

寒冷地向け吸着ヒートポンプ材料の吸着特性解析

前城, 裕太
九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻機械・システム理工学メジャー

<https://hdl.handle.net/2324/6788224>

出版情報：九州大学, 2022, 修士, 修士
バージョン：
権利関係：



令和4年度

修士論文

寒冷地向け吸着ヒートポンプ材料の吸着特性解析

九州大学大学院総合理工学府
総合理工学専攻
機械・システム理工学メジャー
熱エネルギー変換システム学研究室

前城裕太

指導教員 宮崎隆彦

提出年月日 令和5年2月7日

目次

第一章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 吸着ヒートポンプの理論と原理.....	4
1.3 吸着とは	7
1.4 吸着熱	9
1.5 吸着剤を利用した排熱利用技術.....	12
1.6 従来の研究	12
1.7 本研究の目的	13
1.8 本論文の構成	13
第2章 実験装置及び実験方法.....	14
2.1 吸着剤	14
2.2 吸着質	15
2.3 実験装置	16
2.3.1 実験装置概要	16
2.3.3 測定機器	19
2.4 容積測定実験	20
2.4.1 標準体積測定方法	20
2.4.2 実験手順及び算出方法	20
2.4.3 実験結果	22
2.5 熱電対の検定	22
2.5.1 検定に用いる装置の概要.....	22
2.5.2 検定の手順および検定式の作成.....	23
2.6 リーク量測定	24
2.7 吸着量測定実験	25
2.8 吸着等温式による実験結果の近似.....	26
2.8.1 吸着等温式	26
2.9 吸着熱の算出	29
第3章 活性炭素／R1234yf 及び R32 の吸着量測定実験.....	30

3.1 実験条件	30
3.2 実験結果及びその近似.....	31
3.2.1 実験結果	31
3.2.2 近似結果	41
3.2.3 吸着熱のシミュレーション結果.....	48
第4章 総括	53
謝辞	54
参考文献	55

記号

本論文中に使用する主な記号と添え字は以下の通りである.

記号

P	圧力	[kPa]
T	温度	[K]
R	気体定数	[kJ/kg K]
h	比エンタルピー	[kJ / kg]
H	エンタルピー	[kJ]
s	比エントロピー	[kJ / kg K]
S	エントロピー	[kJ / K]
h_{fg}	蒸発潜熱	[kJ / kg]
E	特性エネルギー	[kJ/kg]
θ	被覆率	[-]
C	平衡吸着量	[kg/kg]
W	平衡吸着量	[m ³ / kg]
m	質量	[kg]
v	比体積	[m ³ / kg]
V	体積	[m ³]
b	ファンデルワールス体積	[cm ³ /mol]
n	不均一性	[-]
c	比熱	[kJ / kg K]
α	熱膨張係数	[K ⁻¹]
t	時間	[s]
COP	成績係数	[-]

添え字

iso	等量
gas	気体
a	吸着
0	飽和
cool	冷却
hot	加熱
std	標準体積
dead	死容積
eva	蒸発器
b	標準沸点
Trip	三重点
Crit	臨界点

第一章 序論

1.1 研究背景

産業革命以降，科学技術は著しく発展し我々の生活を便利にしてきた．世界のエネルギー消費量は増大し続け，2020 年度には 133.0 億トンに上り，10 年前の 2010 年の 121.7 億トンと比較するとおよそ 1 割程度増加していることがうかがえる(図 1.1)⁽¹⁾．その反面，石油石炭などの化石燃料を消費してきたことによる大気汚染，地球温暖化，オゾン層破壊といった環境問題が顕在化してきた．加えてこれまでの産業発展において不可欠であった化石燃料が枯渇してきており，その可採年数は 2020 年末時点で石油が 53.5 年，天然ガスが 48.8 年，石炭が 139 年と見積もられている．つまり現在の一次エネルギーの消費量の半数以上を占める石油と天然ガスは現在の年単位での一次エネルギーの消費量を鑑みるとおよそ半世紀後には枯渇してしまうことになる．これらの問題を解決する手段として再生可能エネルギーの利用に注目が集まっている．再生可能エネルギーは化石燃料のように枯渇する恐れがなく，エネルギーの利用時に二酸化炭素を排出しないという理由から化石燃料に代わるエネルギー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，維持にかかるコストが高く，得られるエネルギーが自然環境に左右されるといった問題を抱えており，エネルギーの安定供給を図るためには蓄電池開発でのブレークスルーが必要である．ゆえに，再生可能エネルギーの主力電源化には時間を要すると考えられる．実際，国際エネルギー機関（IEA）の作成したエネルギー需要展望では，2040 年においてもエネルギー需要の過半数以上は化石燃料で賄われるとみており，当面は化石燃料に頼らざるを得ない現状が続くと考えられる．

このような状況下で重要になってくるのが未利用エネルギーの活用である．図 1.2 に産業部門熱需要の利用温度および排熱温度を示す⁽²⁾．鉄鋼といった一部の業界を除いて 100℃以下の熱は利用不可能の排熱として捨てられていることがわかる．また図 1.3 に排熱温度と年間排熱量の関係を示す⁽³⁾．排熱温度が低くなるほど年間排熱量は増加しており，低温排熱のポテンシャルが高いことがうかがえる．300℃以上の排熱については高温のため上記発電やヒートポンプの熱源利用などで排熱回収が進んでいる．一方で 100℃以下の排熱についてはエネルギー密度が非常に小さく，回収し再利用するための設備コストが高いために，有効な回収技術が確立されていない．この低温排熱を利用することができれば省エネルギー化及び二酸化炭素排出量削減が実現できると考えられる．

そこで我々は低温排熱を利用する技術として吸着ヒートポンプに着目した．吸着ヒートポンプは一般的なヒートポンプの圧縮機が吸脱着器に置き換わる．すなわち圧力のコントロールを熱媒の吸脱着にて行う．物理吸着における脱着は基本的に 100℃以下で行うことができるため，低温排熱を用いて駆動することができ，圧縮機を用いないため大幅な電力削減を行う

ことができる。

しかし、吸着ヒートポンプは外気温が氷点下になるような極寒冷地では COP が著しく低下するという欠点もある。氷点下になるような極寒冷地では蒸発器の温度が低下することで熱媒の圧力が低下し、吸着器での吸着量が低下することで圧力をコントロールできる幅が小さくなることが原因である。この問題を解決するため、熱媒圧力が低圧であっても十分な吸着量が得られる新規吸着ヒートポンプ材料の性能解析を行う。

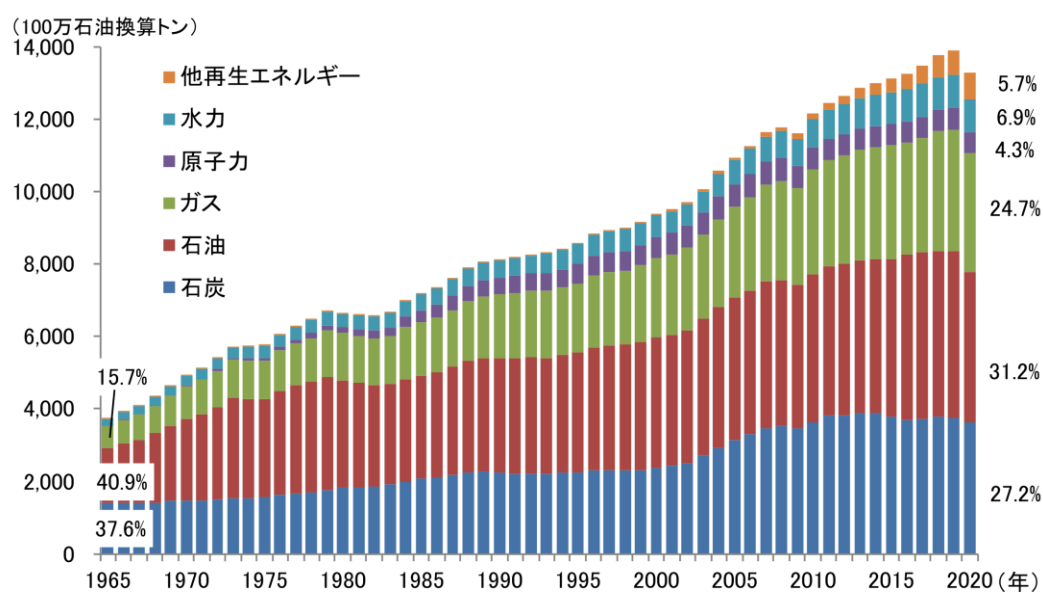


図 1.1 世界の一次エネルギー消費量

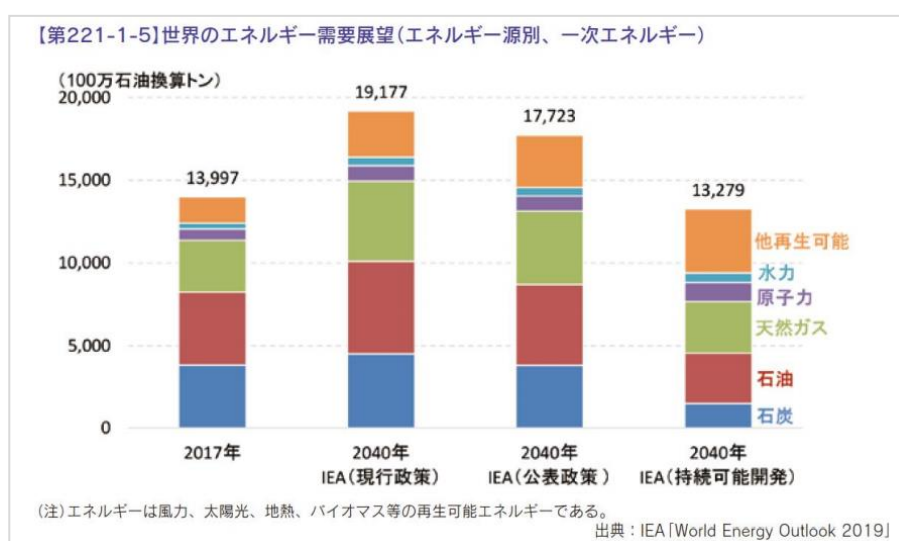


図 1.2 世界のエネルギー需要展望

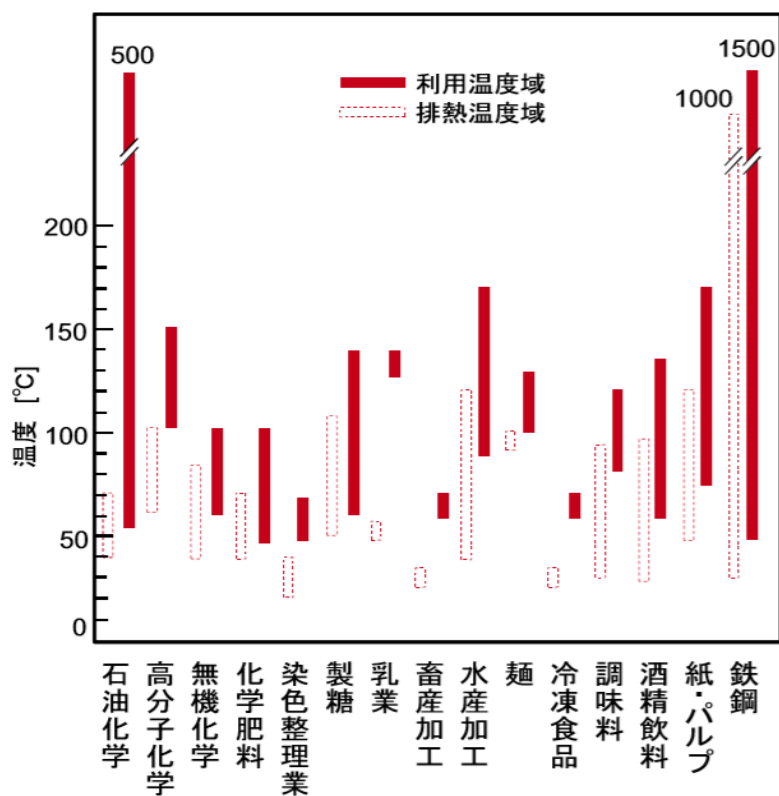


図 1.3 産業部門熱需要の利用温度および排熱温度

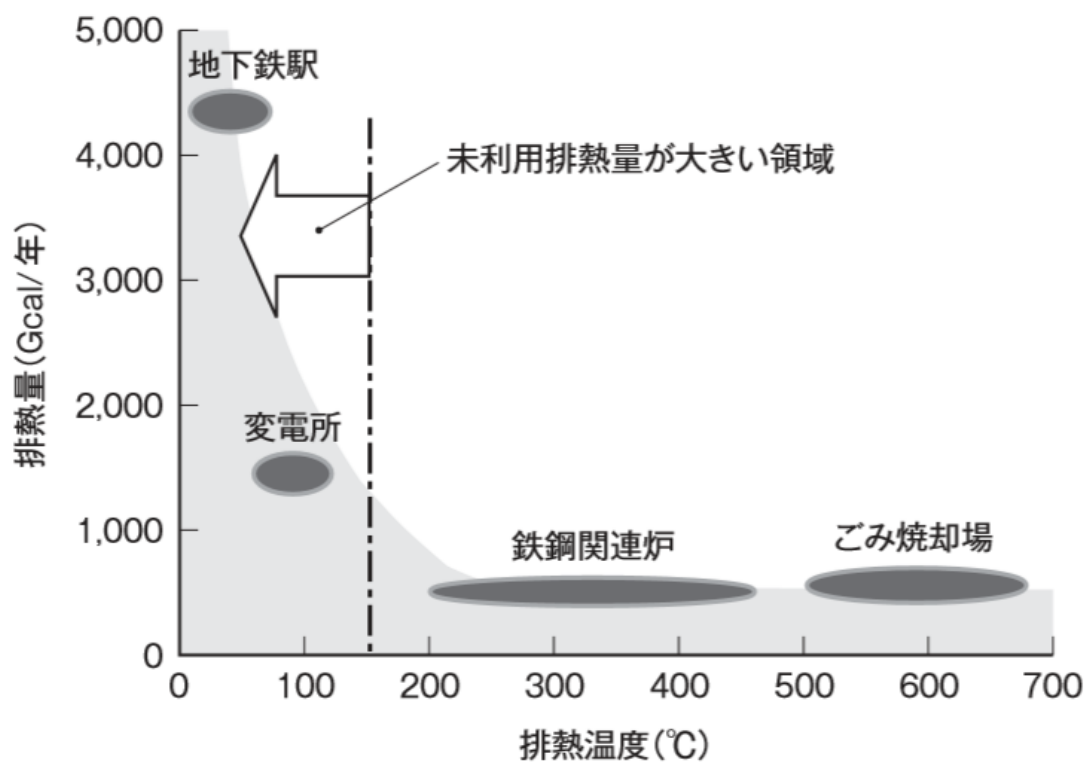


図 1.4 排熱温度と年間排熱量

1.2 吸着ヒートポンプの理論と原理

図 1.5 に吸着ヒートポンプの概略図を示す．吸着ヒートポンプは主に蒸発器，凝縮器，減圧機構及び二つの吸脱着器にて構成される．一般的なヒートポンプは圧縮機によって熱媒を圧縮して駆動するのに対して，吸着ヒートポンプは蒸発器から送られてきた熱媒を吸着器にて物理吸着し，熱媒がすでに吸着された吸着器すなわち脱着器を加熱することによって脱着，圧力を上昇させ，凝縮器へ送る．吸脱着器が一つの吸着ヒートポンプは脱着過程の際に冷熱が発生しなくなるため，連続的に冷熱を生み出せるように複数の吸脱着器が組み込まれているのが一般的である．

図 1.6 に減圧器機構を省略した吸着ヒートポンプのサイクル過程を，図 1.7 にサイクル図を示す．吸着ヒートポンプは吸着過程，予熱過程，脱着過程，予冷過程の 4 つの過程にて構成される．図 1.6 に示された 2 つの吸脱着器のうち右側の吸着器に基づいて説明していく．まず，吸着過程が始まる前は④脱着過程が終了した後であり，吸着器は高温（加熱温度 T_{hot} ） 高压（凝縮圧力 P_2 ）の状態となっている，そこで吸着温度まで吸着器の温度を下げるために①予冷過程を行う．温度が T_{cool} まで低下すると，平衡吸着量 q_1^* は一定のまま圧力が P_1 まで低下する．圧力が低下した後，蒸発器と吸着器を連結して②吸着過程を開始する．蒸発器は熱媒が蒸発する際に外部流体（低温熱源，温度 T_{eva} ）から蒸発潜熱分の熱を奪い，外気から熱をくみ上げる役割を果たす．吸着剤は，吸着剤温度 T_{cool} と蒸気圧力 P_1 で決まる平衡吸着量 q_2^* に到達するまで熱媒蒸気を吸着することができる．吸着が進むと蒸気圧力は低下し，その圧力が蒸発器内を流れる外部流体の温度 T_{eva} に対応する飽和蒸気圧力 P_1 よりも低い間は蒸発器で蒸発が進み，冷熱が発生し続けることができる．しかし，吸着反応には吸着熱が伴うため吸着剤温度が上昇する．吸着剤温度が上昇すると飽和吸着量が低下してしまうため，吸着熱は予冷から継続して流し続けられている外部流体（中温熱源，温度 T_{cool} によって除去される．そして吸着剤温度が T_{cool} に近づきながら吸着反応が進行する．吸着過程終了後，吸着器は中温（周囲温度 T_{cool} ） 低压（蒸発圧力 P_1 ）となっている．そこで脱着過程を行う前にすべてのバルブを閉めて吸着器に外部流体（高温熱源，温度 T_{hot} ）を流し加熱する．これを予熱過程という．脱着温度まで昇温された吸着器はその役割から脱着器と呼ぶことにする．温度が上昇すると平衡吸着量 q_2^* は一定のまま圧力が P_2 まで上昇する．圧力上昇後，凝縮器と脱着器を連結して脱着過程を開始する．凝縮器は熱媒蒸気を凝縮する際に凝縮潜熱分の熱を室内に放出する役割を果たす．脱着器は連結後も高温熱源により加熱され続けている．圧力が一定で吸着剤温度が高温になれば平衡吸着量は低下するので吸着していた熱媒は凝縮圧力 P_2 よりも高压の蒸気として離脱・発生し，凝縮器で液化される．そして，吸着剤温度が T_{hot} に近づきながら脱着反応が進行する．以上のような吸着過程と脱着過程を繰り返すことにより間欠的に外気からくみ上げた熱を室内へと放出することができる．

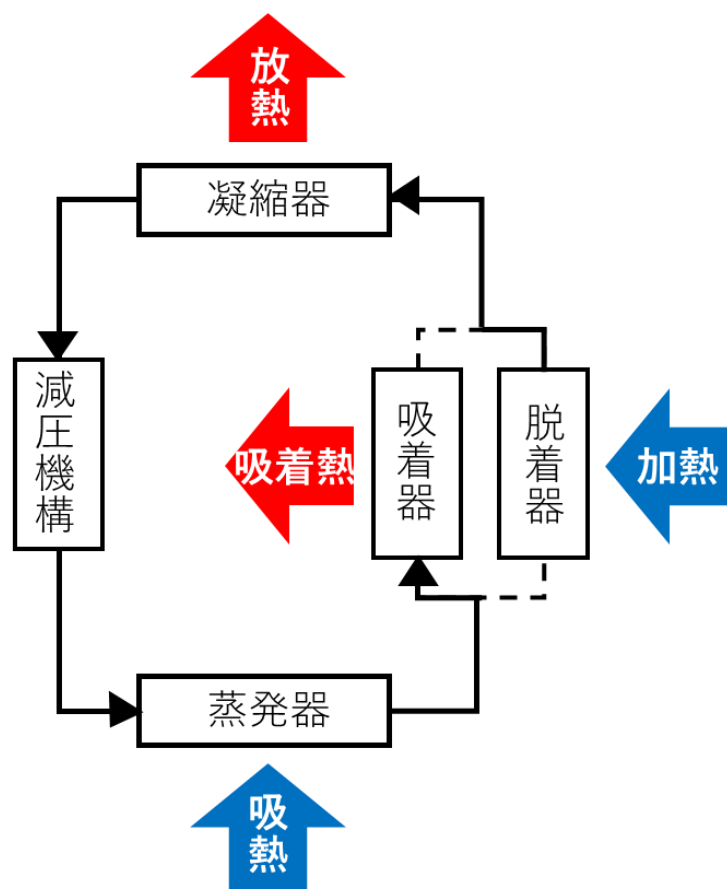


図 1.5 吸着ヒートポンプの概略図

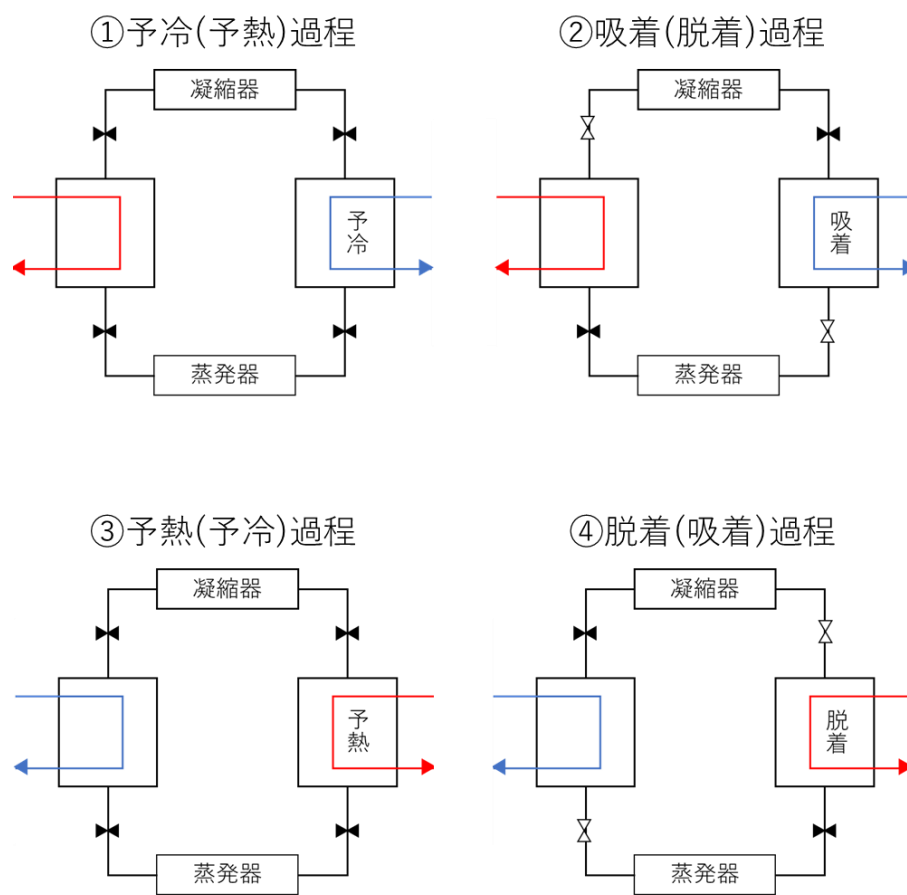


図 1.6 サイクル過程

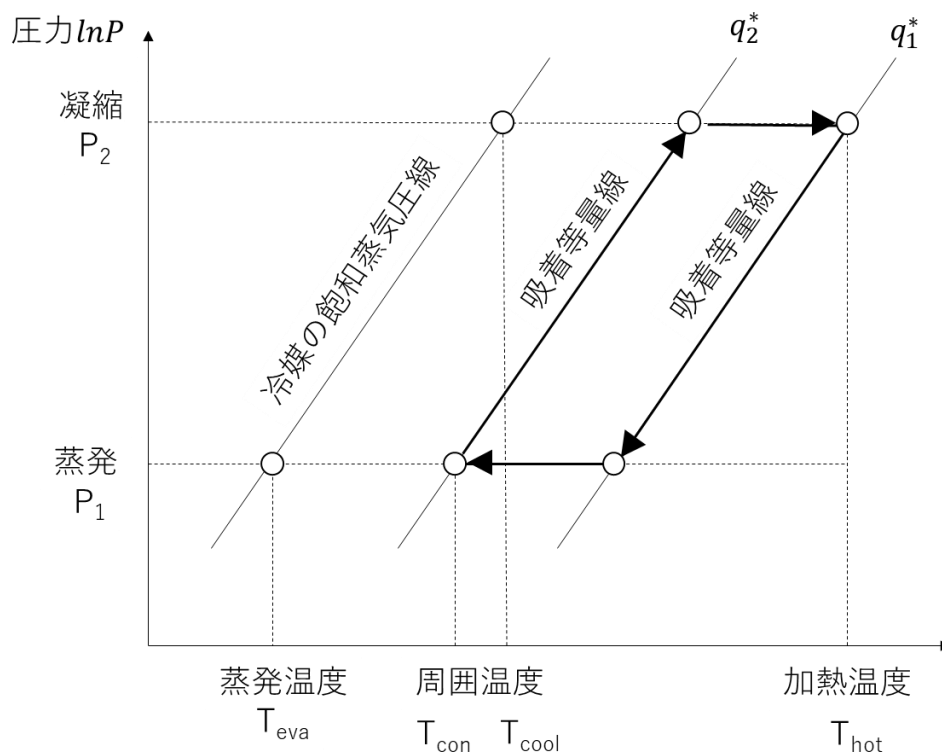


図 1.7 サイクル図

1.3 吸着とは

吸着とは、固相—気相，固相—液相，固相—固相，液相—気相，液相—液相なアドの組み合わせの系で、いずれかの相の物質の密度，またはその層の中に溶解している溶質の濃度が，バルク層と界面で異なる場合をいう．通常，界面での濃度がバルク層よりも高くなる場合を吸着（正吸着）という．

