

水蒸気吸着・水和反応を用いる  
冷凍サイクルの高度化に関する研究

江崎 丈裕

# 目次

## 序章

1.本研究の背景-----	2
1-1.国際社会における供給エネルギー情勢-----	2
1-2.日本におけるエネルギー供給・需要状況-----	5
1-3.地球温暖化と環境保全対策-----	8
1-4.エネルギーのカスケード利用と未利用排熱の有効利用技術の開発-----	10
2.吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプを用いた冷熱エネルギー生成技術-----	13
2-1 吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプの駆動原理と性能指標-----	13
2-2 吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプの作動媒体と材料の選択-----	24
2-3 吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプの現状と開発状況-----	26
3.本研究の目的および概要-----	35
参考文献-----	36

## 第1章 吸着式冷凍機の二重効用サイクルの駆動特性に関する検討

1.緒言-----	40
2.二重効用サイクルを構成する各サイクルの吸脱着速度に関する実験検討-----	43
2-1 実験装置および実験条件-----	43
2-2 実験結果-----	45
2-2-1 吸着過程における吸着速度-----	45
2-2-1 高温, 低温サイクルにおける脱着速度-----	48
2-3 まとめ-----	52
3.断熱圧縮機を用いた圧縮機付加型二重効用サイクルの静的解析-----	53
3-1 熱駆動型サイクルと圧縮機付加型サイクルの駆動原理-----	53
3-2 静的解析における仮定条件および数学的モデル-----	57
3-3 解析結果-----	62
3-3-1 吸着材重量当たりの冷熱量および成績係数に対する熱源温度の影響-----	62
3-3-2 吸着材重量当たりの冷熱量および成績係数に対する吸着材重量比の影響-----	66
3-3-3 成績係数に対する断熱圧縮効率の影響-----	70
4.結言-----	72
記号・単位-----	73
参考文献-----	74

## 第2章 低温排熱での駆動を可能とする二段型吸着式冷凍機の サイクル特性に関する検討

1. 緒言-----	77
2. 異種吸着材を用いた二段型吸着式冷凍機のシステム設計-----	78
2-1 二段型システム駆動特性に関する理論的検討-----	78
2-1-1 ゼオライト吸着材 FAM-Z01・活性炭二段型システムに関する駆動特性-----	82
2-1-2 ゼオライト吸着材 FAM-Z05・活性炭二段型システムに関する駆動特性-----	84
2-2 二段型システム駆動特性に関する実験的検討-----	86
2-2-1 実験装置および実験条件-----	86
2-2-2 体積当たりの冷熱出力密度と成績係数の算出方法-----	90
2-2-3 ゼオライト吸着材 FAM-Z01・活性炭二段型システムに関する実験結果・考察-91	
2-2-4 ゼオライト吸着材 FAM-Z05・活性炭二段型システムに関する実験結果・考察-96	
2-3 まとめ-----	101
3. 二段式小型試作機におけるサイクル特性の評価-----	102
3-1 データセンターにおける小型試作機の体格試算-----	103
3-2 温度条件-----	103
3-3 小型試作機の要素検討-----	105
3-3-1 蒸発器における冷熱生成能力の評価-----	107
3-3-2 凝縮器における凝縮能力の評価-----	111
3-3-3 リードバルブを用いた吸着器における吸着コアの冷熱出力特性-----	112
3-4 小型試作機のサイクル駆動特性の実験的評価-----	114
3-4-1 実験条件および評価手法-----	118
3-4-2 実験結果および考察-----	119
3-5 まとめ-----	122
4. 結言-----	123
記号・単位-----	124
参考文献-----	126

## 第3章 SrBr<sub>2</sub> 水和反応を用いた冷熱生成型 ケミカルヒートポンプのサイクル特性に関する検討

1. 緒言-----	129
2. 未反応核モデルによる反応速度解析-----	132
3. 定容法を用いた水和反応速度評価-----	137
3-1 実験装置および実験条件-----	137
3-2 水和脱水反応平衡線図の測定-----	140
3-3 反応速度に対する重量の影響-----	143

3-4 反応速度に対する粒径の影響-----	145
3-5 反応速度に対する反応温度の影響-----	148
3-6 反応速度に対する繰り返しの影響-----	151
4. SrBr <sub>2</sub> 水和過程における熱出力特性-----	154
4-1 実験条件・評価方法-----	154
4-2 実験結果・考察-----	155
5. 結言-----	159
記号・単位-----	160
参考文献-----	162

## 終章

1.本研究で得られた知見-----	164
2.今後の展望-----	166
謝辞-----	167
論文目録-----	168

## 序章

# 1 本研究の背景

## 1-1 国際社会における供給エネルギー情勢

産業革命以降、世界におけるエネルギー消費量は加速度的に増大していき、1980年代初頭において、エネルギー供給源の大半を占める化石燃料の枯渇が問題として議論されるようになり、それに付随するようにCO<sub>2</sub>削減などの環境保全対策についても大きな課題であると世界の共通認識として扱われるようになった。Fig.1-1に世界全体でのエネルギー消費量の推移を示す[1]。近年(2013年)において、世界のエネルギー消費量は重油換算で約12730 Mt-oil/yearにまで上る。Fig.1-1から見てわかるように環太平洋・アジア圏において消費量は加速度的に上昇している。その中でも中国はここ10年間においてエネルギー消費量が2倍以上に増大しており、アメリカを凌いで世界第一位のエネルギー消費国となっている。また、ブラジルやインド、ベトナムといったBRICs(ブラジル・ロシア・インド・中国)やVISTA(ベトナム・インドネシア・南アフリカ共和国・トルコ・アルゼンチン)といった新興国における経済成長が見込まれた国々はエネルギー消費量も増大しており、従来のアメリカや日本、ドイツといった先進国も同様に使用するエネルギー消費量を維持しつづければ、今後もエネルギー消費量が増大し続ける一方であることは容易に想像がつく。

Fig.1-2にエネルギー消費量におけるエネルギー種の内訳を示す。世界の32%が石油、30%が石炭、天然ガスが23%とCO<sub>2</sub>を排出する化石燃料の割合が85%を占めており、化石燃料の消費がどの地域においても依然として大きく、平均すると約70%以上を占めている。CO<sub>2</sub>を発電時に排気しない再生可能エネルギーによる供給は年々増大している傾向にあり、欧州においては10年前と比較し、割合は10倍以上に成長しているが、供給エネルギーに対する依存量はいまだに小さく今後大きく伸びていく期待はあるが、今後10年では化石燃料によるエネルギー消費量が高い状態が続くと予想されている。

供給エネルギーとしての化石燃料は燃焼による熱エネルギーを工業プロセスへ供給、発電プロセスによる二次エネルギーである電力への変換、加えて、改質反応による材料の原材料としての供給など多岐にわたる。また、石油の燃焼による熱エネルギーを用いたエンジンやタービンによる火力発電の効率は、現在の技術においては十分に高く、今後も技術開発が進み、より効率よくエネルギーを供給し続けることが予想される[2]。さらに化学繊維など産業革命以降、急速に消費されてきた高分子材料は石油から合成されている。今後も石油によるエネルギー消費量は増大すると予想されている中で大きく議論されていることは供給可能量および排出CO<sub>2</sub>をはじめとした地球環境問題にある。

石油によるエネルギー供給量はOPEC(石油輸出機構)の調査において埋蔵量が年々増大していることがわかる。そのため、石油資源が今後50年以上は供給可能な埋蔵量はあるとい

う報告もされている[3]。しかし、前提として化石燃料は枯渇する有限な資源であるため、より効率よくエネルギーを利用するシステムを継続的に開発していかなければ、今後のエネルギー消費量との相関から各国へのエネルギー供給が急速に難しくなる恐れもある。また、供給量と同時に原油(石油)価格の推移をみると 1990 年代後期より原油価格が高騰し始め、2000 年代に入ると激しく変動していることがわかる。特に 2014 年度では急激に低下している。これはアメリカでの採掘に端を発するシェールガス革命の影響があるとされている[4]。そのため、我が国のように石油資源を持たない国では、石油の安定供給に加えて、経済的観点も考慮して今後のエネルギー問題に取り組む必要がある。

石油による工業プロセスへの熱エネルギー供給や発電プロセスにおける石油の燃焼過程では、燃焼による排気ガスには CO<sub>2</sub> 及び環境汚染物質が含まれる。特に CO<sub>2</sub> は IPCC の報告において 515Gt-CO<sub>2</sub> 人間の活動で排出しており、CO<sub>2</sub> の総排出量および世界の平均地上気温の変化はほぼ線形傾向にあることが報告されている。また、CO<sub>2</sub> 排出による平均気温の上昇を抑えるためには CO<sub>2</sub> の累積排出量を 790Gt-CO<sub>2</sub> まで抑える必要があることが指摘されている[5]。

以上に述べた問題より、我々が生存している持続可能な社会を今後も維持・形成していくためには、経済性を考慮した効率の高いエネルギーシステムの開発や CO<sub>2</sub> を排気しない再生可能エネルギーの普及、地球環境を保全するための CO<sub>2</sub> 削減への対策という課題に真摯に取り組んでいく必要がある。

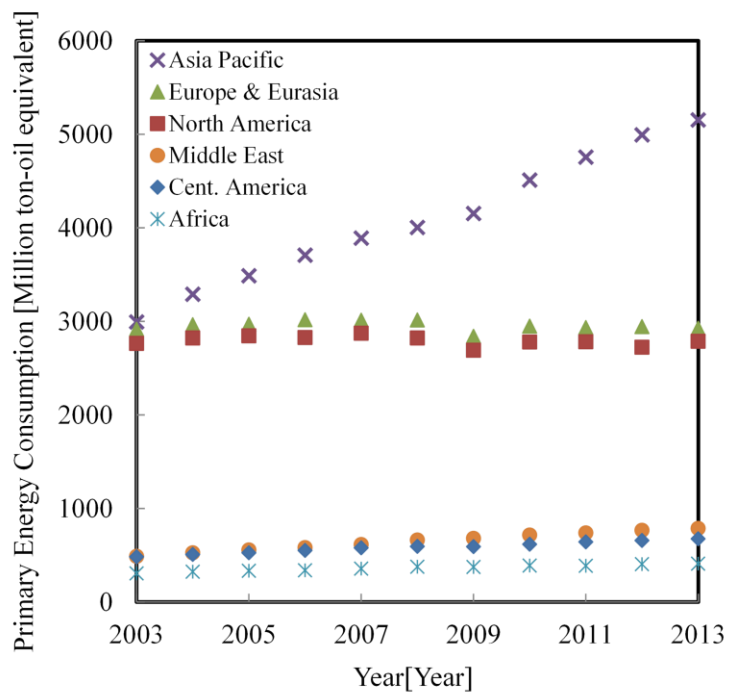


Fig.1-1 世界全体でのエネルギー消費量の推移

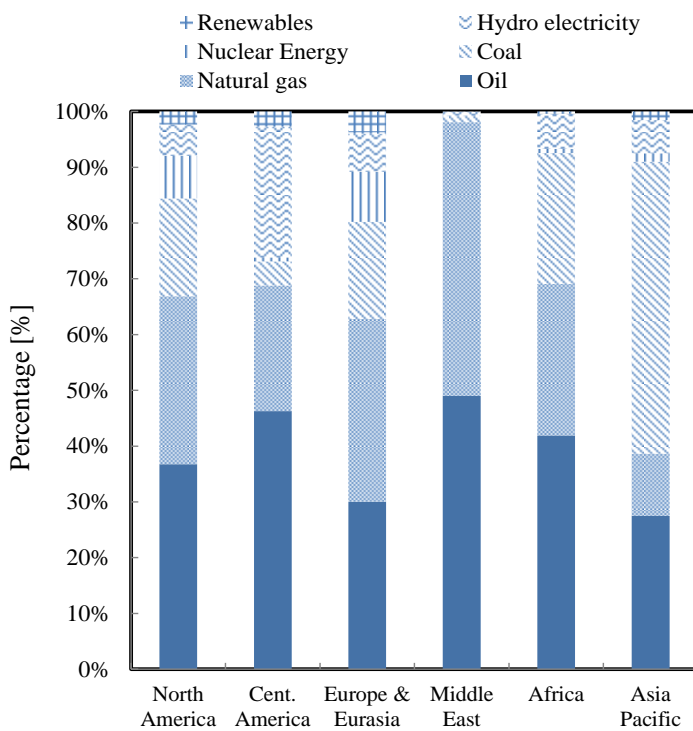


Fig.1-2 消費エネルギーにおけるエネルギー種の内訳



## 1-2 日本におけるエネルギー供給・需要状況

我が国における一次エネルギーの国内供給量は2013年度では2100 PJ 供給されている[6]。近年の一次エネルギー供給量の推移を Fig.1-3 に示す。我が国では、石油が 42.7%，石炭が 25.1%，天然ガスが 24.2% とほぼ 90%以上が化石燃料に依存している。さらに 2011 年の東北地方太平洋沖地震に端を発する福島第一原子力発電事故の影響により原子力によるエネルギー供給源の割合は低下し、火力発電などによる化石燃料の割合が増加している。また、風力や太陽光といった再生可能エネルギーや地熱発電などの新エネルギーによる供給量も少しずつ増大、導入促進されており、事故以降では非化石燃料での供給が大きく着目されている。しかし、自然エネルギーでは、設備コストに対するエネルギー供給密度の小ささや、エネルギー供給量が設置個所の環境に大きく影響される。そのため、普及・稼働に対する経済性の改善や供給の安定性や変動の予測手法等の確立など現状の電力供給グリッドへの組み込むための技術的な課題を解決していく必要がある[7]。

その一端として、2014 年において日本国内における家庭向けを含めた電力小売りを完全に自由化する改正電気事業法[8]が法改正され、2016年4月より開始される。これは、電力エネルギー産業における発送電分離により地域独占性を改め、経済の活性化が促進されることを狙いとされている。2016年1月18日現在、登録小売電気事業者一覧[9]では、130社登録されている。電力小売り自由化により、家庭における電力料金の変動幅の可能性[10]が議論されており、また、消費者の立場から自然エネルギー由来の電力を購入するといったエネルギー種を選択性も広がる。さらに分散電源である小型発電機コージェネレーション[11]における電力・給湯熱の熱電供給システムの普及や ICT(Information and Communication Technology)技術を活用した需要・供給におけるスマートグリッドの制御技術の発達による新しいエネルギービジネスモデルが到来すると期待されている[12]。

Fig.1-4 に我が国におけるエネルギー供給におけるフロー[13]を示す。エネルギー供給から消費に至るまでエネルギー変換の過程において 33%の変換損失が生じている。特に電力変換プロセスでは 63.5%のエネルギーが排熱として捨てられており、化石燃料の削減にはエネルギーの高効率変換システムの技術開発が必要であることがうかがえる。また部門別による消費エネルギー割合では、運輸部門では 23.1%，家庭部門では 14.4%，業務部門では 18.1%，産業部門では 44.4%の割合である。各部門においてエネルギー消費あるいは変換時に多くの排熱を産出している。これはプロセスで利用されないエネルギーとして排出している分、消費する一次エネルギーを多大に供給しなくてはならない。各部門におけるエネルギーの消費内訳は給湯や冷暖房などの熱エネルギーが多く占めている。そのため、一次エネルギーの消費量を削減するためには、排熱を減少させる効率の高いエネルギーシステムの開発

を推進すること，さらに未利用排熱をカスケード利用し，給湯や冷房熱といった熱に変換するシステムも必要であると思われる．そのため，未利用排熱を有効に利用する革新的なプロジェクト[14]が進められており，未利用排熱の有効利用における課題である発生側と需要側のエネルギー形態・時間・地理の不整合[15]を解決する熱エネルギー貯蔵・変換・輸送技術開発が行われている．未利用排熱を効率よくマネジメントする技術の発達により，一次エネルギー量の大幅な削減が期待できる．

