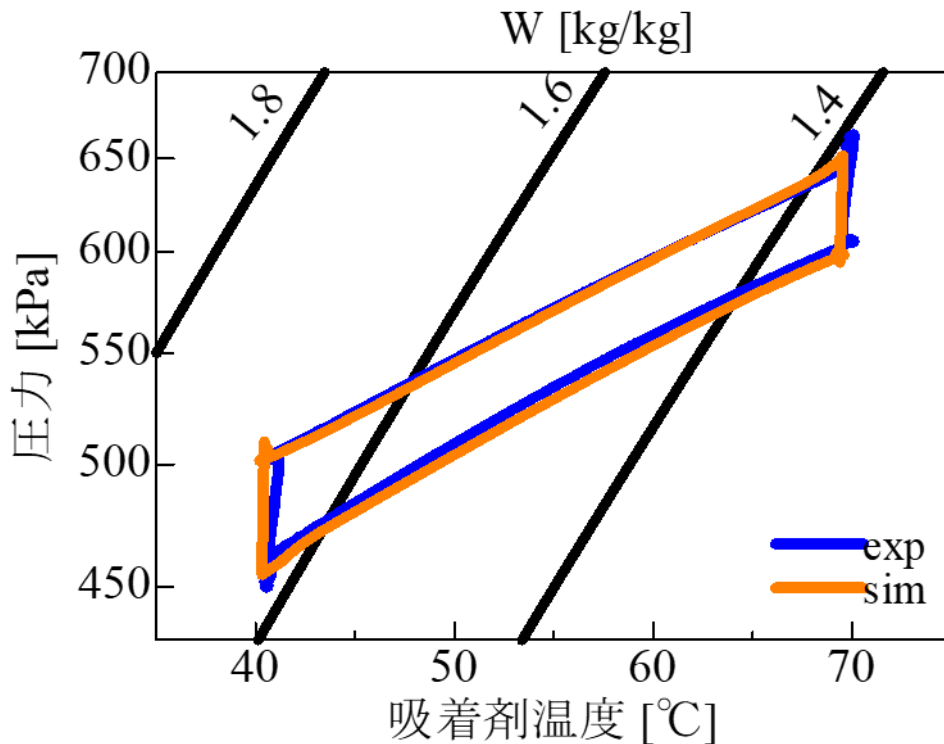


図 3.4(b) $T_{ad}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=70^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{min}$

図 3.1～図 3.4 を見ると、実験結果のサイクルとシミュレーション結果のサイクルは概ね一致している。また、吸着・脱着時間の違いによるサイクルの挙動の変化は実験の場合と同様にほとんど見られなかった。なお図中の斜めの黒線は任意の温度、圧力における吸着量を示す。

3.4 死容積削減サイクル

第 2 章で使用した実験装置は、吸着器内部の死容積が非常に大きかったため目標としていたサイクルと比較して圧力変化の小さなサイクルとなったと説明した。そのためここまでの吸着サイクルシミュレーションでも実験結果をシミュレーションで表すために同様の死容積を持つ吸着器での計算を行った。現実には吸着器内部の死容積を大きく減らすことは容易ではないが、シミュレーション上ではその計算が行える。そのため、ここからは吸着器の死容積を 0 としたサイクルのシミュレーション結果を示す。なお吸着器の死容積を 0 として計算するが、配管及び導入セルの容積は変えずに計算を行うため、厳密には配管容積が実質的な吸着器の死容積としてふるまう。すなわち理想的なサイクルとは異なり、予冷・予熱過程中にも配管部分のわずかな空間によって吸着・脱着が発生する。計算条件は

死容積ありの場合と同様とするが、 T_s , T_v , T_l のエネルギー収支式に関して一部計算式を変更する。

$$m_v c_v \frac{dT_v}{dt} = h_s A_s (T_s - T_v) + h_c A_c (T_c - T_v) \tag{3.30}$$

$$(C_{HEX} + m_s w c_{vl}) \frac{dT_s}{dt} = h_s A_s (T_v - T_s) + h_r A_s (T_c - T_s) + m_s q_{ad} \frac{dw}{dt} + \dot{m}_f c_f \varepsilon (T_{fi} - T_s) + \delta \frac{dm_l}{dt} c_l (T_l - T_s) \tag{3.31}$$

$$m_l c_l \frac{dT_l}{dt} = U_l A_l (T_a - T_l) + \delta \frac{dm_l}{dt} c_l (T_s - T_l) \tag{3.32}$$

変更した式を式(3.30)～(3.32)に示す。変更点は導入セルと吸着器内の気体の吸着質間で移動する熱量の項である。死容積ありの場合、吸着・脱着現象の大部分は予熱・予冷過程に進行していたため、吸着・脱着過程で導入セルと吸着器の間を移動する吸着質はそれぞれの容器内でもともと気体として存在したものが大部分である。一方死容積を削減すると吸着・脱着のほとんどは吸着・脱着過程で進行するため、吸着質の移動は導入セル内の気体の吸着質と吸着剤に吸着している吸着質との間で行われる。そのため移動する熱量は T_v と T_l の温度差による値ではなく、 T_s と T_l の温度差による値に変更した。

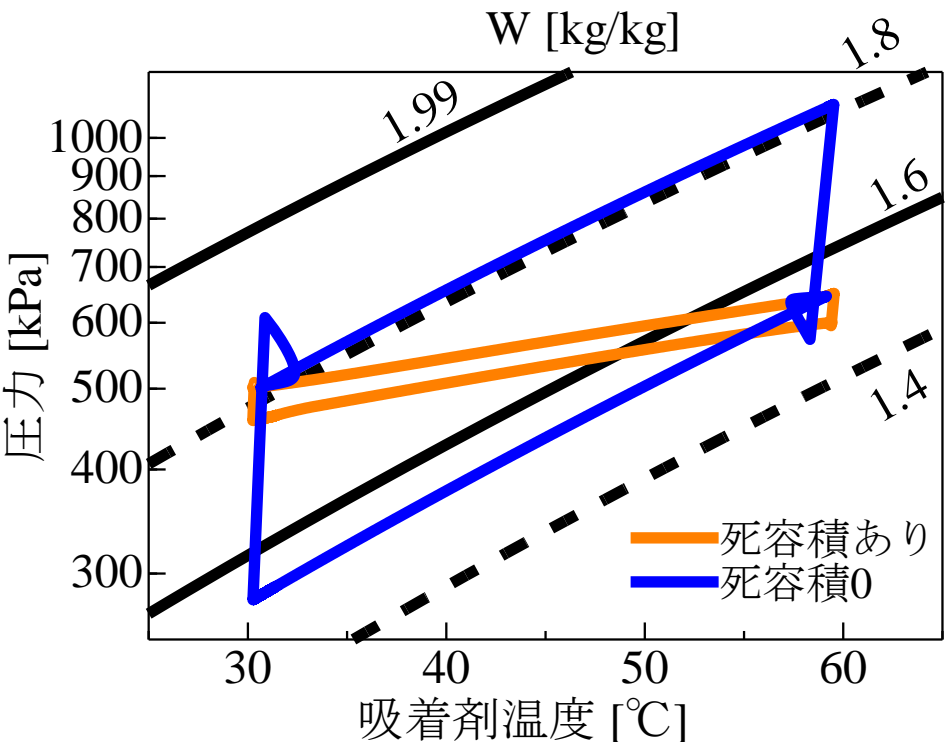


図 3.5(a) $T_{ad}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=60^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{min}$

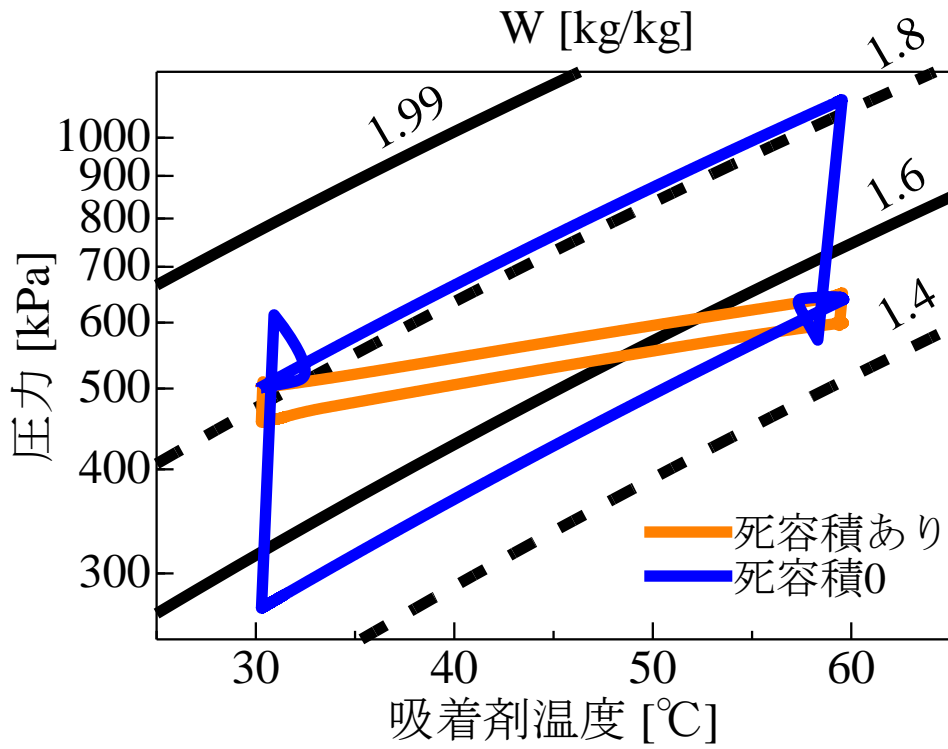


図 3.5(b) $T_{ad}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=60^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{min}$

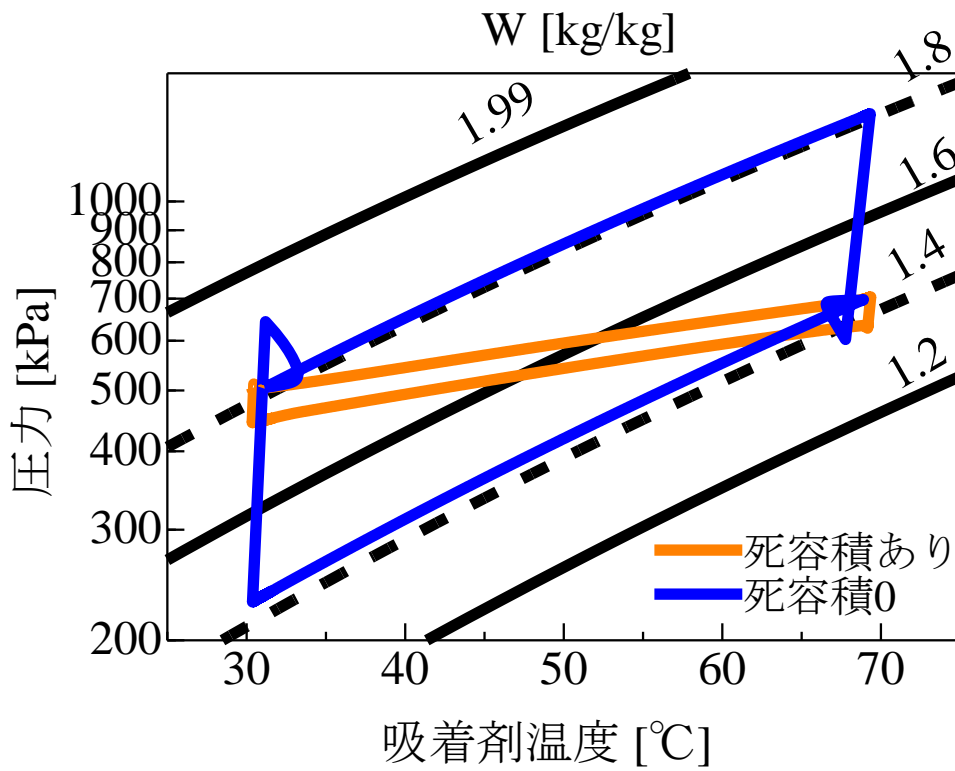


図 3.6(a) $T_{ad}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=70^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{min}$

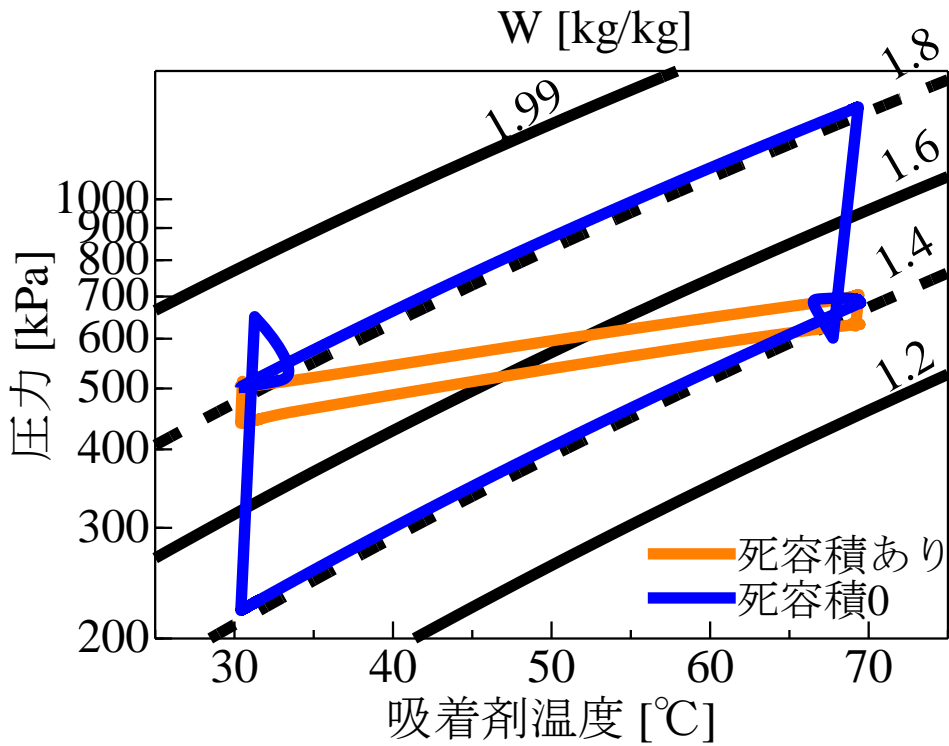


図 3.6(b) $T_{ad}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=70^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{min}$