固体表面上に分子が吸着する時，その固体を吸着剤（吸着媒）と呼び，吸着する物質を吸着質と呼ぶ．工業的な吸着を扱う場合には，吸着剤と呼称するのが一般的である．

金属 Pd に H_2 を接触させると， H_2 は金属 Pd の表面に吸着されるだけでなく，水素原子 H として，金属 Pd の内部に入り込む．このように，分子や原子が固体の内部に入り込む現象を吸収と呼ぶ． CO_2 が液体の水中に吸収されるのと同じである．

吸着現象は一般的に低温で大きくなり，恒温で小さくなる． H_2O に対する吸着能力が低下したシリカゲルは加熱することにより吸着能力を回復させることができる．このような操作によりシリカゲルに吸着していた H_2O が気相に戻るからである．吸着質が吸着相から気相あるいは液相に移動することを脱離（脱着ともいう）と呼ぶ．

吸着は表面で起こるから，原理的には，吸着量は吸着剤の表面積に比例する．工業的な吸着剤はいずれも大きな表面積を持っている．簡単のために，密度 d ，半径 r の球状粒子を考えよう．その比表面積 a_s （単位質量当たりの表面積）は，表面積（ $4\pi r^2$ ）と質量（ $(4/3)\pi r^3 d$ ）から次式で与えられる．

$$a_s = \frac{3}{dr} \quad (1.1)$$

式(1.1)によれば，比表面積が $100m^2g^{-1}$ の微粒子をえるためには， $d=3gcm^{-3}$ として，粉体の粒子半径を 10nm まで小さくしなければならない．粉体の粒子径をこの大きさまで小さくするのは不可能ではないにしろ，実際には容易ではないことの方が多い．

一般に使用されている吸着剤は，粒子の内部に多数の空隙を持つ物質（多孔体）である．例えば，シリカゲルは直径が 2～50nm の細孔を持っており，その比表面積は $200\sim700m^2g^{-1}$ である．また，活性炭は 0.4～4nm の細孔を持っており，その比表面積は 800～2000 にまで達する．これらの物質の比表面積はその細孔に由来するものであり，粒子径から予測される表面積（外部表面積）よりも格段に大きい．多孔体の中でも，ゼオライトや活性炭には，分子の大きさと同程度の細孔径を持つものがあり，吸着質分子の大きさによる特異な選択性を示す．分子をふるい分ける機能を有するものとして分子ふるい（モレキュラーシーブ）と呼ばれている．

吸着現象は物理吸着と化学吸着に分類され，物理吸着においては，吸着した分子と活性炭表面との間に働く相互作用は分散力などの van der Waals（ファンデルワールス）力である．これに対し，化学吸着は吸着質と吸着剤表面との間に化学結合などの科学的な相互作用がある吸着のことを指す．物理吸着の活性化エネルギーは一般的には小さく，吸着速度は大きい．脱

離の活性化エネルギーも小さいので脱離も容易である。したがって、吸着は可逆である。一方、化学吸着の吸着熱及び吸着の活性化エネルギーは、化学反応熱及び化学反応の活性化エネルギーと同程度である。このため低温では吸着速度が小さいので、一定時間内での吸着量が平衡吸着量に比較して格段に小さく観測されることもある。また、脱離の活性化エネルギーは大きい。したがって、化学吸着した分子の脱離速度は小さく、吸着は負可逆であることも多い。吸着ヒートポンプは吸脱着現象を利用してサイクルを回す特性上、吸脱着が可逆であり、かつ吸脱着速度が十分に速い必要がある。そのため、本研究では物理吸着を主に扱うため、物理吸着にフォーカスして現象を説明する。

物理吸着をする活性炭など、小さな最高を有する吸着媒では、吸着気体の圧力が飽和蒸気圧より小さい圧力で細孔内に吸着質気体が凝縮する。(毛管凝縮)。毛管凝縮する圧力は細孔の半径に依存するので、多孔性吸着媒の細孔径の測定法に利用される。小さな細孔への吸着・脱離の速度は、物理吸着であっても細孔内の拡散が律速となるため、必ずしも大きくはない。極端な例は、細孔の大きさが分子径と同程度の時の吸着・脱離である。例えば、ゼオライトへの吸着では、分子が細孔の形状にあった配置をとる場合にのみ細孔内での移動が可能となるので、吸着速度は数十 kJ mol^{-1} の活性化エネルギーを持つことがあり、当然その脱離速度も小さい。

1.4 吸着熱

等量吸着熱は、吸着プロセスのエネルギー論に関連する熱エネルギーである。吸着量の直接的な関数である等量吸着熱を正確に見積もることは再生プロセスに必要なエネルギーを見積もるためだけでなく、伝熱面を決定するためにも重要な指数である。多くの産業用とで吸着プロセスが利用されているため、等量吸着熱に関するモデルの開発は重要なトピックとなっている。また、吸着ヒートポンプ産業は解くに低温熱源や排熱回収の分野に応用されているだけでなく、関連システムのプロセス及び、サイクルシミュレーションを行う際にも重要なパラメータとして吸着熱を用いてモデル化されている。

物理吸着をする活性炭など、小さな細孔を有する吸着媒では、吸着気体の圧力が飽和蒸気圧より小さい圧力で細孔内に吸着質気体が凝縮する。(毛管凝縮)。毛管凝縮する圧力は細孔の半径に依存するので、多孔性吸着媒の細孔径の測定法に利用される。小さな細孔への吸着・脱離の速度は、物理吸着であっても細孔内の拡散が律速となるため、必ずしも大きくはない。極端な例は、細孔の大きさが分子径と同程度の時の吸着・脱離である。例えば、ゼオライトへの吸着では、分子が細孔の形状にあった配置をとる場合にのみ細孔内での移動が可能となるので、吸着速度は数十 kJ mol^{-1} の活性化エネルギーを持つことがあり、当然その脱離速度も小さい。

気体を吸着する際の吸着熱は気体が吸着剤表面に凝縮する際に放出されるエネルギーと関連がある。熱力学的には等量吸着熱は気相の比エンタルピーから吸着相の微分エンタルピーを差し引いたものとして定義できる⁽⁴⁾。物理吸着では、先述した通り吸着分子の吸着剤表面への結合にファンデルワールス力が寄与し、より安定な状態になることで気相と吸着相間のエネルギーの減少が生じる。

Shen らが述べているように、等量吸着熱は通常 3 つの手法、すなわち (1) 熱量測定実験による直接測定、(2) 吸着等温線から気相から吸着相へ移り変わる際のエネルギーの減少を評価する方法、(3) 等温線データから、すなわち一定圧力での吸着等温線を微分することで導き出す方法がある。本論文では (2) の手法を採用する。ここではまず、最もベーシックな理論モデルである、クラウジウスクラペイロンの式から吸着熱を導出する方法を解説する。

等量吸着熱は、温度と圧力が一定で、吸着剤の有限な表面に無限小のバルク分子が付着したときに放出される熱と考えることができる。吸着熱の一般的な式はクラウジウスクラペイロンの式から次のように与えられる。

$$q_{iso} = T(v_{gas} - v_a) \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_w \quad (1.2)$$

ここで q_{iso} は等量吸着熱 [kJ/kg]、 T は吸着温度 [K]、 v_{gas} は気体状態の体積 [m^3/kg]、 v_a は吸着相の体積 [m^3/kg] である。

ほとんどの場合、吸着相体積は無視され、理想気体の過程が適用される。したがって、等量吸着熱は次のように記述される。

$$q_{iso} = RT^2 \frac{\partial \ln p}{\partial T} \Big|_w \quad (1.3)$$

しかし、吸着過程は比較的低い温度で高い圧力で行われることがあり、低温の熱回収工程では理想気体の仮定は適切でないことが多い。したがって、このような状況では、吸着等温線における理想気体の仮定は、吸着のエネルギー論を予測するうえで大きな矛盾を示すことがある。一方、高圧下での吸着では、吸着相密度の役割が大きいたことが広く認められている。そのため、吸着相体積の補正は等温モデルではしばしば採用されている。にもかかわらず、吸着熱モデルになると、式（１）の吸着相体積は無視されることが多い。

式（１.１）は次のように書くことができる。

$$q_{iso} = T p (v_{gas} - v_a) \frac{\partial \ln p}{\partial T} \Big|_w \quad (1.4)$$

ここで、吸着量が一定の時の圧力勾配は吸着等温式から求める。

吸着等温式について、真空に近い圧力での吸着では通常吸着相モル分変化は無視できると考えられるため、吸着等温線は吸着相体積の補正なしでモデル化される。一方、高圧吸着では吸着相の比体積の変動が大きくなるため、吸着相体積補正を導入して等温線データをフィッティングする。したがって、Dubinin-Astakhov 式（D-A 式）は次のように書かれる。

$$C = \begin{cases} C_0 \exp \left(- \left\{ \frac{RT}{E_a} \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\}^n \right), & \text{吸着相体積補正なし} \\ \frac{w_0}{v_a} \exp \left(- \left\{ \frac{RT}{E_a} \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\}^n \right), & \text{吸着相体積補正あり} \end{cases} \quad (1.5)$$

ここで、 C は平衡吸着量 [kg/kg]、 C_0 は飽和吸着量[kg/kg]、 w_0 は飽和吸着量[m³/kg]、 E_a は特性エネルギー[J/mol]、 T は吸着剤温度[K]、 R は気体定数[J/mol K]である。また、吸着圧力は p と表記し、 p_0 は飽和蒸気圧[kPa]を表す。吸着相比容積は以下の式で与えられる。

$$v_a = \begin{cases} v_b \exp(\alpha |T - T_b|), & p_{trip} < p_{amb} \\ v_{trip} \exp(\alpha |T - T_{trip}|), & \text{その他} \end{cases} \quad (1.6)$$

ここで、 v_b は標準沸点における体積[m³/kg]、 α は熱膨張係数[K⁻¹]、 T_b は標準沸点温度[K]、 v_{trip} は三重点における体積[m³/kg]、 T_{trip} は三重点における温度[K]である。

熱膨張係数 α は (a) 0.0025 の値、(b) $1/T$ 、(c) Nikolayev と Dubinin によるモデル⁽⁵⁾の 3つのアプローチでよくモデル化されている。Nikolayev と Dubinin のモデルによる熱膨張係数は次のように与えられる。

$$\alpha = \begin{cases} \frac{\ln(b/v_b)}{T_{crit} - T_b}, & p_{trip} < p_{amb} \\ \frac{\ln(b/v_b)}{T_{crit} - T_{trip}}, & \text{その他} \end{cases} \quad (1.7)$$

ここで b はファンデルワールス体積[cm³/mol]である．臨界温度以上の高圧吸着では，以下のように疑似飽和圧を採用する．

$$p_0 = \left(\frac{T}{T_{crit}} \right)^k P_{crit} \quad (1.8)$$

ここで，被覆率は次式で与えられる．

$$\theta = \frac{C \times v_a}{w_0} = \frac{C}{C_0} = \exp \left[- \left(\frac{RT}{E_a} \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \right)^n \right] \quad (1.9)$$

従って，圧力勾配項は以下のように求められる．

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} \Big|_w = \begin{cases} \frac{d \ln p_0}{dT} + \frac{E_a}{RT^2} (-\ln \theta)^{\frac{1}{n}}, & \text{体積補正なし} \\ \frac{d \ln p_0}{dT} + \frac{E_a}{RT^2} \left\{ (-\ln \theta)^{\frac{1}{n}} + \frac{\alpha T}{n} (-\ln \theta)^{\frac{1}{n}-1} \right\}, & \text{その他} \end{cases} \quad (1.10)$$

これにより，圧力勾配項（式（1.10））と吸着相体積（式（1.5），（1.6））を用いて，等量吸着熱を計算することができる．

これにより，低圧での吸着熱は以下の式で表すことができる．

$$q_{iso} = h_{fg} + E_a (-\ln \theta)^{\frac{1}{n}} \quad (1.11)$$

ここで， h_{fg} は蒸発熱[kJ/kg]である．

1.5 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。

1.6 従来の研究

Bidyut B. Sahaら⁽⁶⁾は吸着剤に粒子状活性炭（MaxsorbIII）、吸着質にR32を用いた場合の、吸着温度5°C–70°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⁽⁷⁾は吸着剤に粒子状活性炭（MaxsorbIII）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°C–75°Cにおける吸着特性に関する吸着量測定を行った。Toth式とDubinin–Astakhov（D-A式）を使用して、実験値を近似し、粒子状活性炭は誤差率4.3%以下、繊維状活性炭は2.8%以下で表現することができることを報告した。また、Clapeyronの式によって吸着発熱量を算出した。

岩田ら⁽⁸⁾は単層カーボンナノチューブを用いてN₂を吸着させ分光法によって解析を行った。TDSスペクトルは、未処理の単層カーボンナノチューブの48Kでの脱着ピークと、空気酸化処理した単層カーボンナノチューブの73Kでの追加の脱着ピークを明らかにした。N₂とH₂が単層カーボンナノチューブに同時吸着すると、H₂の吸着はN₂の吸着によってブロックさ

れた.

1.7 本研究の目的

現在実用化されている吸着ヒートポンプは熱媒に水，吸着剤にシリカゲルやゼオライトを用いたものが主であり，外気温が氷点下になるような寒冷地では水は固化してしまうため運用できない．そのため，寒冷地においても熱媒の固化しないフロン系熱媒を用いた吸着ヒートポンプの開発が必要である．しかし，寒冷地では外気温の低下に伴い蒸発器の温度が低下してしまうため，熱媒の飽和蒸気圧が低下し，吸着量が減少する．吸着ヒートポンプは吸脱着器が圧縮機の役割を代替しているため，吸着量が減少することで吸着ヒートポンプのコントロールできる圧力範囲が狭まり，性能の低下につながる．そこで本研究では低圧でも十分な吸着量が得られる吸着質と吸着剤のペアを探求し，性能評価を行うことで寒冷地での運用に適した吸着剤と吸着質の組み合わせを検討することを目的とした．

1.8 本論文の構成

本論文は全 4 章から構成されていて，以下にその構成を記載する．

第 1 章では，研究背景を述べたのち，吸着ヒートポンプの基本原理，吸着現象，吸着熱を説明し，本研究における目的を述べる．

第 2 章では吸着剤，吸着質の物性，吸着特性，実験装置とその操作手順及び解析方法について述べる．

第 3 章では吸着量測定実験の条件およびその結果及び近似結果をまとめる．

第 4 章では本論文の結論をまとめ，総括する．

第 2 章 実験装置及び実験方法

2.1 吸着剤

本実験では吸着剤に活性炭系の吸着剤を使用する．活性炭への吸着は，化学反応を伴わないファンデルワールス力による物理吸着である．吸着ヒートポンプでは吸着脱離を繰り返すことでサイクルを駆動させるため，吸脱着の速度が速く，可逆である必要がある．化学吸着を行う吸着剤は吸着状態が安定であり，脱離に多くの時間とエネルギーを消費するため適していない．なおシリカゲルやメソポーラスシリカは水との親和性は高いが，R32 や R1234yf といったフロン系冷媒の親和性は低いため今回の実験には適していない．

① 繊維状活性炭素（OG-10A）

OG-10A は吸着ヒートポンプにおいて一般的に用いられている吸着剤である MSC-30 より単位質量当たりの表面積は小さいものの平均細孔径が小さい．そのため本研究のターゲットである低圧でもファンデルワールス力が強く働き吸着量の立ち上がりが早いことが予想され，低圧において十分な吸着量が期待できると考え本実験で使用する吸着剤として採用した．

② 筒状活性炭素（カーボンナノチューブ，CNT）

カーボンナノチューブは、炭素原子が六角形に配置されたグラファイトシートを筒状に巻いた形をしている．そのため，細孔径が均一に作られており，細孔径による吸着量への影響を確認しやすいため採用した．今期は eDIPS 法により生成された直径 1.5nm のカーボンナノチューブと直径 2.0nm のカーボンナノチューブを用いた．カーボンナノチューブには半導体型と金属型という電気的特性の異なる 2 種類の型があるが，今回は半導体型と金属型の分離，いわゆる半金分離を行っていないものを用いた．また，カーボンナノチューブには単層及び多層カーボンナノチューブが存在するが，今回は単層カーボンナノチューブを用いた．

表 2.1 OG-10A 及び CNT の物性値

吸着剤	形状	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]
OG-10A ⁽⁸⁾	繊維	1283.2	0.47	0.47	0.74
CNT (eDIPS1.5nm)	円筒	1040	0.22	0.22	1.4
CNT (eDIPS2.0nm)	円筒	1100	0.33	0.33	2.1

2.2 吸着質

本実験で使用した吸着質である R1234yf, R32 および比較として水の物性値を表 2.2 に示す. また, 表 2.3 に 20℃から 60℃までの R1234yf 及び R32 の飽和蒸気圧の値を示す. 図 2.1 に R32 と R1234yf の分子構造を示す. R1234yf は自動車の空調などの用途で R134a の代わりに近年提案されたフッ化炭化水素である. R1234yf の地球温暖化係数は (GWP) は 1 以下となっており, R134a の 1430 と比較しても非常に低い地球温暖化係数となっている. また R134a の大気中での寿命が 13 年であるのに対し R1234yf の寿命は 11 日であり, 大気中で容易に分解する⁽⁹⁾.

R32 も同様にルームエアコン等の用途で R410A の代替冷媒として提案された冷媒である. R32 の GWP は 675 と R410A の 2090 の約 1/3 となっており, フロン系冷媒の中では比較的 GWP の小さい冷媒である. R32 はこれまで毒性がない, 蒸発潜熱が大きく装置のコンパクト化が可能, 熱伝導率が高く効率的といったメリットがある. しかし, R32 は GWP がフロン系の中でも比較的低いといえど CO₂ の 675 倍であるため今後規制の対象になる恐れのある冷媒になっている.

また, R1234yf の分子径は過去の論文にデータがなく空欄となっているが, 分子式及び図 2.1 の R1234yf と R32 の分子構造⁽¹¹⁾から R1234yf の分子径は R32 と比較して 2 倍程度あると予想される.

表 2.2 各冷媒と水の物性値

	R1234yf	R32	水
化学式	C ₃ H ₂ F ₄	CH ₂ F ₂	H ₂ O
分子量	114.04	52.02	18.0
分子径 [nm]	-	0.36 ⁽¹⁰⁾	0.38
ODP ^{*1}	0	0	0
GWP ^{*1}	<1	677	<1
蒸発潜熱 *2(30℃)[kJ/kg]	141.2	260.4	2429.8
蒸気密度 *2(30℃)[kg/m ³]	43.729	54.776	0.030
標準沸点[℃]	-29.4	-51.7	100.0

*1 IPCC Fifth Assessment Report(AR5)2014

*2 REFPROP version9.1

表 2.3 20℃～60℃における R1234yf 及び R32 の飽和蒸気圧

温度	R1234yf	R32
20℃	591.72kPa	1474.6kPa
30℃	783.51kPa	1927.5kPa
40℃	1018.4kPa	2478.3kPa
50℃	1302.3kPa	3141.2kPa

(a) R1234yf

(b) R32

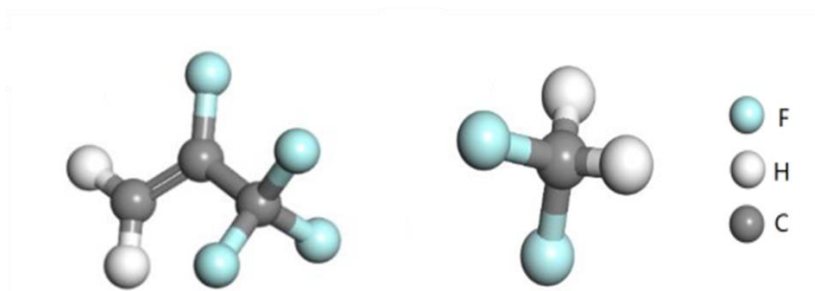
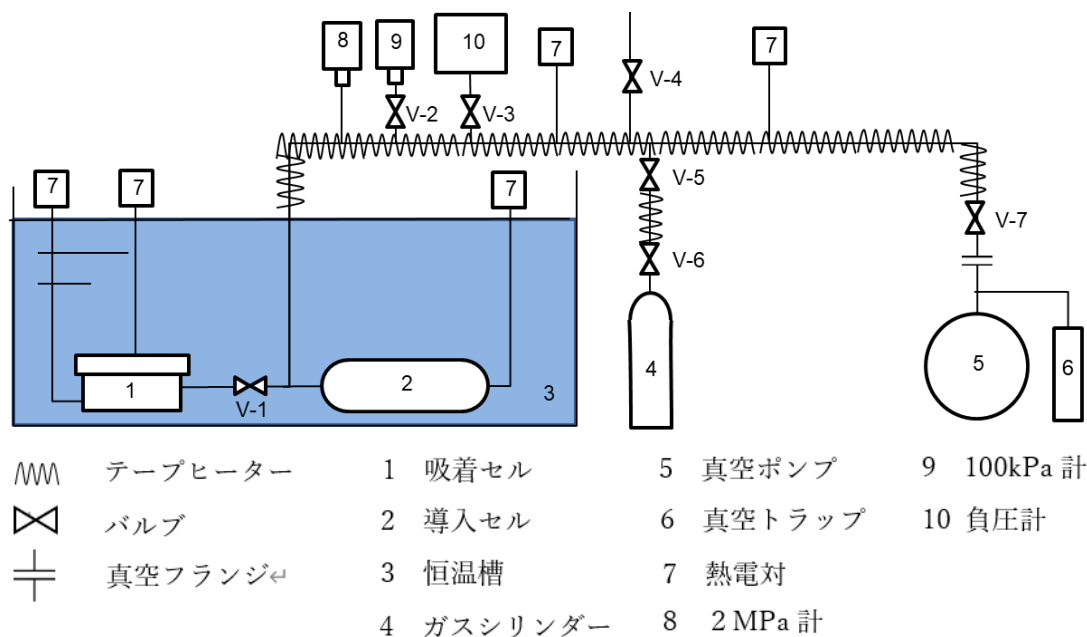


図 2.1 R1234yf と R32 の分子構造

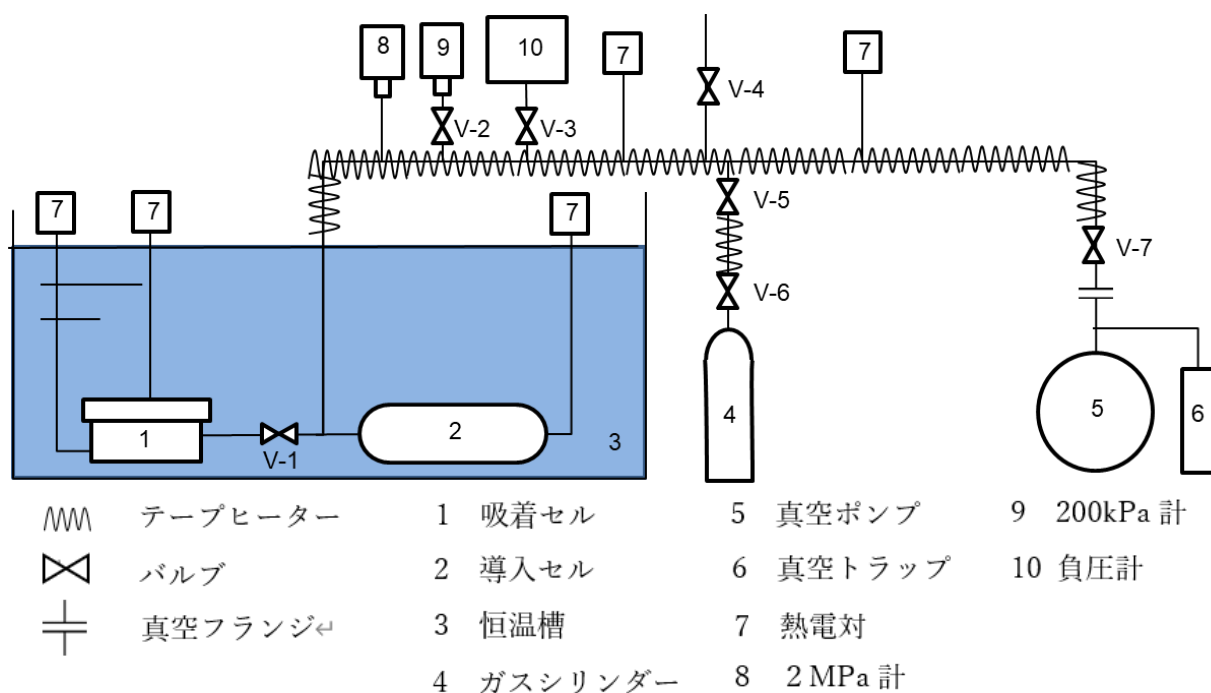
2.3 実験装置

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(a), (b)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)，吸着質の入ったガスシリンダーおよびそれらをつなぐ配管 (SUS304BA, $\phi 6.35$, Mecc Technica 社製) で構成されている．排気の際には際には，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．吸着量測定装置 1 と吸着量測定装置 2 の異なるところは主に低圧用の圧力計であり，吸着量測定装置 1 には 100kPa 計，吸着量測定装置 2 には 200kPa 計が用いられている．吸着質はガスシリンダーから供給され，ガスシリンダーの先にある 2 つのバルブの開度によって吸着質圧力を調節する．配管内で吸着質が凝縮するのを防ぐために配管にはテープヒーターが巻きつけられており，配管温度は常に吸着温度条件より $5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 高く保つようにしている．導入セル及び配管の温度は，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クイ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動作するソフトウェア「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．