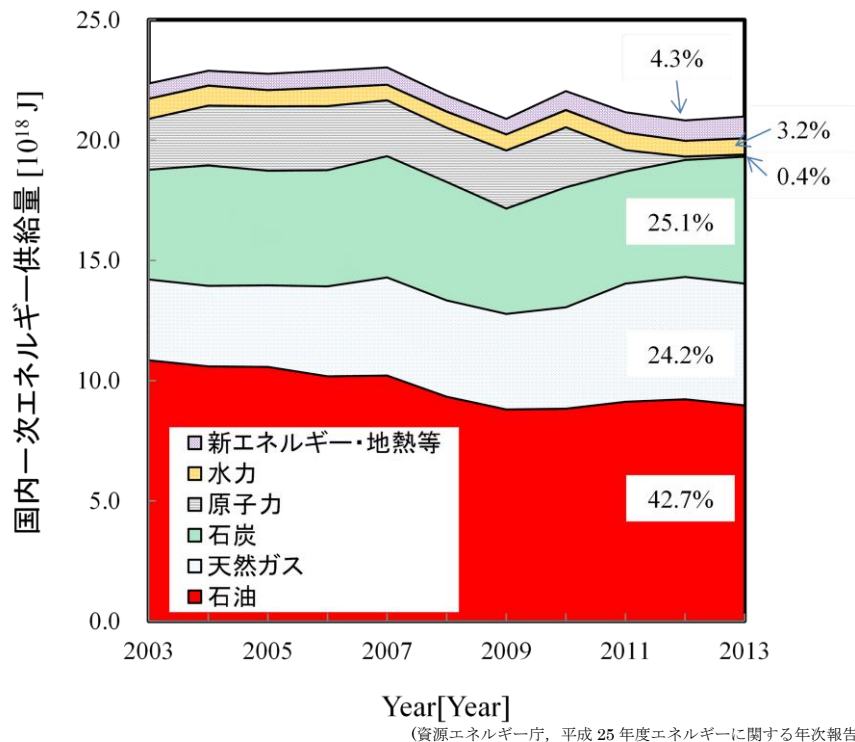


Fig.1-3 日本国内の一次エネルギー供給量の推移

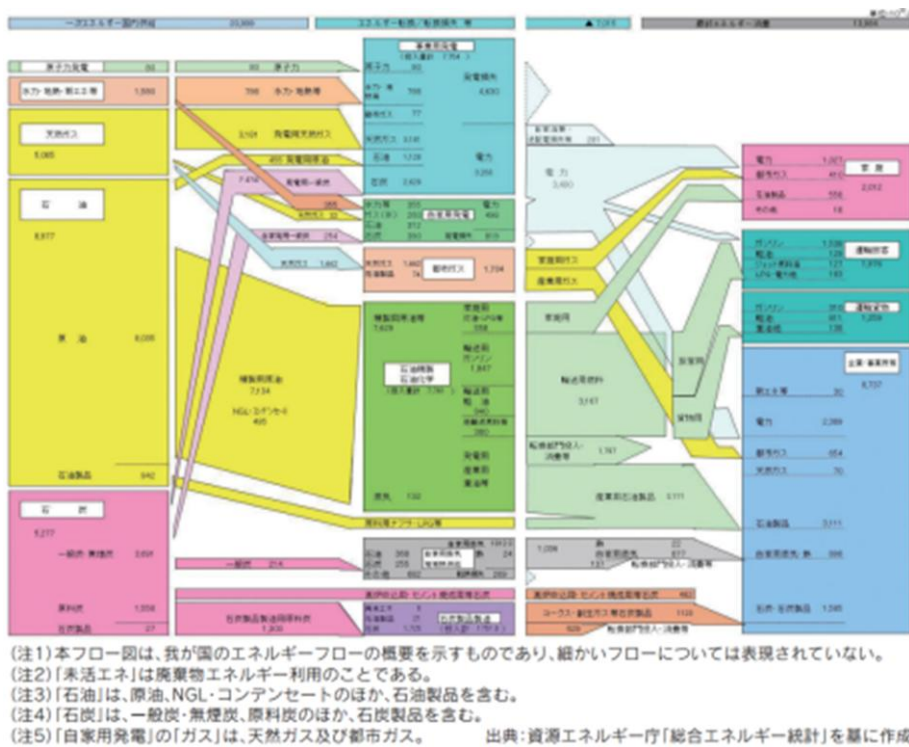


Fig.1-4 日本の供給エネルギーフロー

### 1-3 地球温暖化と環境保全対策

冒頭でも述べたように、化石燃料のエネルギー供給源とした大量消費社会では、未来のエネルギー供給問題と相関して、地球温暖化を含めた地球環境保全の問題がある。

地球温暖化問題においては、我々人間が社会活動を行う中で大量に排出する CO<sub>2</sub> が気候変動を引き起こし、地球温暖化が進んでいると考えられている。IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)では、地球温暖化に関する最新調査の評価を行い、地球温暖化に関する対策技術並びに国家間の政策の実現性や効果に対する知見をまとめ科学的知見の評価を集約した「評価報告書」を発行し、地球温暖化問題対策に対する強い影響を与えている。その第5次評価報告書[16]では、温室効果ガス(GHG)の年間排出量は2010年で490±45億t-CO<sub>2</sub>換算/yearに達しており、2000年から2010年間に於いて同割合で増加している傾向にある。その中で地球温暖化における年間CO<sub>2</sub>排出量の増大による機構変動が陸域生態系や海産生態系への生物システム、氷河や永久凍土の氷解、干ばつや海面上昇といった物理システムに加え、食糧生産や健康被害に亘る人間及び管理システムにまで影響していることが示唆されている[17]。

このCO<sub>2</sub>による地球温暖化の進行傾向を受けて、1997年では、COP3(第3回気候変動枠組条約締約国会議)が開催され、先進国における温室効果ガス排出削減目標を課す京都議定書が採択された[18]。議定書の中では温室効果ガス6種(CO<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>,N<sub>2</sub>O,HFC類,PFC類,SF<sub>6</sub>)の削減目標が制定され、地球温暖化防止に取り組む国家間での運動が始まった。2015年にはCOP21(パリ)が開催され、京都議定書に代わる新たな国際枠組みである「パリ協定」が締結された。日本の安倍晋三首相は、2030年度までに2013年度比で26%の削減を目標とし、削減対策に取り組み、日本のCO<sub>2</sub>削減における優れた技術や省エネ技術を途上国に積極的に支援していく声明を発表した[19]。

日本におけるCO<sub>2</sub>排出量の内訳をFig.1-5に示す。産業部門におけるCO<sub>2</sub>排出量が高いのは、燃料の燃焼による電力や熱源確保のためでもあるため、今後ボイラー等の燃料転換や高効率熱回収設備等によるCO<sub>2</sub>削減が期待されている[20]。また、近年CO<sub>2</sub>排出量が増大している部門は業務部門や家庭部門である。業務部門[21]では、ビル等の商業施設での冷暖房の空調によるエネルギー消費、家庭部門[22]においても熱源使用によるCO<sub>2</sub>排出量の30%を占めているため、省エネルギー技術を開発する必要があることがわかる。

化石燃料などの燃料資源の有限性に加えて地球温暖化防止対策の必要性という背景より、世界全体としてエネルギーをより高効率に利用可能なシステム並びに再生可能エネルギーの普及、加えて、排出するCO<sub>2</sub>を回収・貯蔵・変換技術が必要となり、我が国ではより一層の技術開発を行い、革新的な技術により世界全体をけん引していくことが期待される。

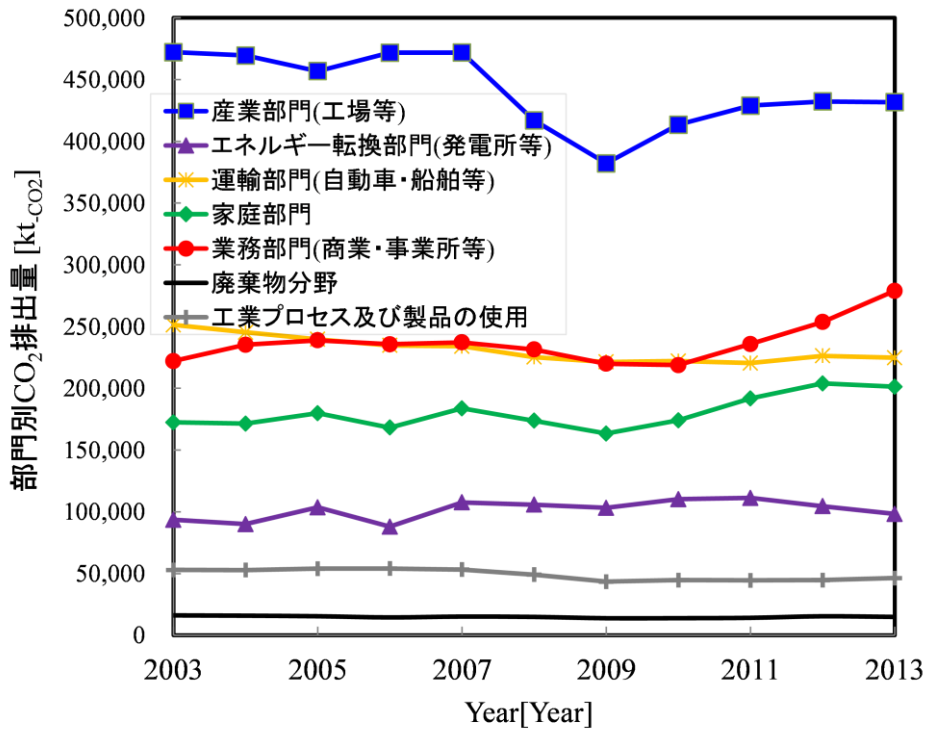


Fig.1-5 日本における部門別の CO<sub>2</sub> 排出量の推移

(国立研究開発法人 国立環境研究所 温室効果ガスインベントリオフィス, 日本の温室効果ガス排出量を基に作成)

#### 1-4 エネルギーのカスケード利用と未利用排熱の有効活用技術の開発

我が国におけるエネルギー需要・消費状況では多くのエネルギーロスが発生しており、その現状から排出 CO<sub>2</sub> が増大している。発電所等での大規模集中電力変換プロセスでは、燃料の持つ化学エネルギーから一度熱エネルギーに変換され、タービン等の原動機において電気エネルギーに変換される。発電所等のエネルギーロスは電力に変換されなかった熱エネルギーであり、廃棄される熱エネルギーはまだ高温度であり、工業プロセスでも利用可能な量と質を備えている場合が多いが、発電所は発電原理より多量の冷却を伴うため、臨海部に建設されている。そのため、工場等から地理的に距離が離れており、熱利用が難しいことが指摘されている[23]。そのため、近年では、電気と熱エネルギーを両方消費する工業プロセス等での利用を前提として、ガスエンジンや燃料電池等の分散電源によるコージェネレーションの普及が図られている。特に燃料電池では近年の技術革新が進み、1kWクラスの発電用家庭用燃料電池から300kWクラスの工業プロセス用の分散電源用燃料電池まで、実用レベルでの開発が進み普及が図られている。また、分散電源は、通常発電所レベルの大規模集中発電と比較し、発電効率が低いのが現状であるが、燃料電池は化学エネルギーから熱エネルギーを経ずに直接電気エネルギーに変換する発電原理のため集中発電より高い発電効率に達する可能性があり、開発が進められている[24]。そのため、今後、電力自由化の法改正もあり、ますます個別の電力供給手法である分散電源の普及が図られると予想される。

分散電源であるコージェネレーションにおける特徴の一つとして発電と共に排出される熱エネルギーも利用できることがあげられる。エンジン等から排出される熱出力は300℃レベルと質の高い熱が得られる。しかし、現状では、機器の始動初期の熱供給および冬季の暖気といった利用に限られ、熱が有効な利用形態に変換されず、大気排出されている[25]。これは、コージェネレーションシステムに限らず、工業プロセスの排気熱でも同様の現状が当てはまり、工場排熱では200℃以下の熱が利用されず、多量に排出されている。また、多量に排気される熱は性質上、温度の低くなるにつれて排熱量が増大している[26]。排気されている熱エネルギーは、主に供給と需要の時空間および質のミスマッチが存在するためである。そのため、排熱の利用形態に応じて熱エネルギーの貯蔵・変換・輸送技術を駆使し、熱エネルギーをカスケード利用することで、需要・供給のミスマッチの解消が図られている。

Fig.1-6 にエネルギーカスケード利用の模式図と熱エネルギー変換技術の一例を示す。排熱の温度が高いほど電力変換や燃料改質とエクセルギーの高い状態に効率よく変換することが可能である。200～300℃レベルでは、一部、熱電発電技術や低級アルコールでの燃料

改質[27][28]など研究されているが、この温度レベルでは熱エネルギーを蓄熱、あるいは熱の温度を昇温する技術が多く研究されている[29][30]。次に100℃以下での排熱では、温水として回収し、給湯や暖房への利用が検討されている。また、冷房熱を生成する熱駆動型冷凍機も開発がすすめられ、80℃以下の温水で空調冷房用から氷点下の冷凍温度レベルの冷熱が生成可能である。

冷熱需要では、前節でも述べたように家庭部門や業務部門において冷房空調としての消費エネルギーが増大しており、業務部門では、全消費に対して12%が冷房のエネルギーに利用されている[31]。一方の産業部門においても食品冷凍やバイオ産業、化学産業とあらゆる場面において冷却プロセスが存在し、冷熱需要があることが予想される。現在、上記で記した冷熱は、機械圧縮式冷凍機にて供給されており、代替フロンを冷媒とし、圧縮機を電力で駆動し、冷熱エネルギーを供給する構造である。この冷凍機は効率が高く、成績係数も3.0~6.0が得られ、生成冷熱温度も冷媒の種類により比較的広範囲に設定できるなどの特徴がある[32]。しかし、圧縮機を駆動するための電力消費量が大きく、夏場の電力ピークを生成する要因となる。電力のピークに対応する発電は、火力発電所により集中発電にて行われるが、負荷の最大値に対応できるように各発電所は常に燃料を一定量消費し続けながら待機しており、エネルギーの大幅な損失となっている。そこで、冷熱需要を発電所からの電力以外のエネルギー源から生成が可能であれば、大幅なエネルギーの損失を減らすことが可能となる。そのため、排熱で駆動可能な冷凍機である吸収式冷凍機や吸着式冷凍機、ケミカルヒートポンプ等の開発が精力的に行われている。

本論文では、熱駆動型冷凍機においても低温排熱で駆動可能な気固系吸着式冷凍機と冷熱生成可能な水和反応を用いたケミカルヒートポンプに着目した。次節以降では吸着式冷凍機およびケミカルヒートポンプの現状について検討する。

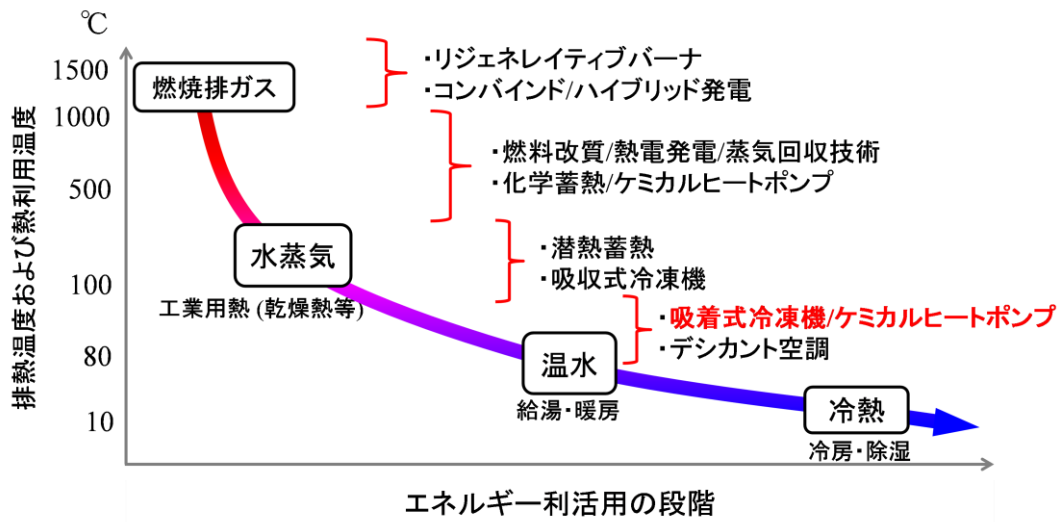


Fig.1-6 カスケード利用によるエネルギーの流れ及び熱エネルギー変換技術の例



## 2 吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプを用いた冷熱エネルギー生成技術

### 2-1 吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプの駆動原理と性能指標

吸着式冷凍機は吸着材の吸着現象を利用し、ケミカルヒートポンプは化学反応を利用した熱駆動型冷凍機である。Fig.1-7 に機器の構成図を示す。一般的な吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプでは蒸発器、凝縮器、一对の反応器で構成され、各器を連結する蒸気移動配管、バルブや熱交換流体による熱媒配管、バルブが設置されている。反応器には吸着式冷凍機では吸着材と熱交換器を一体とした吸着コアが、ケミカルヒートポンプでは反応材と熱交換器を一体にしたモジュールが設置されている。吸着式冷凍機では吸脱着過程、ケミカルヒートポンプでは水和再生過程において吸着・反応材に熱源から熱媒が供給される。吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプでは、環境温度条件や駆動サイクルにより色々な運転モードが存在する[33]が、ここでは本論文の主目的である冷熱生成による冷凍サイクルについて説明する。