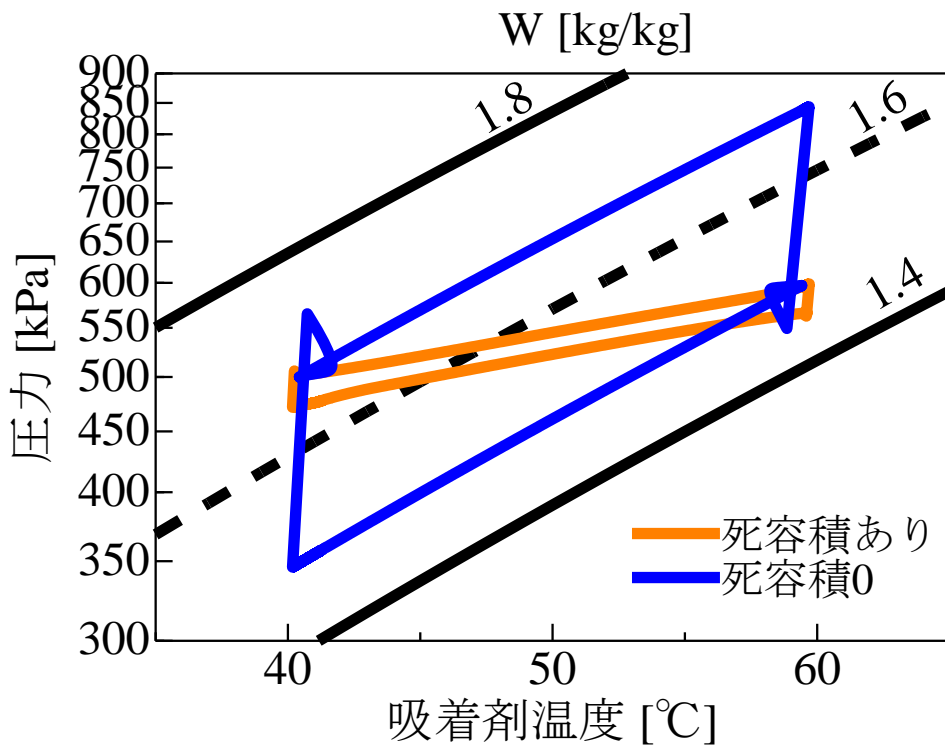


図 3.7(a) $T_{ad}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=60^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{min}$

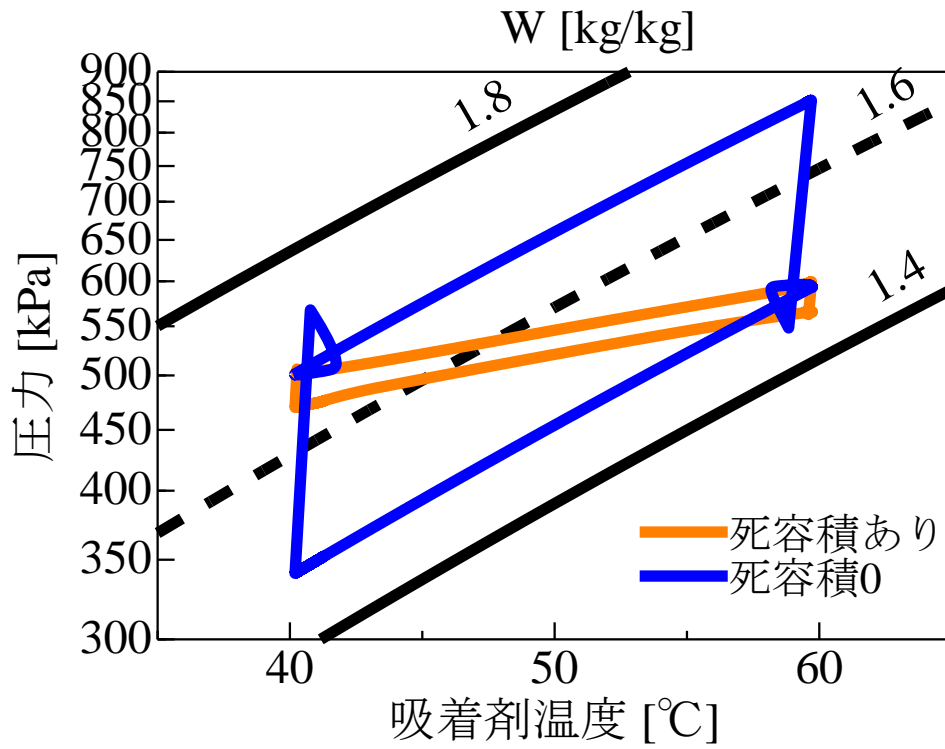


図 3.7(b) $T_{ad}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=60^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{min}$

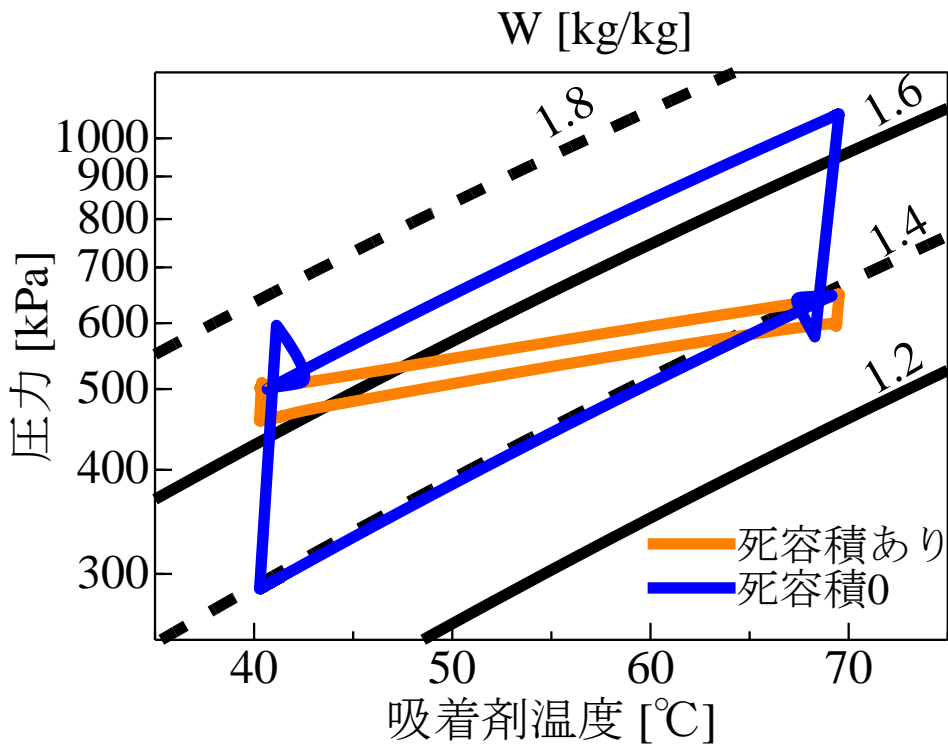


図 3.8(a) $T_{ad}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=70^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{min}$

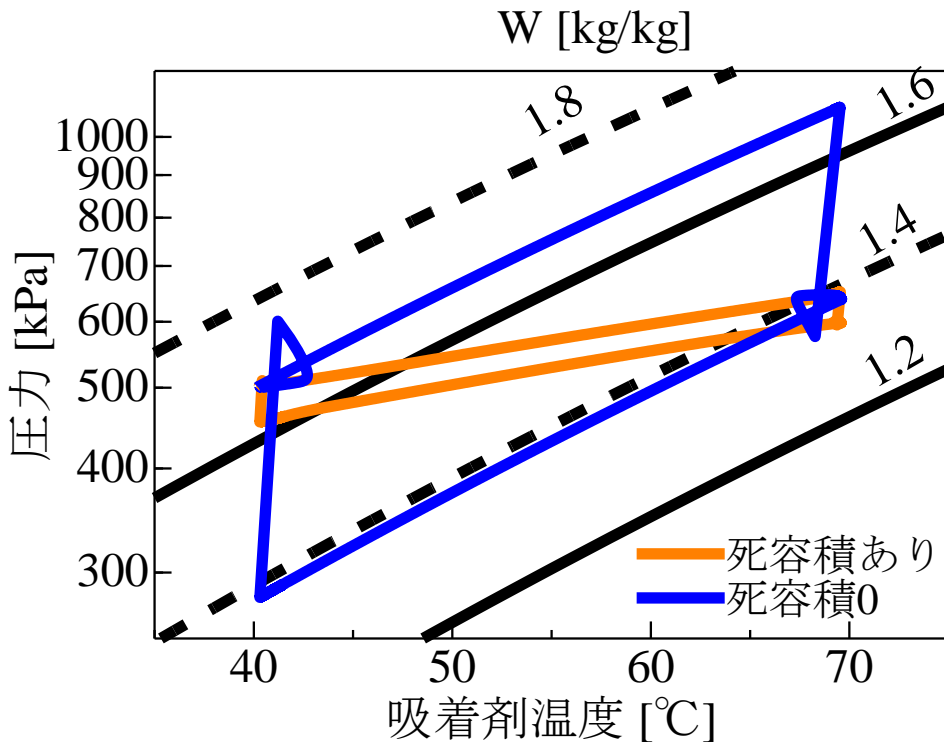


図 3.8(b) $T_{ad}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{de}=70^{\circ}\text{C}$, $t=15\text{min}$

図 3.5～3.8 を見ると死容積ありの条件と死容積 0 の条件ではサイクルの形が大きく異なっている。なお死容積ありのサイクルは、実験装置と同様の死容積での計算結果である。死容積 0 の条件のサイクルは、第 2 章の図 2.15 で示した理想的なサイクルに近く、予熱・予冷過程中に吸着現象がほとんど発生しないため、吸着量がほとんど変化せず、吸着等量線に沿って変化し、サイクルの圧力変化が大きい。また、理想的なサイクルと死容積 0 のサイクルは概ね同じ挙動を示しているが、吸着・脱着過程の挙動が少し異なっている。死容積ありの条件では予冷・予熱過程中にほとんどの吸着・脱着が発生した。その一方で、死容積 0 の条件では予冷・予熱過程ではほとんど吸着量は変化せず、吸着・脱着過程に吸着量が大きく変化する。そのため吸着過程では導入セルから流入した吸着質が吸着すると同時に吸着熱によって吸着剤の温度が少し上昇している。逆に脱着過程では、導入セルに向けて多くの吸着質が脱着するために熱量が必要となり、吸着剤の温度が少し下がっている。吸着・脱着時間の違いによる差は死容積ありの条件と同様にほとんど見られないが、吸着・脱着過程の終了点での温度が少し異なっている。これは上述した通り吸着・脱着過程での温度変化が大きくなったため、1 分間では目的とする吸着・脱着温度とのずれを修正しきれないためである。

第4章 吸着サイクルによる動力回収シミュレーション

4.1 目的

第3章では実験結果を再現するシミュレーションモデルについて述べた。この章では実際にそのシミュレーションモデルを使用し、様々な条件における動力回収の効率を議論し、その傾向を探る。得られた傾向から本シミュレーションモデルを用いた動力回収サイクルの最適な条件およびその熱効率について解明する。

4.2 サイクル概要

動力回収を行う吸着サイクルの概要を図4.1, 4.2に示す。

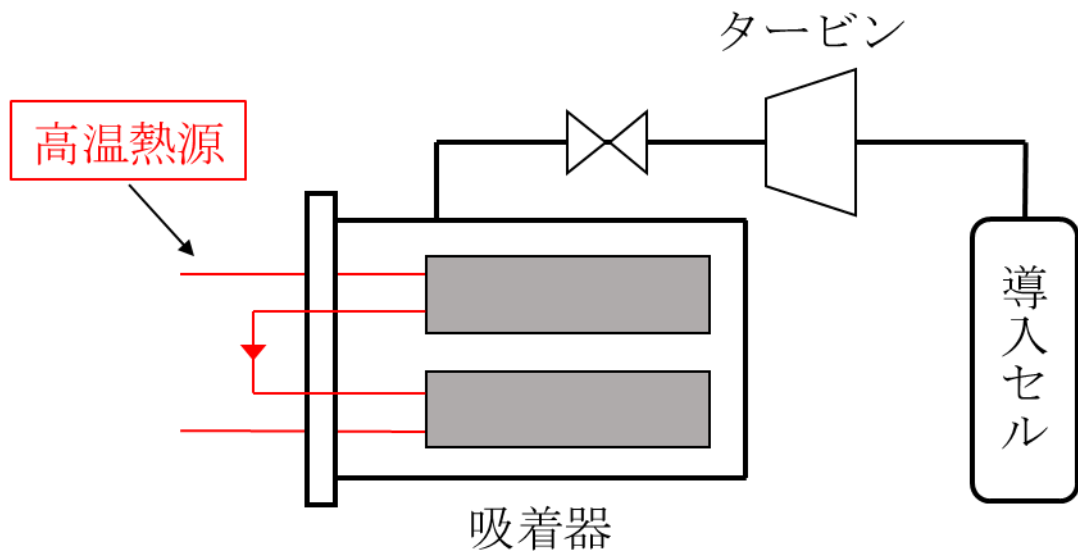


図4.1 サイクル概要図

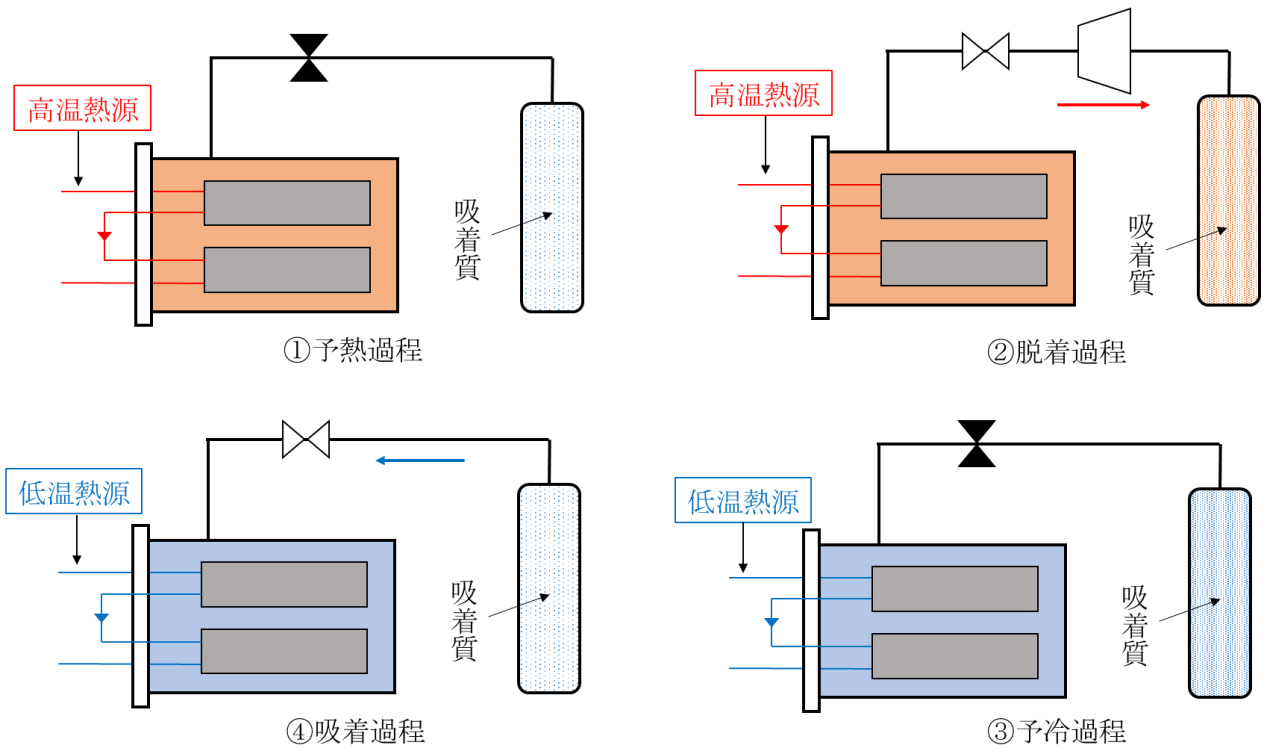


図 4.2 サイクルの過程図

動力回収サイクルでは図 4.1 のように吸着器と導入セルの間にタービンを設置し、吸着器と導入セルの間で吸着質が移動する際の流れを利用し、タービンを回転させて動力を回収する。1 サイクルにおける各過程の概要図を図 4.2 に示している。吸着質は脱着過程に吸着器から導入セルへと移動し、吸着過程では導入セルから吸着器へと移動するが、タービンを回転させて仕事を行うのは脱着過程のみとする。なおここで使用される吸着熱交換器及び導入セルは実験で使用したものと同様とする。吸着器本体に関しても基本は実験と同じとするが、死容積が 0 の条件でのサイクルなど一部異なる条件でのサイクルについても議論する。