(a) 吸着量測定装置 1



(b) 吸着量測定装置 2

図 2.2 実験装置概要図



(a) 装置全体



(b) 高温水槽内

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，吸着剤の上面と上部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ない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．

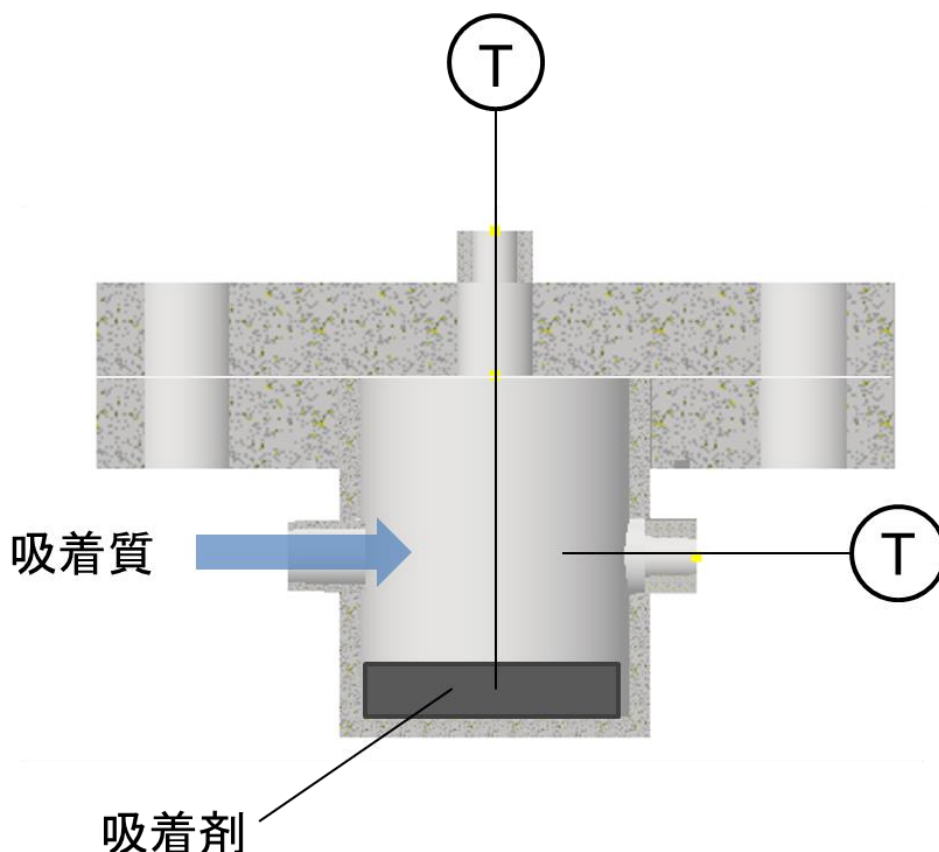


図 2.4 吸着セル概要図

2.3.3 測定機器

温度測定は、K 型シース径 1 mm の熱電対（サンコー社製）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 $\pm 0.05\text{K}$ である．

圧力計は、吸着量測定装置 1 には低圧用としてのフルスケール 100kPa 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 (PHS-B-2MP) を用いて測定を行った．吸着量測定装置 2 については低圧用として 200kPa の絶対圧変換器 (PHS-B-200KP, 共和電業製)，高圧用としてフルスケール 2 MPa の絶対圧変換器 (PHS-B-2MP) を用いて測定を行った．吸着量測定装置 1 について低圧用の 100kPa 計は検定を行っておらず，出力電圧が 0V で 0kPa，5V で 100kPa 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 $\pm 0.25\text{kPa}$ である．高圧用の 2MPa 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 50kPa から 1000kPa まで 50kPa 刻みで行い、標準圧力計の値との差の 2 乗和が最小となるような 2 時の近似式の係数を算出している。旧 2 MPa 計の測定誤差は $\pm 0.32\text{kPa}$ である。充填する吸着剤の質量及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 0.01g である。

2.4 容積測定実験

本実験における吸着量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の容積及び吸着セル内の吸着剤を充填した状態の空隙の容積（死容積とよぶ）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 標準体積測定方法

装置の容積を測定するためには基準となる体積が必要であるため、その容積の測定方法を以下に示す。

1. 標準質量に表記されている質量を M_s とし、その重量 O_s 及び密度 ρ_s を測定し、記録する。
2. 標準体積の測定に用いる蒸留水の温度 T_w 、環境温度 T_a および相対湿度 h を測定する。これらから物性値計算プログラムパッケージ REFPROP version 9.1（以下 REFPROP）を用いて蒸留水の密度 ρ_w 及び大気密度 ρ_a を計算する。
3. 標準体積として使用するシリンダの重量 O_2 を測定する。
4. 標準体積として使用するシリンダに蒸留水を充填し、蒸留水とシリンダを合わせた重量 O_3 を測定する。
5. これまで計測した物理量から標準体積 V_{std} は以下の式により算出できる。

$$V_{std} = (O_3 - O_2) \left(\frac{M_s}{O_1} \right) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \right) \left(\frac{1}{\rho_w - \rho_a} \right) \quad (2.1)$$

2.4.2 実験手順及び算出方法

測定する導入セル容積は、図 2.5 中斜線で示したバルブ V-1, V-3, V-4, V-5, V-7 及び導入セルに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。また吸着セル死容積は、図 2.5 中ドット柄で示したバルブ V-1 及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。また、体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、真空状態とは負圧系が 60Pa 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-6 の先にあるガスシリンダーを外し、の事前に標準体積として体積測定を行ったバルブ及び圧力計付きベッセルを接続する．ベッセルの先は枝分かれするような配管を組んでおり、一方にガスシリンダー、一方に吸着量測定装置を接続している．ベッセルは一定温度に保つために恒温槽へ入れる．
 - 2.. 恒温槽温度を 20℃，チューブ温度を $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に設定する．
 - 3.. バルブ V-4 のみを締め、真空ポンプを用いて真空引きを行う．
 4. 真空状態を確認後、装置のバルブを全て閉め、標準体積にのみヘリウムガスを充填する．定常状態になったことを確認後 3 分間標準体積の温度と圧力を計測する．
 5. バルブ v-5 及び v-6 を開け、定常状態になったことを確認後 3 分間温度および圧力を計測する．
 6. バルブ V-1 を開け、定常状態になったことを確認後 3 分間温度と圧力を計測する．
- 以上の手順を 4 回繰り返す．

導入したヘリウム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 version9.1（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 で測定した温度 T_{std} ，圧力 P_{std} より手順 4 でのヘリウムガスの密度 ρ_{std} を，手順 5 で測定した温度 T_L ，圧力 P_L より手順 5 でのヘリウムガスの密度 ρ_L を，手順 6 で測定した温度 T_{dead} ，圧力 P_{dead} より手順 6 でのヘリウムガスの密度 ρ_{dead} を算出する．

$$\rho_{std} = \rho(T_{std}, P_{std}) \quad (2.2)$$

$$\rho_L = \rho(T_L, P_L) \quad (2.3)$$

$$\rho_{ads} = \rho(T_{dead}, P_{dead}) \quad (2.4)$$

標準体積 V_{st} は既知であり，装置内に充填されたヘリウムガスの質量は一定であることから導入セル体積 V_L ，吸着セル死容積 V_{dead} は以下のように算出できる．

$$V_L = \left(\frac{\rho_{std}}{\rho_L} - 1 \right) V_{std} \quad (2.5)$$

$$V_{dead} = \left(\frac{\rho_{std}}{\rho_{dead}} - \frac{\rho_{std}}{\rho_L} \right) V_{std} \quad (2.6)$$

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．

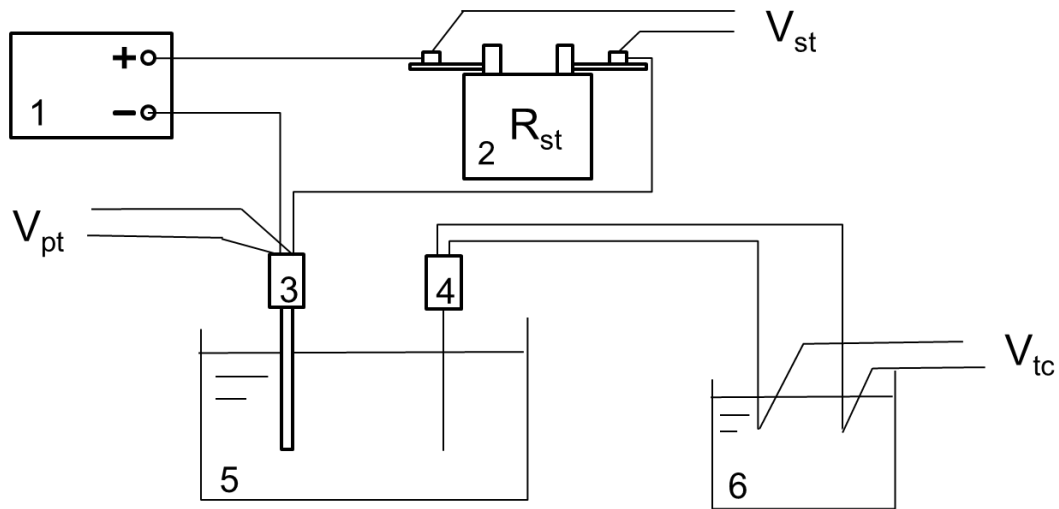


図 2.6 熱電対検定装置概要図

2.5.2 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 80°C であり， 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．

$$R_{pt} = \frac{V_{pt}}{I} = \frac{V_{pt}}{V_{st}} R_{st} \quad (2.7)$$

ここに， $V_{pt}[\text{V}]$ は標準温度計にかかる電圧， $V_{st}[\text{V}]$ は標準抵抗にかかる電圧， $R_{st}[\Omega]$ 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（2.8）に示すように3次式で近似する．

$$T_{TC} = a_0 + a_1 V_{TC} + a_2 V_{TC}^2 + a_3 V_{TC}^3 \quad (2.8)$$

ここに， $T_{TC}[^{\circ}\text{C}]$ は起電力より算出する温度， $V_{TC}[\text{mV}]$ 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2.5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 2.5 吸着量測定装置 1 の熱電対における近似式の係数

	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃
1	-0.017109	25.590	-0.49554	0.052231
2	-0.034020	25.582	-0.48257	-0.049846
3	-0.54914	26.189	-0.60208	0.059323
4	-0.026558	25.577	-0.48720	0.050557
5	-0.015008	25.588	-0.49796	0.052323

表 2.6 吸着量測定装置 2 の熱電対における近似式の係数

	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃
1	-0.028639	25.820518	-0.654774	0.0168837
2	-0.003236	25.740103	-0.56882	-0.003597
3	-0.01703	25.80509	-0.63539	0.011332
4	0.0592786	25.755624	-0.576495	0.0011944
5	0.0438755	25.70122	-0.57327	0.0014911

2.6 リーク量測定

吸着量測定装置のリーク量の測定手順を述べる。

1. 吸着量測定装置を真空ポンプを用いて真空引きを行う。
2. 真空引き後、負圧計の示した値を記録する。
3. 数時間もしくは数日おきに負圧計の値を記録し、これらを線形近似することで得られたデータから時間当たりどれだけ装置内の圧力が上昇するかを算出する。

以上がリーク量測定の手順である。

吸着量測定装置 1 及び 2 のリーク量を表 2.7 に示す。

表 2.7 各吸着量測定装置のリーク量

	吸着量測定装置 1	吸着量測定装置 2
$\Delta P/s$ [kPa/秒]	0.0019657	0.0010534
$\Delta P/min$ [kPa/分]	0.11794	0.063206
$\Delta P/hour$ [kPa/時間]	7.0766	3.7923
$\Delta P/day$ [kPa/日]	169.84	91.016

2.7 吸着量測定実験

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-4, V-5, V-6 を閉め，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-1, V-3, 及び V-7 を閉め，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. モニターで圧力を確認しながらバルブ V-5, V-6 を少しずつ開放して吸着質を導入セルに充填し，目的の圧力に到達したらバルブ V-5 及び V-6 を閉める．導入セル内の温度と圧力を 15 分程度測定する．データをとる際には必ず 3 分以上定常状態のデータが含まれるようにする．
4. 吸着を開始する前に吸着セル及び導入セルの圧力と温度の計測を開始する．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，吸着セル内に吸着質を導入し吸着させる．30 分程度計測し，定常状態を確認後，計測を終了する．データをとる際には必ず 3 分以上定常状態のデータが含まれるようにする．
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．

吸着質として用いた R1234yf 及び R32 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 における最後の 3 分間の測定値を表し， 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，導入セル内の吸着質の密度 $\rho_{L,i,k}$ を算出する．

$$\rho_{L,i,k} = \rho(T_{L,i,k}, P_{i,k}) \quad (2.7)$$

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 $P_{f,k}$ より導入セル内の吸着質の密度 $\rho_{L,f,k}$ を，吸着セル内の温度 $T_{A,f,k}$ と圧力 $P_{f,k}$ より吸着セル内の吸着質の密度 を算出する．

$$\rho_{L,f,k} = \rho(T_{L,f,k}, P_{f,k}) \quad (2.8)$$

$$\rho_{A,f,k} = \rho(T_{A,f,k}, P_{f,k}) \quad (2.9)$$

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吸着質の減少量 $\Delta m_{L,k}$ を以下の式 (2.10) より算出する．

$$\Delta m_{L,k} = (\rho_{L,i,k} - \rho_{L,f,k}) V_L \quad (2.10)$$

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吸着質の増加量 $\Delta m_{A,k}$ を以下の式 (2.11) より算出する．

$$\Delta m_{A,k} = (\rho_{A,f,k} - \rho_{A,f,k-1}) V_A \quad (2.11)$$

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 $m_{ads,k}$ を以下の式 (2.12) より算出する．

$$m_{ads,k} = m_{ads,k-1} + \Delta m_{L,k} - \Delta m_{A,k} \quad (2.12)$$

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 (2.13) より算出する.

$$C_k = \frac{m_{ads,k}}{m_{AC}} \quad (2.13)$$

ここに, m_{AC} は吸着剤の質量とする.

2.8 吸着等温式による実験結果の近似

図 2.6 に気相吸着等温線の分類を示す⁽¹²⁾. I 型では圧力が上昇するに従い, 吸着量はある一定値に近づいていく. これはミクロ孔の多い吸着剤で見られ, Langmuir 型という. II 型は細孔を持たない微粒子上の吸着剤によく見られ, 多分子層吸着で説明される. III 型は II 型同様多分子層吸着に適用される物理吸着の等温線であるが, II 型は吸着熱が凝縮熱と比較して非常に大きい場合に適応される吸着等温線であり, III 型は吸着熱が凝縮熱と同程度の場合に適応される吸着等温線である. IV 型および V 型は吸着圧力を順次増加させていった場合と順次減少させていった場合で吸着等温線が一致しない, すなわち吸着等温線にヒステリシスが存在する場合に適用され, メソ孔の多い吸着剤にみられる.

今回の実験結果の近似においては 2 つの吸着等温式により近似を行う. 本実験で用いる吸着剤はマイクロ孔が多く存在し, 吸着等温線は I 型を描くことが考えられるため, I 型の吸着等温線の近似曲線を描き, 活性炭を吸着剤として用いた際によく用いられる Dubinin-Astakhov 式 (以下 D-A 式) 及び Toth 式を使用する.

2.8.1 吸着等温式

① Dubinin-Astakhov 式 (D-A 式)

D-A 式を以下の式 (2.14) に示す.

$$W = W_0 \exp \left\{ \left[- \left(\frac{R_{gas} T}{E_a} \right) \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^n \right\} \quad (2.14)$$

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, $R_{gas}[\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ 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, $P_0[\text{kPa}]$ は飽和蒸気圧, $P[\text{kPa}]$ 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.

$$C = \frac{W}{v_a} = C_0 \exp \left\{ \left[- \left(\frac{R_{gas} T}{E_a} \right) \ln \left(\frac{P_{sat}}{P} \right) \right]^n \right\} \quad (2.15)$$

ここに, $v_a[\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}]$ 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. また, C_0 は飽和吸着量 $[\text{kg kg}^{-1}]$ である. 近似を行う際には液相体

積補正を用いない方法と液相体積補正を用いる方法の二通りがあり，液相補正を用いない場合は実測値と近似式から得られた値の2乗平均平方根誤差が最小となるように C_0 , E_a および n をパラメータとして最小二乗法によりパラメータを決定する．また，液相体積補正を用いる方法での近似では式 (2.14) を以下の式 (2.16) のように式変形する．

$$\ln W = -E_a^{-n} \left[R_{gas} T \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^n + \ln W_0 \quad (2.16)$$

x 軸に $\left[R_{gas} T \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^n$ ， 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 及び特性エネルギー E_a を求める．

②Toth 式

Toth 式を以下の式 (2.17) 及び式 (2.18) に示す．

$$C = C_0 \left\{ \frac{Pb}{[1 + (Pb)^t]^{\frac{1}{t}}} \right\} \quad (2.17)$$

$$b = b_0 \exp \left(\frac{Q_a}{R_{gas} T} \right) \quad (2.18)$$

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， $R_{gas}[\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$ 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 ，及び吸着熱 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．

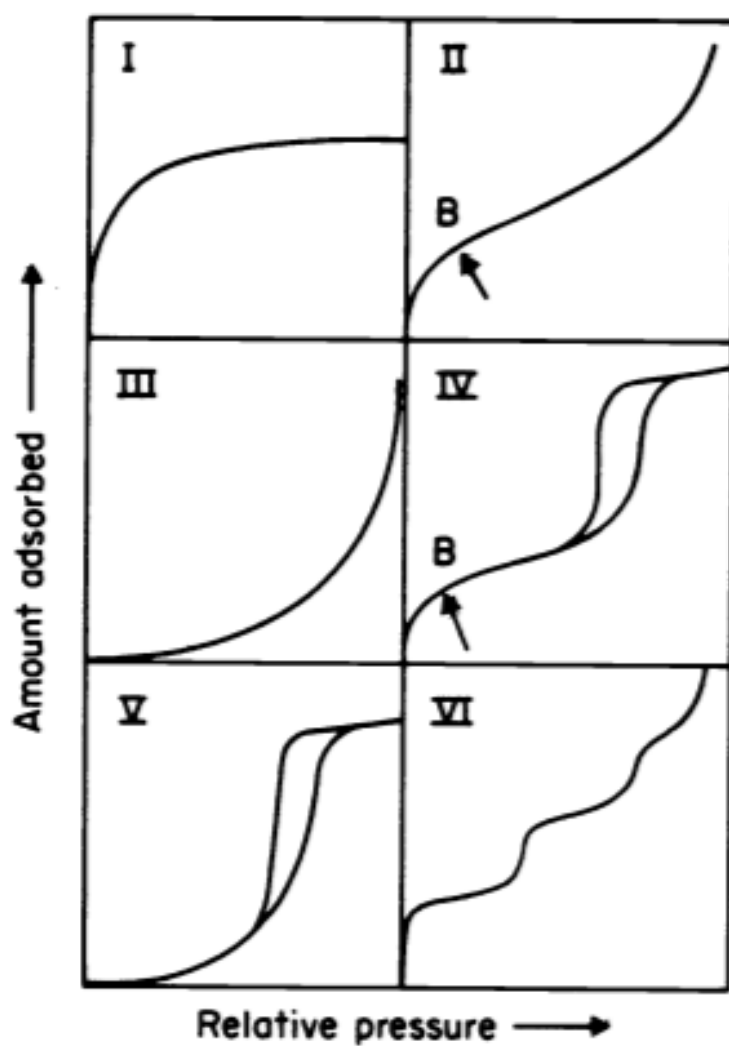


図 2.7 吸着等温線の分類

2.9 吸着熱の算出

本論文では2つの式を用いて吸着熱を算出する.

- ・理想式 (クラウジウスクラペイロンの式)

$$q_{iso} = h_{fg} + E_a(-\ln\theta)^{\frac{1}{n}} \quad (2.19)$$

ここで, q_{iso} は等量吸着熱[kJ/kg], h_{fg} は蒸発潜熱[kJ/kg], E_a は特性エネルギー[kJ/mol], θ は被覆率[-], n は不均一性[-]である. なお導出過程は1.4 吸着熱の項に記載している. 1.4 項の導出過程からわかる通り, θ はD-A 式から得られるパラメータである. 理想式では完全気体の仮定のもと吸着熱の算出を行っている.

- ・Azahar モデル⁽¹³⁾

$$q_{iso} = pv_{gas} \left[\frac{T}{p_0} \frac{dp_0}{dT} + \frac{\ln p_0}{p} \right] \quad (2.20)$$

ここで, p は吸着圧力[kPa], v_{gas} は気相体積[m³/kg], T は吸着温度[K], p_0 は飽和蒸気圧[kPa]である.

理想式においては, 吸着される気体は完全気体として扱っているため, 低温, 高圧下, すなわち分子間力及び気体分子の大きさが無視できない状況では実際の値からずれてしまうことが予想される. これに対し Azahar モデルは非理想気体として扱い, 吸着相密度の変化に対応したモデルとなっており, より正確に等量吸着熱を得ることができると考えられる.

第3章 活性炭素／R1234yf及びR32の吸着量測定実験

3.1 実験条件

表 3.1 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及び下限温度により，60℃より高い吸着剤温度及び寒冷地の外気温として想定している-30℃程度の温度に設定することはできない．

表 3.1 OG-10A における吸着量測定実験条件

吸着剤	OG-10A
吸着質	R1234yf, R32
吸着剤温度	20, 30, 40, 50, 60
吸着剤質量	0.56

表 3.2 CNT (eDIPS1.5nm)における吸着量測定実験条件

吸着剤	CNT (eDIPS1.5nm)
吸着質	R1234yf
吸着剤温度	20, 30, 40, 50, 60
吸着剤質量	0.04

表 3.3 CNT (eDIPS2.0nm)における吸着量測定実験条件

吸着剤	CNT (eDIPS2.0nm)
吸着質	R1234yf
吸着剤温度	20, 30, 40, 50, 60
吸着剤質量	0.12

3.2 実験結果及びその近似

3.2.1 実験結果

図 3.1(a)に吸着剤に OG-10A, 吸着質に R1234yf, (b) 吸着剤に OG-10A, 吸着質に R32, (c) 吸着剤に CNT (eDIPS1.5nm), 吸着質に R1234yf, (d) 吸着剤に CNT (eDIPS2.0nm), 吸着質に R1234yf を用いた各温度, 圧力, 相対圧における平衡吸着量のグラフ及び, 吸着相を液相に近似し, 単位吸着量を液相密度で除した値を吸着相体積として, その値を吸着剤の細孔容積で除し百分率で表した値を被覆率として, その値を縦軸, 圧力を横軸に取ったグラフを示す. 図中, 縦軸は平衡吸着量, 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. 本実験においては -30°C における R1234yf の飽和蒸気圧である 99.056kPa, R32 の飽和蒸気圧である 273.44kPa を考慮し, R1234yf は 200kPa, R32 を 300kPa を上限として吸着量測定実験を行った. 測定誤差が高圧側ほど大きくなっているのは, 圧力を上げて連続的に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, CNT (eDIPS1.5nm) 及び CNT (eDIPS2.0nm) の測定誤差が非常に大きくなっているが, これは CNT の充填量が少なく, 重量測定時の誤差が大きいこと及び, 充填量が少ないことに伴う圧力変化量の減少により圧力計の誤差が大きくなっているからである. 測定誤差が大きく, 実験データが見にくくなっているため, CNT (eDIPS1.5nm) 及び CNT (eDIPS2.0nm) のグラフに関してはエラーバーを除いたグラフも掲載している.

また, 被覆率の値が 100%を超えている吸着剤と吸着質のペアがあるが, これは今回用いたサンプルの細孔容積の値は我々が測定したものではなく, 他の論文から引用したものであり, 今回用いたサンプルとのずれがあること, CNT においては筒状の吸着剤であり, 細孔内部に十分に吸着されたのち, 筒外部に多分子層吸着をするため, 吸着剤の細孔容積を超えた量吸着することができるためである. 加えて, 今回扱った吸着剤は低圧での吸着量の立ち上がりが良い吸着剤, すなわちマイクロ孔を多数有する吸着剤を用いており, 吸着量の上限としては高くない. そのため, MSC-30 など吸着量の多い吸着剤と比較してセンサー類のエラーの影響が大きく, 被覆率が 100%を超える原因となっている可能性がある.