まず吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプを駆動する温度として冷水温度  $T_L$ 、環境温度  $T_M$ 、高温温度  $T_H$  の3つの熱源が必要となる。冷水温度は冷房の熱交換流体の戻り温度である。環境温度は、クーリングタワーといった大気で冷却する冷却塔からの熱交換流体の戻り温度であり、高温温度は排熱温度である。Fig.1-8 に駆動過程を示した概略図、Fig.1-9 に吸着式冷凍機を模擬したサイクル線図、Fig.1-10 にケミカルヒートポンプを模擬したサイクル線図を示す。吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプのサイクルステップは大きく分けて吸着・吸収過程、予熱過程、脱着・再生過程、予冷過程の4工程で1サイクル駆動する。

#### サイクルステップ

##### 0) 準備段階

吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプ内は十分に減圧下の状態であり、蒸発・凝縮器では各熱源温度における冷媒の飽和水蒸気圧の状態である。反応器では吸着・反応材の温度及びその温度における平衡圧力である。

##### 1) 吸着・吸収過程

蒸発器( $T_L$ )-反応器( $T_M$ )間のバルブを開放し、蒸発器から冷媒が移動する。この時に冷媒の蒸発による気化潜熱相当の冷熱が蒸発器から得られる。また、反応器では、吸着・反応材で吸着・水和反応が行われる。この時、吸着式冷凍機では吸着温度  $T_H$  における吸着量  $q_H$

と  $T_M$  における吸着量  $q_M$  の差  $\Delta q$  が吸着可能な量であり、それ相当の吸着熱が発生する。また、ケミカルヒートポンプは、反応する水和量のみ反応熱  $\Delta H$  が得られる。発生した吸着・水和熱は熱交換器を介して熱交換流体に伝熱する。そのため、吸着・反応材は環境温度にて冷却される。吸着・反応平衡または切り替え時間に達した後、バルブを閉じる。

## 2) 予熱過程

各器が独立した状態にて、反応器は、環境温度熱源と高温温度熱源の流体を切り替える。熱交換器を介して吸着・反応材に伝熱し、吸着・反応材全体が高温温度になるまで加熱する。

## 3) 脱着・再生過程

反応器を予熱した後、反応器( $T_H$ )と凝縮器( $T_M$ )を開放し、反応器から冷媒が凝縮器へ移動する。この時冷媒の凝縮による液化潜熱が凝縮器で得られ、クーリングタワーで排気される。また反応器では、高温熱源の熱交換流体から脱着・脱水熱が供給され冷媒が吸着・反応材から脱着・脱水する。脱着熱は吸着過程で得られた  $\Delta q$  分の脱着熱、凝縮熱が発生する。また、反応材からは量論比の脱水量と脱水による反応熱が必要となる。脱着・脱水平衡または切り替え時間に達した後、バルブを閉じる。

## 4) 予冷過程

各器を独立した状態にて、反応器は、高温温度熱源と環境温度熱源の流体を切り替える。熱交換器を介して吸着・反応材に伝熱し吸着・反応材全体が環境温度になるまで冷却する。

## 5) 繰り返し過程

以後 1)~4)を繰り返し駆動する。

一対の反応器は吸脱着・水和再生過程を交互に駆動することで、蒸発器から連続的に冷熱を生成可能とする。また凝縮器で得られた液冷媒は蒸発器の液冷媒が少なくなったタイミングでバルブを開いて戻す仕組みである。

## 性能指標

吸着式冷凍機では、吸脱着過程において得られる平衡吸着量差、ケミカルヒートポンプでは、反応水和量  $\Delta q$  [kg/kg] と反応器あたりに搭載された吸着材、反応材重量  $W$  [kg]、また

サイクル時間  $t_{cycle}$  [sec]及び冷媒の蒸発気化潜熱  $LH$ [kJ/kg]にて冷凍機で得られる理論冷熱出力  $Q_{cold}$ [kW]が算出される。以下に算出式を示す。

理論冷熱出力[kW]

$$Q_{cold} = LH \cdot W \cdot \Delta q / t_{cycle} \quad (1-1)$$

理論冷熱出力  $Q_{cold}$  に関して，冷凍機の性能を向上させるためには，平衡着量差，水和量  $\Delta q$  の向上，及び蒸発気化潜熱  $LH$  の向上，また平衡サイクル時間  $t_{cycle}$  の短縮が考えられる。

平衡吸着量差は吸着材単位質量当たり吸着できる質量を相対圧で評価した吸着等温線にて評価できる。Fig.1-11(a)に冷媒を水，吸着材を RD シリカゲルとした例とした場合の吸着等温線を示す。吸着等温線は一般的に吸脱着における相対圧で示される。吸脱着における相対圧は各熱源温度における飽和水蒸気圧により算出される。以下に式を示す。

吸脱着相対圧  $\Phi_{Ads,Des}$ [-]

$$\Phi_{ads} = \frac{P_{T_L}}{P_{T_M}}, \quad \Phi_{Des} = \frac{P_{T_M}}{P_{T_H}} \quad (1-2)$$

吸脱着相対圧は，熱源温度に大きく影響されるため吸着等温線からより広範囲の駆動相対圧を確保するためには排熱温度，冷水温度が高い，あるいは環境温度が低いことがあげられる。そのため，脱着温度が低下してもより高い吸脱着量差が得られるような吸脱着特性を持つ吸着材を選択する必要がある。具体的には次節にて検討する。

ケミカルヒートポンプの水和量は反応システムによって決まるため，水和脱水反応が可逆的に進行する温度条件であればその反応システムにおける水和量が一義的に決定する。Fig.1-12 に  $\text{CaCl}_2$  2 水和物と 4 水和物の水和脱水反応でのサイクル線図を示す。反応平衡線図は気固可逆反応と考えた場合，反応平衡温度・反応圧力の関係式は式(1-3)で決定される。この反応式をサイクル線図上で表しており，駆動する温度・圧力条件が決定する。

$$\ln P = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1-3)$$

標準エンタルピー:  $\Delta H^0$

標準エントロピー:  $\Delta S^0$

その為、CaCl<sub>2</sub> 水和物と 4 水和物の水和反応では、蒸発温度 10°C においては、環境温度 42°C 以下で冷熱を生成することが可能であり、凝縮温度 30°C では 68°C 以上の高温温度が必要であり、本温度条件を満たすことで反応材当たりの水和量が 0.24g-H<sub>2</sub>O/g-CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 得られる。しかし、本温度条件外では冷凍機として駆動せず、水和量は得られないため、温度条件の設定および反応系の選定が冷凍機を設計する際に重要になる。具体的には次節にて検討する。

熱駆動型冷凍機において性能指標である成績係数(COP)について検討する。COP は機器としての効率を示したものであり、冷熱出力に対する投入した排熱量の割合の値である。従来の機械圧縮式ヒートポンプでの指標である投入電力基準 COP とは異なり、投入熱量基準の COP で算出する。以下に平衡状態における理論 COP を算出する式を示す。

COP [-]

$$COP = Q_{cold} \cdot t_{cycle} / ( Q_{des} + Q_{sens,Ads,react} + Q_{sens,HEX} ) \quad (1-4)$$

ここでの  $Q_{des}$ ,  $Q_{sens,Ads,react}$ ,  $Q_{sens,HEX}$  [kJ] は各々脱着・脱水熱, 吸着反応材に投入される顕熱量, 熱交換器に投入される顕熱量を示している。吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプでは、熱源を切り替えるバッチ式の熱源機であるため、脱着再生過程に投入する熱量は脱着・脱水熱はもちろんのこと、予熱過程における反応器の吸着コア・反応モジュールに当たる熱交換器と吸着・反応材の環境温度から高温に加熱するための顕熱量を投入しなければならない。理論的に COP を向上するためには、吸着量差, 水和量に影響される冷熱出力, また、吸着コア・反応モジュールの顕熱量が低下することが性能を向上させる一因となる。以下に顕熱量を算出する式を示す。

$$Q_{sens,Ads,react} = Cp_{Ads,react} \cdot W_{Ads,react} \cdot (T_H - T_M) \quad (1-5)$$

$$Q_{sens,HEX} = Cp_{HEX} \cdot W_{HEX} \cdot (T_H - T_M) \quad (1-6)$$

算出式より吸着コア・反応モジュールの比熱容量の低容量化あるいは環境温度及び高温温度の温度差を小さくすることで、投入する熱量を低減することができ、COP の向上が可能となる。

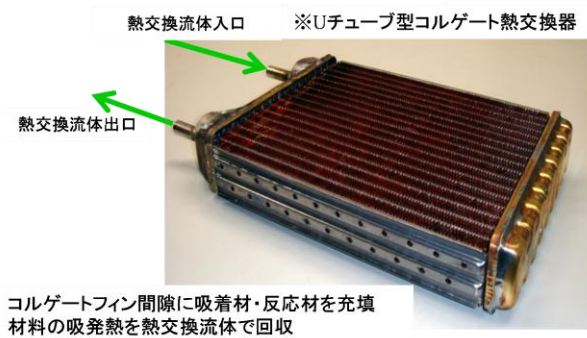
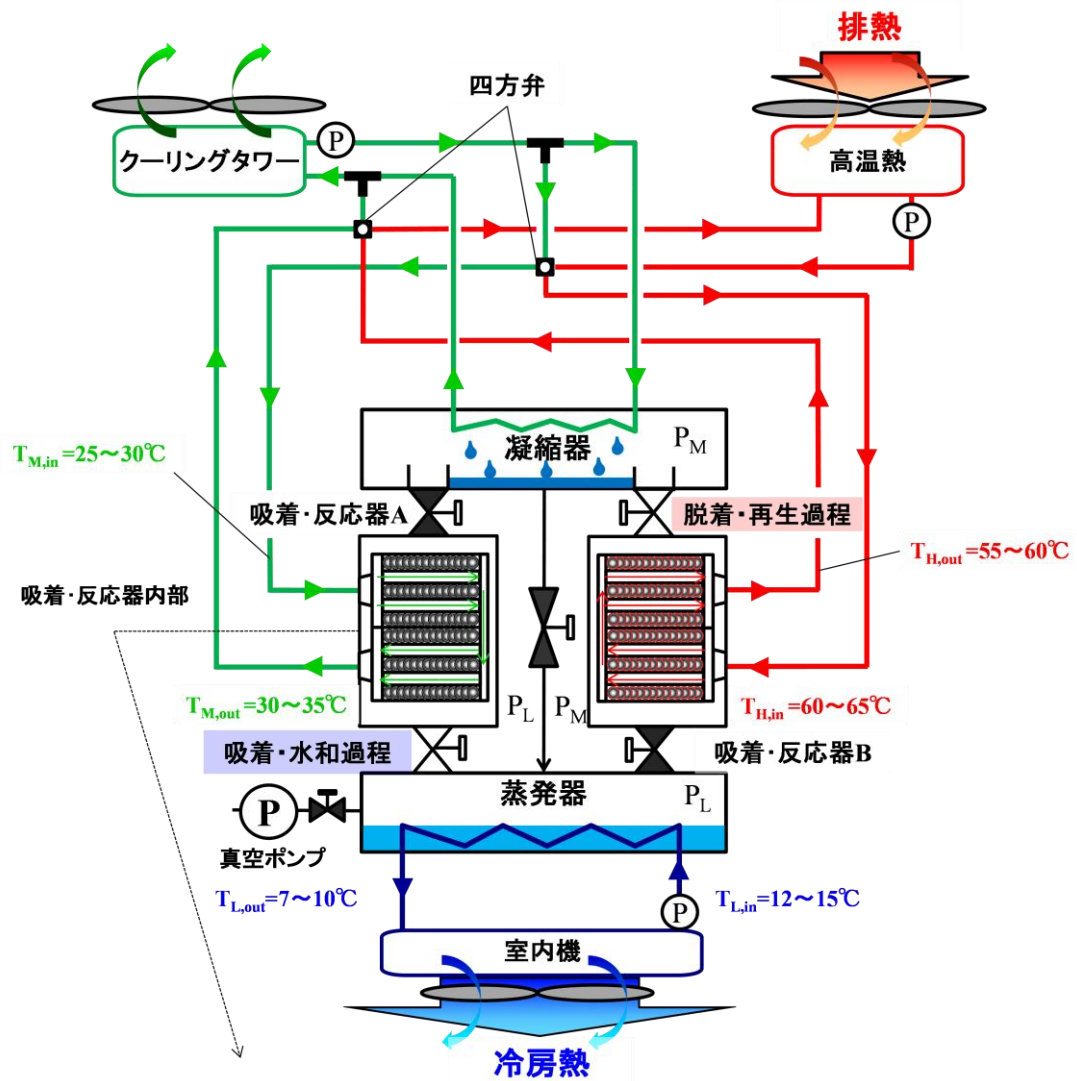
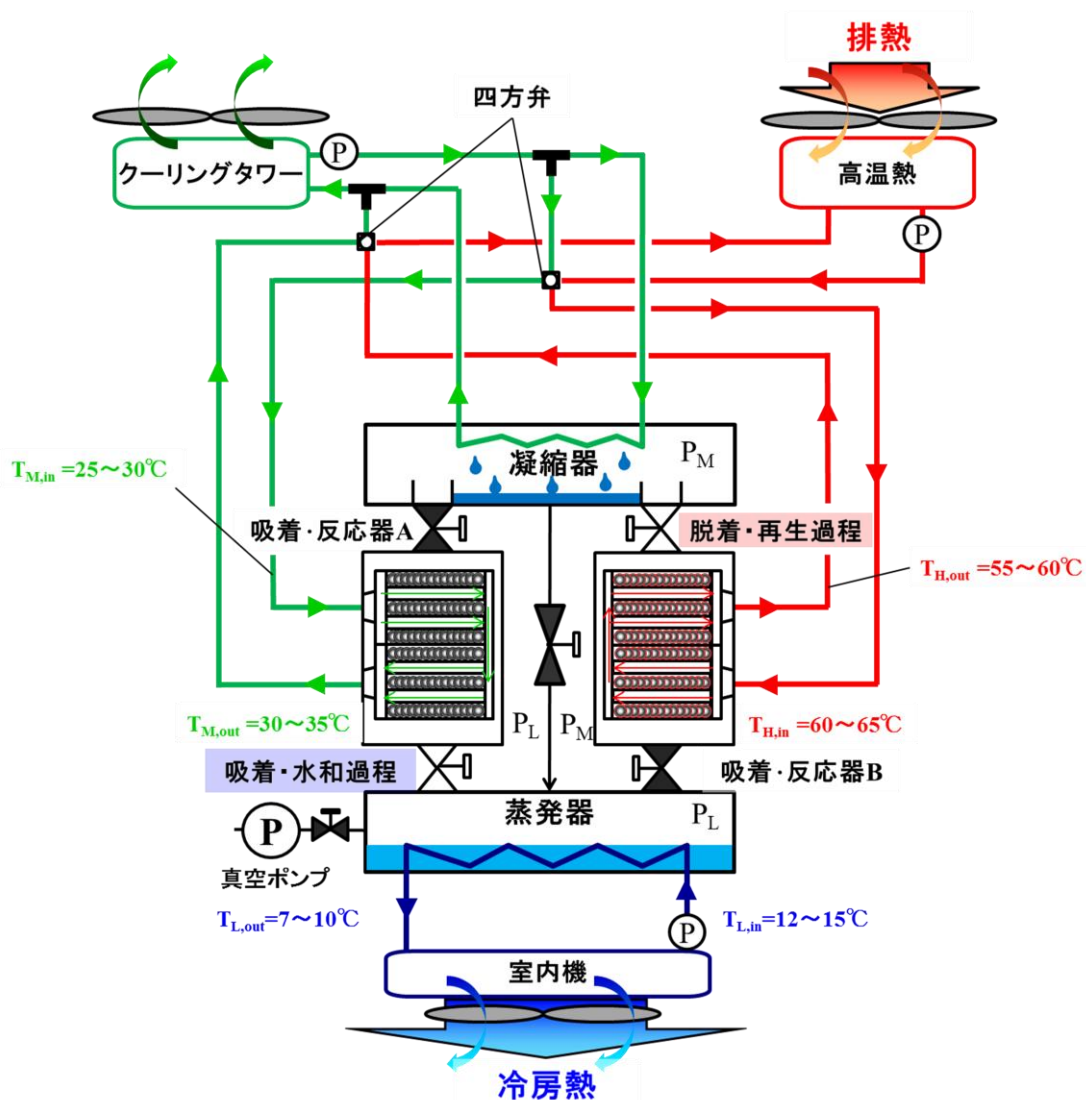