4.3 計算方法

動力回収サイクルの計算において以下の過程を用いる。

1. 吸着器内のバルク温度，吸着剤の温度，導入セルの温度は位置によらず等しい。
2. 吸着器内で吸着質は直ちに拡散し，吸着熱交換器に塗布された吸着剤への吸着量は位置によらず等しい。
3. 吸着器および導入セルそれぞれの内部において圧力分布及び温度分布は生じない。

4. タービンは等エントロピ変化である.
5. タービンの各種効率 η は1 (100%) とする.

続いて以下に動力回収効率の計算方法を示す. なお以下に示す方法中の物性値の計算には物性値計算プログラムの REFPROP を用いる. またタービン仕事および各種熱量を計算するにあたり必要となる, 1 サイクル分の吸着量と気体の吸着質の質量の変化, 各部分の温度, 圧力は第3章で示したサイクルシミュレーションによって算出する. サイクルシミュレーションは第3章と同様に2周連続で稼働させ, 2周目のデータを使用する.

・タービン仕事

- (1) 脱着過程の時間を n 秒間とする.
- (2) 脱着開始から k 秒後の吸着器内の気体の吸着質の比エンタルピ $h_{ad,DES,k}$, 比エントロピ $s_{ad,DES,k}$ を計算する.

$$h_{ad,DES,k} = h(T_{ad,k}, P_{ad,k}) \quad (4.1)$$

$$s_{ad,DES,k} = s(T_{ad,k}, P_{ad,k}) \quad (4.2)$$

- (3) タービンは等エントロピ変化と仮定しているので, k 秒後の導入セル内部の吸着質の比エントロピ $s_{lo,DES,k}$ は $s_{ad,DES,k}$ に等しい.

$$s_{lo,DES,k} = s_{ad,DES,k} \quad (4.3)$$

- (4) k 秒後の導入セル内部の吸着質の比エンタルピ $h_{lo,DES,k}$ を計算する.

$$h_{lo,DES,k} = h(P_{lo,DES,k}, s_{lo,DES,k}) \quad (4.4)$$

- (5) k 秒後に吸着器から導入セルへと移動した吸着質の質量 $\Delta m_{DES,k}$ を導入セル内部の吸着質の質量の増加量から計算する.

$$\Delta m_{DES,k} = m_{lo,DES,k} - m_{lo,DES,k-1} \quad (4.5)$$

- (6) k 秒後のタービン仕事 $W_{DES,k}$ を計算し, その総和を1サイクルにおける仕事 W_{DES} とする.

$$W_{DES,k} = \Delta m_{DES,k} (h_{ad,DES,k} - h_{lo,DES,k}) \quad (4.6)$$

$$W_{DES} = \sum_{k=1}^n W_{DES,k} \quad (4.7)$$

・予熱過程顕熱

予熱過程では吸着材の温度を脱着温度まで上昇させるために, 吸着剤や, 熱交換器などを加熱する顕熱が必要である. その値を計算する.

(1) 予熱過程の時間を n 秒間とする。

(2) $k-1$ 秒後から k 秒目までの吸着器内部の気体の吸着質の顕熱 $Q_{v,PREH,sen,k}$ を計算し、その総和を予熱過程の気体の吸着質の顕熱 $Q_{v,PREH,sen}$ とする。

$$Q_{v,PREH,sen,k} = \frac{m_{v,PREH,k-1} + m_{v,PREH,k}}{2} \frac{c_{v,PREH,k-1} + c_{v,PREH,k}}{2} (T_{v,PREH,k} - T_{v,PREH,k-1}) \quad (4.8)$$

$$Q_{v,PREH,sen} = \sum_{k=1}^n Q_{v,PREH,sen,k} \quad (4.9)$$

ただし、式(4.8)中の $m_{v,PREH}$ は吸着器内部の気体の吸着質の質量、 $c_{v,PREH}$ はその比熱、 $T_{v,PREH}$ は吸着器内部のバルク温度を指す。

(3) 次に予熱過程における吸着状態の吸着質の顕熱を計算する。 $k-1$ 秒後から k 秒目までの吸着状態の吸着質の顕熱 $Q_{ad,PREH,sen,k}$ を計算し、その総和を予熱過程における吸着状態の吸着質の顕熱 $Q_{ad,PREH,sen}$ とする。

$$Q_{ad,PREH,sen,k} = m_s \frac{C_{PREH,k-1} + C_{PREH,k}}{2} \frac{c_{ad,PREH,k-1} + c_{ad,PREH,k}}{2} (T_{s,PREH,k} - T_{s,PREH,k-1}) \quad (4.10)$$

$$Q_{ad,PREH,sen} = \sum_{k=1}^n Q_{ad,PREH,sen,k} \quad (4.11)$$

ただし、式(4.10)中の C_{PREH} は吸着量、 $c_{ad,PREH}$ は吸着状態の吸着質の比熱、 $T_{s,PREH}$ は吸着剤の温度を表す。

(4) 予熱過程の気体の吸着質および吸着状態の吸着質の顕熱を合わせて $Q_{PREH,sen}$ とする。

$$Q_{PREH,sen} = Q_{v,PREH,sen} + Q_{ad,PREH,sen} \quad (4.12)$$

(5) 次に予熱過程における吸着熱交換器の顕熱 $Q_{HEX,PREH}$ を計算する。吸着熱交換器の熱容量は表 3.3 に記載しているが、ここでは熱交換器、熱交換器に塗布された吸着剤、吸着剤を塗布するために使用されたバインダの熱容量を全て含めて C_{HEX} とすると、 $Q_{HEX,PREH}$ は式(4.13)で計算される。

$$Q_{HEX,PREH} = C_{HEX} (T_{s,PREH,n} - T_{s,PREH,1}) \quad (4.13)$$

・脱着熱

脱着熱は、吸着状態の吸着質が脱着して気体の吸着質になるために必要な熱量を表す。理想的な条件では脱着過程でのみ脱着が起きるが、今回のシミュレーションでは予熱過程中でも発生するため、予熱・脱着過程それぞれで必要となる脱着熱を分けて計算する。

(1) 予熱過程の時間を n 秒間とする。

(2) 予熱過程開始から $k-1$ 秒後から k 秒後までの脱着熱 $Q_{PREH,des,k}$ を計算し、その総和を予熱過程における脱着熱 $Q_{PREH,des}$ とする。

$$Q_{PREH,des,k} = m_s(C_{PREH,k-1} - C_{PREH,k}) \left\{ \frac{q_{LH,PREH,k-1} + q_{LH,PREH,k}}{2} + E_a \left[\ln \frac{C_0}{(C_{PREH,k-1} + C_{PREH,k})/2} \right]^{1/n} \right\} \quad (4.14)$$

$$Q_{PREH,des} = \sum_{k=1}^n Q_{PREH,des,k} \quad (4.15)$$

(3) 脱着過程の時間を n 秒間とする

(4) 脱着過程開始から $k-1$ 秒後から k 秒後までの脱着熱 $Q_{DES,des,k}$ を計算し、その総和を脱着過程における脱着熱 $Q_{DES,des}$ とする。

$$Q_{DES,des,k} = m_s(C_{DES,k-1} - C_{DES,k}) \left\{ \frac{q_{LH,DES,k-1} + q_{LH,DES,k}}{2} + E_a \left[\ln \frac{C_0}{(C_{DES,k-1} + C_{DES,k})/2} \right]^{1/n} \right\} \quad (4.16)$$

$$Q_{DES,des} = \sum_{k=1}^n Q_{DES,des,k} \quad (4.17)$$

・装置全体の投入熱量

ここまで計算した熱量は、吸着質および吸着熱交換器の加熱にかかった熱量のみ計算した。実際の装置には、吸着器本体の加熱などさらに多くの熱量が必要である。それらすべての熱量を含め、実際に装置に投入された熱量は式(4.18)にて計算される。 T_{in} および T_{out} はそれぞれ吸着熱交換器を流れる熱媒体の出入口温度を表す。

$$Q_{inlet} = \dot{m}_f c_f (T_{in} - T_{out}) \quad (4.18)$$

以上で予熱過程及び脱着過程における各種入熱量と仕事計算された。これらの入熱量及び仕事から吸着熱交換器を用いた動力回収効率を計算する。以下に3種類の効率計算式を記載する。

・サイクル効率 η_1

$$\eta_1 = \frac{W_{DES}}{Q_{PREH,sen} + Q_{PREH,des} + Q_{DES,des}} \times 100 \quad (4.18)$$

サイクル効率には吸着熱交換器を加熱するために必要な顕熱は含んでおらず、吸着質の顕熱及び脱着熱のみが入熱量として与えられる効率である。すなわちサイクル効率は熱交換器や装置の熱容量を0として計算された最大の効率である。

・システム効率

$$\eta_2 = \frac{W_{DES}}{Q_{PREH,sen} + Q_{PREH,des} + Q_{DES,des} + Q_{HEX,PREH}} \times 100 \quad (4.19)$$

システム効率は、吸着熱交換器の顕熱も入熱量に含めた効率である。実際には吸着器本体

など装置全体を加熱するためにさらに熱量が必要となるが、装置の熱容量は使用する素材や大きさによって大きく変化するため、システム効率はそれらの値を含まず、本研究に用いた熱交換器を使用した場合の最大効率として計算される。

・実際の効率

$$\eta_3 = \frac{W_{DES}}{Q_{inlet}} \times 100 \quad (4.20)$$

η_3 は本装置での実際の効率であり、吸着器本体を加熱するための顕熱なども含まれる。

4.4 計算結果

まず初めに第3章で行ったシミュレーション条件での計算結果を示す。

表 4.1 計算条件

吸着剤	MSC-30
吸着質	R134a
吸着温度	30, 40
脱着温度	60, 70
予熱・予冷時間 [hour]	1
吸着・脱着時間[min]	1, 15

表 4.2 計算結果

吸着-脱着温度	30-60		30-70		40-60		40-70	
	1min	15min	1min	15min	1min	15min	1min	15min
W_{DES} [kJ]	0.101	0.102	0.177	0.179	0.044	0.046	0.0974	0.102
$Q_{PREH, sen}$ [kJ]	7.81	7.84	10.4	10.5	4.85	4.90	7.30	7.37
$Q_{PREH, des}$ [kJ]	4.77	4.78	6.23	6.25	3.15	3.15	4.61	4.62
$Q_{DES, des}$ [kJ]	0.663	0.712	0.831	0.909	0.458	0.499	0.639	0.708
η_1 [%]	0.765	0.767	1.010	1.014	0.526	0.543	0.777	0.803
η_2 [%]	0.183	0.185	0.240	0.243	0.122	0.127	0.179	0.186
η_3 [%]	0.0677	0.0618	0.0878	0.0799	0.0442	0.0417	0.0634	0.0598

表 4.2 に計算結果を記載しているが、どの条件においても仕事が小さく、効率が非常に低い。最も効率が高いのは吸着・脱着温度の差が最大の 30-70°C 条件だが、吸着質への入熱量のみを考慮した η_1 でもわずか 1%となった。入熱量及び仕事に関して細かく見ていくと、仕事も各種熱量も吸着・脱着温度の差が大きいほど大きくなり、吸着・脱着時間が 15 分間の結果の方が 1 分間の結果よりわずかに大きい。 η_1 および η_2 は 15 分間の結果の方が高くなっているが、 η_3 は 1 分間の結果の方が大きくなっている。 η_1 および η_2 の計算では吸着質への投入熱量と、吸着熱交換器への投入熱量のみを考慮しているためサイクルの時間による投入熱量への差は大きくないが、実際に装置に投入した全熱量はサイクルの時間が長いほど大きくなるため η_3 のみ 1 分間の効率の方が高くなったと考えられる。すなわち今回の吸着質、吸着剤の組み合わせにおいて動力回収を行う場合吸着・脱着時間は 1 分間で良いことが分かった。

次に同様の条件において死容積 0 のサイクルでの計算結果を示す。

表 4.3 死容積 0 サイクル計算結果

吸着-脱着温度	30-60		30-70		40-60		40-70	
	1min	15min	1min	15min	1min	15min	1min	15min
W_{DES} [kJ]	0.203	0.212	0.356	0.372	0.095	0.100	0.210	0.221
$Q_{PREH,sen}$ [kJ]	4.84	4.96	6.58	6.76	2.89	2.95	4.39	4.50
$Q_{PREH,des}$ [kJ]	0.0504	0.0519	0.0721	0.0746	0.0273	0.0280	0.0436	0.0450
$Q_{DES,des}$ [kJ]	4.15	4.43	5.18	5.57	2.79	2.99	3.90	4.21
η_1 [%]	2.24	2.25	3.01	3.01	1.66	1.67	2.51	2.53
η_2 [%]	0.398	0.412	0.525	0.543	0.280	0.294	0.416	0.436
η_3 [%]	0.135	0.127	0.173	0.163	0.095	0.090	0.137	0.130