図 3.1(a)OG-10A+R1234yf において低圧域で吸着量が急激に立ち上がり, 高圧にいくにつれ, グラフは緩やかに, 水平になっていく. これは細孔径 2nm 以下であるマイクロ孔を多く持ち, 外表面積が細孔内部表面積よりも非常に小さい吸着剤によくみられる現象である. 低圧域では吸着剤外表面部に比べ吸着力の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, 吸着剤外表面部への吸着が支配的となるが, 吸着剤外表面部の表面積は細孔内部表面積より小さく, また, 外表面部は細孔内より吸着力が弱いいため, 圧力変化に対する吸着量の増加量が減少する. 実測値もこの理論に基づいた結果が得られていることが確認できる. また, 吸着温度が高くなると平衡吸着量は小さくなっている. 本実験で用いた吸着剤と吸着質のペアは物理吸着によって吸着され, 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、吸着させようとする力と熱運動による吸着剤表面から離れようとする力が一部打ち消しあい、相対的に吸着させる力が弱まる。そのため吸着温度が上昇するにつれて吸着量は低下する。また、吸着質温度が上昇すると吸着質の比体積は大きくなるが、吸着剤の細孔容積は一定であるため、各温度で同量の体積分しか吸着できず、吸着する質量は減少する。加えて、吸着相を気相や液相のように一つの相とみなせば吸着に伴うエンタルピー変化 ΔH 、内部エネルギー変化 ΔE 及びエントロピー変化 ΔS は通常の熱力学と同じように扱うことができる。熱力学によると温度 T および体積 V が一定であればヘルムホルツ自由エネルギーは極小をとる。また温度 T および圧力 p が一定であればギブズ自由エネルギーは最小をとる。

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S = 0 \quad (3.1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (3.2)$$

吸着現象は気相や液相の 3 次元空間から吸着相の 2 次元空間へ移る現象と考えることができるから、エントロピー変化は負となる。すなわち、エンタルピー変化 ΔH および内部エネルギー変化 ΔE は負の値をとる。また T 、 V 一定および T 、 p 一定における吸着熱 Q はそれぞれ $-\Delta E$ および $-\Delta H$ で表されるから一般的に吸着反応は発熱を伴う。したがって平衡吸着量は低温のほうが大きくなる。

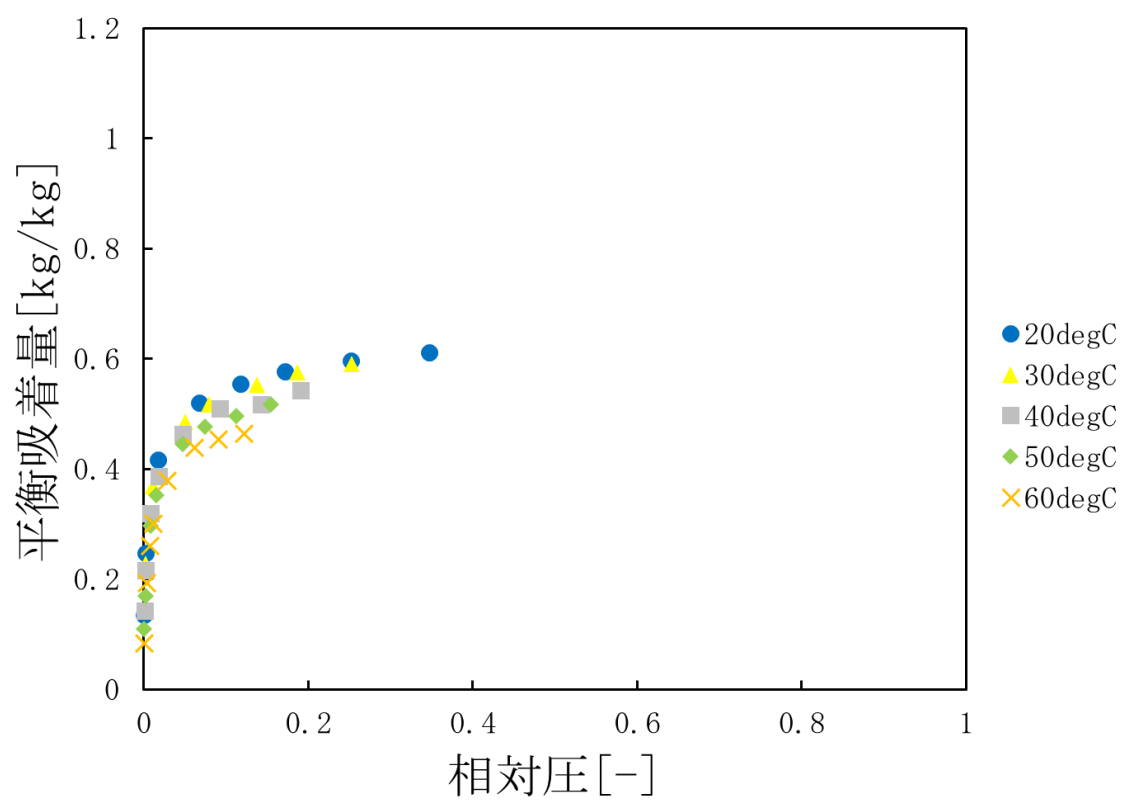
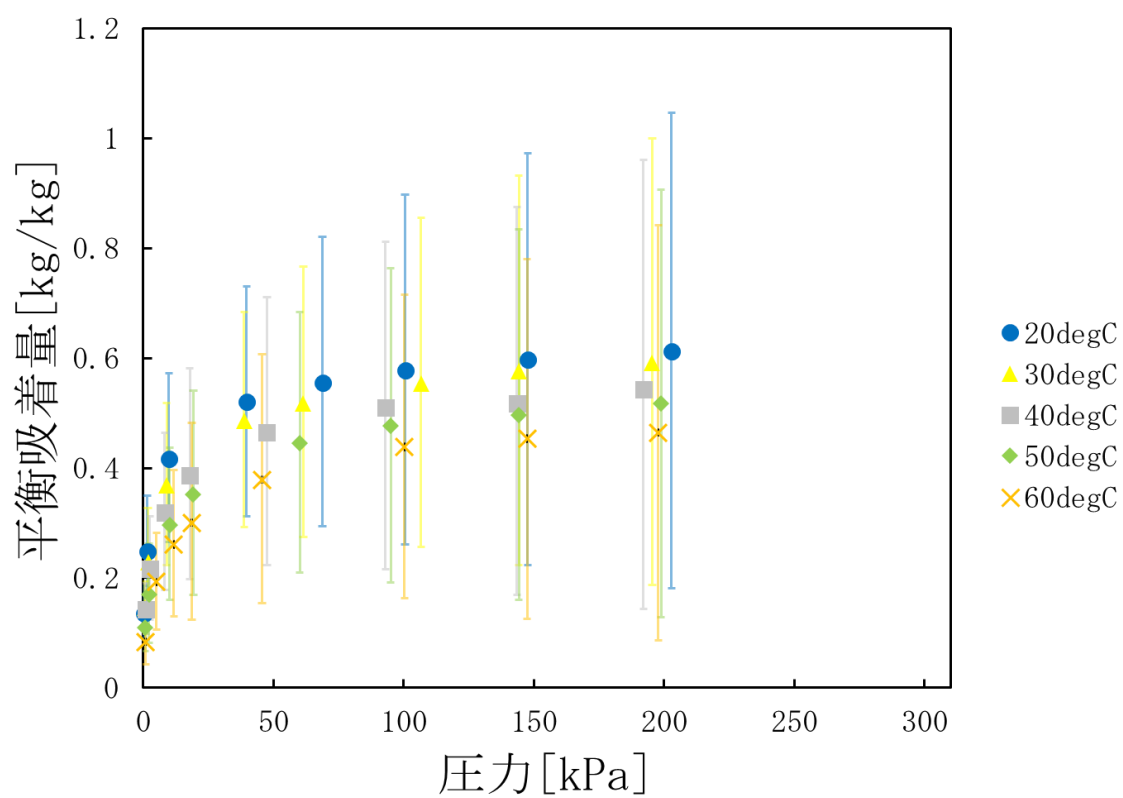
また、図 3.1(b)OG-10A+R32 は図 3.1(a)OG-10A+R1234yf と比較して低圧での吸着量の立ち上がりが悪い。また、被覆率のグラフにおいて、(a)OG-10A+R1234yf のグラフは冷媒圧力 50kPa 程度のところで被覆率が 80～100%程度になっているのに対し、(b)OG-10A+R32 のグラフは 50kPa 程度のところで被覆率は 20～40%程度である。これは、R1234yf と R32 の分子径の差及び飽和蒸気圧の差に起因している。今回扱った吸着剤は活性炭系の吸着剤であり、物理吸着をする吸着剤である。1.3 項でも述べた通り、物理吸着においてはファンデルワールス力が働くことで冷媒が吸着されているため、作用する力の大きさは冷媒分子と吸着剤表面間の距離に依存している。そのため、同一の吸着剤であれば、吸着される原子の大きさに近い大きさの細孔径を持った吸着剤のほうが低圧での吸着量の立ち上がりが良くなると考えられる。今回吸着剤として用いた OG-10A の細孔径は表 2.1 に記載の通り 0.74nm であり、R32 の分子径は表 2.2 に記載の通り 0.36nm、R1234yf の分子径はその化学式から R32 の分子径の 2 倍以上、すなわち 0.72nm 以上であることが予想される。したがって、R32 と比較して R1234yf の分子径のほうがより OG-10A の細孔径に近い値であり、R32 を吸着する際よりも強いファンデルワールス力が働いたと考えられる。ゆえに低圧での吸着量の伸びは OG-10A と R1234yf のペアのほうが大きくなったと考えられる。

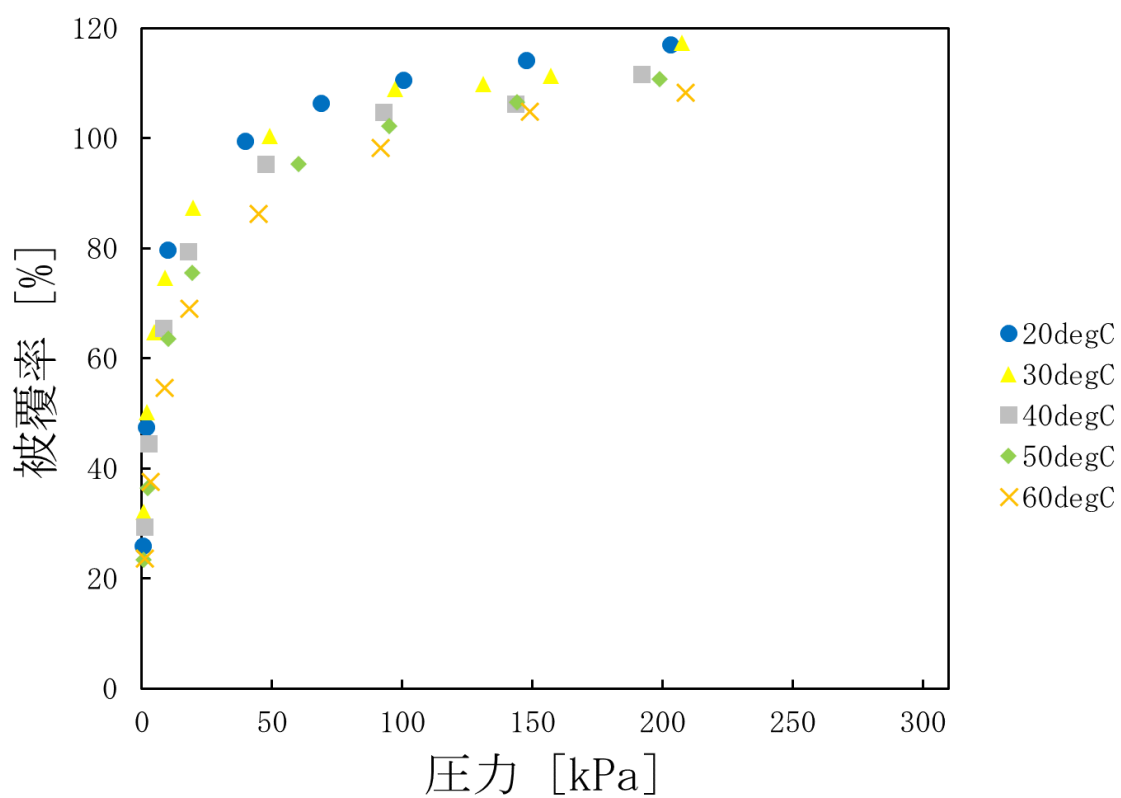
また、物理吸着は先述の通りファンデルワールス力による吸着であるため、気体の凝縮に似た現象である。そのため、吸着圧力が飽和蒸気圧になった時が吸着可能な最大量、すなわち飽和吸着量である。R32 の 20℃における飽和蒸気圧は表 2.3 に記載の通り、1474.6kPa であり、R1234yf の 20℃における飽和蒸気圧は 591.72kPa である。今回 R32 における最大の吸

着圧力は 300kPa 程度、R1234yf における最大の吸着圧力は 200kPa 程度である。これは相対圧に換算するとそれぞれ 0.337, 0.203 であり R32 は R1234yf の 2/3 程度の相対圧でしか吸着させていない。これが R32 の吸着量及び被覆率が R1234yf に比べ伸びていない一因であると考えられる。また、OG-10A+R1234yf の平衡吸着量のグラフが高圧になるにつれ平行に近づいていくのに対し、OG-10A+R32 のグラフが高圧になっても右肩上がりで平衡吸着量が増加しているのも同様の理由であると考えられる。

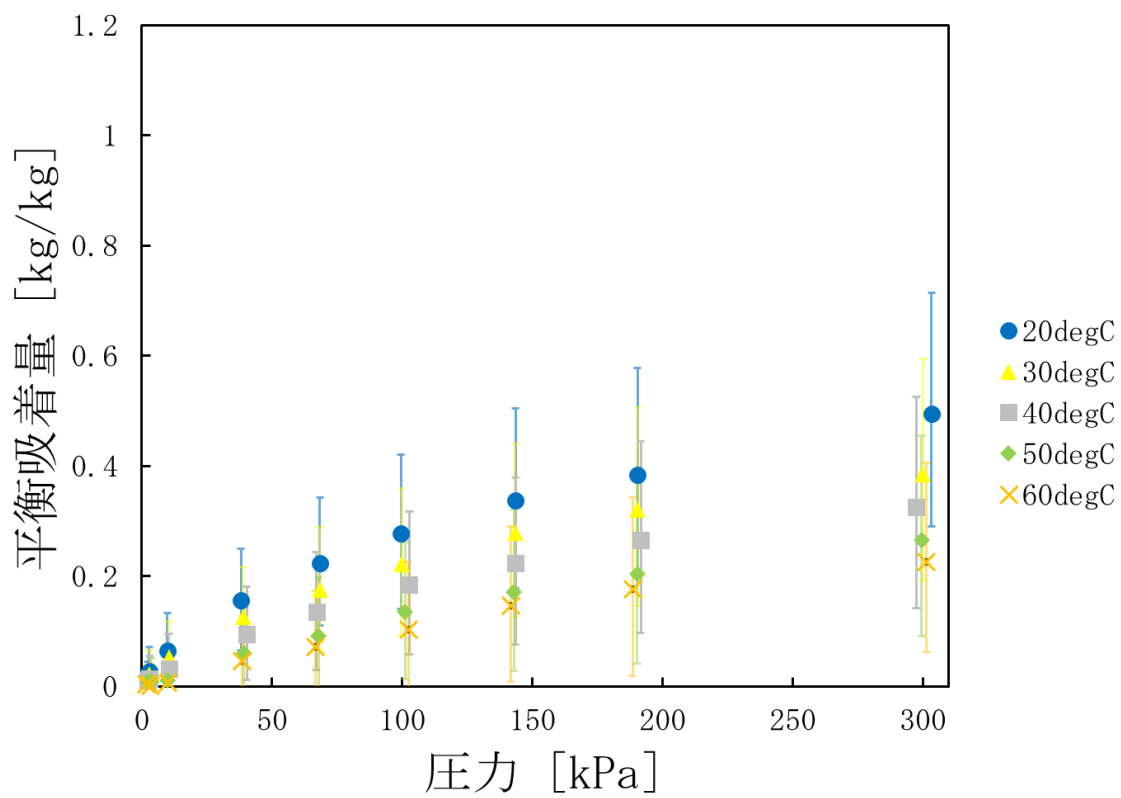
また、図 3.1 (c) CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf 及び、図 3.1 (d) CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf において被覆率が 100%を大幅に超えている。これは CNT が冷媒を細孔、すなわち筒内部に吸着するだけでなく、筒の外表面にも吸着するからである。今回被覆率は吸着相を液相に近似して、吸着された冷媒の体積を細孔容積で割ったものであるから、表面に吸着され多分子層を形成する吸着相は考慮していない。そのため、被覆率が 100%を超えたと考えられる。

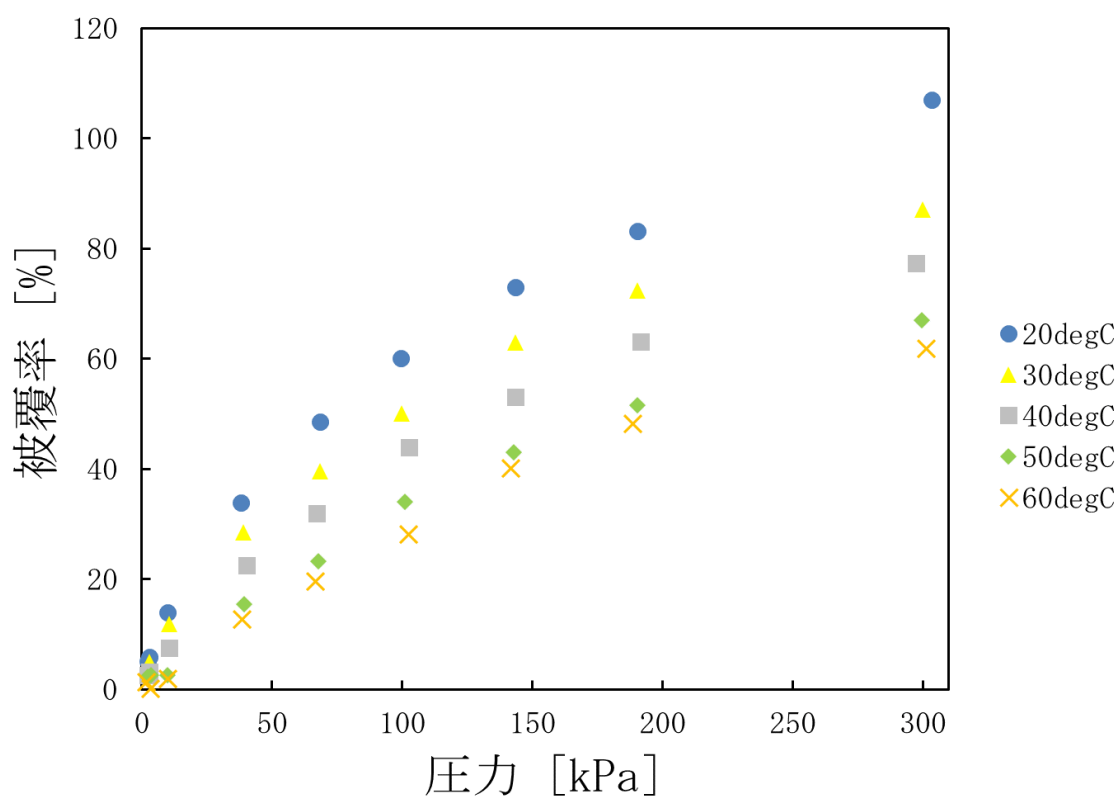
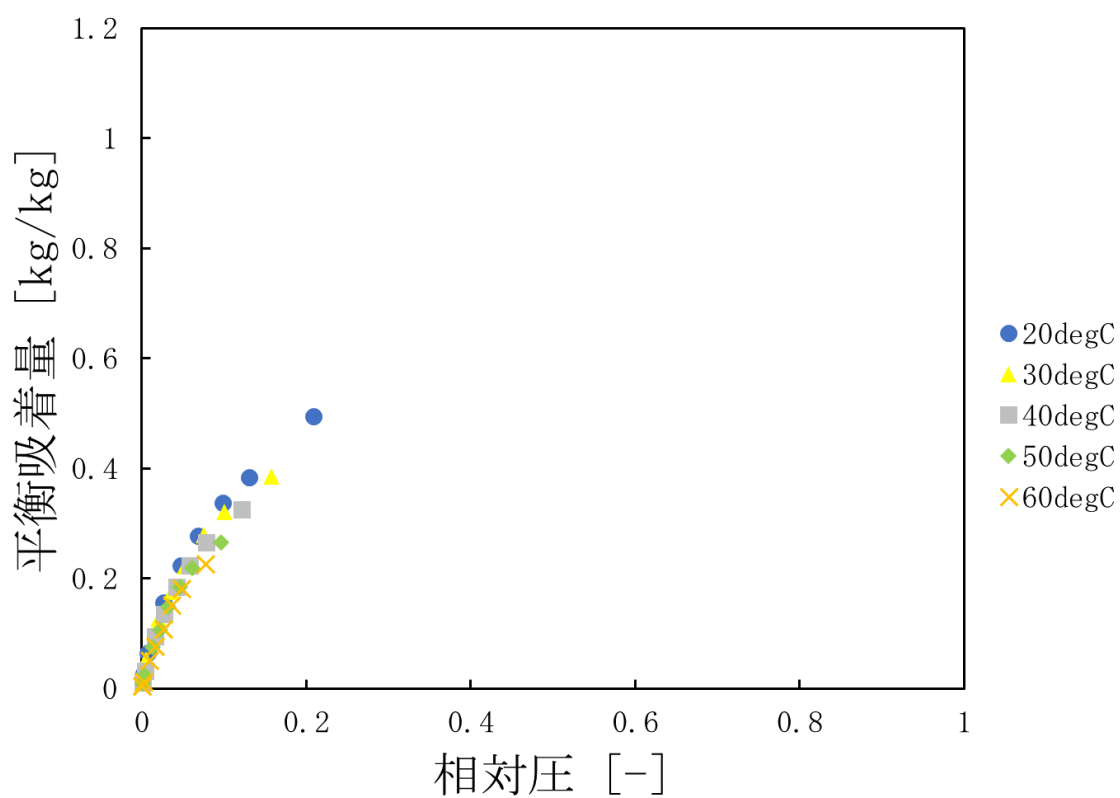
また図 3.1 (c) CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf 及び、図 3.1 (d) CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf においては、図 3.1(a)OG-10A+R1234yf と比較して高圧になっても、吸着量が右肩上がりに伸びている。(b)OG-10A+R32 と(a)OG-10A+R1234yf の差異については冷媒の違いによる相対圧の差であった。しかし、CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf 及び、(d) CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf においては(a)OG-10A+R1234yfと同様の冷媒を用いており、(b)OG-10A+R32 の場合と状況は異なる。これは先述の被覆率と同様、円筒の外表面に多分子層を形成しているからだと考えられる。OG-10A+R1234yf のように主に外表面より細孔内の表面積が大きい吸着剤については、細孔への吸着が支配的であり、細孔への吸着が完了した段階で表面積のほとんどに吸着された状態となり、高圧での吸着量が伸びなくなる。これに対し、単層 CNT は外表面積と細孔内表面積がほとんど同じであると考えられ、高圧でも右肩上がりの吸着量を示したと考えられる。