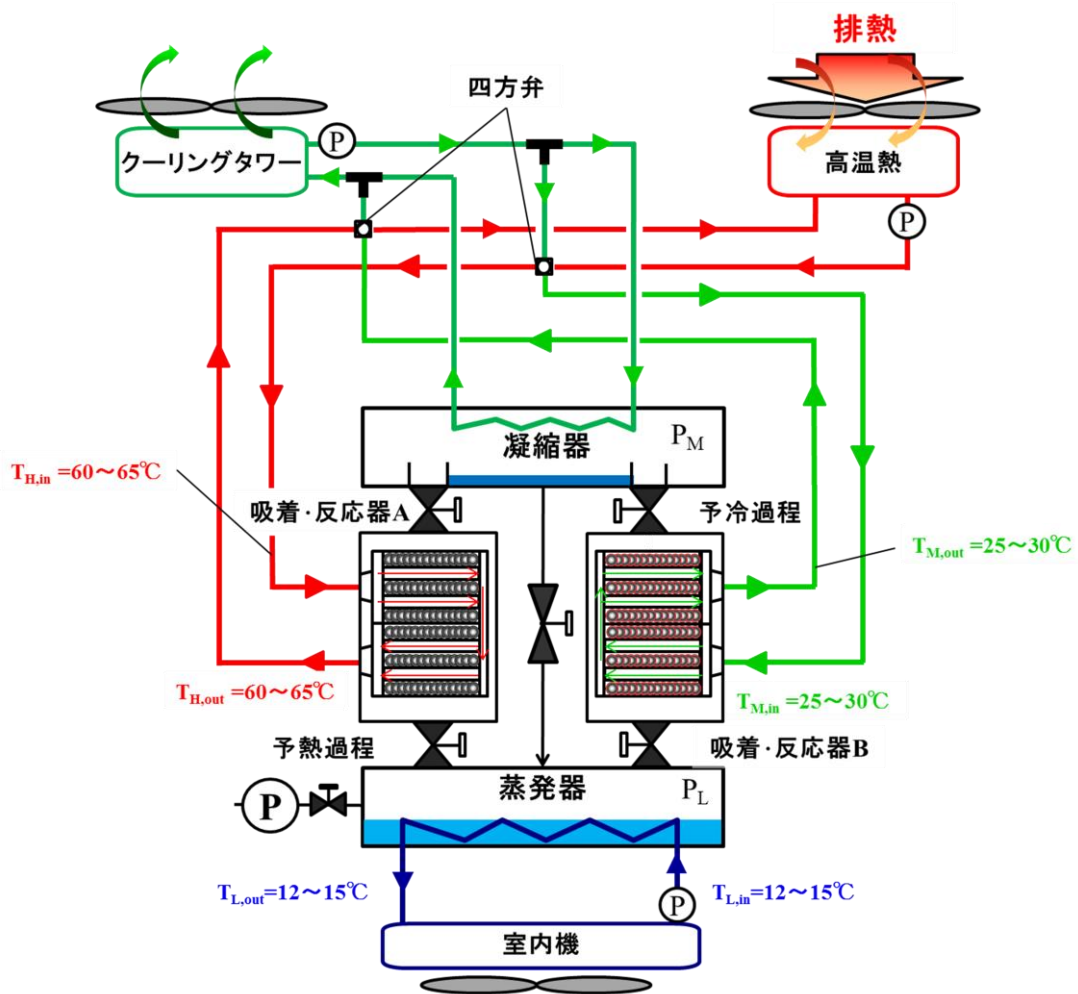
Fig.1-7 吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプの装置概略図



吸着・反応器Aでは、蒸発器から冷房熱を生成し、水蒸気が吸着器へ移動、吸着・反応現象により発熱が生じる。発生した熱は、クーリングタワーから供給される環境温度の冷却水にて吸着・反応材を冷却し、温度を一定に保つことで吸着・反応を促進させる。

吸着・反応器Bでは、排熱から得られる高温熱の流体を供給し、凝縮器と連結することで脱着・再生(脱水)現象により吸熱が生じる。凝縮器ではクーリングタワーから供給される環境温度の冷却水にて凝縮熱を除去する。凝縮器に滞留する水は、適時バルブを開け、蒸発器へ移動させる。

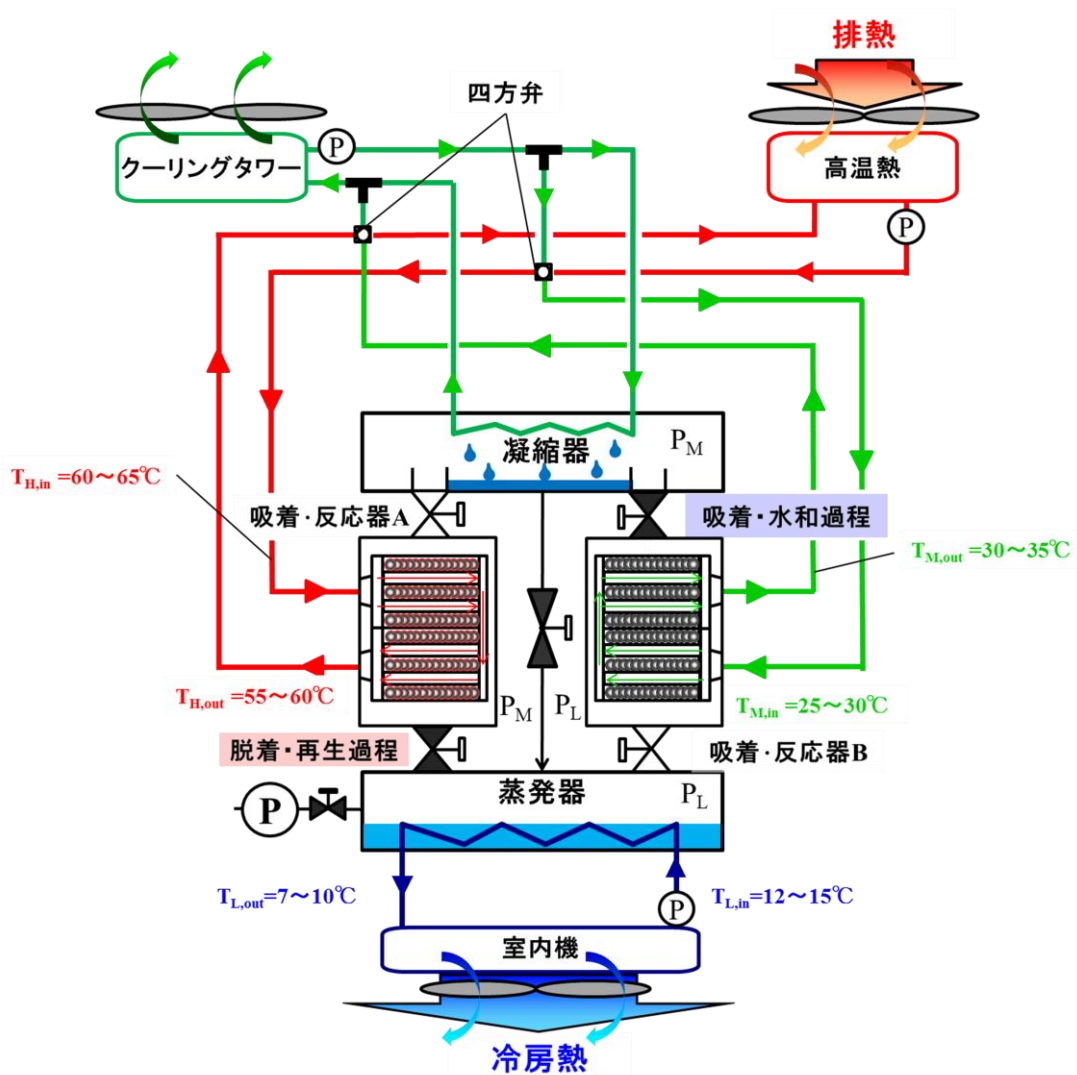
Fig.1-8(1) サイクルステップ 吸着・水和過程～吸着・反応器 A～



吸着・反応器Aでは、バルブを閉じて、熱交換流体を**高温熱**に切り替える。吸着・反応器を高温熱の温度まで予熱し、次の脱着過程に移行する。この時、蒸発器では冷熱は生成されない。

吸着・反応器Bでは、バルブを閉じて、熱交換流体を**環境温度の冷却水**に切り替える。吸着・反応器を環境温度まで予冷し、クーリングタワーにて吸着・反応器の顕熱量は排気される。次の冷却が終了すると吸着過程に移行する。この時、凝縮器では凝縮熱は発生しない。

Fig.1-8(2) サイクルステップ 予熱過程～吸着・反応器 A～

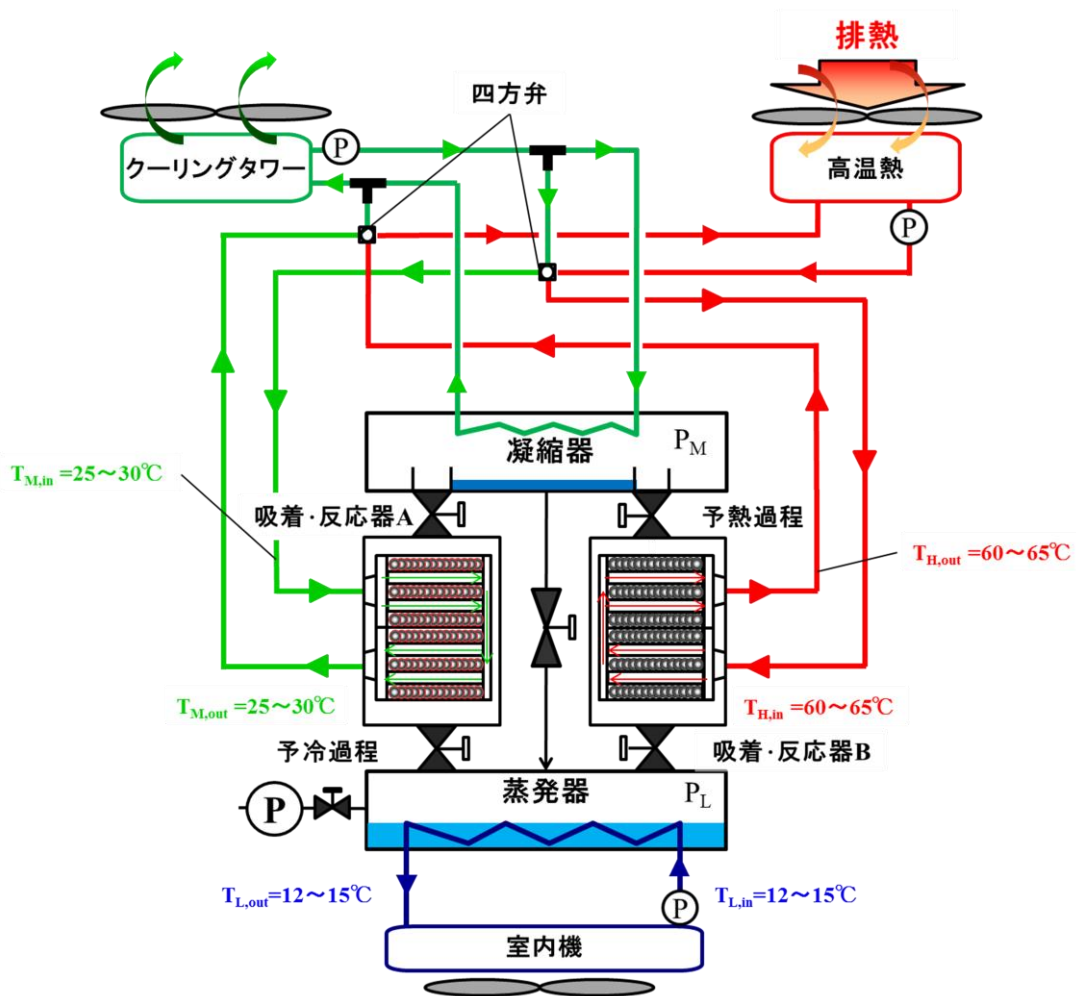


吸着・反応器Aでは、排熱から得られる**高温熱**の流体を供給し、凝縮器と連結することで脱着・再生(脱水)現象により吸熱が生じる。凝縮器ではクーリングタワーから供給される**環境温度の冷却水**にて凝縮熱を除去する。凝縮器に滞留する水は、適時バルブを開け、蒸発器へ移動させる

吸着・反応器Bでは、蒸発器から**冷房熱**を生成し、水蒸気が吸着器へ移動、吸着・反応現象により発熱が生じる。発生した熱は、クーリングタワーから供給される**環境温度の冷却水**にて吸着・反応材を冷却し、温度を一定に保つことで吸着・反応を促進させる。

Fig.1-8(3) サイクルステップ 脱着・再生過程～吸着・反応器 A～





吸着・反応器Aでは、バルブを閉じて、熱交換流体を環境温度の冷却水に切り替える。吸着・反応器を環境温度まで予冷し、クーリングタワーにて吸着・反応器の顕熱量は排気される。次の冷却が終了すると吸着過程に移行する。この時、凝縮器では凝縮熱は発生しない。

吸着・反応器Bでは、バルブを閉じて、熱交換流体を高温熱に切り替える。吸着・反応器を高温熱の温度まで予熱し、次の脱着過程に移行する。この時、蒸発器では冷熱は生成されない。

Fig.1-8(4) サイクルステップ 予冷過程～吸着・反応器 A～

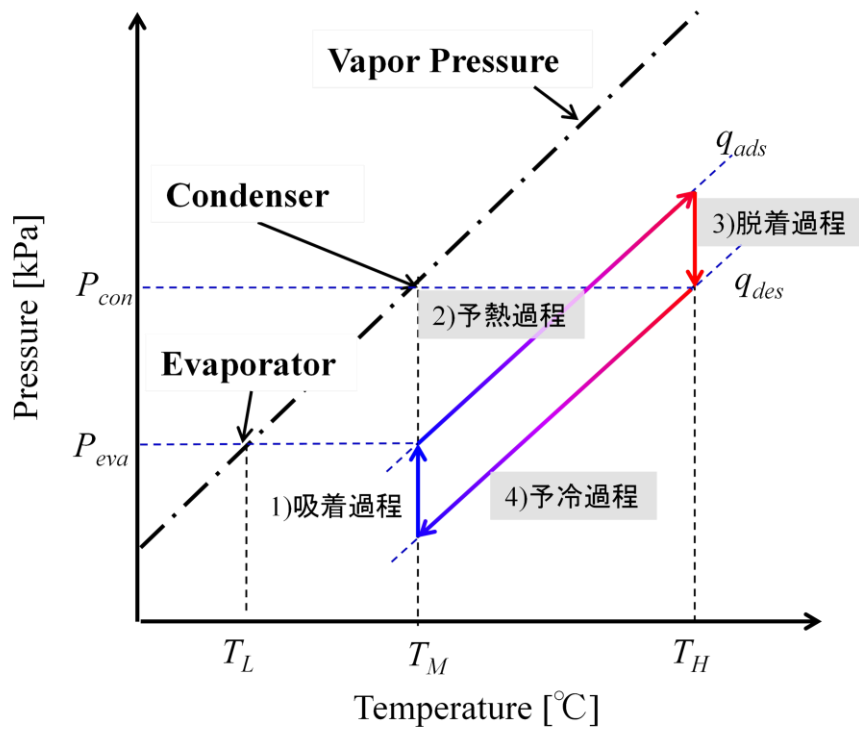


Fig.1-9 吸着式冷凍機のサイクル線図

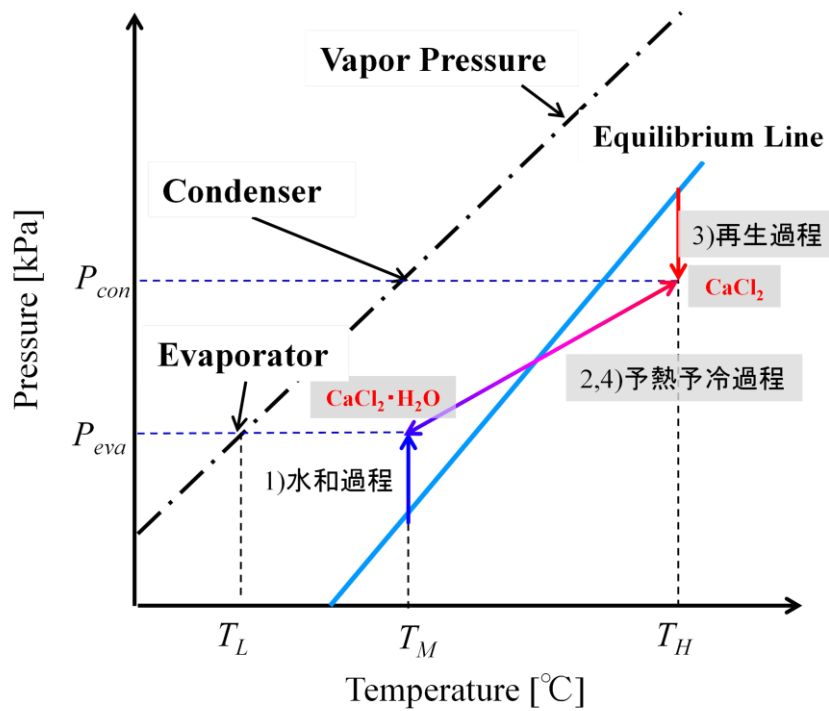


Fig.1-10 ケミカルヒートポンプのサイクル線図( $CaCl_2$  水和反応)