計算結果を表 4.3 に記載しているが、こちらでも大まかな傾向は死容積ありのサイクルと同様となった。最大の効率を示したのは 30-70°C 条件で、 η_1 で 3.01%、 η_2 で 0.543%、 η_3 で 0.173%という結果となった。どの効率も依然として低いが、死容積ありの場合と比較すると約 2 倍以上に改善している。効率の改善理由は 2 点あり、1 点目は死容積がなくなったことで吸着器内の圧力変化が大きくなり、仕事が増加したためである。2 点目は吸着器

内に存在していた気体の吸着質が存在しなくなり，気体の吸着質の加熱のために加えられていた顕熱量が減少したためである．

4.5 最適なサイクルの探索

ここまでは R134a と MSC-30 の組み合わせにおける実験条件での動力回収効率を計算した．ここからは各種条件を変更しながら最適なサイクルを検証していく．また，吸着剤は MSC-30 のまま変更しないが，ここからは R134a と R32 の 2 種類の吸着質を用いて計算を行い，吸着質の違いによる効率への影響も検証する．

表 4.4 R134a および R32 物性値

物質名	R134a	R32
分子量	102.0	52.0
ODP	0	0
GWP	1300	677
毒性	低毒性	低毒性
燃焼性	不燃性	微燃性
標準沸点[°C]	-26.1	-51.7
臨界温度[°C]	101.1	78.1
臨界圧力[°C]	4059	5782
飽和蒸気圧(30°C) [kPa]	770.2	1927.5
蒸発潜熱(30°C) [kJ/kg]	173.1	260.4
蒸気密度(30°C) [kg/m ³]	37.54	54.78

R32 は R134a と同様に飽和蒸気圧が高く，装置内部の圧力変化が大きいと考えられるため，サイクル仕事は R134a と同程度かそれ以上の値を示すと予想される．実験では装置の耐圧限界の関係上使用できなかったが，シミュレーション上では計算が可能のため R32 と R134a での比較を行う．

これまでの計算結果やカルノー効率の点から考えて吸着温度は低温であることが望ましく，脱着温度は高温であることが望ましい．そこで吸着温度は 30°C に固定し，脱着温度

を変化させた際の熱効率について検証していく。また、ここまでの計算では初期圧力を 500kPa としていたが、初期圧力も同時に変化させながら効率への影響を検証する。なお、ここで記載している初期圧力とは、1 周目のサイクルの開始点の圧力を指しており、2 周目のサイクルの開始圧力ではない。1 周目の開始点は定常状態で開始するが、2 周目のサイクルは 1 周目のサイクルの終了後、連続して行うため定常状態ではない。そのため 2 周目のサイクルの開始圧力は 1 周目と比較するとわずかに変化する。1 周目と 2 周目のサイクル開始時の圧力差は、条件によって変化するが、最大でも 30kPa 以下である。また、これ以降シミュレーションモデル中の吸着等温線の式を変更する。これまでは D-A 式を使用してきたが、D-A 式は式中に飽和蒸気圧が必要であり、臨界温度以上では計算ができないため式を変更する。新たに使用する式は Toth 式と呼ばれる式で、D-A 式と同様に一般的に使用される吸着等温線の式である。Toth 式を式(4.21)、(4.22)に、パラメータを表 4.5 に示す。

$$C=C_0 \frac{bP}{[1+(bP)^t]^{1/t}} \quad (4.21)$$

$$b=b_0 \exp\left(\frac{Q_{st}}{R_{gas}T}\right) \quad (4.22)$$

C [kg/kg]は平衡吸着量、 C_0 [kg/kg]は飽和吸着量、 b [Pa⁻¹]は吸着親和性、 b_0 [Pa⁻¹]は温度無限大の時の吸着親和性、 t [-]は吸着の不均一性、 Q_{st} [J/kg]は吸着熱を表す。

表 4.5 Toth 式パラメータ

	R134a ^[9]	R32 ^[10]
C_0 [kg/kg]	3.646	2.29
b_0 [Pa ⁻¹]	3.31×10^{-10}	1.23×10^{-10}
t [-]	0.463	0.934
Q_{st} [J/kg]	2.75×10^5	4.47×10^5

なおここで使用する Toth 式のパラメータは、R134a は Loh ら^[9]が MSC-30 との組み合わせにおける平衡吸着量を約 5°C から 85°C にかけて計測した実験データを使用し、近似を行った値である。本研究で計測したデータでの近似も可能であるが、より広い温度範囲での測定データを用いる方が本章でのシミュレーションには適しており、ここでは Loh

らの測定データを使用して近似を行う。また、R32のパラメータは本研究室の角井務氏^[10]がMSC-30との平衡吸着量を測定し、Toth式で近似を行った結果である。またR32の吸着速度はToth式と同様に角井氏^[10]が算出した時定数を使用する。R134aのToth式で近似した結果のグラフを図4.3に、R32の時定数を表4.6に示す。なお、図4.3中の曲線はToth式の近似曲線を、プロットは実験データを示す。

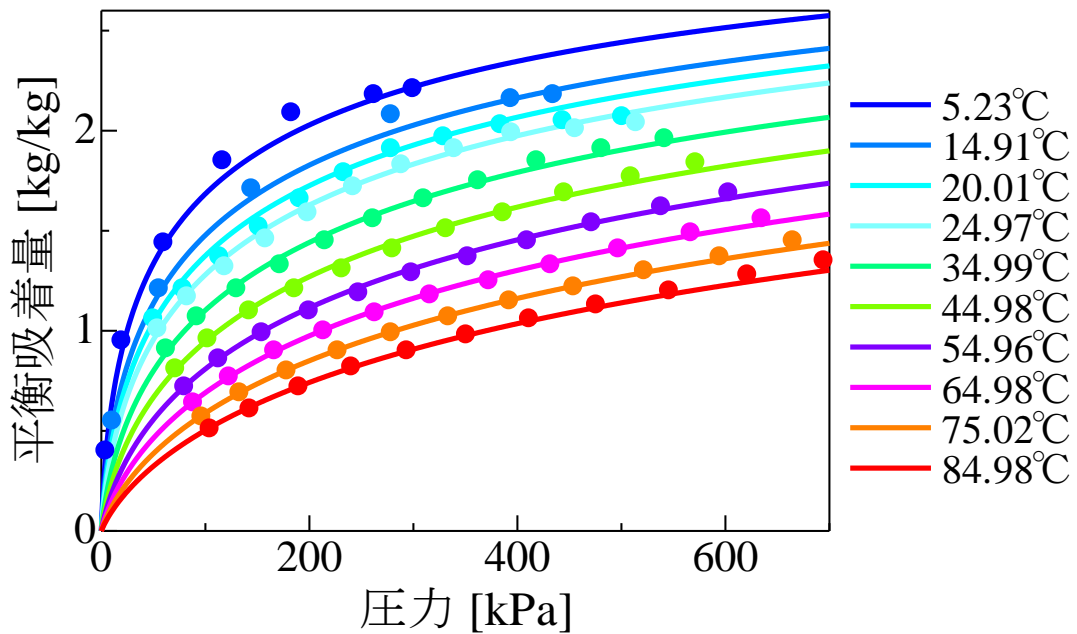


図 4.3 R134a の Toth 式近似グラフ

表 4.6 R32 時定数

吸着剤温度 [°C]	時定数 [s]
30	4.87
50	3.40
70	2.55
90	2.29
110	1.85
130	1.72
150	2.56

図 4.3 を見ると 24.97°C 以上の条件ではよく近似できているが、それ以下の温度では誤差が大きくなっていることが分かる。平均誤差は 1.57%，最大誤差は 5.90% となった。低温での近似精度は高くないが、以降のシミュレーションでは 30°C 以上の温度範囲で行うためその影響は低いと考えられる。また、R32 の時定数に関して、R134a の際と同様に、算出されていない温度での時定数はその前後の時定数の間を線形に変化していると仮定して補完する。

表 4.7 サイクル条件

吸着質	R134a	R32
死容積 V [cm^3]	$V_a=6365.4$ (実験装置と同様), 0	
吸着温度 [$^{\circ}\text{C}$]	30	
吸着・脱着時間[min]	1	

サイクルの条件を表 4.7 に示す。ここまでの結果で吸着・脱着時間は 1 分間で十分であることが分かったため、以降のサイクルでは吸着・脱着時間は 1 分間とする。なお脱着温度および初期圧力はそれぞれの吸着質、死容積の条件においてサイクルの途中で凝縮が発生しない範囲で検証する。それぞれ脱着温度は 10°C 刻み、初期圧力は R134a では 50kPa 刻み、R32 では 100kPa 刻みで計算した結果をまとめる。なお死容積は実験装置と同様の条件と死容積 0 の条件での計算を行う。以下実験装置と同様の死容積を $V=V_a$ 、死容積 0 の条件を $V=0$ と記載する。

4.5.1 初期圧力と動作圧力範囲及び仕事の関係

熱効率の計算結果を示す前に、初期圧力とサイクルの動作圧力範囲の関係を示す。図 4.4 が R134a、図 4.5 が R32 の結果であり、それぞれサイクルの最大圧力と最小圧力をプロットしている。サイクルの吸着温度は 30°C、脱着温度は 60°C であり、R134a は 50kPa ~ 500kPa まで 50kPa 刻みで初期圧力を変化させ、R32 は 100kPa ~ 1000kPa まで 100kPa 刻みで初期圧力を変化させている。図からわかる通り、初期圧力を上げるとサイクルの最小・最大圧力が上昇し、サイクルの動作圧力範囲も増加する。特に $V=0$ の条件ではサイクルの圧力変化が大きいことが分かる。初期圧力が上昇すると装置内部に封入された吸着質の量が増加し、吸着量の変化も大きくなるため、動作圧力範囲が増加すると考えられる。なお各条件における最大の圧力を示すのは予熱過程終了点であり、最小の圧力を示す

のは予冷過程終了点である．4.5.2 以降に熱効率の計算結果を示すが，ここで述べた通り初期圧力の変更はサイクルの動作圧力の変化を意味する．また，図 4.6 に同様の条件における初期圧力と仕事の関係を示す．図 4.6 から初期圧力が増加すると仕事が増加していることが分かる．初期圧力が増加するとサイクルの動作圧力範囲が広がり，吸着質の移動量が増加するため仕事が増加する．しかし，図 4.6 から仕事は一定の初期圧力をピークに減少し始めることも分かる．仕事は式(4.6)によって算出されるが，初期圧力が増加するほど吸着質の移動量 $\Delta m_{DES,k}$ ，脱着過程開始時の圧力が増加する一方，タービン通過後の圧力も増加する．そのため初期圧力を増加させるほど仕事も増加し続けるという結果にはならなかった．また，初期圧力を上昇させると吸着質の総量も増加し，必要な投入熱量も増加するため熱効率の向上には最適な初期圧力の設定が必要である．

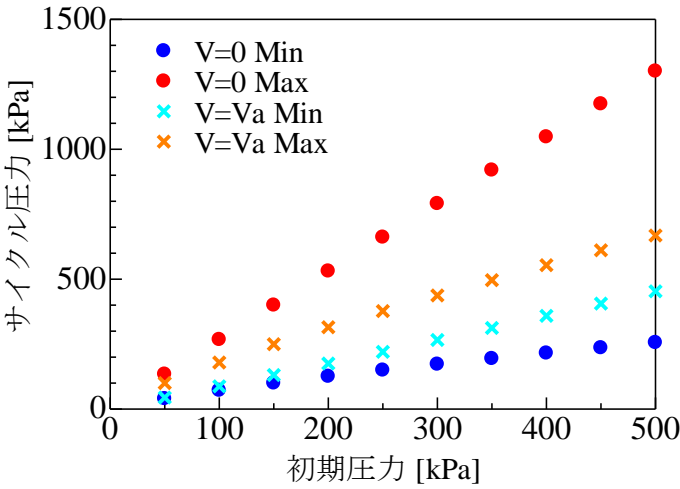


図 4.4 R134a 初期圧力と動作圧力

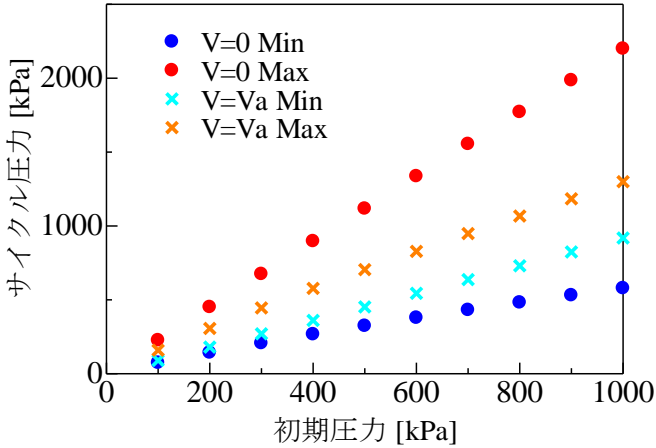


図 4.5 R32 初期圧力と動作圧力

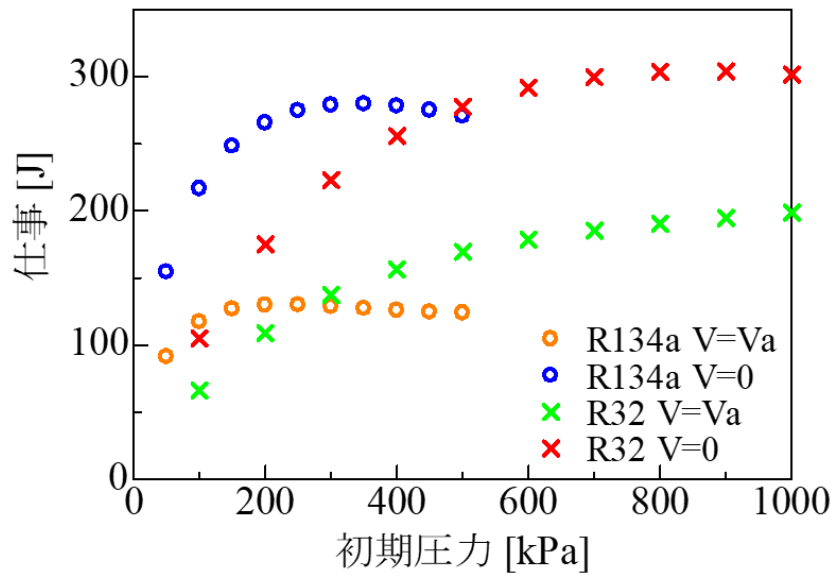


図 4.6 初期圧力と仕事の関係

4.5.2 V=Va 条件における計算結果

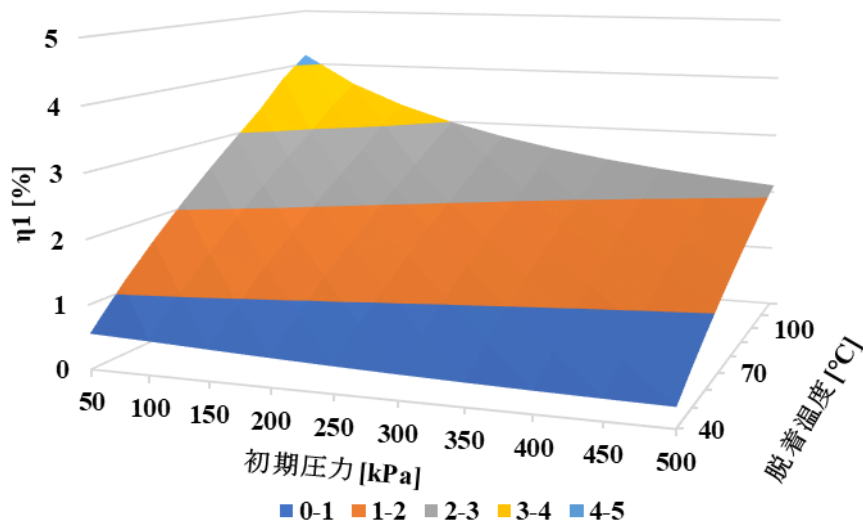


図 4.7(a) R134a 計算結果 η_1 (V=Va)