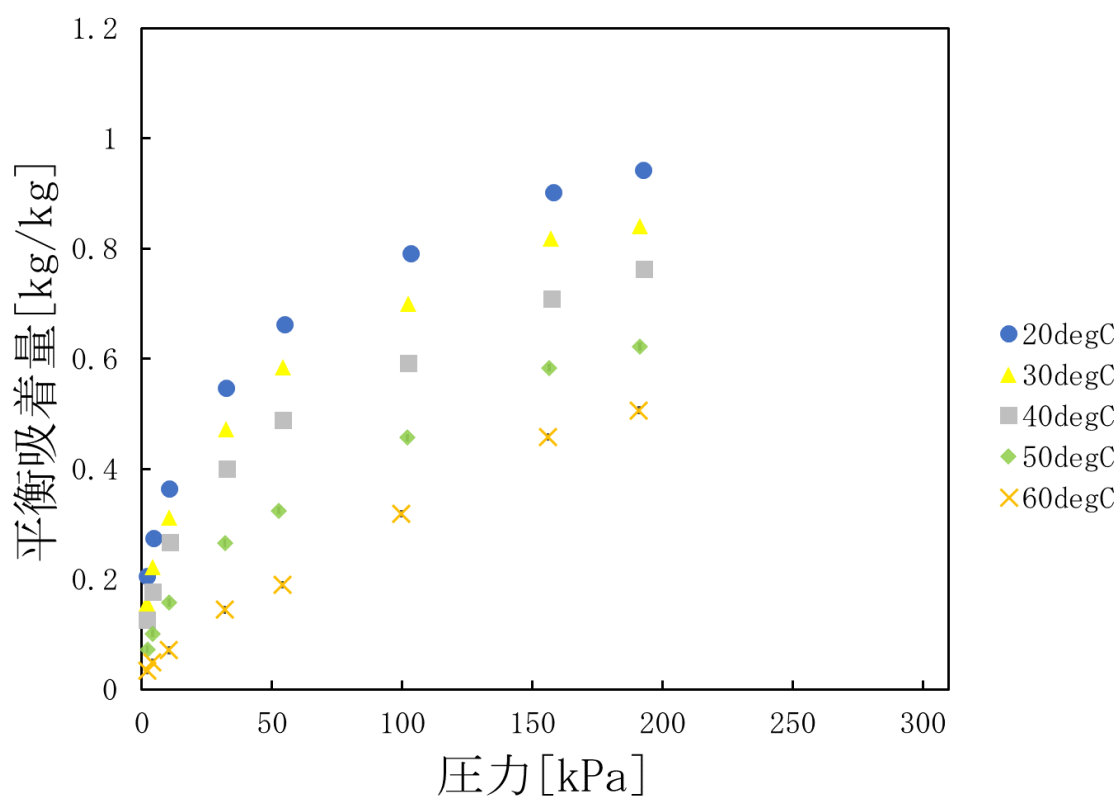
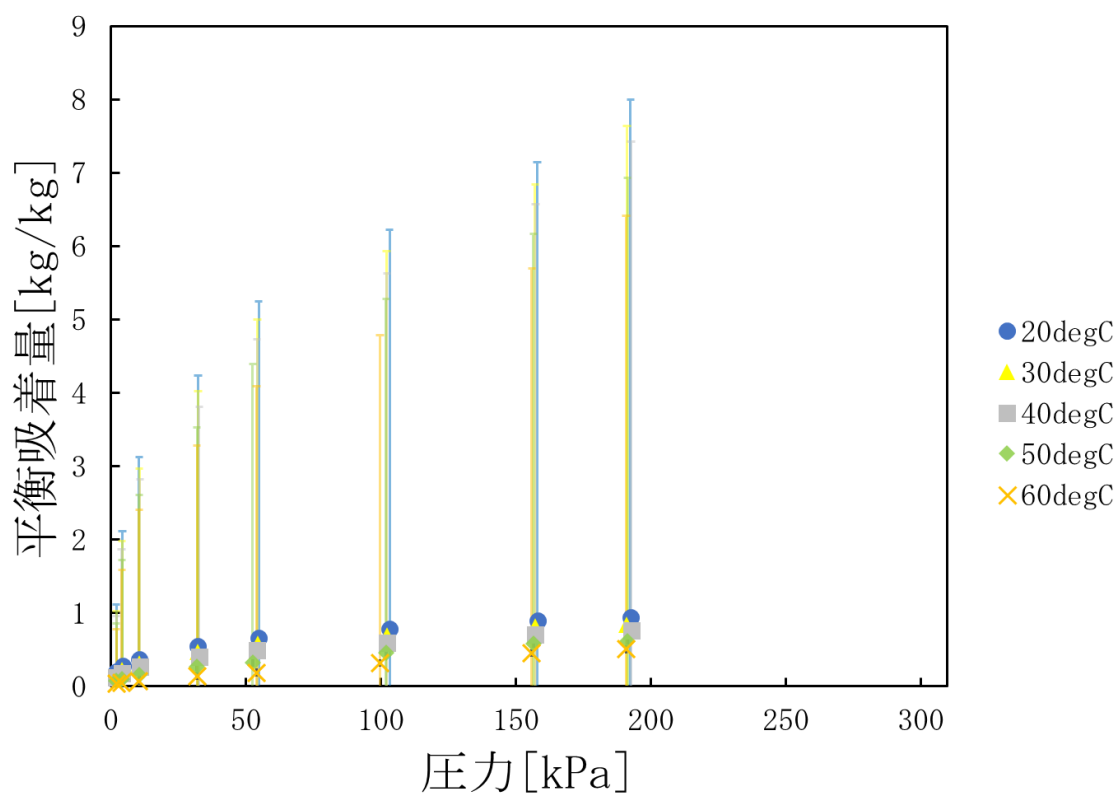


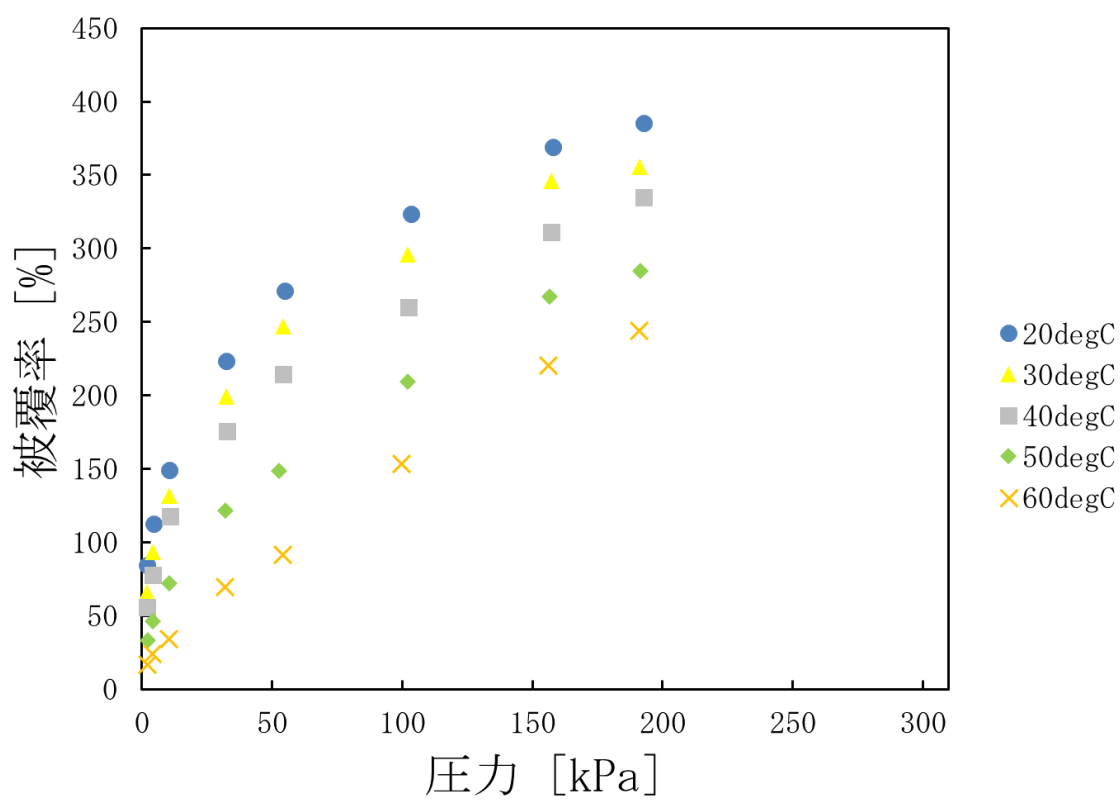
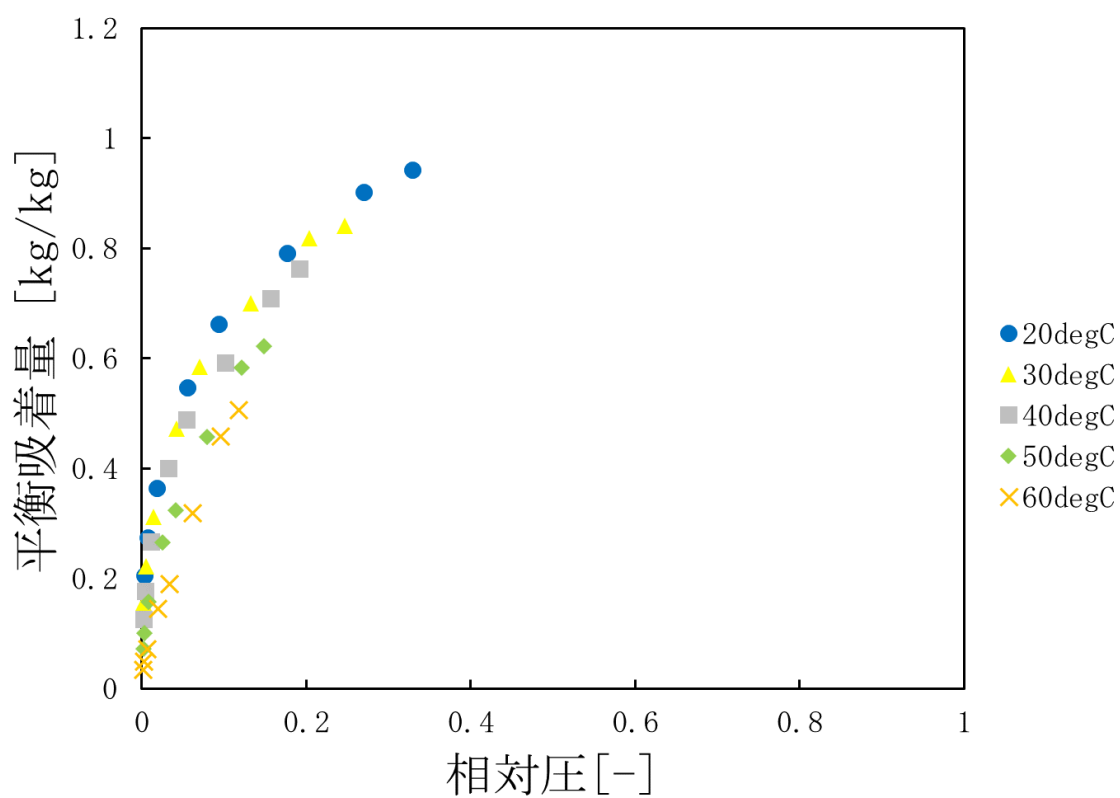
(a) OG10A+R1234yf



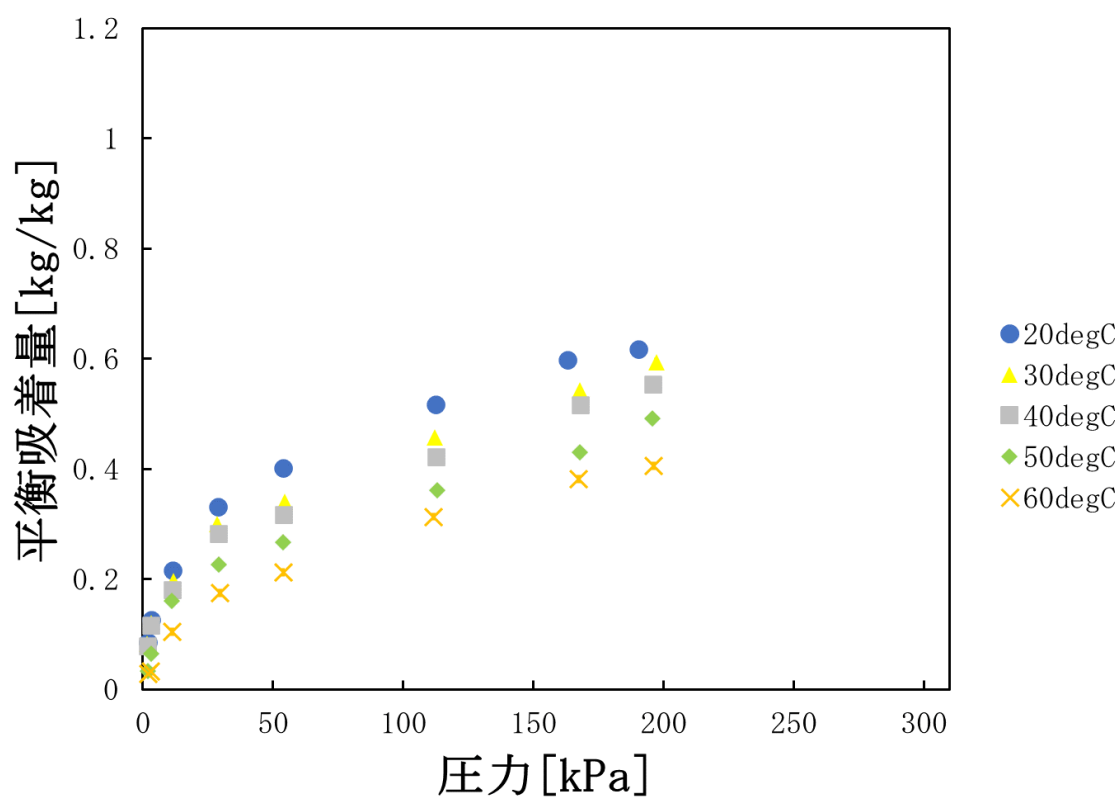
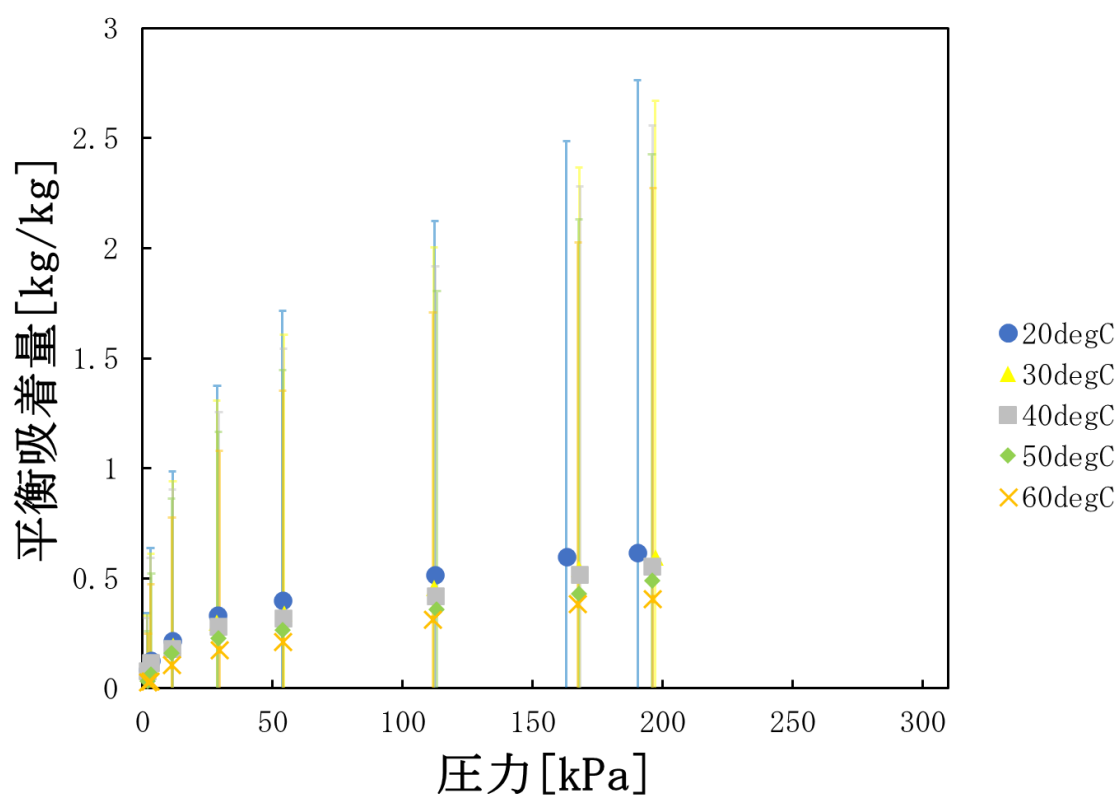


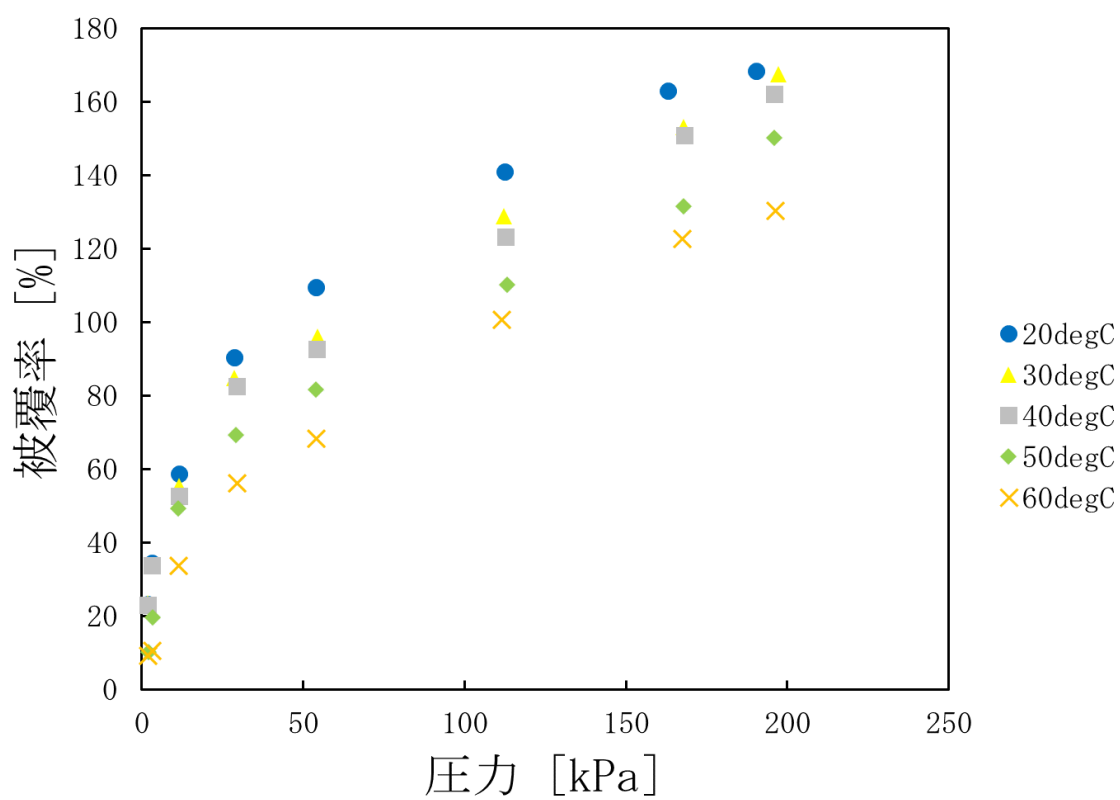
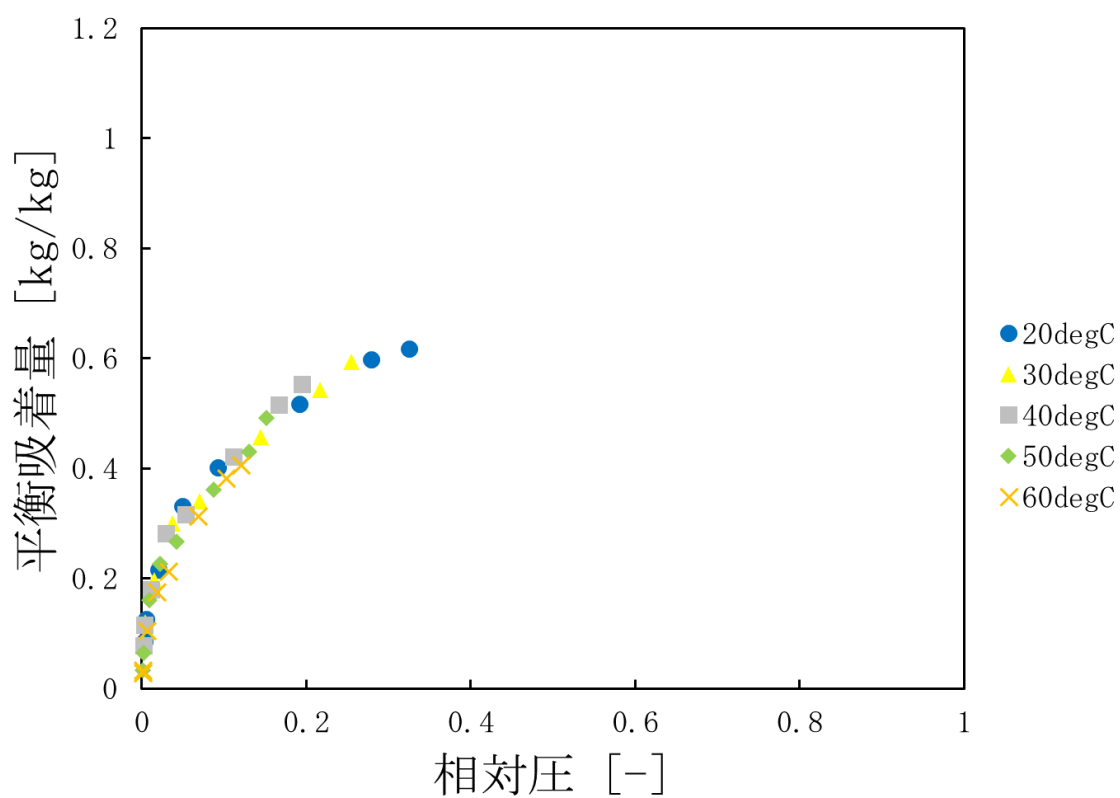
(b) OG-10A+R32





(c) CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf





(d) CNT (eDIPS2.0nm)+R1234yf

図 3.1 各吸着剤+吸着質ペアの吸着量測定実験結果

3.2.2 近似結果

① Toth 式

表 3.4 に Toth 式のパラメータを、図 3.4(a), (b)にそれぞれ吸着剤として OG-10A, 吸着質に R1234yf 及び R32, (c), (d)にそれぞれ吸着剤として CNT (eDIPS1.5nm), CNT (eDIPS2.0nm), 吸着質に R1234yf を用いた際の Toth 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、2 乗平均平方根誤差は OG-10A+R1234yf では 1.57×10^{-2} , OG-10+R32 では 1.13×10^{-2} , CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf では 4.65×10^{-2} , CNT (eDIPS2.0nm) +R1234yf では 5.01×10^{-2} となった。

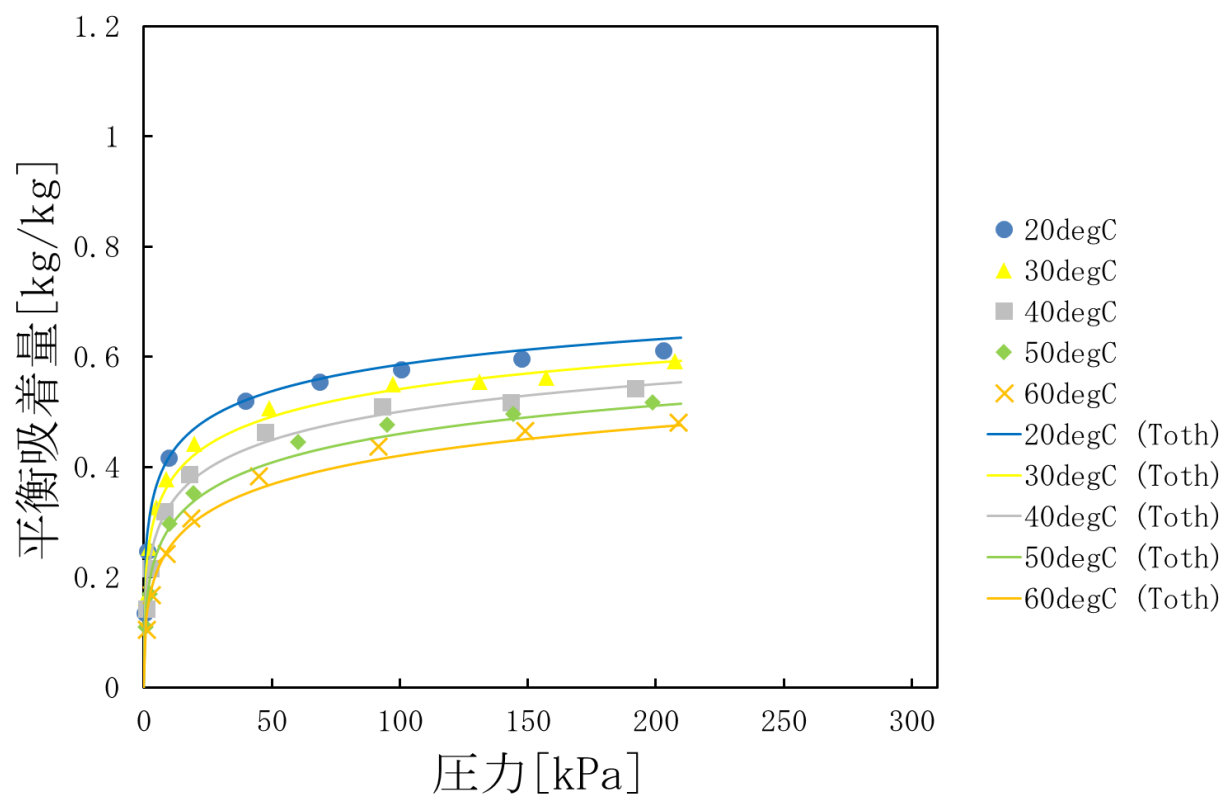
OG-10A+R1234yf 及び OG-10A+R32 における飽和吸着量 C_{sat} について R1234yf を吸着させた際のほうが大きくなっている。これは R1234yf と R32 の吸着相の密度を考えると妥当だと考えられる。R1234yf の 30℃における液相密度は 1073.3kg/m^3 , R32 の 30℃における液相密度は 939.62kg/m^3 となっている。吸着相は液相に近似することができるからこれは吸着剤に 1m^3 吸着させるごとに増加する質量と考えられる。R1234yf を吸着させる際に対し R32 を吸着させた際に増加する質量は 0.87545 倍であるから、OG-10A に R1234yf を吸着させた際に 1.0198kg/kg であるのに対し、R32 を吸着させた際の飽和吸着量が 0.87180kg/kg であることは妥当だといえる。