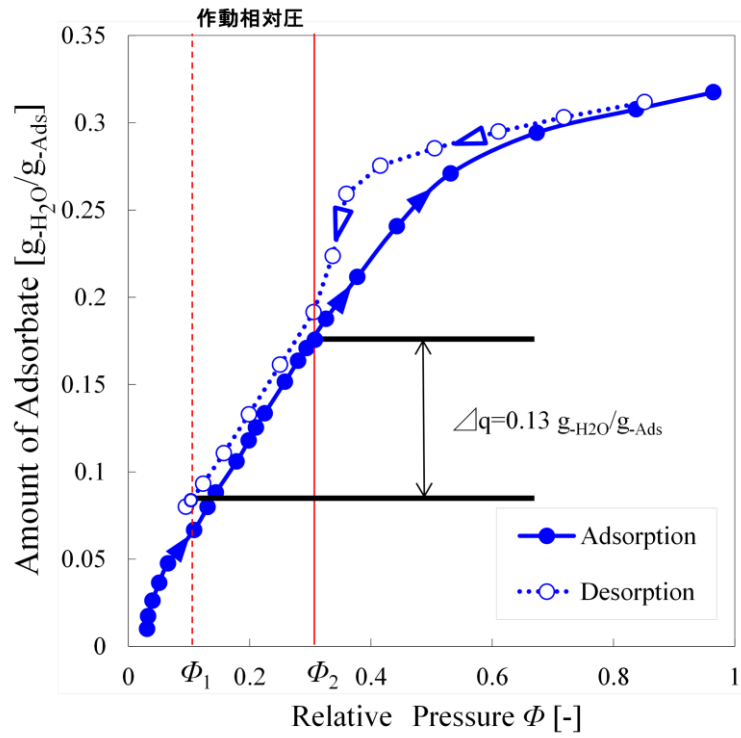


Fig.1-11 駆動相対圧での吸脱着量差 (RD シリカゲル)

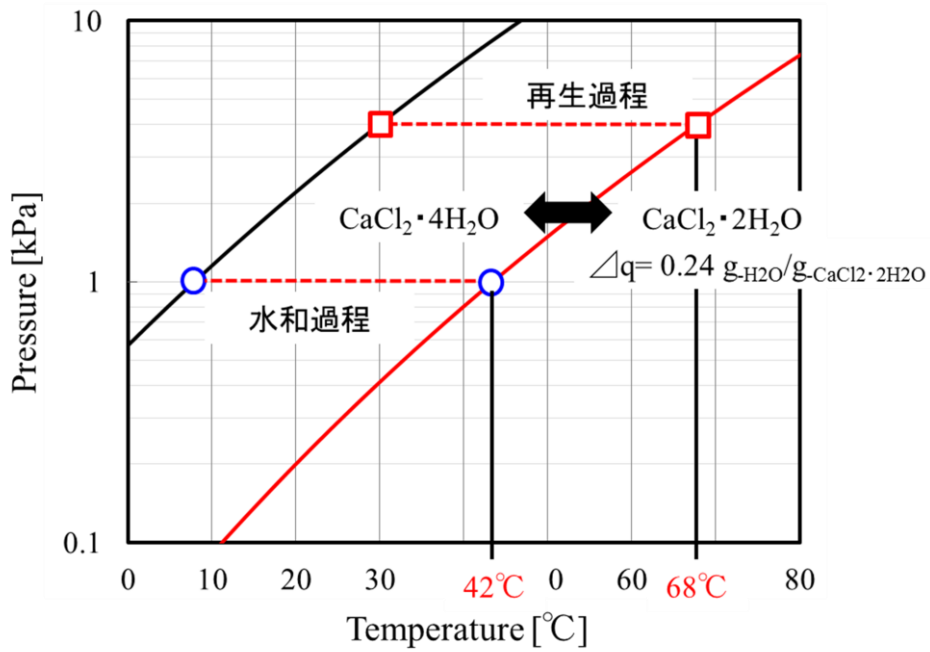


Fig.1-12 駆動温度での水和量変化 (CaCl<sub>2</sub> 2,4 水和物)

## 2-2 吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプの作動媒体と材料の選択

前節で述べた冷熱出力や COP は、冷凍機における冷媒の特性に大きく影響する。吸着式冷凍機では自然冷媒を使用し、環境親和性の高い吸着材を利用して運転している[34]。

吸着式冷凍機で検討されている冷媒を Table1-1 にまとめる[35]。一般的に吸着材で得られる吸着量差が同量であるならば、蒸発潜熱の高い冷媒の方が理論的に得られる冷熱量が高い。そのため水やアンモニアを用いた研究例が多い[36][37][38][39]。また、低級アルコールを用いた吸着式冷凍機に関する研究例も一部行われている[40]。しかし、蒸発潜熱の大小だけでは実機としての吸着式冷凍機の冷熱出力や成績係数は決定されず、密度、比熱、熱伝導度や飽和蒸気圧などの冷媒物性に加えて、吸着材と冷媒の親和性による吸着量、吸脱着速度、さらに、適応箇所の環境、温度条件により適した冷媒、吸着材を適用することで細部の性能が決定される。

現在、用いられている冷媒-吸着材の組合せでは、水-シリカゲルとゼオライトと活性炭系、低級アルコール-活性炭とシリカゲル系、アンモニア-活性炭系が多い。0°C以下で駆動することが可能である低級アルコールは強燃性であること、0°C以下での駆動が可能であり、蒸発潜熱の高い冷媒であるアンモニアは若干の毒性があることに懸念があり、取り扱いには十分に注意が必要である。

またケミカルヒートポンプでも自然冷媒である水やアンモニア等を利用する反応系が多く、特に無機塩による錯体反応が多く利用されている。特に塩化カルシウムや塩化マグネシウムといったアルカリ土類金属の塩化物、臭化物は水和することで水和錯体を形成する種類が豊富である。さらに、水和錯体のほかに、アンモニアと反応してアンミン錯体、メタノールとも錯体を形成するため、自然冷媒で構成するケミカルヒートポンプの反応材として汎用性が高いことがあげられる[41]。また、塩化カルシウムや水和反応を形成する酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどは、現状の市場において、十分に流通されており、ケミカルヒートポンプの材料としてコストを低く抑えられるメリットがあり、適用の検討が進められている。

本論文では、空調用の熱駆動型冷凍機に関して検討するため、氷点下以上の冷水取り出し温度を想定した。吸着・反応材の選択性、冷媒の漏出時の安全性の高さより水系の吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプについて検討した。

Table1-1 各自然冷媒の分子量・蒸発潜熱

	水	アンモニア	メタノール	エタノール
分子量[g/mol]	18	17	32	46
蒸発潜熱[kJ/kg]	2454	1374	1102	842

## 2-3 吸着式冷凍機・ケミカルヒートポンプの現状と開発状況

工業プロセスでの空調用冷房熱の生成を目的とした水系吸着式冷凍機は、これまでに国内においては、ユニオン産業(株)の ADCM シリーズ、(株)HIJC の NADAC シリーズ、(株)前川製作所の AdRef シリーズ等が製造され販売・稼動していた。また海外ではドイツの Invensor GmbH(インベンゾー社)の小型吸着式冷凍機 Invensor LTC が販売されている。Table1-2 に各吸着式冷凍機の仕様と比較のため、同型の熱駆動冷凍機である吸収式冷凍機の仕様も同時に示す。熱源温度は異なるが、吸着式冷凍機の単位装置体積当たりの冷熱出力は吸収式冷凍機と比較し、0.13~0.25 倍程度であり、圧倒的に吸収式冷凍機の方が出力密度が高いことがわかる。このため、吸着式冷凍機は、低温排熱で駆動することが可能である利点を持ちつつも普及に遅れており、出力密度の向上が普及への課題であることが議論されている。吸収式、吸着式冷凍機ともに熱駆動型冷凍機であり、蒸発・凝縮器は同様のものを使用しているため、吸着式冷凍機の装置大型化は、吸着器にその原因があることが推定される。吸着器を小型化かつ高出力な設計にするためには、吸着器に設置している吸着コアの限られた体積に短時間で多量の水蒸気を吸着させることがポイントとなる。そのため、冷媒を水とした場合、吸着コアの設計では、吸着式冷凍機を駆動する温度条件にて、吸着量差が大きく得られる吸着材の開発、また、吸着材を熱交換器と組み合わせる際に、水蒸気の移動抵抗及び吸着熱の除去のため充填層の厚みの設定、さらには、熱通過率の高い熱交換器の選定・使用が重要になる。また、吸着式冷凍機の性能指標の一つである成績係数(COP)の観点より、熱交換器がより熱容量の小さい材料であること、また、駆動サイクルの工夫により COP を高めるサイクルの検討が行われている。以下に吸着式冷凍機の開発状況を示す。

### 1. 吸着材の開発状況

吸着材の開発においては、吸脱着相対圧間での平衡吸着量差  $\Delta q$  の増大が性能向上に不可欠であり、駆動相対圧において吸着量が大きく立ち上がる材料が適しているが、既存の吸着材では Fig.1-13 に示すように、吸着材の特性と駆動相対圧の乖離が生じており、その低吸着量差が装置の大型化を招いてきた。そのため、吸着材の吸着特性を大きく変える研究がされてきた。

シリカゲルは、親水性の吸着材であり、相対圧の上昇が進むにつれ単調に吸着量も増大する性質を持つ。しかし、吸着量差は十分ではないため、近年では、均一な構造を持つ多孔体メソポーラスシリカの製造が研究されており、既存のシリカゲルより吸着量差が大き

いことが報告され、吸着式冷凍機の材料として使用された研究例もあるが、非常に高価であり、実用化のためにコスト低下の検討がされている[42][43].

活性炭は、吸着材の細孔内部が疎水性官能基にて構成されているため、親水性であるシリカゲルやゼオライトとは異なり、高相対圧にて吸着量が大きく得られる吸着特性を持つ。駆動相対圧から大きく離れているが、吸着量自体が大きく得られ、安価であるため吸着量が立ち上がる相対圧をより低相対圧側へ移動する研究がされている。具体的には、アルカリ賦活法やシリカ添着法による表面の親水性化が研究されており、既存のシリカゲルと比較し、高い吸着量差が得られる活性炭の報告もある[44][45][46].

ゼオライトは、親水性のマイクロ孔をもつ吸着材であるため、低相対圧で吸着量が得られるため、水蒸気を脱着するためにはかなり高い脱着温度が必要である。そのため、低温排熱で駆動する相対圧では十分な吸着量差が得られない場合が多い。しかし、均一な細孔径を制御し、想定する駆動相対圧で吸着量差が得られるようなゼオライト(株三菱樹脂製 AQUISOA, FAM シリーズ)が開発され、既存のシリカゲルに比べ飛躍的な吸着量の増大に成功している。そのため、吸着式冷凍機に適用されており、多くの研究者がこの吸着材に関する研究報告を行っており水系吸着式冷凍機の普及に向け大きく期待されている[47][48][49].

## 2.吸着コアの開発状況

次に吸着器における速度因子に影響する吸着コアの開発状況を述べる。吸着コアの開発では、吸着材の伝熱速度並びに水蒸気の移動速度が冷熱出力に影響するため、吸着材の厚みや保持方法に関して実験による研究報告が多く行われている。Fig.1-14 にこれまでの吸着コアにおける変遷を示す。

吸着コアの熱交換器では蒸発・凝縮管に使用する円筒型チューブに同心円状のフィンを付加した円筒型 FST(Fin Silica Tube)熱交換器が検討され、その後、Uチューブ型の平板型 FT(Plate Fin Tube)熱交換器が提案されている。平板型 FT 型では、充填密度の向上及び伝熱速度の向上から冷熱出力向上が実験により確認された。さらに、フィン面積の増大及び熱交換器と吸着材充填体積を設定し、冷熱出力が最大値を得られるように数値解析を行い、コルゲートフィン型の熱交換器を設計し、実験することで従来の熱交換器のものと比べ飛躍的に充填密度、伝熱速度、水蒸気物質移動速度が向上し、冷熱出力の増大が確認できた[50][51].

吸着材の保持方法を模擬した図を Fig.1-15 に示す。充填方法では、熱交換器のフィン間隔の空間部分に充填し、SUS メッシュで覆うことで保持する方法が検討されてきたが、熱交換面からの移動が生じることが問題である。また、吸着材の粒子径の設定では、粒子径が増大すればするほど、充填層における水蒸気の物質移動速度は向上するが、充填層粒子同士、また粒子と熱交換面の点接触による熱抵抗が増大する。一方で、粒子径を低下すると、充填層の充填密度が増大し、伝熱性が向上するが、蒸気拡散性は低下する。このような現象により、吸着材を最密充填しても伝熱あるいは物質移動が極端に律速過程となり、冷熱出力が得られないことがある[52]。

そこで、吸着材と決着剤であるエポキシ樹脂製のバインダーを用いて、熱交換器に固定する方法が提案され、その効果について検討されてきた。固着方法では、吸着剤を最密充填に近い形で保持し、高い吸着材保持量が可能であるが、空間を吸着材で埋めてしまうと蒸気拡散性が低下し、吸着平衡に達する時間が増大し、得られる冷熱出力が小さくなることが考えられる。

塗布方法においては、フィン表面に数百  $\mu\text{m}$  の充填層厚みになるように固定する方法である。この方法では熱交換器当たりの充填密度は小さくなるが、数  $\mu\text{m}$  の粒子径の吸着材の固定が可能であり、充填層の厚みが薄層となり、充填層の伝熱距離、物質移動距離も短縮されるため、全体の抵抗が小さくなることが予想できる。そのため、塗布方法が現在の吸着コアの一般的なモデルとなっており、その製造方法や膜厚身の検討による出力特性の評価が行われている[53][54]。

また、吸着材と熱伝導性の高い金属と混ぜて焼結体としたマイクロフィン型の吸着コアの作成も検討されており、吸着材と伝熱フィンの伝熱距離を限りなく短くした構造を持ち、バインダー等が必要なくなる、熱交換器への付随が容易である特徴を持つ。このタイプの吸着コアでは、吸着材と焼結体と熱交換チューブの接続強度の評価、冷熱出力の評価等が行われており、高い出力が得られることがわかっている[55][56]。

### 3.吸着サイクルの提案・開発

次に吸着サイクルにおける検討・開発について述べる。吸着サイクルでは本論文で検討している冷凍サイクルに加え、増熱サイクル、蓄熱サイクルが存在する。増熱サイクルでは、吸着式ヒートポンプとして検討され、水蒸気が各器を循環する際に吸着熱、および凝縮熱を温熱として取り出す。この時投入した熱は高温熱のみであるため、得られる COP は理論上 1.0 以上が得られるサイクルである。この増熱サイクルでは、家庭用給湯器の出湯温度に



合わせて吸着式ヒートポンプとボイラーを組み合わせることで効率的にエネルギーを利用することが提案されている。吸着式ヒートポンプの出熱特性や小型試作機による出熱温度を実験により評価することで、増熱サイクルの効果を検討している[57].