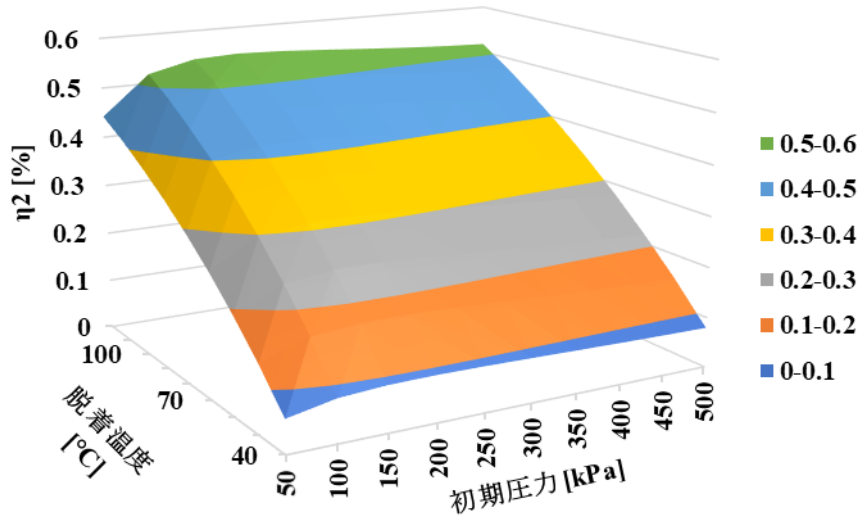


图 4.7(b) R134a 计算结果 η_2 ($V=V_a$)

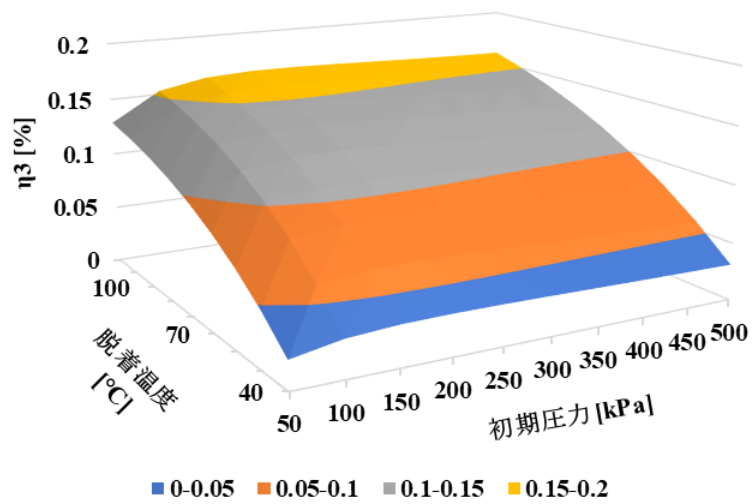


图 4.7(c) R134a 计算结果 η_3 ($V=V_a$)

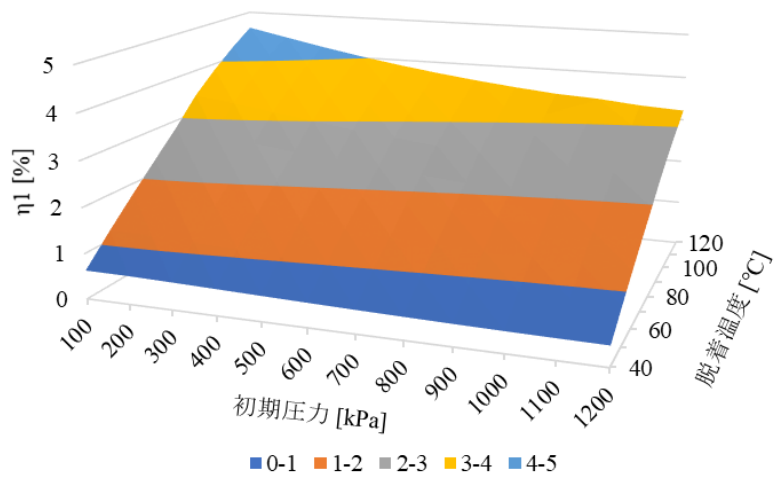


图 4.8(a) R32 计算结果 η_1 ($V=V_a$)

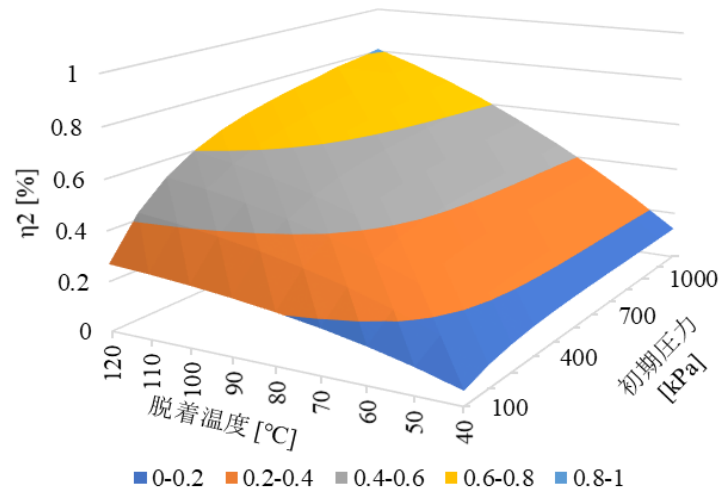


図 4.8(b) R32 計算結果 η_2 ($V=V_a$)

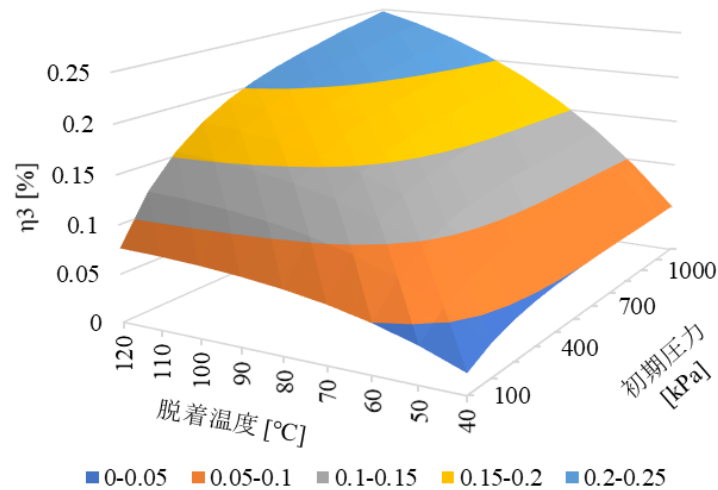


図 4.8(c) R32 計算結果 η_3 ($V=V_a$)

図 4.7 に R134a の $V=V_a$ での計算結果，図 4.8 に R32 の $V=V_a$ での計算結果を示す．まず R134a では，脱着温度が高いほどどの効率も増加している． η_1 は脱着温度が等しい条件の場合，初期圧力が低いほど効率が高くなっている．初期圧力が低い条件では，内部に封入された吸着質の量が少ないため動作圧力範囲が狭く仕事が減少するが，同時に吸着質を加熱するために必要な熱量も減少するためこのような結果になったと考えられる．一方 η_2 ， η_3 は，初期圧力が高くなるごとに 200kPa 付近までは効率が上昇するが，それ以降は初期圧力が増加するごとに効率が減少する結果を示した．特に初期圧力が 50kPa～100kPa の間での効率の変化が大きいが，これは図 4.6 からわかる通り，100kPa 以上での仕事の

変化量と 100kPa 未満の仕事の変化量が大きく異なることが原因だと考えられる。

続いて R32 の結果を見ると、 η_1 は R134a と同様に脱着温度が高く、初期圧力が低いほど高効率を示した。一方 η_2 、 η_3 は、脱着温度が高いほど効率が上昇する点は R134a と同様だが、初期圧力が 200kPa 付近でピークに達した R134a とは異なり、初期圧力が高くなるほど効率が增加する結果となった。図 4.6 から R134a は初期圧力が 200kPa 付近で仕事がピークを迎えているのに対し、R32 は 1MPa 以下の初期圧力範囲では初期圧力が上昇するごとに仕事が増加していることが分かる。これが要因となり、 η_2 、 η_3 では R134a と R32 で異なる傾向を示したと考えられる。

脱着温度および初期圧力の変化による効率の変化を示したが、続いてそれぞれ計算した熱効率とその温度条件における最大効率であるカルノー効率との比を計算する。カルノー効率との比が高い条件は、その温度条件における熱力学的限界値により近い効率を発揮できていることを意味するため、このシステムにおける最適な条件と考えられる。計算式は以下に示すが、式中の η_c はカルノー効率を表す。

$$\eta'_1 = \frac{\eta_1}{\eta_c} \times 100 \tag{4.23}$$

$$\eta'_2 = \frac{\eta_2}{\eta_c} \times 100 \tag{4.24}$$

$$\eta'_3 = \frac{\eta_3}{\eta_c} \times 100 \tag{4.25}$$

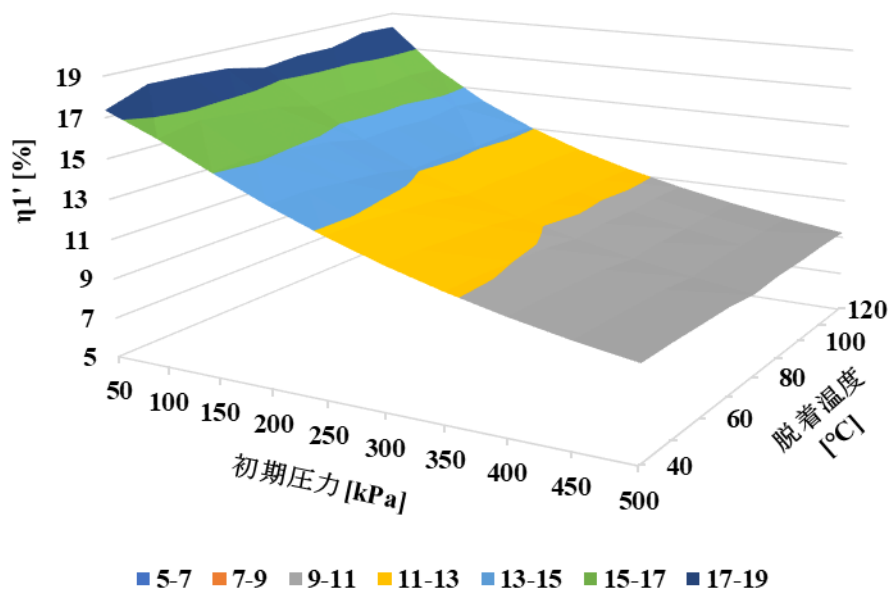


図 4.9(a) R134a 計算結果 η'_1 ($V=V_a$)

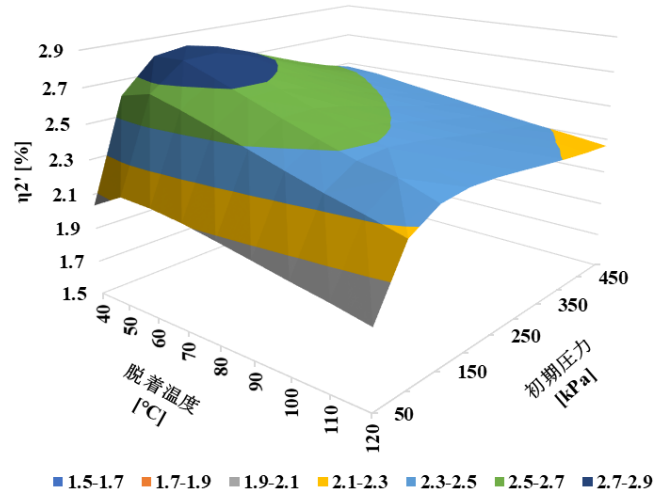


図 4.9(b) R134a 計算結果 η'_2 ($V=V_a$)

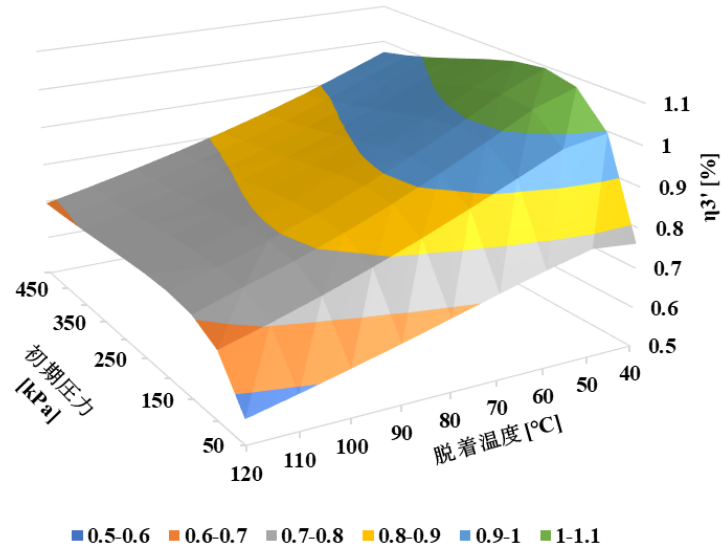


図 4.9(c) R134a 計算結果 η'_3 ($V=V_a$)