OG-10A について吸着熱 Q_{st} を見ると、R1234yf を吸着した際に比べて R32 を吸着させた際のほうが吸着熱が大きくなっていることがうかがえる。吸着熱は一般的に凝縮熱よりも大きく、凝縮熱 + α のエネルギーが放出されている。表 2.2 より凝縮潜熱は蒸発潜熱に等しいため 30℃における R1234yf の凝縮熱は 141.2kJ/kg , R32 の凝縮熱は 260.4kJ/kg であることを踏まえると R32 のほうが凝縮熱が大きいことから、それに伴って吸着熱も大きくなっている。

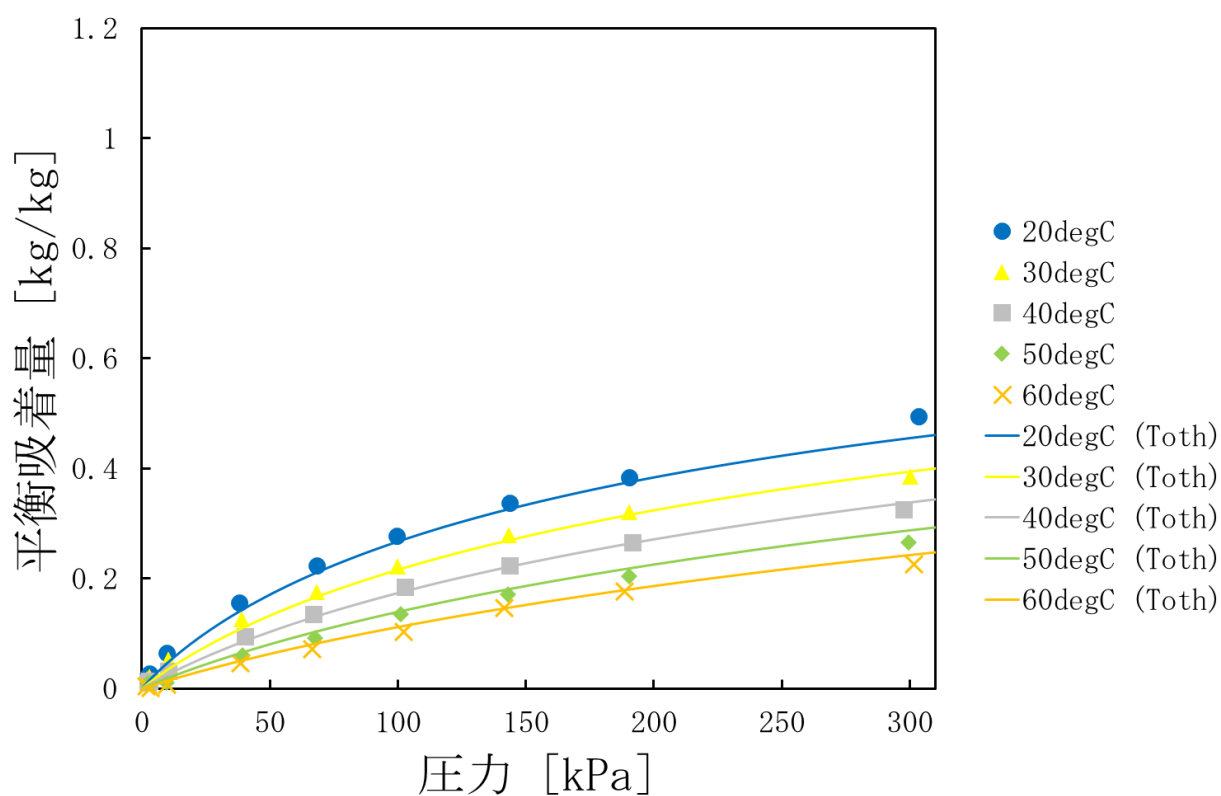
また、CNT (eDIPS1.5nm)及び CNT (eDIPS2.0nm)について、吸着熱 Q_{st} は CNT (eDIPS1.5nm)のほうが大きくなっている。これは、CNT (eDIPS2.0nm)の平均細孔径が 2.1nm , CNT (eDIPS1.5nm)の平均細孔径が 1.4nm と CNT (eDIPS1.5nm)のほうが平均細孔径が小さく、R1234yf の分子径に近い値をとっているためその分吸着分子の自由度が失われ吸着熱として放出されたと考えられる。

表 3.4 Toth 式のパラメータ

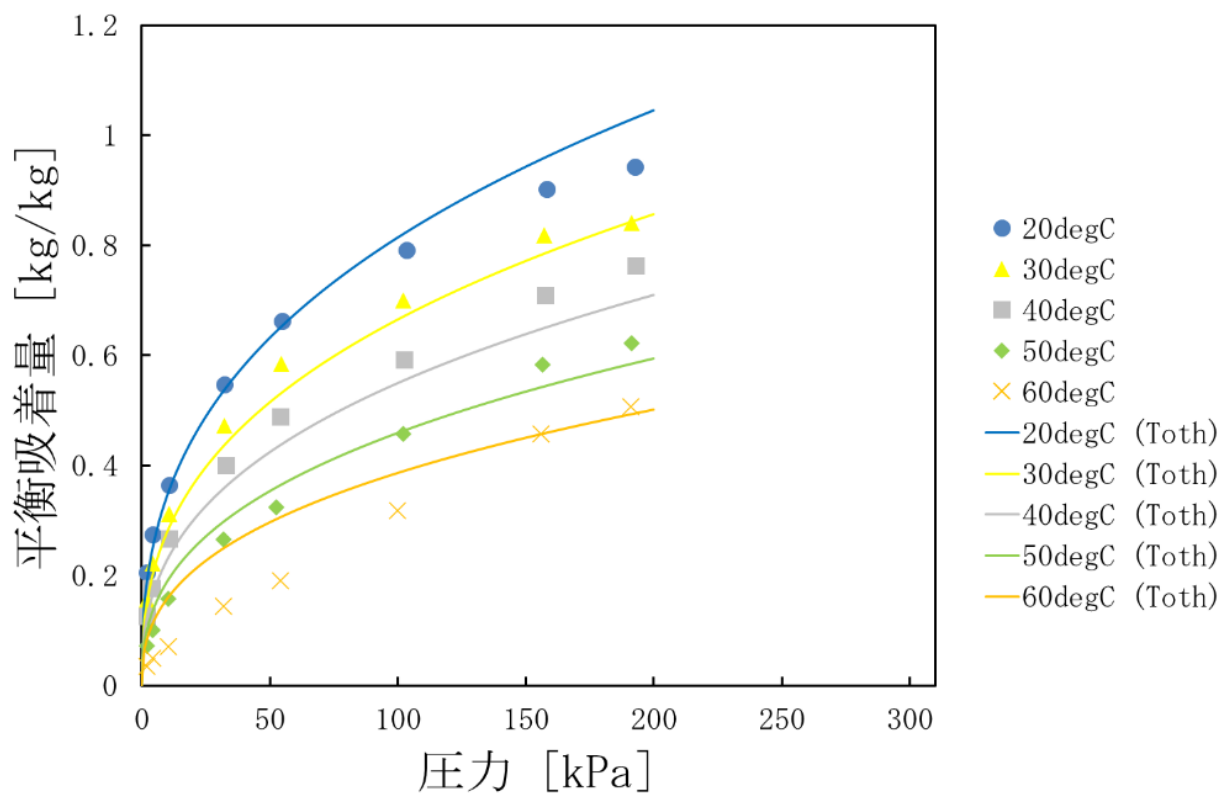
吸着剤+吸着質	C_0 [kg/kg]	Q_{st} [kJ/kg]	b_0 [kPa ⁻¹]	t [-]
OG-10A+R1234yf	1.0198	405.05	5.28E-07	0.22244
OG-10A+R32	0.87180	491.07	1.73E-07	0.74631
CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf	2.148684	893.6039	1.41E-09	0.314466
CNT (eDIPS2.0nm)+R1234yf	2.352722	586.9236	7.87E-07	0.252457



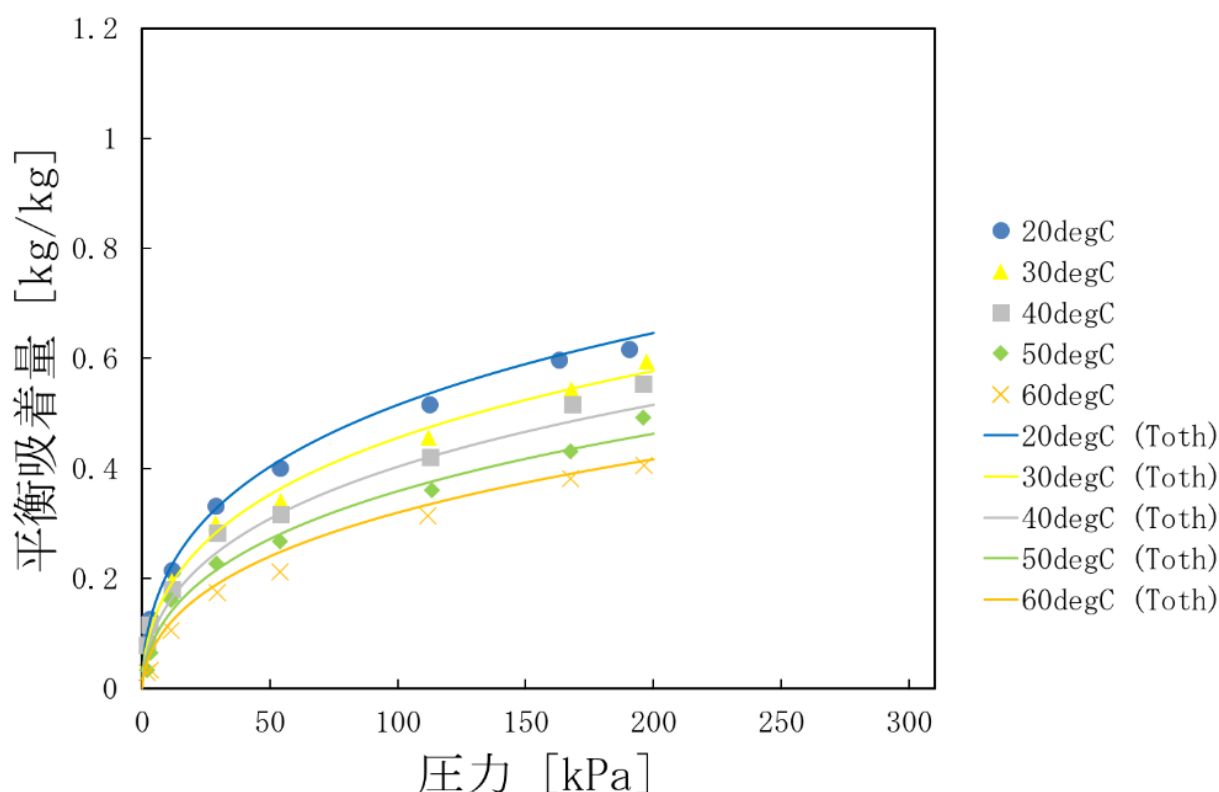
(a) OG-10A+R1234yf



(b) OG-10A+R32



(c) CNT (eDIPS1.5nm) + R1234yf



(d) CNT (eDIPS2.0nm)+R1234yf

図 3.2 Toth 式の近似結果

② Dubinin-Astakhov 式

表 3.5 に液相体積補正を使用した D-A 式のパラメータを示す．また図 3.3(a), (b), (c), (d)にそれぞれ吸着剤と吸着質に (a)OG-10A+R1234yf, (b)OG-10A+R32, (c)CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf, (d)CNT (eDIPS2.0nm)+R1234yf を用いた際の液相体積補正を使用した D-A 式による近似結果を，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，D-A 式による近似では 2 乗平均平方根誤差は OG-10A+R1234yf では 0.855×10^{-2} ，OG-10A+R32 では 0.671×10^{-2} ，CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf では 3.73×10^{-2} ，CNT (eDIPS2.0nm)+R1234yf では 2.29×10^{-2} となった．

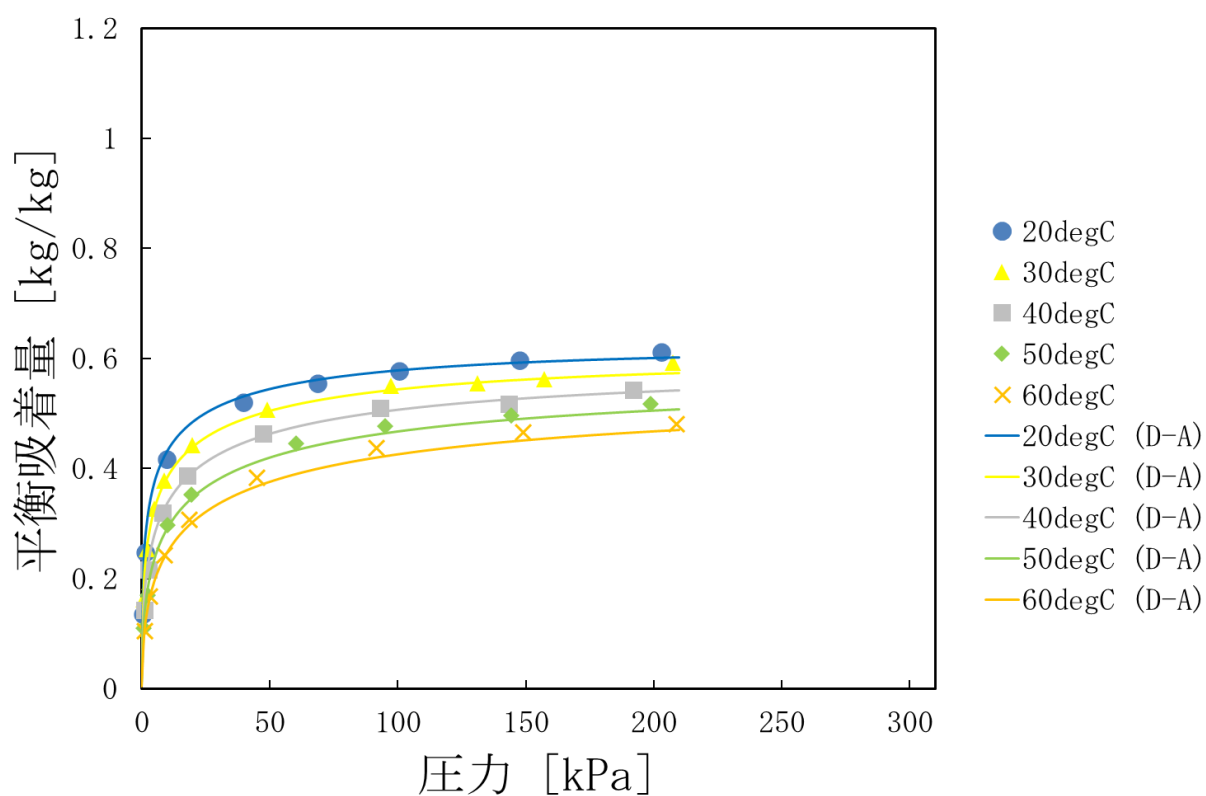
OG-10A における各吸着質の飽和吸着量を比較すると，R1234yf を吸着させた際のほうが R32 を吸着させた際に比べ大きく，約 1.2 倍になる．これは，R32 の分子径が R1234yf の分子径よりも小さく，R32 のほうが細孔のより奥深くまで吸着されたという見方もできるが，最も大きな要因は R32 での吸着量測定が R1234yf での吸着量測定よりも低い相対圧で実験を行ったからだと考えられる．低圧でのみ実験を行ったことで外挿となる高相対圧での近似の精度が落ち，飽和吸着量が正確に予測できなかったものと考えられる．低圧のみのデータを用いて近似を行う際には吸着剤の細孔容積及び表面積の値から飽和吸着量の値を予測し，与えることでより正確なパラメータが得られると考えられる．

また、特性エネルギー E_a および不均一性 n の値は、R1234yfを吸着させた方がR32を吸着させた際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、R1234yfの分子径がR32の分子径よりも大きく、細孔径に近い値であり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。

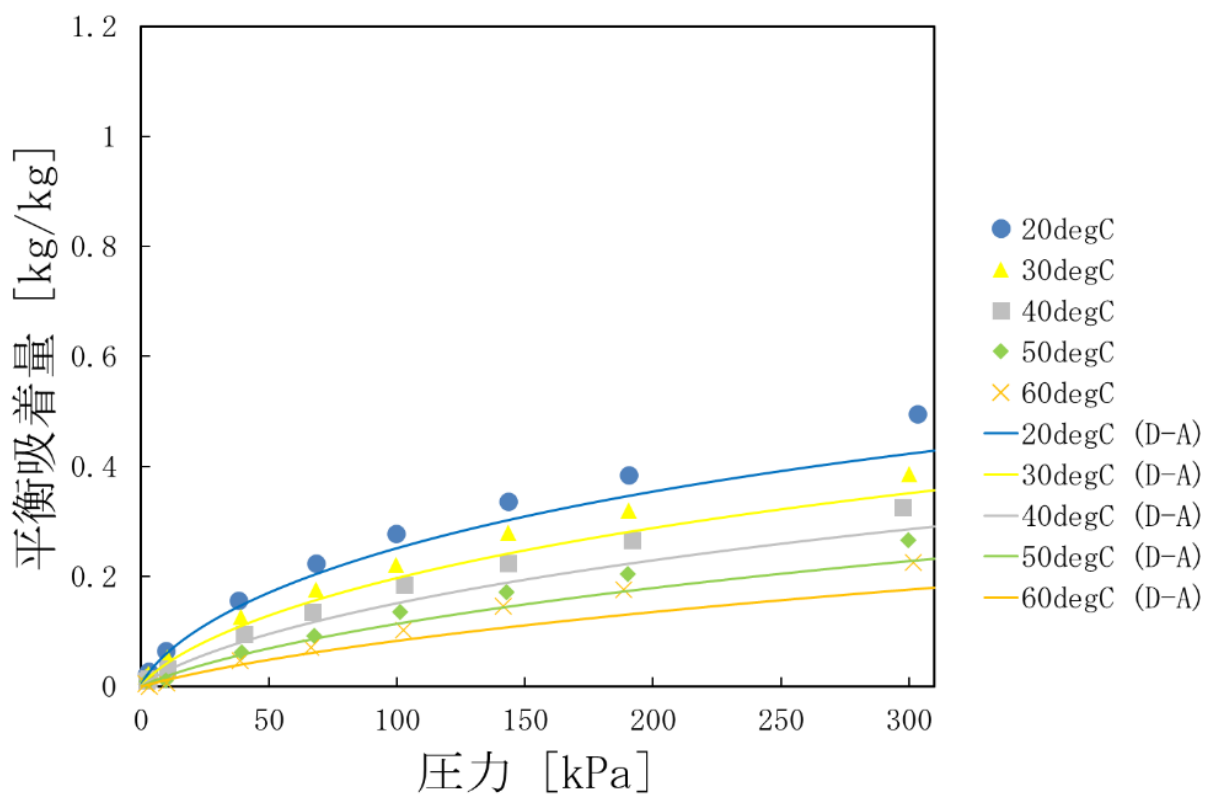
今回の近似結果と各吸着剤の細孔容積を比較すると、OG-10A+R1234yfの W_{sat} は細孔容積に対して17%ほど大きい値を示し、CNT (eDIPS1.5nm)及びCNT (eDIPS2.0nm)はともに細孔容積を大きく上回る W_{sat} を示した。CNT (eDIPS1.5nm)及びCNT (eDIPS1.5nm)が物性値から予想される吸着量より大きな値を示している理由としては、先述の通りCNTの筒外表面に分子層を形成して吸着しているからだと考えられる。外表面に分子層を形成し吸着するということは細孔容積により吸着量の上限が決定されるわけではないので、高压域においても右肩上がりに吸着量が伸びていくことが予想される。また、OG-10Aの細孔容積基準で使用された細孔の割合が実際の細孔容積に比べ少し大きくなっているのは、吸着相が実際は液相ではない状態をとっているからである。近似結果から吸着層の比体積が同じ温度における飽和液の比体積より小さくなっていることが予想される。一般的に吸着熱が凝縮熱よりもやや大きい値をとることからもうかがえるように、吸着相は実際には液相と固相の間のような状態をとっていると考えられ、飽和液の比体積より吸着相の比体積のほうが小さい。ゆえに妥当な結果だと考えられる。ただし、今回の吸着に使用された割合は細孔容積しか考慮しておらず、細孔の存在していない表面への吸着及び、細孔に吸着されたのちその上に吸着相が形成されている可能性は考慮されていない。そのため、吸着剤表面において細孔に吸着されたのち単分子層もしくは多分子層吸着が生じている可能性があり、今回算出した値は過剰な値の可能性はある。

表 3.5 D-A 式のパラメータ

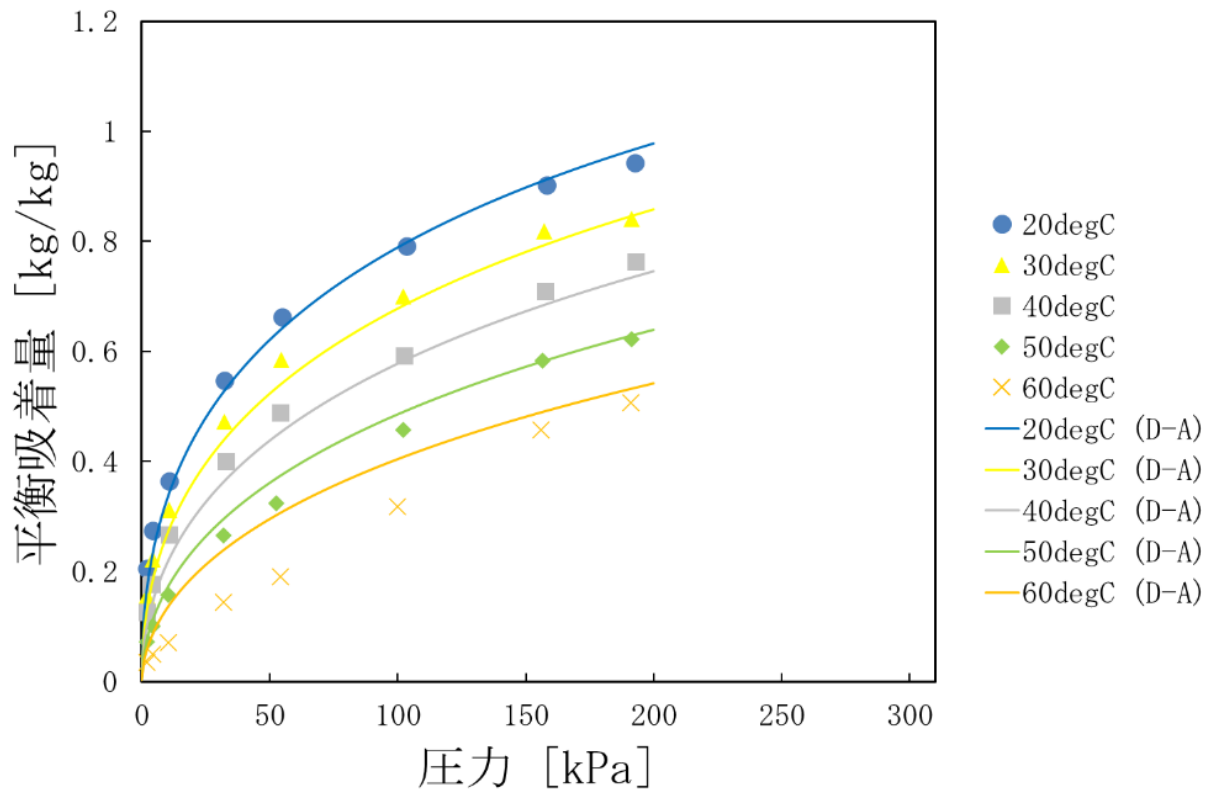
吸着剤+吸着質	$n[-]$	W_{sat} [m ³ /kg]	E_a [kJ/kg]	$W_{sat}/\text{Pore volume}$ [%]
OG-10A+R1234yf	2.1563	0.00055134	141.35	117.31
OG-100A+R32	1.4679	0.00067015	128.44	142.59
CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf	1.27285593	0.001121496	69.688	509.77
CNT (eDIPS2.0nm)+R1234yf	1.473294621	0.000676845	79.378	205.10