また、蓄熱サイクルでは、水冷媒に凝固点降下剤を混合した混合冷媒により夜間の深夜電力による冷熱蓄熱システムを提案しており、その基礎検討としてゼオライト 13X の基礎特性を評価し、システムへの適応性を評価した研究例がある[58].

冷凍サイクルでも多くのサイクルが検討されている。例えば、多段型システムによる冷凍サイクルである。多段型システムでの冷凍サイクルは、吸着器を二段あるいは三段に吸着器を独立に分けることで、脱着温度を低下しても冷熱が得られるサイクルを構成することが可能である。仮に二段型システムでは、一段目吸着器に吸着した水蒸気は、脱着過程時に凝縮器ではなく二段目の吸着器へ移動する。このとき二段目へ移動する圧力は凝縮器圧力よりも低いため、低温排熱でも一段目から水蒸気が移動する。シリカゲル吸着材を用いた多段型システムが提案されており、排熱温度が 50℃とかなり低温度でも冷熱を生成するサイクルであること実証されている。しかし、投入する排熱の回数は、段数が増加するほど多くなるため COP が低下することが分かっている[59]. また近年では、二段型サイクルにて、二段目吸着器を一器にすることで、COP の低下を抑えるサイクルの提案もされている[60].

また、吸着式冷凍機では、バッチ式の熱機器であるため、同熱駆動型冷凍機である吸収式冷凍機と比較して COP が低いことが課題である。そこで駆動 COP を高める冷凍サイクルが提案されている。例えば、一对の吸着器にて吸着、脱着過程終了時に、吸着器間をつなげることで、顕熱を交換し、COP を向上させる蒸気再生を組み込んだサイクルが提案されている。これは、吸脱着過程の次ステップに移行する際に、脱着過程では吸着器を冷却させ、吸着過程では予熱する。この予冷・予熱過程時に吸着器同士を連結させることで、脱着過程状態の吸着器から水蒸気が吸着過程状態の吸着器へ移動する。このとき、脱着過程時の圧力は凝縮器相当であり、吸着過程時の圧力は蒸発器相当であるため水蒸気は移動する。脱着過程時の吸着器からは水蒸気が脱着するため、見かけの吸着量が減少し、温度が低下する。一方で吸着過程時の吸着器は、水蒸気が移動してくるため吸着し、温度が上昇する。このため、一般の吸着サイクルに比べ、吸着への投入顕熱が見掛け上小さくなるため COP が向上する[61]. この蒸気再生型サイクルは、理論解析や実験検討により、COP 向上が可能であることが分かっている[62].

さらに、吸収式冷凍機では、高温熱源を利用することで、二重効用サイクルを組むことが

可能である[63]. 吸着式冷凍機でも凝縮熱を利用した二重効用サイクルを組むことが検討されている. 一般的に吸収式冷凍機は臭化リチウム(LiBr<sub>2</sub>)水溶液を吸収液として利用するが, 吸着式冷凍機はサイクル特性上, 高温, 低温サイクルと分けられており, 吸着材は様々な組み合わせが可能であり, 吸収式と比較しても熱源温度が低温で組むことが可能である. また, 吸着材の平衡状態を仮定した静的解析において, 80°Cと低温熱源でも二重効用サイクルは駆動可能であることがわかり, 組み合わせにおいては更なる低温熱源での駆動が可能であることが分かっている[64].

このように, 吸着式冷凍機サイクルにおいて多くのサイクルが提案, または検証されており, 吸着式冷凍機の性能向上への開発が進められている. しかし, 性能向上を目的とした冷凍サイクルの検討では, 静的解析や, 理論検討が多く実験検討による実機開発の検討例は少ない. そこで本論文では, 二重効用サイクルおよび二段型サイクルの実用化に向けた実験検討を含めたサイクル評価を行った.

二重効用サイクルでは, 高温温度で脱着する高温サイクル, 高温サイクルで脱着した蒸気の凝縮熱で再生する低温サイクルの吸脱着速度を測定し, サイクルの駆動可能性を評価した. また, 二重効用サイクルの更なる成績係数の向上のために, 圧縮機を利用した新たなサイクルを提案し, その駆動特性を静的解析により評価した. (第1章)

二段型サイクルでは, 低温排熱で駆動可能であり高い冷熱出力が得られる二段型サイクルとして, 異なる吸着特性を持つ吸着材を二段型サイクルに適用し, 実験検討によりその駆動特性を評価した. また, 提案した二段型サイクルの実機開発として, ICT分野におけるデータセンターの空調システムに適用する小型吸着式冷凍機を設計, 製作し, その試作機の出力特性を評価した. (第2章)

#### 4.ケミカルヒートポンプの開発状況

水和反応では, 塩化カルシウムのような吸湿性を持ち, 反応材料が作動媒体を固体に近い形で取り込む反応系(本研究では水和錯体反応と呼ぶ)と酸化カルシウムのように作動媒体をイオン結晶として取り込む反応系に分けられており, 前者では, 200°C以下の温度域で反応が進行しやすく, 後者では比較的高温である 300°C以上で反応が進行する. そのため, エネルギーのカスケード利用として冷凍サイクルを検討する場合, 低温域で駆動する水和錯体反応から選定することが好ましいと考えられる. Fig.1-16 に水和錯体反応の平衡線図を示す. 水和錯体反応では多くの水和物を形成する材料があり, 水和数によっても反応平衡

状態が異なることがわかる。そのため温度条件に合わせた材料選定が行われている。水和錯体反応を用いた冷凍サイクルは  $\text{CaCl}_2$  水和反応、 $\text{CaSO}_4$  水和反応系が検討されている。その中でも  $\text{CaCl}_2$  は比較的入手しやすく安価な材料であるため、実現の可能性が高いことが特徴であり、水和数も大きいことから適用の可能性が高いことが示唆されている。しかし、水和脱水反応の繰り返しにおいて 反応材料自体の膨張収縮が伴い、反応性が低下するという現象がしばしみられる。そこで膨張収縮による反応性の劣化を低減するために抑制技術の検討が図られている。具体的には、細孔を持つ吸着材と一体化し、細孔内に反応材を担持し、細孔内のみで膨張収縮を繰り返す材料が開発されている[65][66]。しかし、担持することで、反応材重量当たりの水和量は、担持体の分のみ低下してしまう。そのため、より高い水和量を持つ反応材の探索、あるいは、反応劣化のメカニズムを定量解析し、反応を抑制する技術の開発が必要となる。また、 $\text{CaSO}_4$  水和反応を用いた冷凍サイクルは、車載を想定した冷凍コンテナ車の空調用として検討されている。具体的には、 $\text{CaSO}_4$  の水和反応速度を測定し、反応器を設計することで  $120^\circ\text{C}$  レベルの排熱で冷凍サイクルを駆動することが可能であることが示唆されている[67][68][69]。また得られる熱出力は、反応材の水和速度、反応材充填層の伝熱速度、物質移動速度によって決定されることがわかっている[70]。そのため高い冷熱出力を得るために、充填層の総括熱伝導度の向上や、充填層への伝熱フィンによる伝熱促進手法が検討されている。しかし、ケミカルヒートポンプにおいては、化学反応を用いるため、化学反応速度が小さければ出力を決める律速因子となり、熱出力の向上が見込まれない可能性がある。また、反応速度は反応系固有の値であり、実験検討により実測している例が多いが、反応温度によって反応速度が極端に低下する例も見受けられる[71][72]。そのため、ケミカルヒートポンプの反応系選定には反応速度が十分に高い反応材料を選定する必要がある。これらの先行研究を踏まえて、新たな反応材料を用いたケミカルヒートポンプ冷凍サイクルの開発を検討した。

ケミカルヒートポンプの反応材料は水和錯体反応から反応材当たりの水和量の高い材料を選定した。またその反応材料の冷凍サイクルの駆動温度条件での水和速度を測定し、冷凍サイクルとしての可能性を評価し、熱交換器を用いて出力特性を実験により検討した。

(第3章)

Table1-2 各メーカーにおける吸着・吸収式冷凍機の性能

メーカー	水系吸着式冷凍機				吸収式冷凍機	
	ユニオン	HIJC	前川製作所	Invensor	Panasonic	川重冷熱
機種	ADCM1-060	NADAC050	AdRef-50	LTC10 plus	P-50E1L	STTJ-145A
冷房能力kW	175	176	176	12	176	580
([URST])	[50]	[50]	[50]	[3.4]	[50]	[165]
装置体積[m <sup>3</sup> ]	38.9	20.9	36.6	1.13	5.4	28.85
単位体積当たりの冷房能力 [kW/m <sup>3</sup> ]	4.5	8.42	4.81	3.01	32.6	20.1

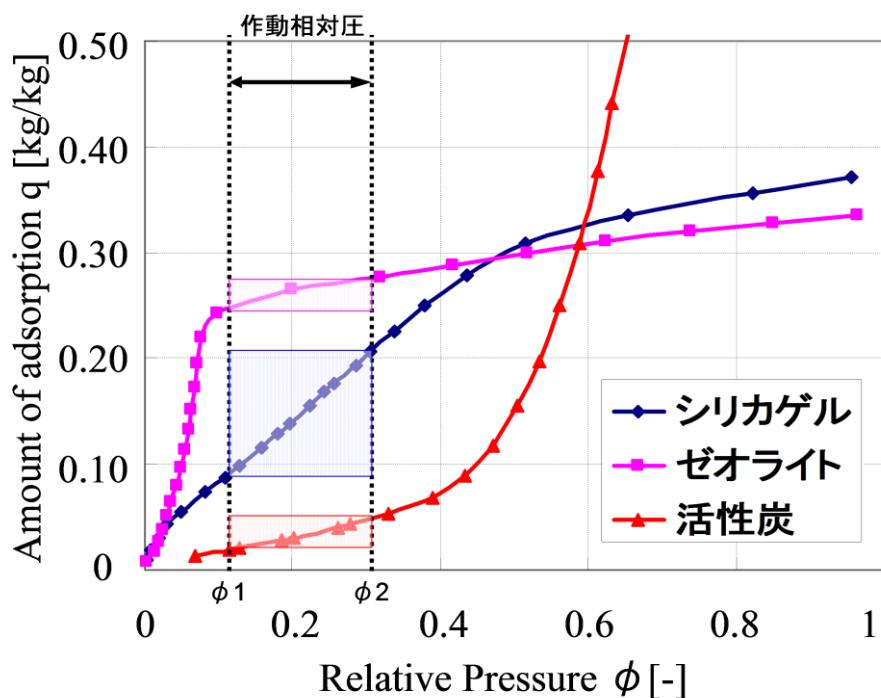
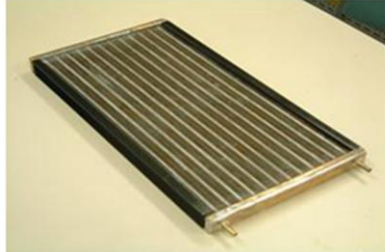


Fig.1-13 既存の吸着材の水蒸気吸着等温線

円筒型FSTモジュール



平板型FTモジュール



コルゲートフィンタイプ



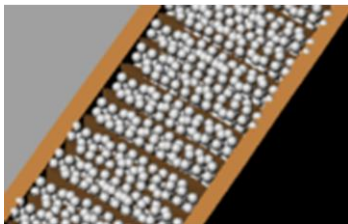
伝熱性能の向上

最適設計

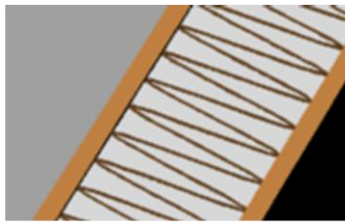
\*最適設計に近い熱交換器

Fig.1-14 吸着コアの熱交換器の開発

(i) 充填



(ii) 固着



(iii) 塗布

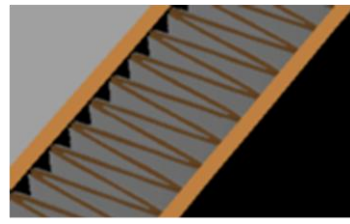


Fig.1-15 吸着材の担持方法の種類

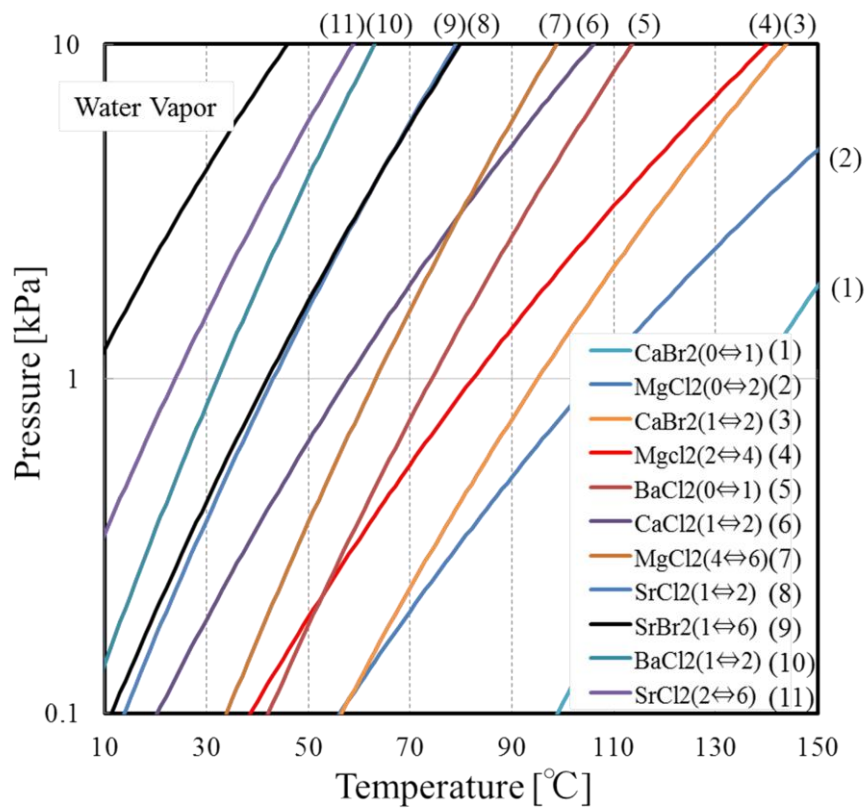


Fig.1-16 水和反応錯体の反応平衡線図

### 3 本研究の目的および概要

本研究では、工業プロセス等で排気される未利用熱エネルギーを回収し、吸着・化学反応現象を用いて効率よく冷熱に変換することで、我々が抱える熱エネルギーマネジメントの問題および地球環境保全に対する課題の解決を目的とする。冷熱変換技術としては、吸着式冷凍機、ケミカルヒートポンプを検討した。吸着式冷凍機では普及課題の解決を目的とした二重効用サイクル、二段型システムのサイクル特性について検討した。さらにケミカルヒートポンプでは、反応材料の選定を行い、基礎特性を評価し、熱駆動型冷凍サイクルとしての駆動可能性を検討した。

以下に各章の目的と概要について述べる。

第1章では、排熱で駆動可能とする吸着式冷凍機の成績係数の向上を目的として、二重効用サイクルを検討した。二重効用サイクルにおける各過程での吸脱着速度を定容法にて評価し、二重効用サイクルの駆動に対して各サイクルの吸脱着速度が与える影響を検討した。また、断熱圧縮機を付加した熱電ハイブリッド型二重効用サイクルを新しく提案し、その駆動特性を静的解析において評価し、従来の二重効用サイクルと比較し、サイクルの優位性を検討した。