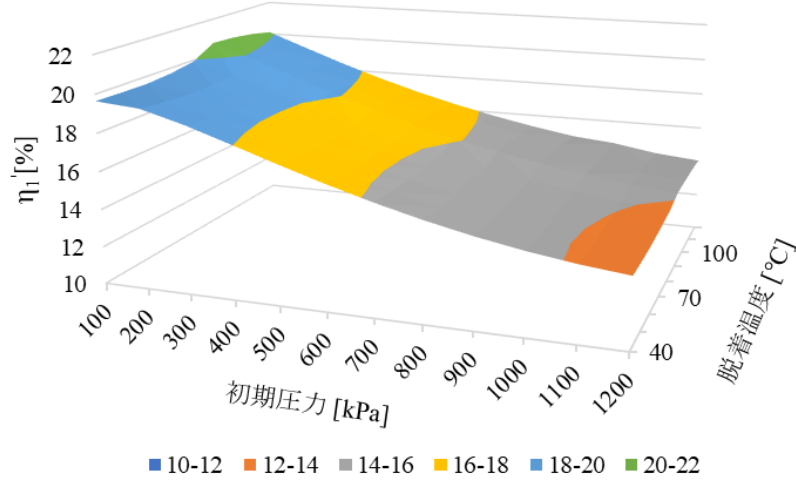


図 4.10(a) R32 計算結果 η'_1 ($V=V_a$)

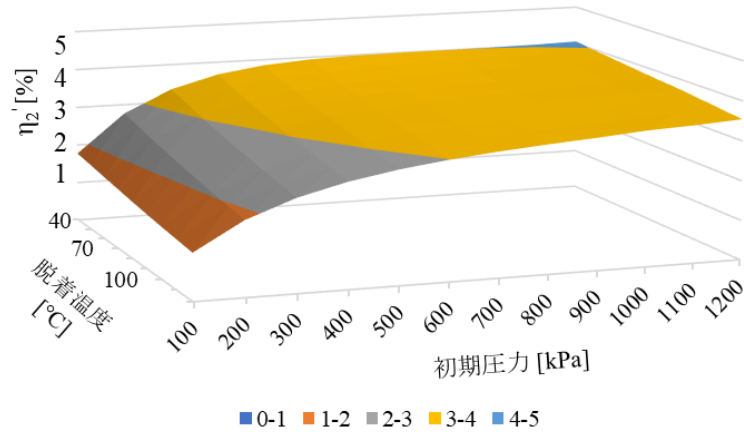


図 4.10(b) R32 計算結果 η_2' ($V=V_a$)

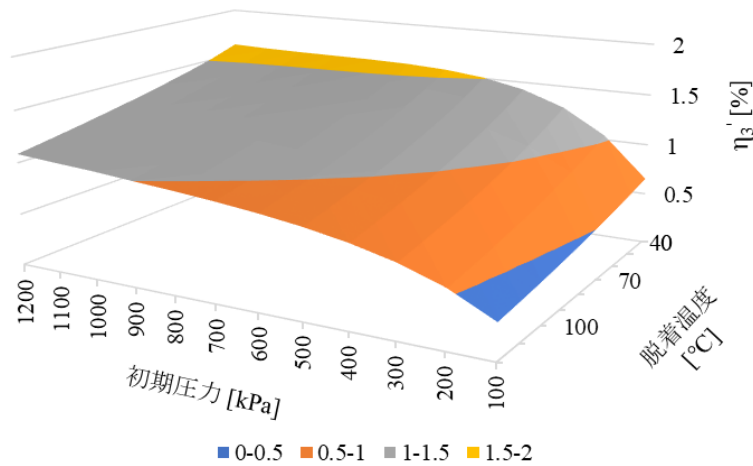


図 4.10(c) R32 計算結果 η_3' ($V=V_a$)

R134a での結果を図 4.9 に，R32 での結果を図 4.10 に示す．また，R134a および R32 の効率比の結果で，それぞれ最大となった条件とその値を表 4.8 にまとめる．図 4.9 から R134a は概ねして脱着温度が低いほど効率比が高くなる傾向が現れた．ただし， η_1' のピークは 110°C で現れたが，これは臨界温度付近で脱着熱がわずかに減少したからだと考えられる．吸着質の脱着に必要な熱量は式(4.14)および(4.16)によって計算される．吸着質の脱着量は高温になるほど増加するが，それと同時に高温になるほど蒸発潜熱が減少するため 1kg あたりの吸着質の脱着に必要な熱量は減少する．その結果臨界温度周辺では脱着熱が減少し， η_1' のピークが η_2' および η_3' とは異なり高温側で現れたと考えられる．また，初期圧力の変化による効率比の結果は $\eta_1 \sim \eta_3$ の結果と同様であり， η_1' は低圧ほど高く， η_2' および η_3' は 200kPa 付近でピークとなった．

R32 でも R134a の場合と同様に，概ね脱着温度が低温であるほど効率比が高くなる傾

向が見られた。ただし、 η'_1 のピークは90°Cの脱着温度の条件で現れた。これは上述した臨界温度付近であることが原因だと考えられる。また、初期圧力の変化による効率比の結果は $\eta_1 \sim \eta_3$ の結果と同様であり、 η'_1 は低圧ほど、 η'_2 および η'_3 は高圧ほど効率比が高くなった。

表 4.8 最大効率比とその条件

吸着質	R134a			R32		
	η'_1	η'_2	η'_3	η'_1	η'_2	η'_3
脱着温度[°C]	110	40	40	90	40	40
初期圧力[kPa]	50	200	200	100	1200	1200
効率比[%]	18.3	2.83	1.09	20.6	4.05	1.61

以上の結果から、本研究で使用した装置のように死容積が大きな装置を用いる場合、サイクルの動作圧力範囲が狭く十分な仕事が行えないため、各種効率比は脱着温度の上昇とともに増加するものの、装置の各種熱容量を0とする(η'_1)、または無視できるほど小さくして投入熱量を非常に小さく抑えられる場合を除くと、脱着温度は低温であるほどその温度条件における性能を強く発揮できることが分かった。

4.5.3 V=0 条件における計算結果

続いて V=0 (死容積 0) の条件の結果について示す。

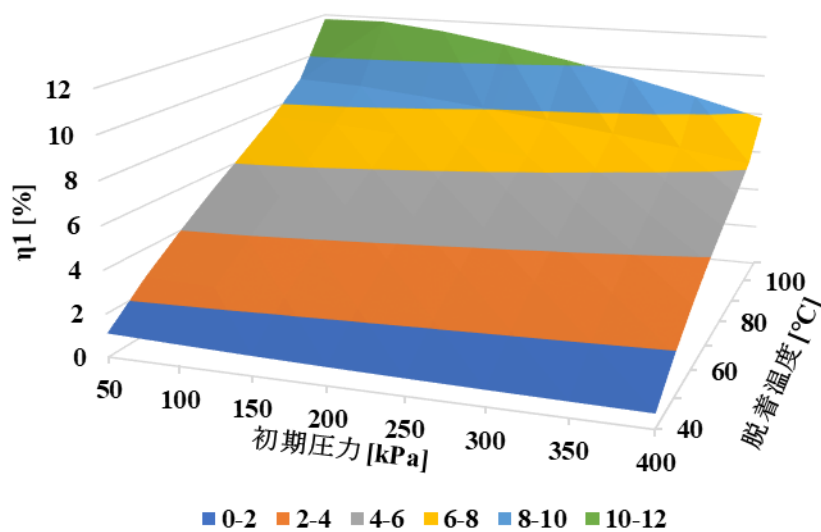


図 4.11(a) R134a 計算結果 η_1 (V=0)

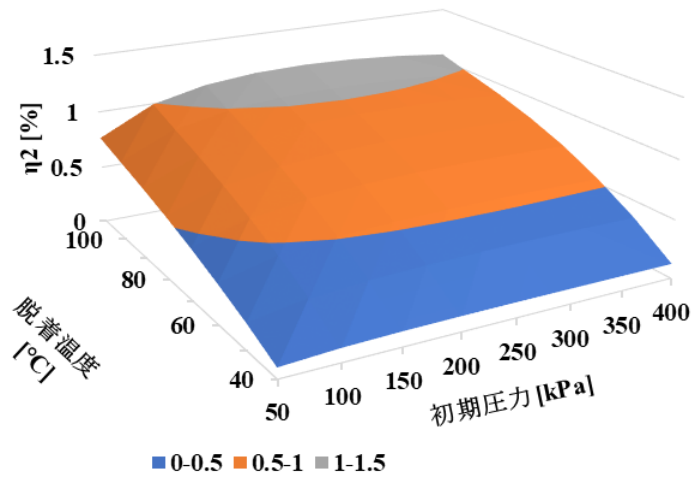


図 4.11(b) R134a 計算結果 η_2 ($V=0$)

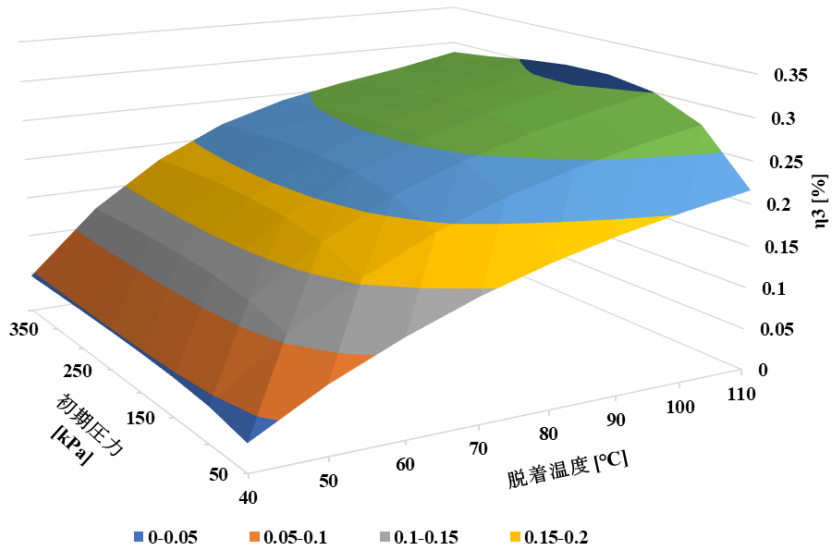


図 4.11(c) R134a 計算結果 η_3 ($V=0$)

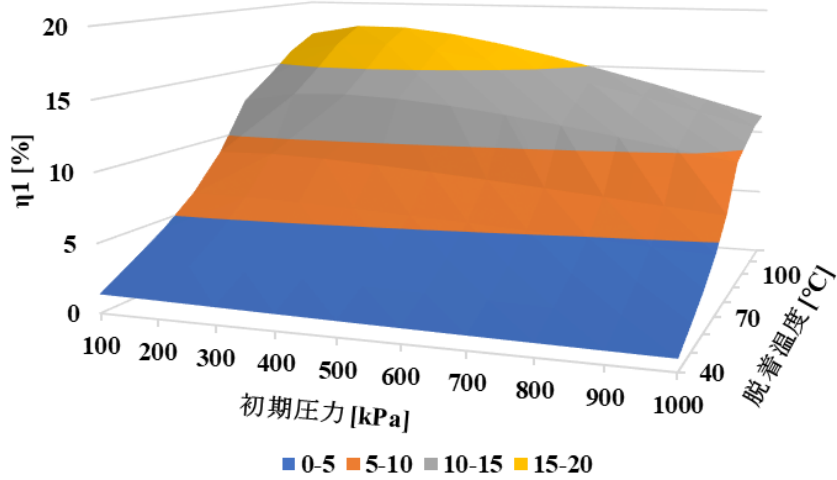


図 4.12(a) R32 計算結果 η_1 ($V=0$)

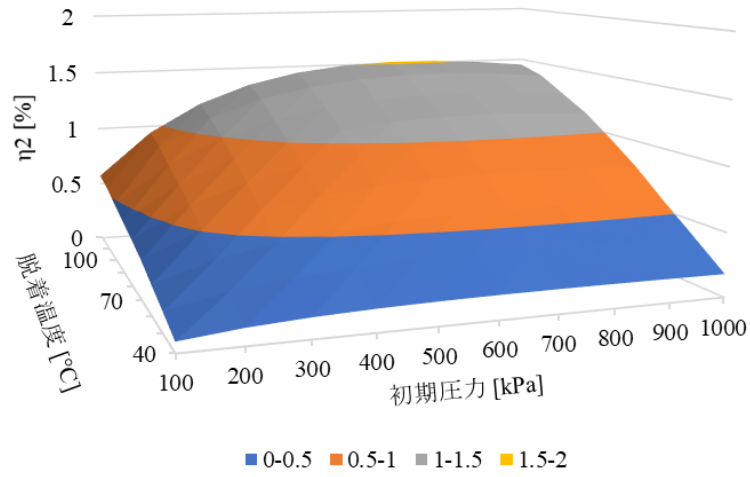


図 4.12(b) R32 計算結果 η_2 (V=0)

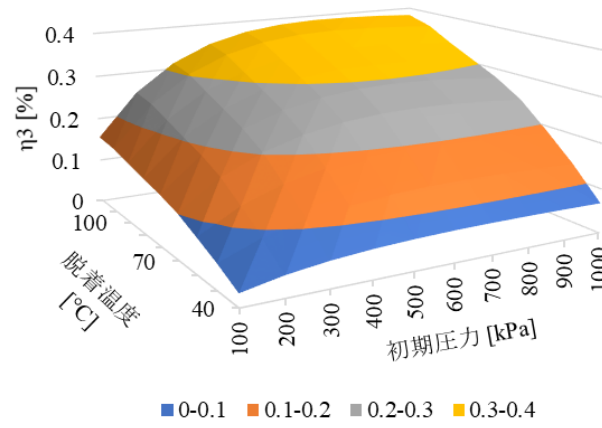


図 4.12(c) R32 計算結果 η_3 (V=0)

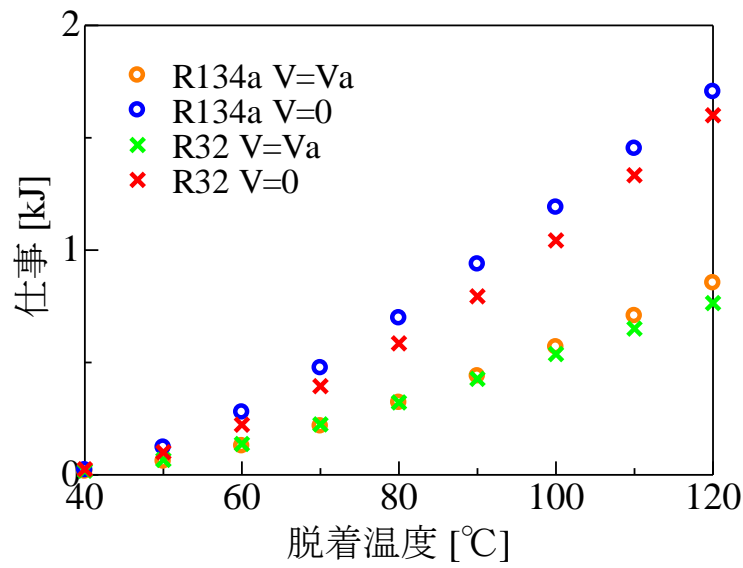


図 4.13 脱着温度と仕事の関係 (初期圧力 300kPa)