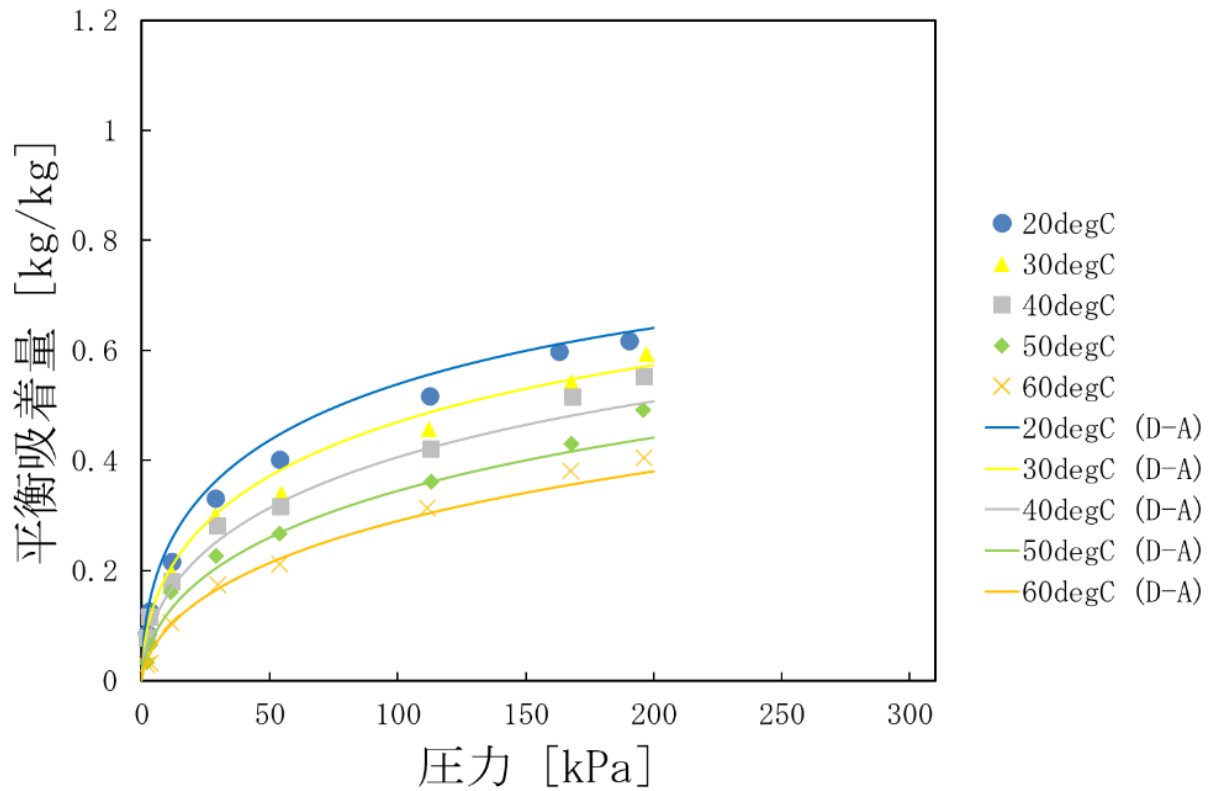
(a) OG-10A+R1234yf



(b) OG-10A+R32



(C) CNT eDIPS1.5nm)+R1234yf



(d) CNT eDIPS1.5nm)+R1234yf

図 3.3 D-A 式の近似結果

3.2.3 吸着熱のシミュレーション結果

図 3.4(a), (b), (c), (d)にそれぞれ吸着剤と吸着質に(a)OG-10A+R1234yf, (b)OG-10A+R32, (c)CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf, (d)CNT (eDIPS2.0nm)+R1234yfを用い、緑の実線に理想式、青の実線に Azahar モデルを用いて算出した吸着熱のグラフを、図 3.5 に吸着質に R1234yf を用いた際の各吸着剤の吸着熱を重ねて示す。なお、本シミュレーションでは吸着温度を 30°Cと設定して算出しており、各パラメータは表 3.5 に記載した D-A 式のパラメータ、熱膨張係数 α は 0.0025 を採用している。また、横軸の coverage[-]は被覆率のことであるが、3.2.1 実験結果で横軸として用いた被覆率とは算出方法が異なる。3.2.1 実験結果にて用いた被覆率は吸着相を液相と近似して、実験によって得られた吸着量[kg/kg]を吸着体積[m³/kg]に変換し、吸着剤の細孔容積で除したものをプロットしたものであったが、本項に掲載しているグラフの横軸に採用した coverage は D-A 式によって得られた飽和吸着体積[m³/kg]を最大の吸着量として各圧力で得られた吸着量を飽和吸着体積で除したものである。すなわち、最大吸着体積を吸着剤細孔容積とするか、D-A 式から得られるパラメータとしているかの違いがある。

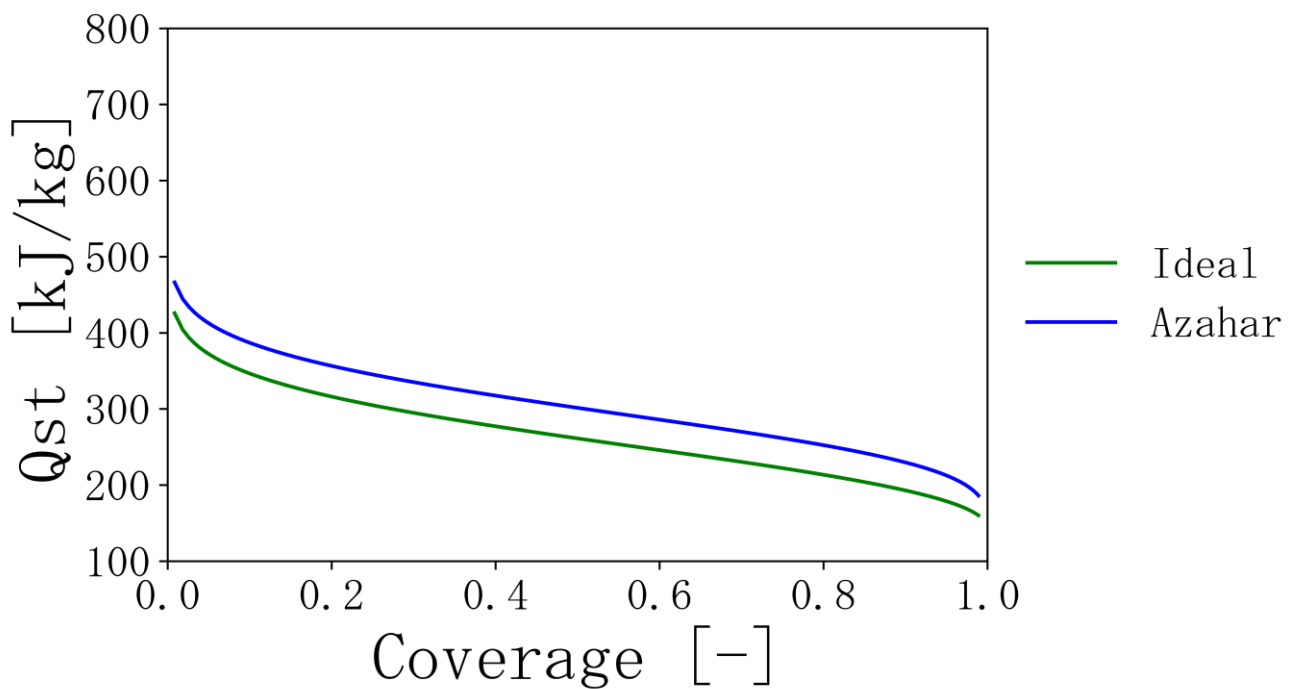
各吸着熱の近似結果を見ると理想式よりも Azahar モデルのほうが大きい値をとっている。このことから、今回の吸着剤及び吸着質のペアでは理想式で得られた結果は吸着熱を過小評価している可能性が高い。すなわち、分子間力の影響や吸着相体積の密度変化の影響がどの相対圧下でもあると考えられる。

また、(a)OG-10A + R1234yf, (b)OG-10A + R32, (c)CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf, (d)CNT (eDIPS2.0nm)+R1234yf いずれのグラフについても被覆率が上昇するに従い、吸着熱は右肩下がりに減少している。これは、低被覆率下では、吸着剤表面—吸着質分子間相互作用が支配的であり、吸着質分子間相互作用よりも強い力が働き、凝縮した状態よりもより安定な状態となるため凝縮熱よりも大きな熱を吸着熱として放出するが、被覆率が上昇するに従い吸着剤表面の吸着質に対する影響が弱まり、最終的に吸着質分子に作用する力は吸着質分子間の相互作用（ファンデルワールス力）に収束し、凝縮状態と変わらない状態となるためである。(a)OG-10A+R1234yf と(b)OG-10A+R32 の吸着熱を比較すると、どの被覆率においても(b)OG-10A+R32 のほうが(a)OG-10A+R1234yf よりも大きい値をとっていることがうかがえる。これは R1234yf と R32 の凝縮熱の差によるものである。吸着熱は一般的に凝縮熱よりも大きく、凝縮熱 + α のエネルギーが放出されている。表 2.2 より凝縮潜熱は蒸発潜熱に等しいため 30°Cにおける R1234yf の凝縮熱は 141.2kJ/kg, R32 の凝縮熱は 260.4kJ/kg であることを踏まえると R32 のほうが凝縮熱が大きいことから、それに伴って吸着熱も大きくなっている。

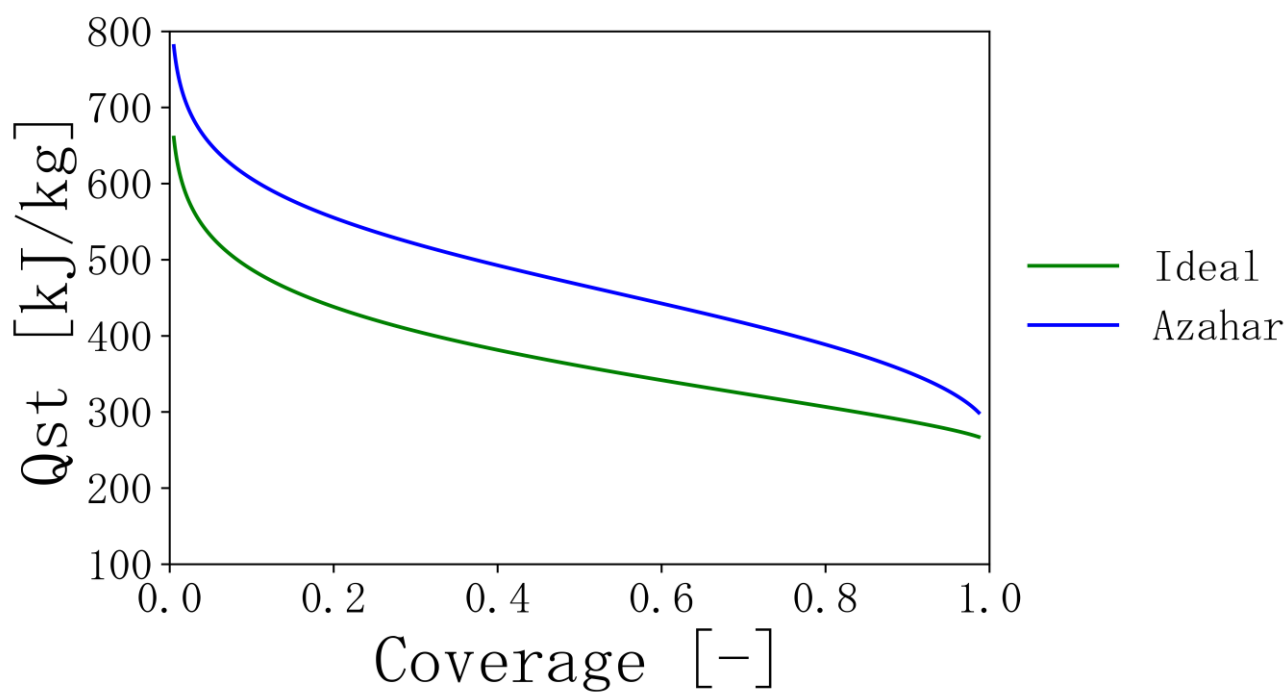
また、図 3.5 理想式(a)及び(b)Azahar モデルについて吸着質に R1234yf, 吸着剤に OG-10A を用いた場合の吸着熱は、CNT (eDIPS1.5nm)及び CNT (eDIPS2.0nm)について、他の 2 つの吸着剤に比べて、どの被覆率においても大きい結果となった。これは細孔径及び吸着剤の形状によるものだと考えられる。OG-10A においては細孔径が 0.74nm であるのに対し、CNT (eDIPS1.5nm)が 1.4nm, CNT (eDIPS2.0nm)が 2.1nm である。また、吸着質として使用した R1234yf

の分子径が分子式及び分子構造から R32 の 2 倍程度, すなわち 0.72nm 程度であると推察されるため, 分子径により近い細孔径を持つ OG-10A のほうが軒並み高い吸着熱となった可能性が高い. また, CNT は筒状の構造となっているため, 外表面への吸着が支配的になるとその吸着熱は凝縮現象に近い値をとると推測されるため, このような結果となったと考えられる. ただ, 極低被覆率における吸着熱の最大値はさほど大きくないため, 細孔径の差が吸着熱の最大値に与える影響は大きくないと考えられる.

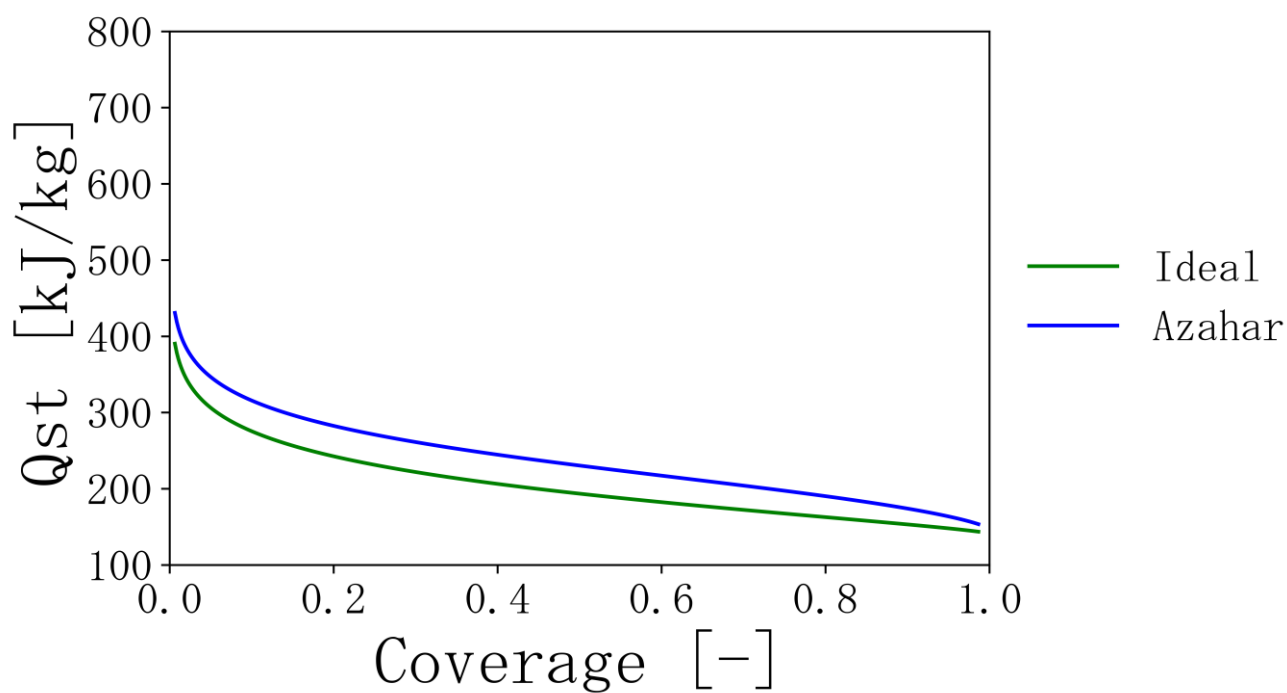
また, 吸着質に R1234yf を用いた際の CNT (eDIPS1.5nm) 及び CNT (eDIPS2.0nm) の吸着熱について, 理想式及び Azahar モデルどちらにおいても大きな差異はない結果となった. これは先述した細孔径の差が吸着熱の最大値に与える影響が大きいこと及び, CNT の形状の特徴にあると考えられる. CNT は先述した通り筒状の吸着剤であるため低被覆率では細孔内に吸着されるが, 高被覆率では外表面に吸着が行われると考えられる. 筒外表面での吸着においては CNT の直径にかかわらず同程度のファンデルワールス力により吸着現象が進行すると考えられるため, 吸着熱に大きな差が見られなかったと考えられる.



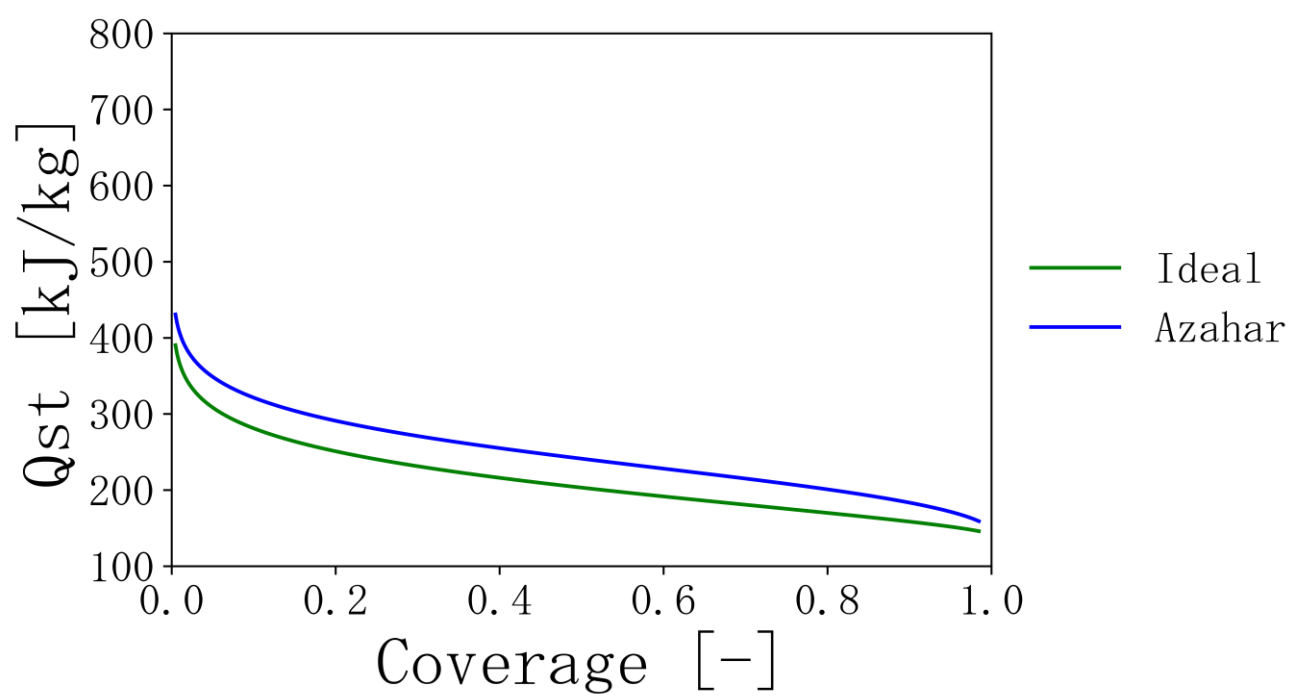
(a) OG-10A+R1234yf



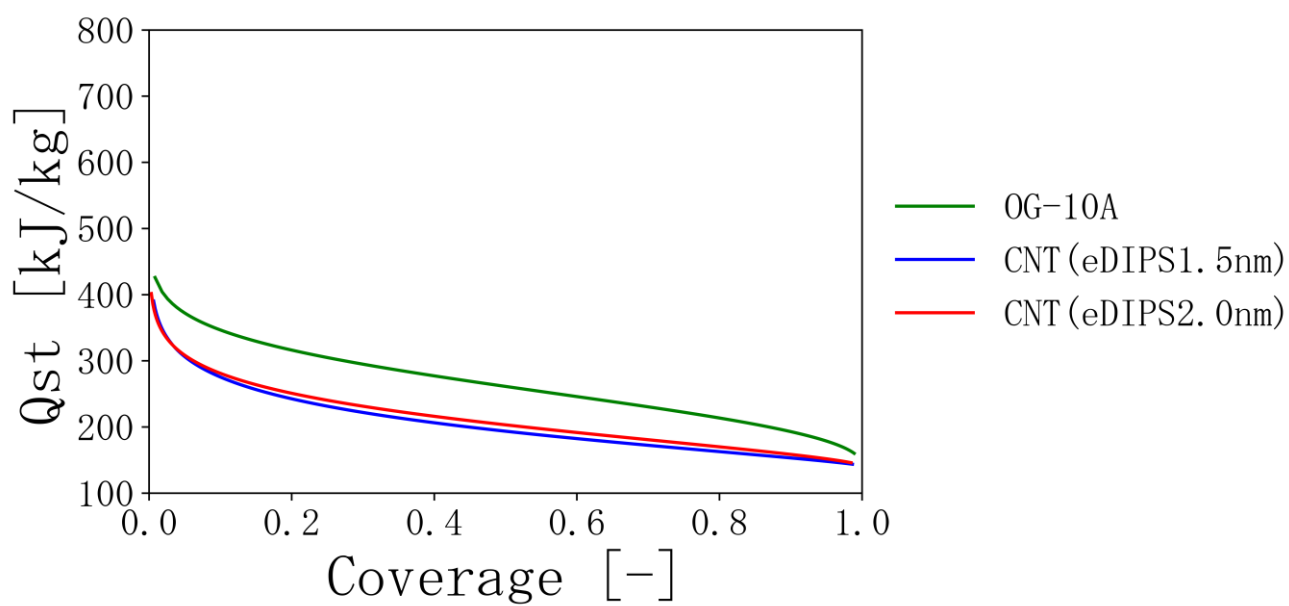
(b) OG-10A+R32



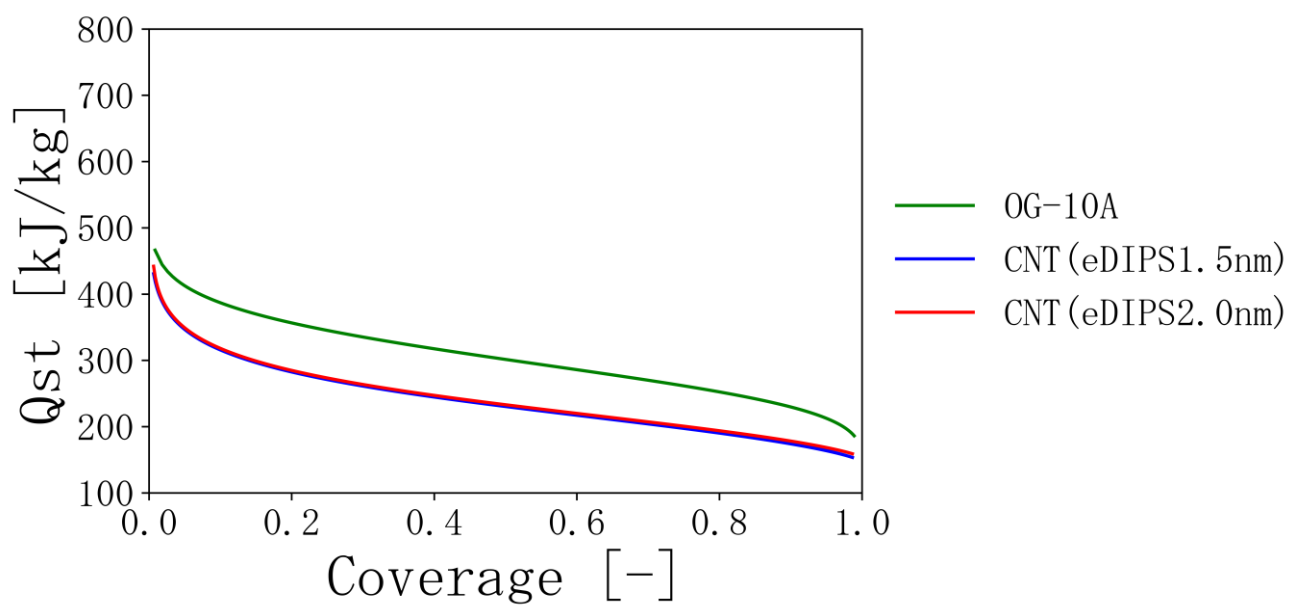
(c) CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf



(d) CNT (eDIPS2.0nm)+R1234yf



(a) 理想式 (Ideal)



(b) Azahar モデル

図 3.5 吸着質に R1234yf を用いた際の各吸着剤の吸着熱

第4章 総括

本論文は、外気温 - 30℃の寒冷地を想定した吸着ヒートポンプの開発を目的として、吸着剤及び吸着質の細孔径及び吸着質の分子径の観点から、低圧での吸着量の立ち上がり、吸着熱を解析、考察し、その結果を取りまとめたものである。以下にその内容を要約する。

- (1) 吸着剤に OG-10A, 吸着質に R1234yf を用いた際の吸着量の立ち上がりは、極低圧では CNT (eDIPS1.5nm)及び CNT (eDIPS2.0nm)よりも優れていた。これは細孔径と吸着質の分子径のサイズの関係から OG-10A を用いた際のほうが強くファンデルワールス力が働いたからだと考えられる。ただし、各温度における R1234yf の飽和蒸気圧程度の圧力においては筒外表面に多分子層吸着をする CNT (eDIPS1.5nm)及び CNT (eDIPS2.0nm)のほうが優れていることが分かった。

また、吸着剤に OG-10A, 吸着質に R1234yf を用いた際の吸着量の立ち上がりは吸着剤に OG-10A, 吸着質に R32 を用いた際の吸着量に比べ、被覆率及び重量ベースの吸着量どちらにおいても R1234yf を用いた際のほうが優れていた。これは同様に細孔径と吸着質の分子径のサイズ関係によるものだと考えられる。