第2章では、吸着式冷凍機における駆動温度の低温化を目的とした二段型システムの実機開発を行った。二段型システムの組合せとしては、ゼオライト吸着材と活性炭を選定し、吸着コアを用いた熱出力特性を実験により計測し、二段型システムにおけるサイクル特性を評価した。また、二段型システムを搭載した小型試作機にて駆動温度での実機相当の冷熱出力、COPを実験により評価した。また繰り返しによるサイクルの安定性を検討した。

第3章では、材料当たりの水和量が高く安定駆動可能な熱駆動型冷凍機の開発を目指して、 $\text{SrBr}_2$  水和反応を用いた冷熱生成型ケミカルヒートポンプに着目した。水和過程における冷熱出力を構成する水和反応速度を実験的に評価した。具体的には水和反応速度に対する $\text{SrBr}_2$  粒子径、反応温度、繰り返し回数の影響を定容法の実験装置を用いて評価し、その結果より反応式の定式化を行った。また、熱交換器を用いた熱出力評価試験において得られる熱出力特性により冷凍サイクルとしての可能性を評価した。

## 参考文献

- [1] BP statistical review of world energy 2014 full report
- [2]国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 次世代火力発電協議会 資料  
[http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy\\_environment/jisedai\\_karyoku/pdf/001\\_02\\_01.pdf](http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy_environment/jisedai_karyoku/pdf/001_02_01.pdf)
- [3]OPEC Monthly Oil Market report
- [4]EIA/ARI World shale Gas and Shale Oil Resource Assessment
- [5]Intergovernmental Panel on Climate Change :(IPCC) Fourth Assessment Report
- [6]資源エネルギー庁, 平成 25 年度エネルギーに関する年次報告書, 第 2 部エネルギー動向
- [7]加藤丈佳ら, 電気学会論文集 B,Vol.130,No3, pp305-312 (2010)
- [8]経済産業省 電力事業法等の一部を改正する等の法律について(概要)  
[http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity\\_and\\_gas/electric/system\\_reform006/pdf/20150617\\_03.pdf](http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/electric/system_reform006/pdf/20150617_03.pdf)
- [9]資源エネルギー庁ホームページ 登録小売電気事業者一覧  
[http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity\\_and\\_gas/electric/summary/retailers\\_list/](http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/electric/summary/retailers_list/)
- [10]松下彩歌ら, ISFJ 政策フォーラム 2014 発表論文, 電力自由化によるスポット一場の活性化
- [11]財団法人 日本エネルギー経済研究所 計量分析ユニット発行所: エネルギー経済統計要覧
- [12]総合資源エネルギー調査会 長期エネルギー需給見通し小委員会 第 6 回会合資料 コージェネレーションについて
- [13]平成 25 年度エネルギーに関する年次報告書, 第 2 部エネルギー動向 我が国におけるエネルギーフロー
- [14] 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構サイト 未利用熱エネルギー革新的活用技術開発 [http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP\\_100097.html](http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100097.html)
- [15]国内 10 電力会社 HP, 例 中部電力 ([http:// www.chuden.co.jp/](http://www.chuden.co.jp/))
- [16] Intergovernmental Panel on Climate Change :(IPCC) Fourth Assessment Report
- [17]文部科学省 平成 25 年度の我が国における地球観測の実施方針  
[http://www.mext.go.jp/b\\_menu/shingi/gijyutu/gijyutu2/shiryo/attach/1325008.htm](http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu2/shiryo/attach/1325008.htm)
- [18]気候変動に関する国際連合枠組条約京都議定書(和文)
- [19]平成 27 年度 12 月 13 日国連気候変動枠組条約第二十一回締約国会議の合意に関する内閣総理大臣の談話 [http://www.kantei.go.jp/jp/97\\_abe/discourse/151213danwa.html](http://www.kantei.go.jp/jp/97_abe/discourse/151213danwa.html)
- [20]環境エネルギー技術革新計画 2013 年度改訂版
- [21]我が国の温室効果ガス排出量の要因分析 平成 18 年度
- [22]資源エネルギー庁 総合エネルギー統計より
- [23]高橋和雄, エネルギーを有効利用する高効率蓄熱輸送システムの開発, 日本機械学会誌



- 112(1087),pp.466-467, (2009)
- [24]水素・燃料電池ハンドブック編集委員会編 水素燃料電池ハンドブック オーム社
- [25]自動車技術会, 自動車技術, Vol.65, pp.102-110 (2011-09)
- [26]工場群の排熱実態調査研究要綱集, 財団法人省エネルギーセンター
- [27]八馬弘邦, Thermoelectric Generation, Journal of the Japan Institute of Energy 92 pp.640-647 (2013)
- [28]松岡浩一ら, ハニカム触媒を用いた高含水エタノールに関する水素製造, 日本エネルギー学会大会講演要旨集, 23, pp.178-79, 2014
- [29]加藤之貴ら, 酸化マグネシウム/水系ケミカルヒートポンプに関する研究-酸化マグネシウムの水和反応活性-, 化学工学論文集 Vol.19,No.6, pp.1213-1216 (1993)
- [30]Yasuyuki Saito et al, International J.Energy, Vol 11, pp.549-552 (1987)
- [31]財団法人 日本エネルギー経済研究所 計量分析ユニット発行所: エネルギー経済統計要覧, 結果の概要
- [32]機械工学便覧, 冷凍サイクル
- [33]ケミカルヒートポンプ応用事例集
- [34]安曾徳康ら, IT 機器排熱を利用した冷却技術, FUJITSU,62,5, pp.617-621, (2011)
- [35]化工学会, 化工便覧(改定 5 版), (1995)
- [36]日本機械学会誌, Vol.113, No.1094 低温水利用 AQSOA 吸着式冷凍機, (2010)
- [37]S. Wang, D.Zhu; A novel type of coupling cycle for adsorption heat pump, Appl. Therm. Eng., 22, pp.1083-1088, (2002)
- [38]廣田靖樹ら, エネルギー・資源学会誌, Vol.29, No.3 pp.181 (2008)
- [39]L.L. Vasiliev, D.A. Mishkinis, et al.: Multi-effect complex compound/ammonia sorption machines, Proc. Intl. Absorption Heat Pump Conf. Canada, pp.3-10, (1996)
- [40]B.B. Saha et al, International Journal of Refrigeration, Vol. 30, 1, pp.86-95 (2007)
- [41]ケミカルヒートポンプ応用事例集, pp.60
- [42]遠藤明ら: 日本冷凍空調学会学術講演会講演論文集 pp. 577 -580, (2002)
- [43]白鳥裕子ら, Journal of the Ceramic Society of Japan Vol.110, 4, pp.304-309 (2002)
- [44]Belal Dawound and Yuri Aristov: Heat and Mass transfer, Vol.46, pp.273-281 (25), (2003)
- [45]Michael S.Koenig: refrigeration,Vol.26, pp.129- 139, (2003)
- [46]大池俊也ら, SCEJ 39<sup>th</sup> Autumn Meeting (Sapporo), D303 (2007)
- [47]垣内 博行ら 新規水蒸気吸着材 FAM-Z01 の基礎特性評価および吸着ヒートポンプへの適応性検討, 化学工学論文集, Vol. 31, No. 5, pp.361-364, (2005)
- [48]Alessio SAPIENZA, Angelo FRENI, et al.,proceeding of the International symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, G2 (CD-ROM)
- [49] Betal Dawoud, proceeding of the International symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, S9-3 (CD-ROM)

- [50]藤澤亮ら: 化学工学論文集, 第 28 卷, 第 3 号, pp. 247 - 254, (2002)
- [51]伊藤健太郎: 2005 年度名古屋大学修士論文
- [52]廣田靖樹: 2007 年度名古屋大学博士論文
- [53]安藤一輝ら, SCEJ 73<sup>rd</sup> Annual Meeting(Hamamatsu), M202 (2008)
- [54]清水直樹ら, Proceedings of the 2012 JSRAE Annual Conference,E134, (2012)
- [55]株式会社デンソー, NEDO 省エネルギー技術フォーラム 2012 公開発表資料, テーマ名 : 吸着式ヒートポンプに用いるマイクロフィン吸着器の研究開発 (2012)
- [56]竹内伸介ら, 日本機械学会熱工学カンファレンス 2013 講演論文集, F213, pp.371-372 (2013)
- [57]Lihua Dong: 2012 年度名古屋大学博士論文
- [58]金森道人ら, 化学工学論文集 vol.24, No.2, pp.243-246, (1998)
- [59] K.C.A. Alam et al, Applied Thermal Engineering Vol.27, pp.1686-1692 (2007)
- [60]A. Akisawa et al, Journal of Environment and Engineering, Vol.7, No.1, (2012)
- [61] T.Sultana et al, Dhaka Univ. J. Sci. 62,2, pp.133-139, (2014)
- [62] M.Z.I. Khan et al, Applied Thermal Engineering Vol.27, pp.1677-1685 (2007)
- [63]Marlinda ら, 日本冷凍空調学会論文集, Vol.27, No.1, pp.57-65 (2010)
- [64]Marlinda ら, 日本冷凍空調学会論文集, Vol.31, No.1, pp.1-9 (2014)
- [65]Yukitaka Kato et al, Applied Thermal Engineering, Vol.18,No.3-4,pp.85-92 (1998)
- [66]D.Zhu et al, International Journal of Thermal Sciences, Vol.45, pp.804-813 (2006)
- [67]Hironao Ogura et al, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.40, No.13, pp.1252-1256 (2007)
- [68]小倉裕直ら, 化学工学論文集 Vol.35, No.5, pp.506-510 (2009)
- [69]清水喬暢ら, 日本機械学会論文集 B 編 Vol.79, No.808, pp.2597-2601 (2013)
- [70]小倉裕直ら, 化学工学論文集 Vol.24, No.6, pp.856-861 (1998)
- [71]シャクライティ アズリズら, 化学工学論文集, Vol.31, No.4, pp.253-258 (2005)
- [72]松田仁樹ら, 化学工学論文集, Vol.11, No.5, pp.542-548 (1985)

## 第 1 章 吸着式冷凍機の二重効用サイクルの駆動特性に関する検討

## 1 緒言

吸着式冷凍機は水蒸気を作動冷媒とし、シリカゲルや合成ゼオライト、活性炭という環境親和性の高い吸着材を用いた吸脱着現象を利用することで、エネルギーカスケードの下流に位置する 60℃程度の熱エネルギーを利用し、10℃の冷房熱に変換する熱駆動型冷凍機である。

序章にも述べたように、吸着式冷凍機は、気固反応現象による発熱・吸熱反応であるため、熱交換器と吸着材が一体となった吸着コアが吸着器に設置されているバッチ式システムである。吸着式冷凍機は連続して冷房熱を供給するため、2基の吸着器を搭載してある。また吸脱着過程を切り替えるのは排熱温度で供給される温水とクーリングタワーで環境温度として供給される冷却水の熱源を切り替えるタイミングである。

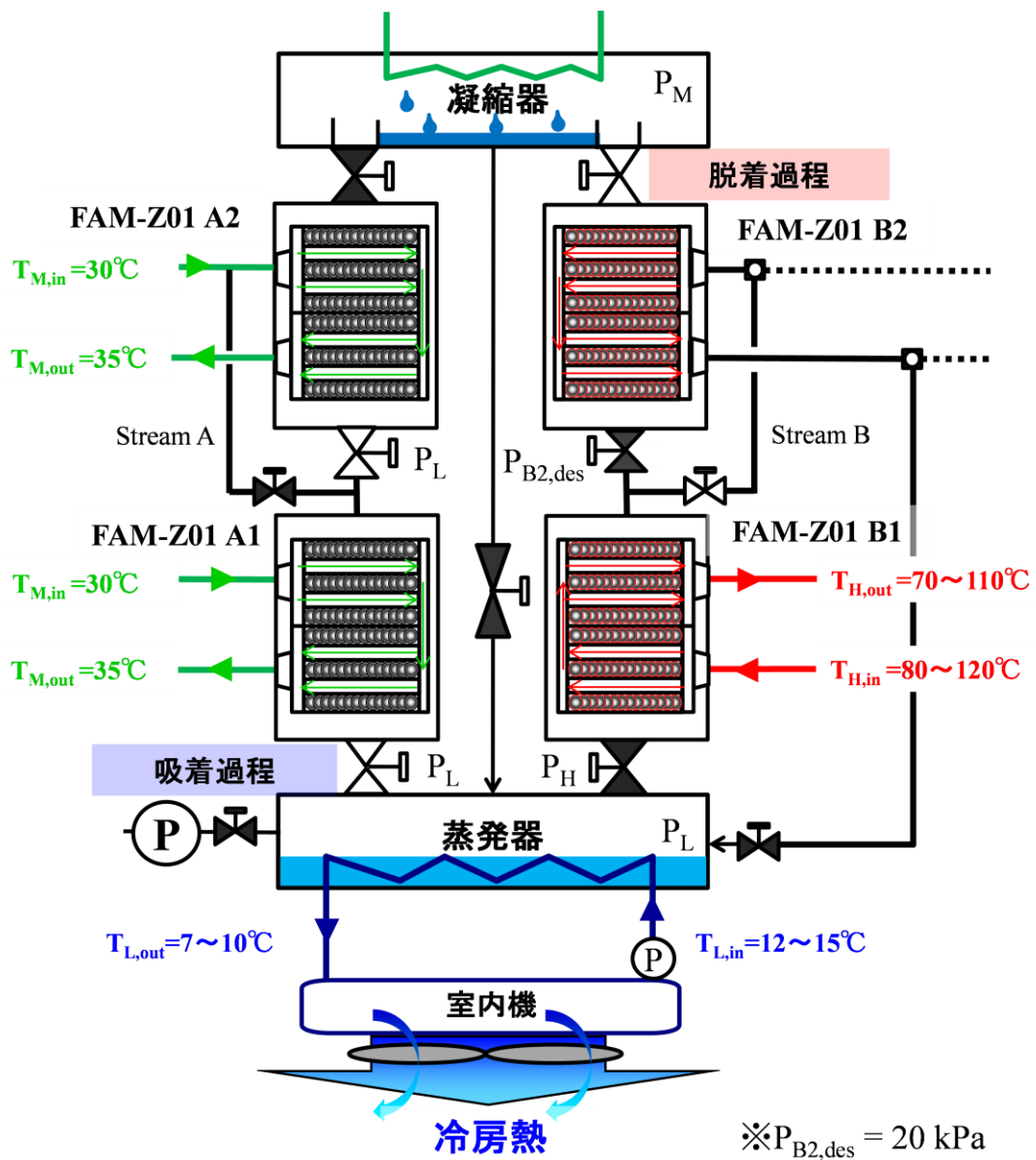
吸着式冷凍機の課題は、同熱駆動型冷凍機である吸収式と比較して投入熱量を基準とした成績係数(以下 COP)が小さいことにある。理由としては、熱源切り替えによる吸着コアの顕熱供給にある。吸着コアである吸着材および熱交換器は熱源切り替えにより、加熱と冷却が繰り返されるため吸着コアの顕熱は大気中に排気される。そのため、より低温排熱で吸脱着可能な吸着材開発[1]や吸着熱を用いた複合サイクル[2]が提案されており、吸着式冷凍機が高い COP で運転することの可能性を示唆している。また、吸収式冷凍機のように二重効用サイクル[3]が提案されている。Fig.1-1 に吸着式二重効用サイクルの概略図を示す。吸着式二重効用サイクルでは、高温サイクルと低温サイクルで構成される。高温サイクルで高い熱源温度にて脱着した蒸気の凝縮潜熱を低温サイクルの脱着熱に利用する。高温サイクルからの凝縮熱により低温サイクルでは外部から脱着熱を投入しなくても済む。そのため、高温サイクルから得られた凝縮潜熱領分だけ COP が向上し、COP は 1.0 程度得られる。しかし、低温サイクルにおける脱着温度は、高温サイクルの脱着圧力により決定されるため、高い脱着温度を確保するためには、高温サイクルの排熱温度を単効用サイクルより高温に設定する必要がある。

先行研究では、シリカゲルを用いた静的解析により二重効用サイクルの駆動特性を評価している。静的解析では、80℃以上の脱着温度において吸着式二重効用サイクルが駆動可能であり、単効用より高い COP が得られることが報告されている[4]。また、吸着式二重効用サイクルでは、低温サイクルにおける吸着材と熱交換器の顕熱および脱着熱は高温サイクルから供給されるため、低温、高温サイクルでの各サイクルで搭載する吸着材重量の割合によって二重効用サイクルの冷熱量および COP が変化する。しかし、先行研究においては、脱着蒸気の凝縮熱における吸着コアの加熱を実験検討[5][6]により評価しているが、吸

着材の蒸気凝縮における脱着速度や、高温、低温各サイクルにおける速度評価した例は報告されていない。

また、吸着式冷凍機はバッチ式システムであるため、高温温度の排熱を投入すればするほど吸脱着過程における顕熱ロスが増大し、COP 低下を引き起こす。そのため、二重効用サイクルでは、より低温排熱で脱着可能な吸着材の選択や吸着材の組合せにより、より低温で駆動し、COP が向上するような工夫が必要となる。

これらの背景から本研究では、吸着式冷凍機の二重効用サイクル COP の向上を目的として、脱着過程における吸着材の脱着速度を評価した。二重効用サイクルにおける高温サイクルでは、脱着速度に対する高温熱源温度の影響を評価し、低温サイクルでは高温サイクルから得られる脱着蒸気を想定した凝縮熱による脱着速度を評価し、サイクルの動的特性を評価した。また、二重効用サイクルにおける新しいサイクルの提案として、断熱圧縮機を付加した圧縮機付加型のサイクルを提案し、その静的解析により、従来の二重効用サイクルに対する優位性を評価した。



FAM-Z01A1, B1は高温サイクルであり, FAM-Z01A2,B2は低温サイクルである  
 低温サイクルでは, 冷却水と高温サイクルからの脱着蒸気流路(Stream A,B)の切り替えにより吸着, 脱着過程が切り替わる.  
 高温サイクルでは従来の吸着式冷凍機よりも高い熱源温度を投入することで圧力の高い蒸気が低温サイクルへ移動し, 凝縮することで凝縮熱を脱着熱に利用する.