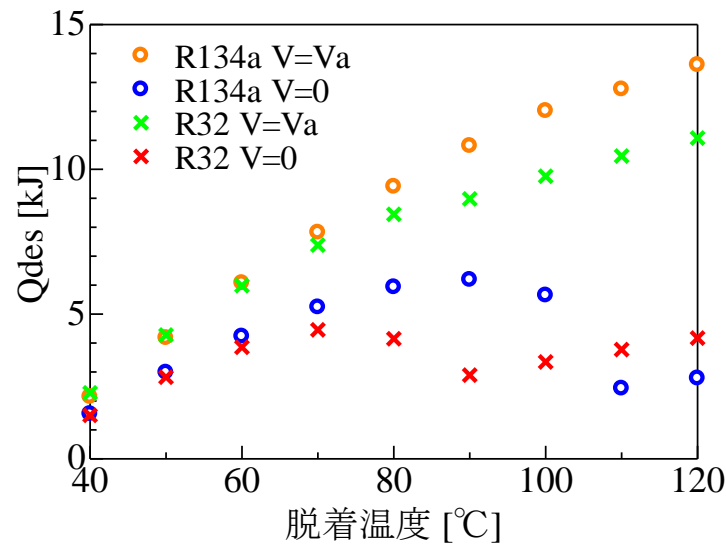


図 4.14 脱着温度と脱着熱の関係（初期圧力 300kPa）

図 4.11 に R134a の $V=0$ の結果を，図 4.12 に R32 の $V=0$ の結果を，図 4.13 にそれぞれの条件での初期圧力 300kPa での仕事の計算結果，図 4.14 に脱着温度と脱着熱の関係を示す．まずは R134a での結果を述べる． η_1 は， $V=V_a$ の条件と同様に脱着温度が高温かつ初期圧力が低圧ほど高くなる傾向を示した．また 110°C の条件で大きく熱効率が向上した．これは図 4.14 からわかる通り 110°C の条件で脱着熱が大きく減少したためである． $V=V_a$ の条件では臨界温度付近でわずかに脱着熱が減少するのに対し， $V=0$ の条件では大きく減少する．脱着熱が減少するのは臨界温度付近での脱着現象の場合であるが， $V=V_a$ の条件では，予熱過程に脱着がほとんど進行してしまうため，臨界温度付近での脱着量が少なく，脱着熱の低下による影響は小さい．しかし $V=0$ の条件では，予熱過程では脱着が進行せず，脱着熱が低下する高温の状態となった脱着過程で一気に脱着が進行するためその影響は大きい． η_2 および η_3 は，脱着温度が高いほど高効率である点は $V=V_a$ の条件と同様だが，初期圧力は 300kPa 付近で最大の効率を示す結果となった．

続いて R32 の結果をまとめる．まずどの効率も概ねして脱着温度が高いほど高効率となった． η_1 では 80°C～90°C の間で効率が大きく向上するが，これは R134a と同様に臨界温度を超えたことで脱着熱が減少したためである．初期圧力による効率への影響は， η_1 では $V=V_a$ の条件と同様に低圧ほど高効率を示したが， η_2 および η_3 では初期圧力が高いほど高効率を示した $V=V_a$ の条件とは異なり，700kPa～800kPa の間でピークを示した．これは仕事のピークが初期圧力 700kPa～800kPa の範囲で現れるためである．続いて熱効率とカルノー効率の比の計算結果を示す．

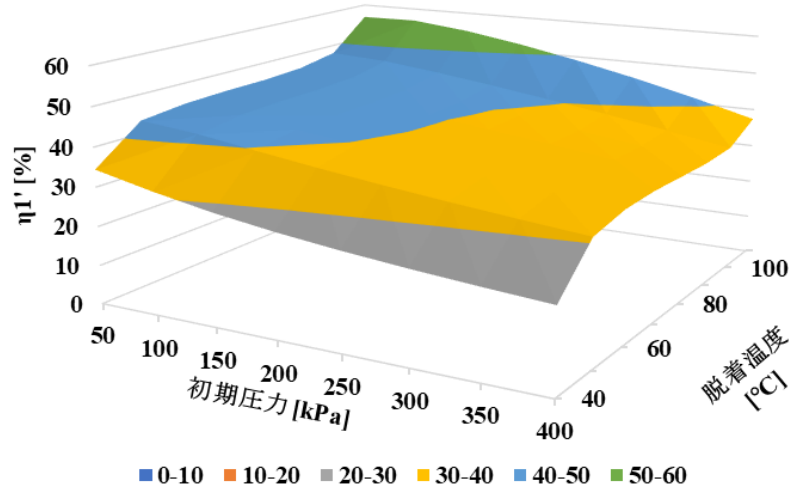


図 4.15(a) R134a 計算結果 η_1' (V=0)

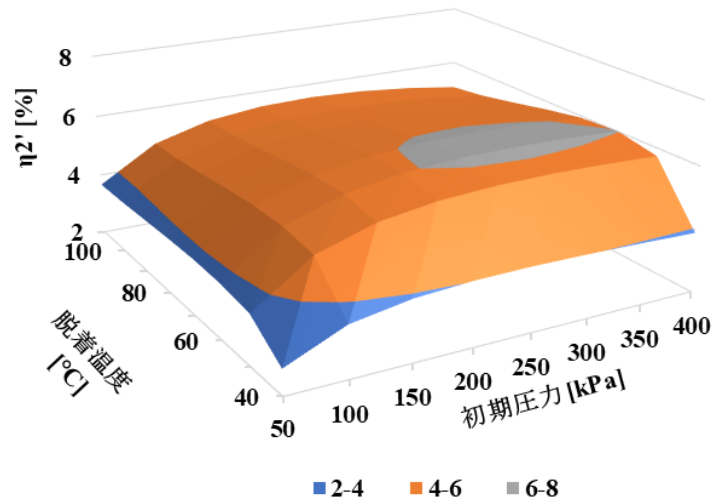


図 4.15(b) R134a 計算結果 η_2' (V=0)

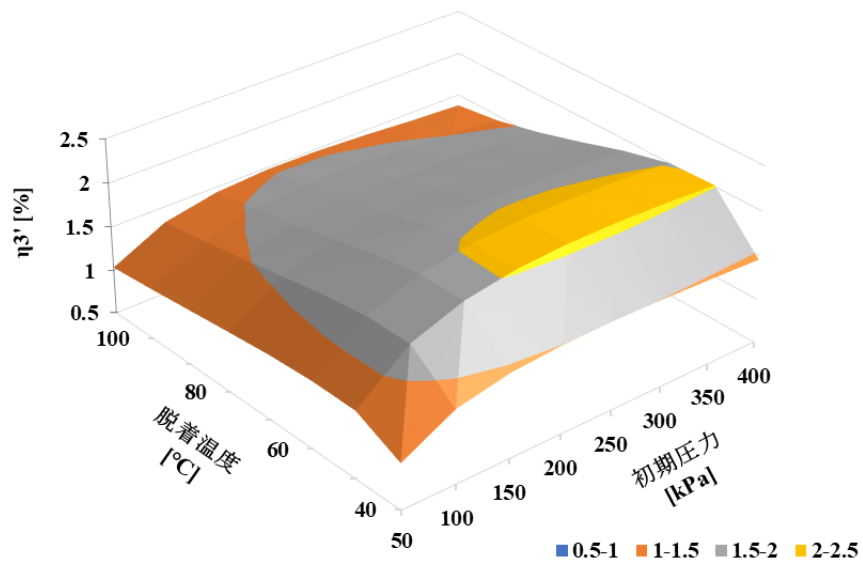


図 4.15(c) R134a 計算結果 η_3' (V=0)

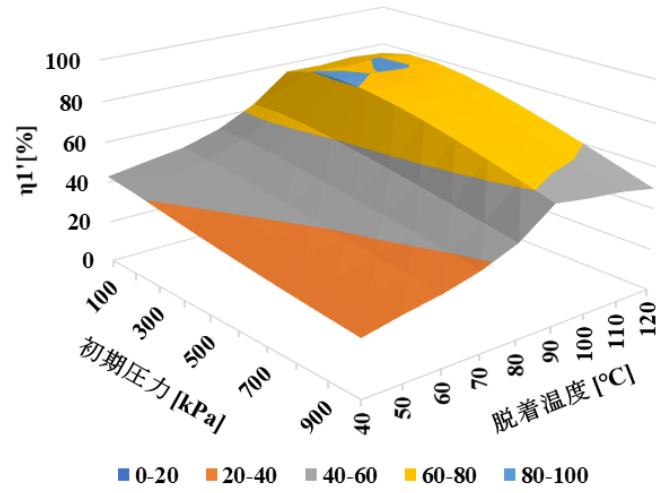


图 4.16(a) R32 计算结果 η'_1 (V=0)

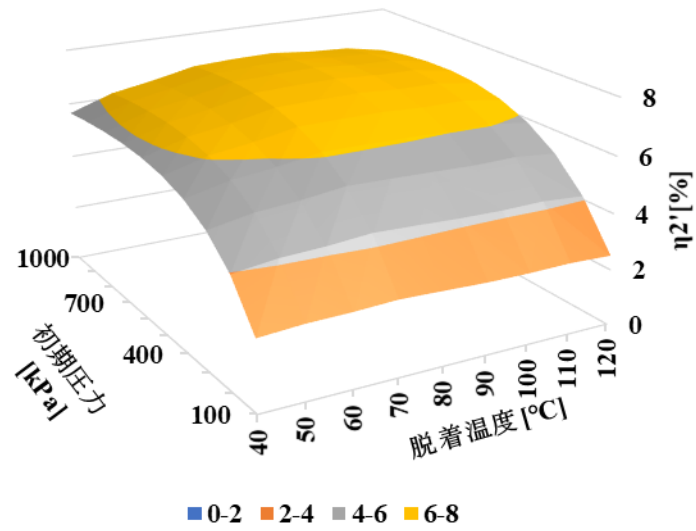


图 4.16(b) R32 计算结果 η'_2 (V=0)

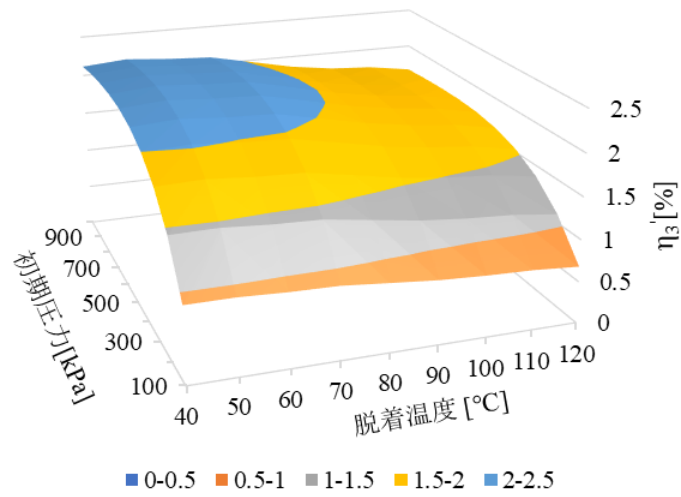


图 4.16(c) R32 计算结果 η'_3 (V=0)

まず R134a の結果をまとめる． η_1' は、初期圧力が低く、脱着温度が高いほど大きい結果となった．また、 η_2' は初期圧力によって多少異なるが、脱着温度が 60°C～70°C までは温度が上がるごとに効率比が良くなり、それ以上は温度が上がるごとに効率比は減少する． η_3' は脱着温度が 50°C までは温度が上がるごとに上昇するが、それ以上の温度では減少し始める．よって R134a の $V=0$ の条件の場合、装置の熱容量が非常に小さい場合は高い温度で脱着するほど効率比が高くなるが、熱容量が大きくなるほど低温での脱着での効率の方が良くなることが分かった．ただし 50°C 未満の脱着温度では、吸着温度との差が小さすぎるために投入熱量に対して発揮できる仕事が小さく、効率比が低下するため吸着・脱着温度の差はある程度の大きさを保たなければならないことが分かった．また、表 4.9 に例として初期圧力が 300kPa、脱着温度が 60°C の条件において、 η_2' の計算に用いられる投入熱量（熱交換器、吸着剤を除く装置の熱容量は 0 と仮定）のうち熱交換器と吸着剤の顕熱が占める割合を示す．この表から本研究での投入熱量の大部分が装置の顕熱で占められていることが分かる．また、投入熱量に対して顕熱が占める割合は、脱着温度が高いほど大きくなる．そのためこのシステムにおける熱効率の向上には装置の熱容量の削減が非常に重要となる．また、ここまでの結果で η_1' と η_2' および η_3' の結果で優位性が現れる脱着温度が異なっていた原因はここにあり、 η_1' では装置の熱容量は 0 とみなしていたため投入熱量が非常に小さく、高温での脱着ほど優位性が現れたが、 η_2' および η_3' では脱着温度が高温になるほど仕事の増加量に比べて装置の顕熱の増加量の方が大きくなり、熱効率は低温での脱着ほど優位性が現れた．

続いて R32 の結果をまとめる．まず η_1' は、脱着温度が 80°C～90°C の間で脱着熱が減少して熱効率が大きく向上するため効率比も大きく変化するが、概ねして脱着温度が高温ほど効率比も高くなる傾向は $V=V_a$ と同じであった． η_2' は 120°C 以下の脱着温度では、70°C～90°C の間までは脱着温度の上昇とともに効率比が増加し、それ以上の温度では効率比が減少した．ピークを迎える温度は初期圧力によって異なり、初期圧力が 400kPa までは 70°C でピークに達するが、それ以上の初期圧力では 80°C、90°C の側へと移動した．今回検証した脱着温度、初期圧力範囲で最大の効率比を示したのは 90°C での脱着条件だったが、初期圧力が等しい条件では 70°C～90°C の間の効率比はほぼ同程度の値を示した． η_3' の場合、概ねして脱着温度が低い方が効率比は高くなったが、40°C では吸着温度との差が小さく、仕事も小さいためピークは 50°C の条件に現れた．以上の結果から R32 の $V=0$ の条件では、大略的に見ると装置の熱容量が非常に小さい場合は高温での脱着ほど効率が