- (2) 吸着熱について、吸着剤に OG-10A, 吸着質に R1234yf を用いた際の吸着熱は吸着剤に CNT (eDIPS1.5nm)及び CNT (eDIPS2.0nm), 吸着質に R1234yf を用いた際に比べ軒並み高い結果となった。これは OG-10A と R1234yf のほうが細孔径と吸着分子のサイズが近く、自由度がより失われたからだと考えられる。ただし、細孔径と分子径のサイズが吸着熱の上限に与える影響は小さい。

謝辞

九州大学大学院総合理工学府教授 宮崎 隆彦先生には、本論文の研究課題の選択および研究の遂行にあたり、丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。また、この論文を執筆するにあたっても多くのご指導、ご鞭撻を賜りました。深く感謝の意を表し心から御礼申し上げます。

九州大学大学院総合理工学府准教授 Kyaw Thu 先生には、本研究の遂行にあたり、ご多忙にもかかわらず、研究の方針、実験方法、データ解析等多くのご指導、ご鞭撻賜りました。ここに深く感謝の意を表し御礼を申し上げます。

九州大学大学院総合理工学府研究院 高田 信夫技術専門職員には、本研究において最重要項目であった精度にかかわる測定機器に関する技術的なご指導、ご鞭撻賜りました。浅学であった私に基礎から丁寧に指導して下さったこと深く感謝の意を表し心から御礼申し上げます。

九州大学大学院先導物質化学研究所准教授 宮脇 仁先生には、本研究で使用した吸着剤の借用及び、実験を行う際の注意点等多くのご指導ご鞭撻賜りました。深く感謝の意を表し心から御礼申し上げます。

名古屋大学 未来社会創造機構 脱炭素社会創造センター イノベーション部門 特任准教授 Dr.František Mikšík 先生及び、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、JSPS 外国人特別研究員 Noémie Chagnon-Lessard 氏、研究員 Chairunnisa 氏、テクニカルスタッフ Mokete Relebohile 氏、博士課程3年 孟 憲宏氏, Mr. Mansoor Abdul Aziz 氏, Duha Hammad 氏, Mr. Motaz Mabrok Mohamed Salama 氏, Mr. Sagar Saren 氏, Zhaosheng Yang 氏, 博士課程2年 Yu Hao 氏, Seo Sang Won 氏, Marco Reyes Lao 氏, Haoulomou Pepe 氏, Sannan Salabat Butt 氏, Xuetao Liu 氏, Denis Mutebi 氏, Mojtaba Purjam 氏, 博士課程1年 陳 昊楠氏, Yang Cheng 氏, You Cheng 氏, Li Guangyao 氏, 修士課程2年 川喜田 幹太氏, 郡 光春氏, 伊藤 大芽氏, 益守 航氏, 柴 甲子氏, 申 嘉祺氏, 修士課程1年 中津 秀彬氏, 溝部 幸輝氏, 江口 順紹氏, 松尾 康介氏, 盧琛氏, Alaa Itaiwi 氏, 学部4年 磯永隆志氏, 工藤徳人氏, 高巢凌吾氏, 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、事務的な手続きの他、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。

最後に、著者の学生生活を温かく見守り、支えて下さった家族に心から感謝します。

参考文献

- (1) Bob Dudley et al.: “BP Statistical Review of World Energy 2019”, 68th edition, (2019)
- (2) 独立行政法人科学技術振興機構研究開発戦略センター: “中低温熱利用の高度化に関する技術調査報告書”, (2013)
- (3) 新藤 尊彦: “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, (2008)
- (4) D. Shen, M. Bülow, F. Siperstein, M. Engelhard, A.L. Myers, “Comparison of experimental techniques for measuring isosteric heat of adsorption”, *Adsorption*, 6, (2000), 275–286
- (5) M.M. Dubinin, “Physical adsorption of gases and vapors in micropores”, *Prog. Surf. Membr. Sci.*, 9, (1975), 1–70
- (6) 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
- (7) 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
- (8) Jin Miyawaki et al.: “Influence of Pore Size and Surface Functionality of Activated Carbons on Adsorption Behaviors of Indole and Amylase”, *Evergreen*, 3 (2), (2016), 17-24
- (9) Kenneth Stanford William Sing.: “REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (4), 603-619
- (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
- (11) Jieyao Hu et al.: Thermal Energy Storage of R1234yf, R1234ze, R134a and R32/MOF-74 Nanofluids: A Molecular Simulation Study, *Materials (Basel)*, 11(7), (2018), 1164 (11)
- (12) Kenneth Stanford William Sing.: “REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (4), 603-619
- (13) Fatin Hazwani M. Azahar et al.: “Improved model for the isosteric heat of adsorption and impacts on the performance of heat pump cycles”, *Applied Thermal Engineering*, 143, (2018), 688–700
- (14) Fatin Hazwani M. Azahar et al.: “Improved model for the isosteric heat of adsorption and impacts on the performance of heat pump cycles”, *Applied Thermal Engineering*, 143, (2018), 688–700
- (15) 川上 隼人: “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”，九州大学修士論文(2019)

- (16) 小野 嘉夫, 鈴木 勲: “吸着の科学とその応用”, (株式会社 講談社, 2003)
- (17) 金澤 正澄, 高浪 哲郎, Japan patent Kokai 2016-047756 (31.03.2016)

付録 A

本実験で用いた吸着剤/吸着質を用いた際の簡易的な吸着ヒートポンプのサイクルのシミュレーションを行った。以下にその条件を示す。

表 A.1 サイクル条件

蒸発温度[°C]	凝縮温度[°C]	吸着温度[°C]	脱着温度[°C]
- 30	10	10	70

表 A.1 の条件のもと、シミュレーションを行った結果を図 A.1 から図 A.4 に示す。また、表 A.2 に各吸着剤/吸着質を用いた吸着ヒートポンプサイクルの COP を示す。サイクル図における青線は使用した冷媒の飽和蒸気圧であり、赤線が各吸着剤/吸着質を用いた際のサイクル図となっている。表 A.2 にある通り、COP は軒並み著しく低い値となっている。これは序論でも述べた通り、低温で冷媒を蒸発させるために、冷媒の飽和蒸気圧が低くなり、熱を輸送する分子数が減少してしまうからである。一般的なヒートポンプの COP が 4 から 7、吸着ヒートポンプで 1 以下であるから、現状この値では実用化は難しい。そのため、極低温での駆動には電気駆動式とのハイブリッドや再加熱など、技術的な工夫が必要であろう。

表 A.2 各吸着剤/吸着質を用いた際のサイクル COP

吸着剤＋吸着質	COP
OG-10A + R1234yf	0.017636
OG-10A + R32	0.0010503
CNT (eDIPS1.5nm) + R1234yf	0.00015777
CNT (eDIPS2.0nm) + R1234yf	0.0035529

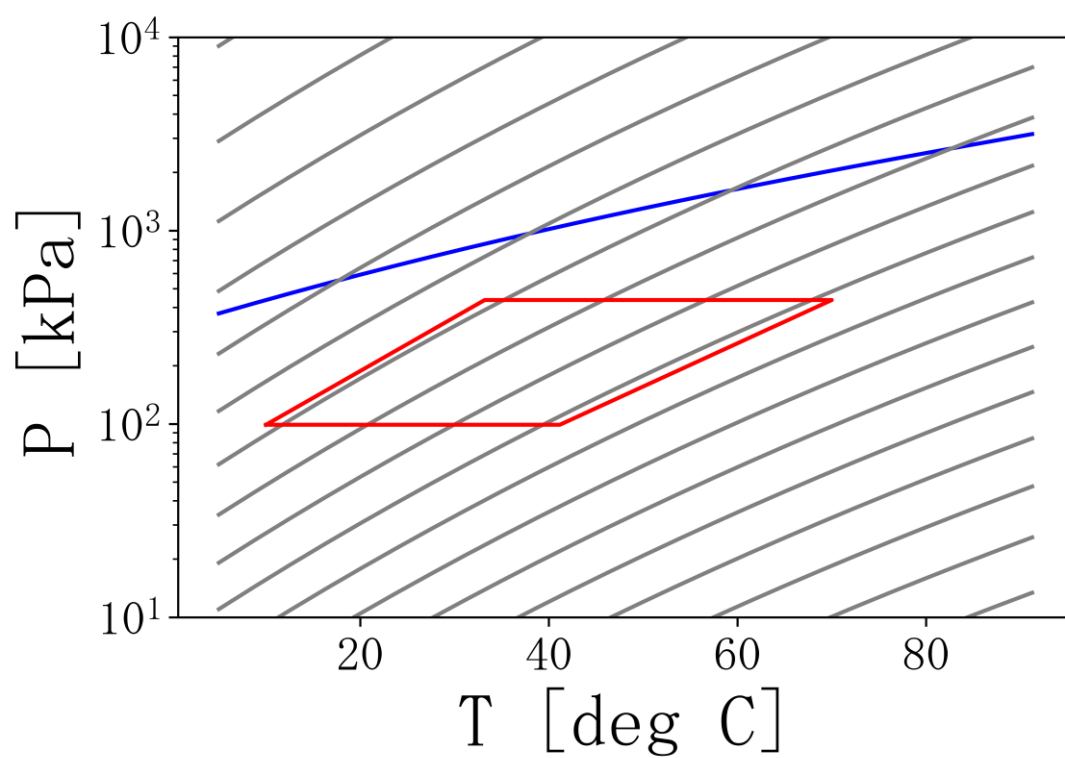


図 A.1 OG-10A+R1234yf

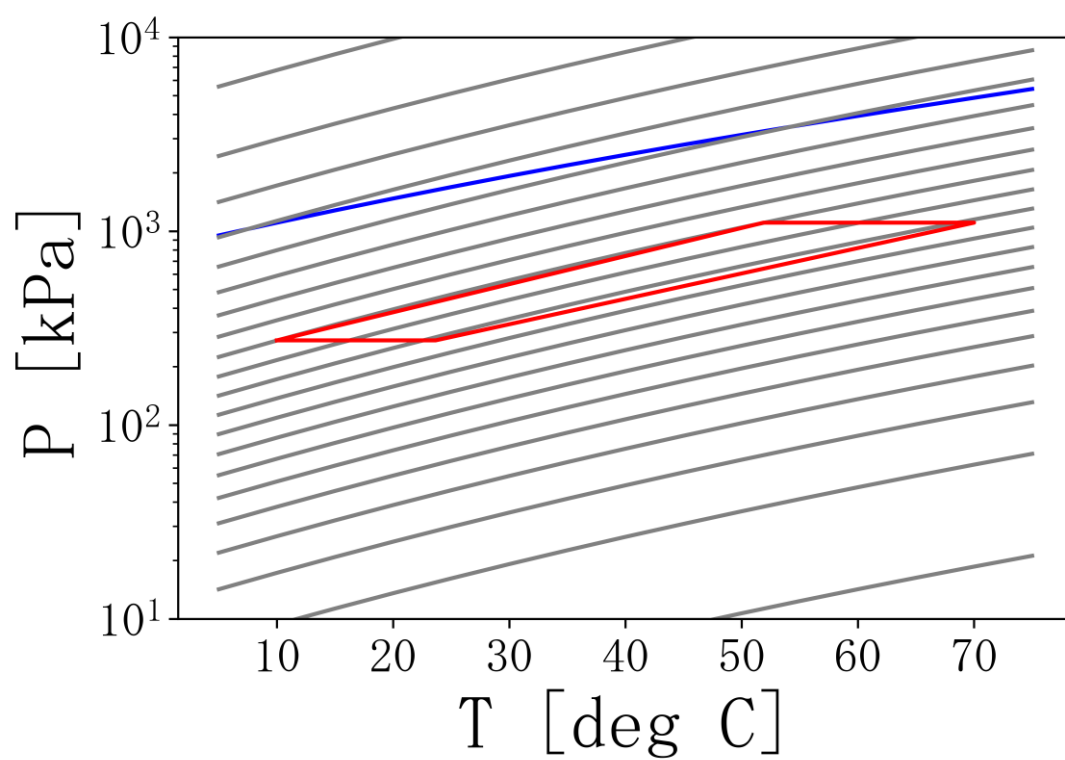
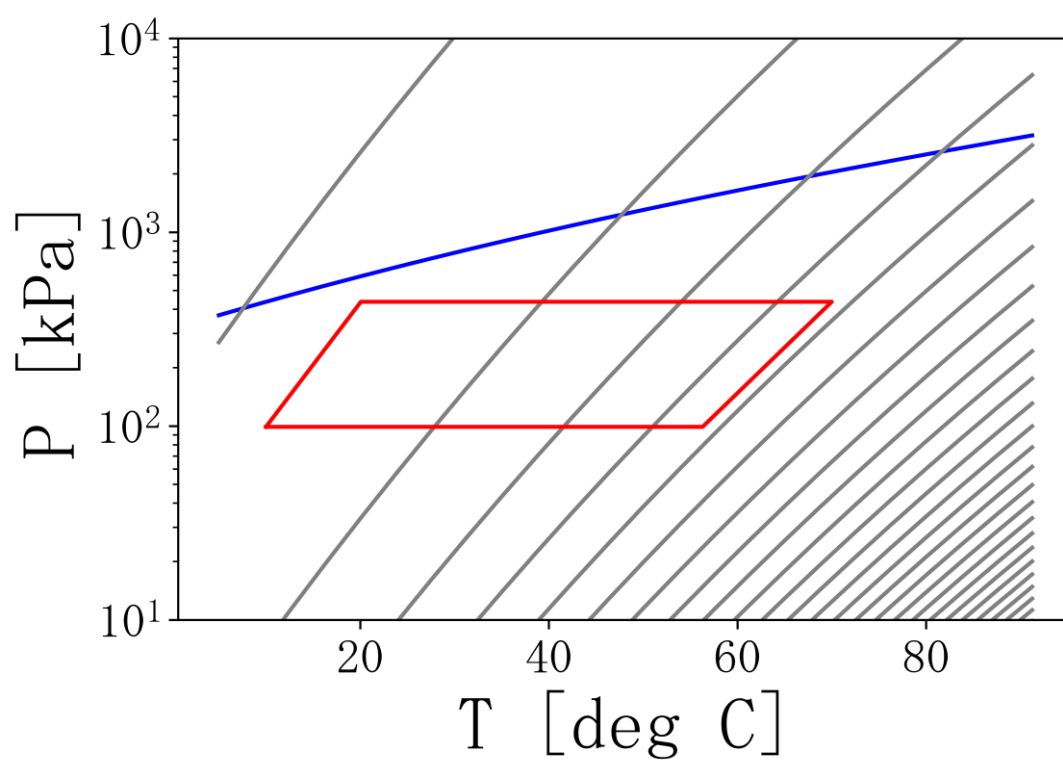
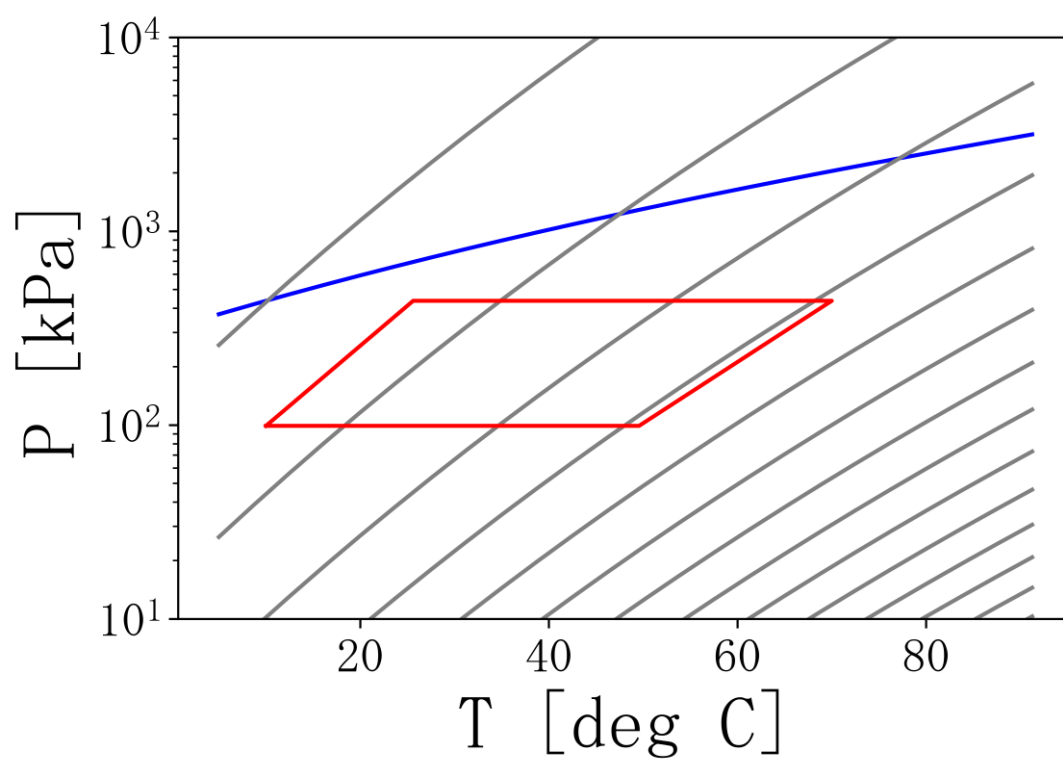


図 A.2 OG-10A+R32



⊠ A.3 CNT (eDIPS1.5nm)+R1234yf



⊠ A.4 CNT (eDIPS2.0nm)+R1234yf

付録 B

本論文にて用いた python コードを掲載する.

- 等量吸着熱 (Ideal, Azahar モデル) の python コード

```
import CoolProp.CoolProp as CP
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import pandas as pd
from matplotlib import rcParams
rcParams['font.family'] = 'sans-serif'
rcParams['font.sans-serif'] = ['MS Mincho']

##Refrigerant##
ads='OG-10A'
Ref="R1234yf"

title = 'Isosteric heat of adsorption,' + ads + '+' + Ref
filename = title + '.png'
##D-A Parameter
R=8.314
n=2.2350
a=0.0025
E=16120#(J/mol)
w0=0.55134#(cm3/g)
#Molar Mass
mm=CP.PropsSI("M",Ref)*1000

#Temperature 1st
T=303.15

#Pressure Range
Ps=CP.PropsSI("P","T",T,"Q",1,Ref)#Pa
Psat=Ps/1000#kPa
Pmax=Ps-450000
N = 100000
Pa=np.linspace(10,Pmax,N)
P=Pa/1000
print(Ps)

#Hfg
HV=CP.PropsSI("H","T",T,"Q",1,Ref)
HL=CP.PropsSI("H","T",T,"Q",0,Ref)
hfg=(HV-HL)/1000
```

```

#volume
vv=1/CP.PropsSI("D","T",T,"Q",1,Ref)
vl=1/CP.PropsSI("D","T",T,"Q",0,Ref)
vg=1/CP.PropsSI("D","T",T,"P",Pa,Ref)

w=w0*np.exp(-((R*T/E*np.log(Psat/P))**n))

#####
##Ideal Approach##
#####

def Ideal1(T):
    return hfg+(E/mm)*(np.log(w0/w))**(1/n)

#####
##Azahar Model##
#####
#dPs/dT
slope=hfg/((vv-vl)*T)

term1=T/Psat*slope

def QstAz1nc(T): #Non volume correction(Low pressure model)
    return P*vg*(term1+np.log(Psat/P))

def QstAz1(T):
    return P*(vg-vl)*(term1+np.log(Psat/P)+(a/n)*(E/R)**n*(T*np.log(Psat/P))**(1-n))

##Plot##

plt.ylabel('Qst [kJ/kg]',fontsize=28)
plt.xlabel('Coverage [-]',fontsize=28)
plt.plot(w/w0,Ideal1(T),color='green',label='Ideal')
plt.plot(w/w0,QstAz1nc(T),color='blue',label='Azahar')
plt.legend(loc='center left', bbox_to_anchor=(1., .5),fontsize=18,shadow=False,framealpha=0.0)

#plt.plot(w1/w0,QstAz1(T))
plt.ylim(100,800)
plt.xlim(0,1)
plt.xticks(fontsize=18)
plt.yticks(fontsize=18)
plt.savefig(filename,bbox_inches='tight',dpi=1200)#facecolor='cornflowerblue'
plt.show()

```

- ・付録 A に掲載したサイクルの python コード

```

import CoolProp.CoolProp as CP
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib import rcParams

rcParams['font.family'] = 'sans-serif'
rcParams['font.sans-serif'] = ['MS Mincho']
ads = 'OG-10A'
fld = 'R32'

R = 8.3144621
M = 52.024
Rgas = R/M
Wsat = 0.87180
Qst = 491.07
b0 = 1.73E-07
t = 0.74631

def kel(t):
    return t+273.15

def deg(T):
    return T-273.15

def P_wat(T):
    P = CP.PropsSI('P', 'T', T, 'Q', 1, fld)# 温度Tの時の飽和蒸気圧P
    return P

def Ts_wat(P):
    T = CP.PropsSI('T', 'P', P, 'Q', 1, fld)# 飽和蒸気圧Pの時の温度T
    return T

def W_PT(P, T):
    b = b0*np.exp(Qst/(Rgas*T))
    W = Wsat*(P*b/((1+(P*b)**t)**(1/t)))
    return W

def P_TW(T, W):
    b = b0*np.exp(Qst/(Rgas*T))
    P = 1000/(b*(((Wsat/W)**t)-1)**(1/t)))
    return P

def T_PW(P, W):
    Ts = Qst/(Rgas*np.log((b0**(-1))*(P**(-1))*((Wsat/W)**t-1)**(-1/t)))
    return Ts

W = np.arange(0.02, 0.9, 0.04)# 吸着量
tads = np.arange(5, 80, 5)# 吸着温度(度)
Tads = kel(tads)# 吸着温度(ケルビン)

Nw = len(W)# wの要素数
Nads = len(Tads)# Tadsの要素数

```

```

P = np.array([[0.0]*Nads]*Nw)# Nw(吸着量)行Nads(吸着温度)列の行列
P0 = np.array([0.0]*Nads)# 1行Nads列の行列(横ベクトル)
P[1,2] = P_TW(Tads[2],W[1])

for i in range(Nads):
    P0[i] = P_wat(Tads[i])# 吸着温度の時の飽和蒸気圧

for i in range(Nw):
    for j in range(Nads):
        P[i,j] = P_TW(Tads[j], W[i])# Freundrichから求めた, ある吸着量, 温度の時の圧力
        #print(i,j,P[i,j])

# Cycle
Te = kel(-30)# 蒸発温度
Tc = kel(10)# 凝縮温度
Ta = kel(10)# 吸着温度
Td = kel(70)# 脱着温度
Pe = P_wat(Te)# 蒸発時蒸気圧
Pc = P_wat(Tc)# 凝縮時蒸気圧
Wa = W_PT(Pe, Ta)# 吸着過程時吸着量
Wd = W_PT(Pc, Td)# 脱着過程時残留吸着量
Td0 = T_PW(Pc, Wa)# 予熱(脱着)過程時脱着器温度
Ta0 = T_PW(Pe, Wd)# 予冷(吸着)過程時吸着器温度
print(Pc,Wa,Td0,Ta0)

ts = [deg(Ta), deg(Td0), deg(Td), deg(Ta0), deg(Ta)]# degCに変換しlistへ格納
Pr = [Pe/1000, Pc/1000, Pc/1000, Pe/1000, Pe/1000]# kPaに変換しlistへ格納

# Static analysis
Mads = 1# 吸着剤質量
cads = 920# 吸着剤の比熱
cref = 4180# 冷媒の比熱
hfg = 260.4E3# 冷媒の潜熱, E3は10^3という意味
hst = 491.07E3# 吸着(脱着)時の単位吸着量あたりエンタルピー変化量=吸着熱
alpha = 2
MChex = alpha*Mads*cads# 熱交換器の熱容量

dW = Wa - Wd# 脱着された冷媒の量(有効吸着量)
Wave = (Wa+Wd)/2# 平均的に吸着剤に吸着されている冷媒の量
Mref = Mads*dW# wは単位吸着剤質量当たりの吸着量なので, 吸着剤質量をかけて実際の吸着量に変換している
Qe = Mref*hfg# 冷却効果(有効吸着量がすべて凝縮したと考えている)
Qdes = Mads*hst*dW# Mrefを脱着する際に必要な投入熱量
Qha = (Mads*cads + Mads*Wa*cref + MChex)*(Td0-Ta)# 予熱時に必要な熱量
Qhd = (Mads*cads + Mads*Wave*cref + MChex)*(Td-Td0)# 脱着時に必要な顕熱
COP = Qe/(Qdes+Qha+Qhd)
print("COP=",COP)

plt.plot(tads, P0/1000, color='blue')# 各温度における飽和蒸気圧のプロット
for i in range(Nw):#Nwはwの要素数, すなわち図に何本吸着等量線を引くか
    plt.plot(tads, P[i,:]/1000, color='gray')#(tads[1],P_TW(tads[1],w[i])),(tads[2],P_TW(tads[2],w[i]))のようにプロットされていく
plt.plot(ts, Pr,color='red')#本当はサイクルは等量吸着線上に描かれるが, 先生は各頂点を直線で結んだグラフにしている
plt.xlabel('T [deg C]',fontsize=28)#x軸のラベル
plt.ylabel('P [kPa]',fontsize=28)#y軸のラベル
plt.xticks(fontsize=18)
plt.yticks(fontsize=18)

plt.ylim(10, 10000)#軸の範囲の設定, y軸は0.1~20の範囲で表示される

plt.yscale('log')

```