良く、熱容量が大きくなるほど低温での脱着に優位性が現れるという結果が得られた。最後にそれぞれの吸着質，死容積の条件において最大の効率比を示した条件とその結果を表 4.10 にまとめる。

表 4.9 η_2 の投入熱量に占める熱交換器の顕熱割合

吸着質	R134a		R32	
死容積	Va	0	Va	0
顕熱割合 [%]	78	83	83	89

表 4.10 最大効率比とその条件

吸着質	R134a			R32		
	η'_1	η'_2	η'_3	η'_1	η'_2	η'_3
脱着温度[°C]	110	60	50	90	90	50
初期圧力[kPa]	100	300	300	300	800	700
効率比[%]	56.5	6.12	2.07	80.8	7.02	2.25

以上の結果から、 $V=0$ の条件では R134a, R32 とともに装置の熱容量が非常に低い場合は高温での脱着ほど効率比が増加するが、熱容量が大きくなるほど低温での脱着に優位性が現れた。ただし、 $V=V_a$ の条件とは異なり、サイクルの動作圧力範囲が広く、仕事が約 2 倍程度向上するため、熱効率のピークを示す脱着温度は $V=V_a$ の条件よりも高温側へと移動する。また、臨界温度付近での脱着熱の減少量が大きく、熱効率が大きく改善するため、装置の熱容量を削減できれば、低温での脱着だけでなく臨界温度周辺にも優位性が現れる。この点から高温熱源を 100°C 以下に限定した場合、R134a と R32 とを比較すると R32 の方が MSC-30 との組み合わせでは高効率を期待できる。

4.6 熱効率の改善

ここまでは、死容積を除く条件は実際の装置と同様のままで熱効率の計算を行ってきた。結果として死容積の削減を行えば熱効率が大きく向上することは分かったが、依然として熱効率は高くない。そのため以降は熱効率を改善させるためにいくつかの方法を検討する。

4.6.1 理想的な熱交換機での熱効率

ここまでの計算では、 η_1 は熱交換器を含む装置の熱容量を0と仮定して計算し、 η_2 は熱交換器を除く装置の熱容量は0とみなして計算した。熱交換器の熱容量を0とみなす η_1 の計算は実際には実現不可能な条件であるが、熱交換器の熱容量を今回使用したものより削減することは可能である。また、今回使用した装置は死容積が大きく、装置そのものが必要以上に大きかったため、熱交換器を除いた装置の熱容量も大きく削減可能であると考えられる。そこで本項では、熱交換器を除く装置の熱容量は0と仮定し、理想的な熱容量を持つ熱交換器を使用した場合の熱効率及びカルノー効率との比を示す。本研究で使用したような吸着熱交換器の研究は他にも行われており、低い熱容量の熱交換器では、以下のような例が存在する。

$$C' = C_{HEX}/C_{ad} = 2$$

C' [-]は熱容量比、 C_{HEX} [J/K]は吸着剤を除く吸着熱交換器の熱容量、 C_{ad} [J/K]は吸着剤の熱容量である。今回使用した吸着熱交換器では、吸着剤の熱容量 C_{ad} が 118.7 であり、 C' は約 10.8 である。そのためここで使用する理想的な熱交換機の熱容量は、吸着剤の熱容量を含めて 356.1 とする。検証は、表 4.8 および表 4.10 に記載した η'_2 が最大となった温度、初期圧力条件を用いる。それぞれ計算結果を表 4.11 に示す。

表 4.11 理想的な熱交換器での熱効率

吸着質	R134a		R32	
	Va	0	Va	0
熱効率 [%]	0.222	1.38	0.271	3.48
効率比 [%]	6.95	15.4	8.49	21.0

理想的な熱交換器を使用した条件では、本研究で使用した熱交換機を使用した結果と比較して大きく熱効率が改善された。 $V=V_a$ の条件では、熱効率は R134a で約 2.5 倍、R32 で約 2 倍に改善された。 $V=0$ の条件でも R134a で約 2.5 倍、R32 で約 3 倍に改善されている。 100°C 以下の低温熱源を用いて吸着現象を利用した動力回収では、ここまでの結果からわかる通りタービンでの仕事が小さく、熱源温度を高めても高効率を達成するのは困難である。システムとしての利点を活かせるのは死容積 0 の条件でも脱着温度 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲であり、これらの温度条件では吸着質への投入熱量が小さいため、特に装置

の熱容量の大きさが熱効率に大きく影響する．そのため実際の利用を目指すには，熱交換器の最適な設計は必要不可欠である．

4.6.2 吸着剤重量の変更

本研究では吸着材の重量は 91.3g で固定して行った．吸着剤の重量を増やすと予熱のための顕熱や脱着熱が増加するが，脱着過程における吸着質の移動量が増加し，仕事が増加するため熱効率の改善に期待できる．そこで吸着剤の重量を 1 倍～10 倍まで変更した際の熱効率を計算する．計算結果を図 4.17 に，その時の脱着過程開始時および終了時における圧力を図 4.18 に示す．なおこの計算は R134a でのみ行い，死容積は 0，初期圧力は 300kPa の条件で計算している．図 4.17 から吸着剤の量を増加させると， η_1 は低下するが， η_2 および η_3 は改善されていることが分かる． η_1 は装置の熱容量を 0 としているため吸着剤の増加に伴う仕事の増加幅に比べて，吸着剤の顕熱及び脱着熱の増加幅の方が高いため効率が低下したと考えられる． η_2 は吸着剤の重量が 8 倍になるまでは熱効率が改善されるが，それ以降は低下し始める．吸着剤の重量が 8 倍を超えると投入熱量に占める熱交換器の顕熱割合が 50%を下回る．よってそれ以上吸着剤の重量を増やすと，仕事の増加量に比べて吸着剤の顕熱及び脱着熱の増加量の方が高くなり熱効率が低下する．また，図 4.18 から吸着剤の重量を増やすと脱着過程の圧力変化が小さくなることが分かる．本研究で用いた装置では，吸着器から脱着してタービンを通じた吸着質は，定容容器である導入セルへと移動する．そのため吸着質の移動量が増加するほど導入セル圧力（タービン背圧）が高くなり，タービン通過前後での圧力差が低下する．これはタービン仕事を低下させる原因となるため吸着剤の重量は適切な量を選択する必要がある．また，この問題を解決するためには導入セルを凝縮器や吸着器へと変更する方法が考えられる．導入セルを用いた場合，タービン背圧は凝縮器の圧力に維持できるためタービン通過前後の圧力差の低下を抑えることができる．また，吸着器へと変更した場合は，2つの吸着器を半周器ずらして稼働させる．この場合 1つ目の吸着器から脱着してタービンを通じた吸着質は，吸着過程中である 2つ目の吸着器に吸い込まれるように移動する．その結果タービン背圧の低下，吸着質の移動量の増加による仕事の向上に期待できる．

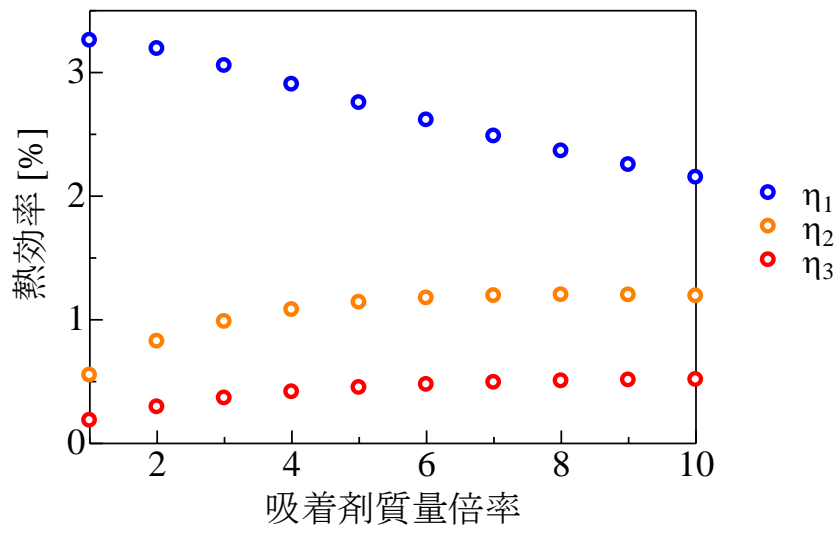


図 4.17 吸着剤質量の変化と熱効率の関係

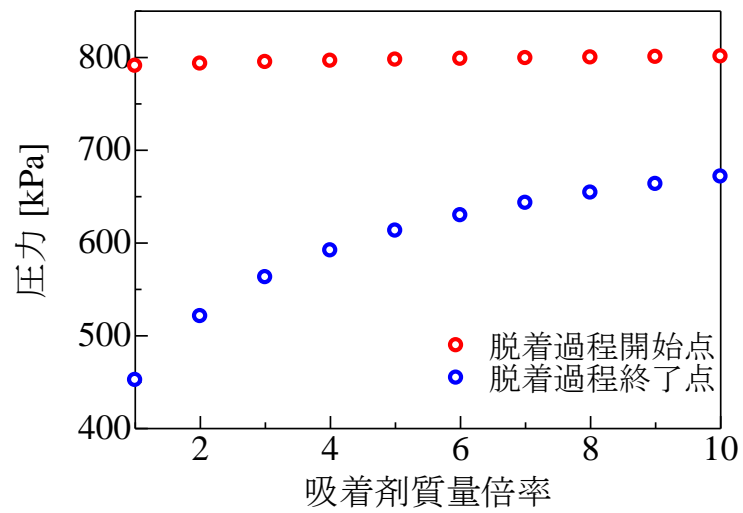


図 4.18 吸着剤質量の変化と脱着過程圧力の関係

第 5 章 総括

以下に本論文で示した結果を要約し、本研究で得られた結果をまとめる。

第 1 章では、本論文における研究背景及び目的とともに、吸着現象を利用した既存研究についてまとめた。

第 2 章では、MSC-30 と R134a ペアにおける吸着熱交換器を用いたサイクル実験を行い、以下の知見が得られた。

- (1) 粒子状の MSC-30 と、バインダを用いて熱交換器に塗布された状態の MSC-30 では、R134a の吸着量に多少の差はあるものの、概ね一致しており、吸着熱交換器を使用しても十分な吸着現象が起きる。
- (2) 吸着器内の死容積が大きい場合、予熱・予冷過程に大半の吸着・脱着現象が進行し、十分な圧力変化が発生しない。
- (3) MSC-30 と R134a のペアにおける吸着は、6 秒間では十分に進行しないが、およそ 1 分間で十分に進行し、比較的短時間で吸着現象が進む。

第 3 章では、第 2 章で行ったサイクル実験を再現するシミュレーションモデルを作成し、実験結果をよく再現したモデルを作成できた。また、死容積を 0 としたサイクルのシミュレーションを行い、実験装置と同様の死容積を持つ装置のサイクルとの挙動の違いについて述べた。

第 4 章では、第 3 章で作成したシミュレーションモデルを元に脱着過程で動力回収を行った場合について以下の結果を得た。

- (1) $V=V_a$ の条件のように死容積が大きい装置では、サイクルの動作圧力範囲が狭く、仕事量が十分に発揮されない。そのため R134a、R32 共に熱効率は高温での脱着ほど高くなるが、低温での脱着ほどシステムとしては優位性がある。
- (2) 初期圧力を変化させた際の効率比のピークは、R32 の方が R134a と比較して高圧側で現れた。
- (3) $V=0$ の条件では、 $V=V_a$ の条件と比較すると仕事が約 2 倍程度に改善され、熱効率も大きく向上した。また、臨界温度周辺では脱着に必要な熱量が大きく減少し、熱効率が向上する。
- (4) 吸着現象を利用した動力回収では、 100°C 以下の低温熱源の中でもより低温の熱源を

利用することでシステムの利点を活かせる。V=0 の条件では、臨界温度が約 80°C であり、脱着に必要な熱量が小さい R32 の方が R134a と比較すると高効率を達成できる。

- (5) 投入熱量に占める装置の顕熱の割合が大きいため、効率の改善には装置の熱容量の削減が非常に重要である。

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准教授 Kyaw Thu 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。

九州大学大学院総合理工学研究院 Frantisek Miksik 特任助教には、研究の専門知識、装置に関する助言に加え、研究室内の生活の部分でも支えていただきました。ここに感謝の意を表し、心からお礼申し上げます。

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. Meng Xianhong, 博士後期課程 3 年 Mr. Ko Jaedeok, 博士課程 2 年 Mr. Yang Changru, Ms. Chairunnisa, Mr. Mansoor Aziz, 博士後期課程 2 年 Mr. Uthpala Perera, Mr. Abirham Yemanebirhan, Mr. Tahmid Rupam, 博士後期課程 1 年 Mr. Yang Zhaosheng, Mr. Sagar Saren, Mr. Motaz Salma, 修士課程 2 年 安芸 雄太氏, 竹田 将氏, 田島 大輝氏, 土井 祐介氏, Mr. Ahmed Youssef, Mr. Purjam Mojtaba, Mr. Seo Sang Won, 修士後期課程 2 年 Mr. Haoulomou Pepe, 修士課程 1 年 井田 晴也氏, 登川 智也氏, 富來 昌哲氏, 中島 隆宏氏, Mr. Yang Cheng, Mr. Chen Haonan, 学部 4 年 川喜田 幹太氏, 郡光春氏, 前城 裕太氏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] 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合 技術開発センター：産業分野の排熱実態調査報告書, (2019).
- [2] Ahmed A. Askalany, Bidyut B. 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
- [3] 宮崎 隆彦, 新規開発活性炭の吸着特性評価に基づく吸着冷凍サイクルの熱力学的解析, *Adsorption News*, **29**(3), (2015), 16-21
- [4] 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
- [5] Ahmed A. Askalany, Bidyut B. Saha, Mahmoud S. Ahmed, Ibrahim M. Ismail, Adsorption cooling system employing granular activated carbon-R134a pair for renewable energy applications, *International Journal of Refrigeration*, **36**, (2013), 1037-1044
- [6] 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
- [7] Skander Jribi, Takahiko Miyazaki, Bidyut B. Saha, Animesh Pal, Mohamed M. Younes, Shigeru Koyama, Aref Maalej, Equilibrium and kinetics of CO₂ adsorption onto activated carbon, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **108** (2017), 1941-1946
- [8] Stuart W. Churchill, Humbert H. S. Chu, Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **18**, 1975, 1323-1329
- [9] Loh Wai Soong, Experimental and Theoretical studies of waste heat driven pressurized adsorption chillers, Ph.D Thesis, National University of Singapore, 2020.
- [10] 角井 務, R32-活性炭素を用いた吸着式冷凍機のシステム性能予測, 九州大学修士論文, 2015