Fig.1-1 二重効用サイクルの概略図

## 2.定容法を用いた吸脱着速度に関する検討

本研究では、一般的な吸着式冷凍機で使用されている吸着材三菱樹脂製ゼオライト吸着材 FAM-Z01 を用いた二重効用サイクルを検討した。二重効用サイクルでは、蒸発器、凝縮器、高温サイクルで駆動する吸着器 1,2, 低温サイクルで駆動する吸着器 3,4 で主に構成する。吸着過程では高温、低温サイクルともに冷却水で吸着熱を除去する。脱着過程において、吸着器 3,4 は凝縮器も兼ねており、高温サイクルの吸着器 1,2 で脱着した冷媒蒸気は吸着器の熱交換流体流路で凝縮し、低温サイクルの脱着熱や顕熱上昇に利用される。そのため、低温サイクルは高温サイクルと異なり、脱着蒸気の凝縮熱により脱着が進行する。本検討において高温サイクルでは、高温度の熱媒で加温すると仮定し、低温サイクルでは、高温サイクルからの脱着蒸気で再生するとした。

一般的な吸着式冷凍機では、吸着材と熱交換器を一体とした吸着コアが吸着器に設置されている。吸着材は熱交換器の伝熱面に対して粒子が充填されており、吸着材充填層を介して、吸脱着熱の伝熱、水蒸気の物質移動が行われる。本検討では、吸着コアの一部を模擬した単純な吸着材充填層における吸脱着速度を測定した。

### 2-1 実験装置および実験条件

実験装置の概略図を Fig.2-1(a), 反応器セルの詳細を Fig.2-1(b)に示す。本実験装置は、定容法を用いた実験装置であり、吸着材の吸脱着量を水蒸気タンクの圧力変動にて計測する。本実験装置は蒸発器、真空ポンプ、水蒸気タンク、反応器セルで構成され、各器間にはバルブが設置されている。また、蒸発器、反応器には恒温槽が取り付けられており、任意の温度に設定でき、水蒸気タンクは恒温室に設置され、水蒸気が凝縮しないような作りとなっている。水蒸気タンクには圧力センサ(ULVAC 社製、セラミックキャパシタンスマンオメータ CCMT-100D,-1000D)を設置し、圧力を測定した。水蒸気タンクおよび反応器セルには白金測温抵抗体により温度の経時変化が測定可能である。

反応器セルである NW50 のフランジに FAM-Z01 吸着材粒子(5  $\mu$ m)を 0.12g 充填した。反応器セルと水蒸気タンクは予め 5Pa 以下になるまで真空引きする。吸着過程では、冷却水を流し、吸着材の吸着熱を除熱した。脱着過程では、高温サイクルでは、高温流体により熱供給した。低温サイクルでは、蒸発器 2 から発生した水蒸気にて熱供給した。吸脱着過程における実験条件を Table 2-1 にまとめる。

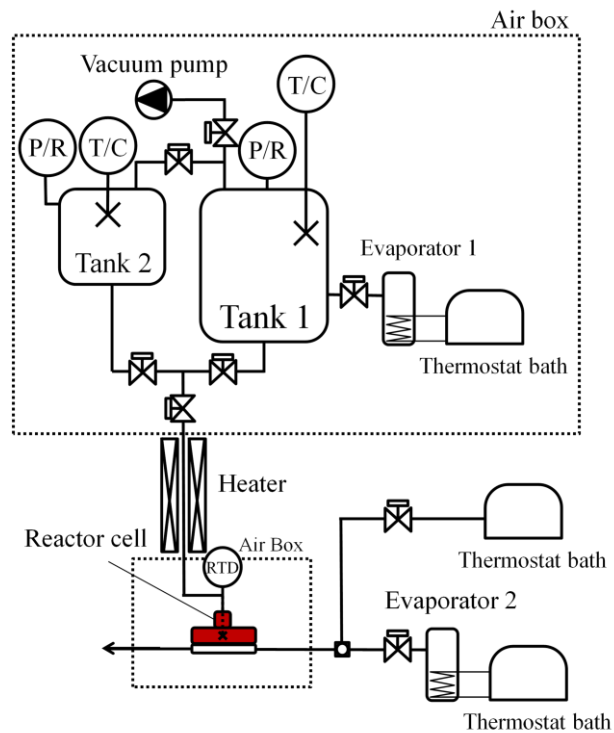


Fig.2-1(a) 定容法の実験装置図

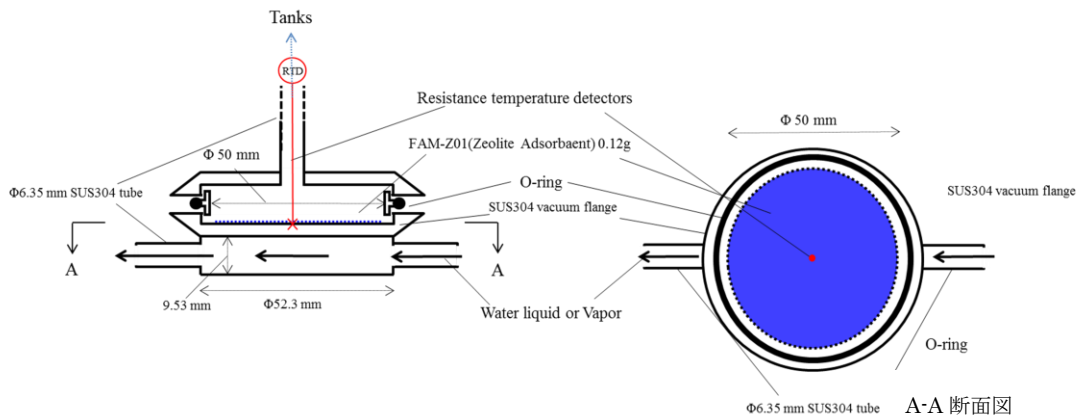


Fig.2-1(b) 反応器セル詳細図 (正面図, A-A 断面図)

Table2-1 吸脱着過程における実験条件

反応器セル温度	25~35°C	80~120°C	60°C
タンク水蒸気圧力	1.0~1.7 kPa	20kPa	4.23kPa
熱交換媒体	液媒	液媒	水蒸気



本実験系のタンクの体積，水蒸気圧力及び温度より水蒸気量を算出した．反応器セルのバルブを開くことで，充填した FAM-Z01 粒子が吸着しタンク内の圧力が低下する．その圧力の低下量より，実験で得られた吸着材当たりの吸着量を計算した．本実験系では，吸脱着に伴う変動圧力量は，タンクの全圧に対して小さく，圧力センサの測定誤差を含めた測定精度を 5%以内の変動に収まるようにタンク容積および吸着材充填量を決定している．

以下に水蒸気量を算出する式を示す．

$$\Delta n_{ads} = n_{initial} - n_{tank} = \frac{\Delta P_{tank} \cdot V_{tank}}{R \cdot T_{tank}} \quad (2-1)$$

$$q_{experiment} = \frac{\Delta n_{ads} \cdot m_{water}}{W_{Ads}} \quad (2-2)$$

## 2-2 実験結果

### 2-2-1 吸着過程における吸着速度

Fig.2-2 に反応器セル温度 25°Cにおけるタンク圧力の変化履歴を示す．タンク圧力変動量から式(2-1),(2-2)を用いて水蒸気吸着量を算出した．Fig.2-3,2-4,2-5 に各温度，水蒸気圧力に対する吸着速度の実験結果を示す．本実験における吸着材充填層厚みはマイクロメータにより充填層部分の数か所を計測し，50-100 μmであった．吸着過程では，反応器セルの冷却温度が低下するにつれて，平衡吸着量が増大する．また各圧力，温度における平衡吸着量まで本実験では得られており，本実験装置では吸着量は精度よく測定可能である．実験結果より，各温度ともに初期の吸着速度は大きく，150 sec 以内で各温度,圧力条件での平衡吸着量に対して 80%以上吸着が完了している．

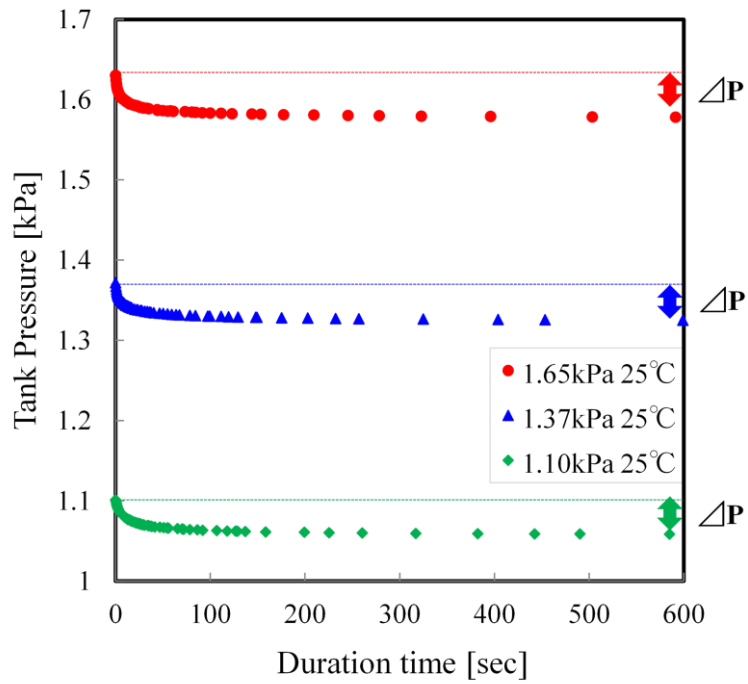


Fig.2-2 タンク 2 圧力変動の履歴例 (反応器セル温度 25°C)

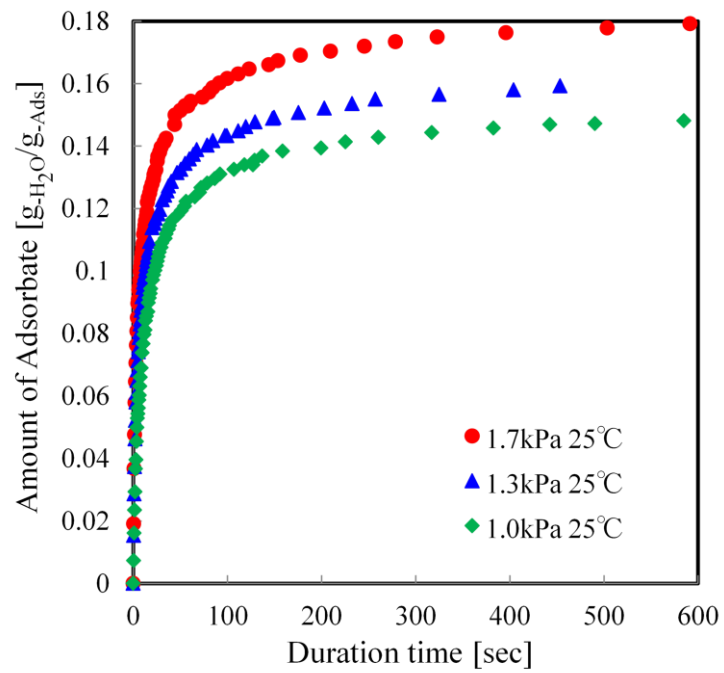


Fig.2-3 25°Cにおける吸着速度

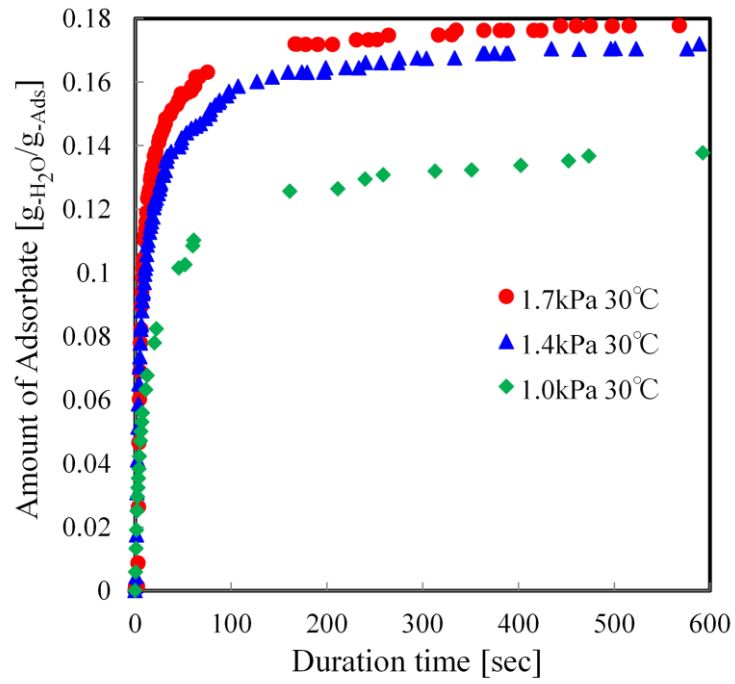


Fig.2-4 30°Cにおける吸着速度

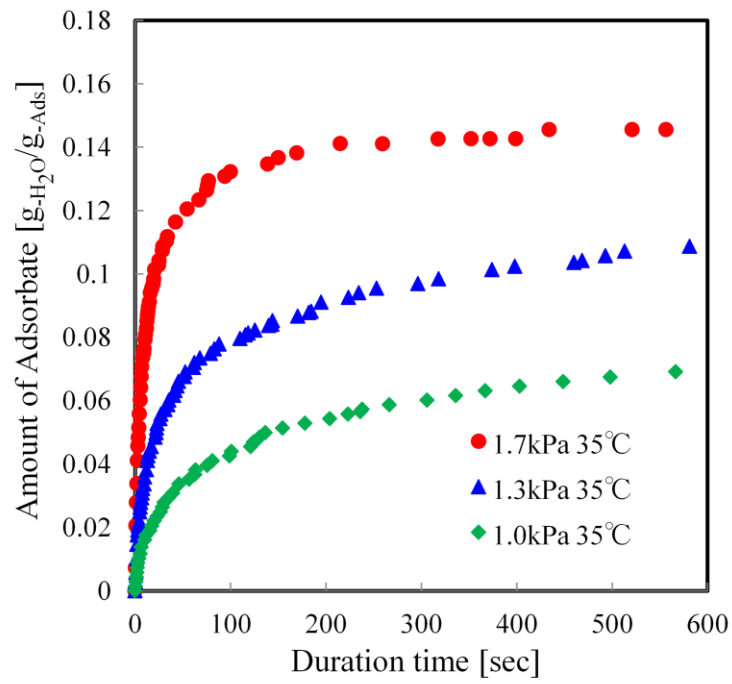


Fig.2-5 35°Cにおける吸着速度

## 2-2-2 高温、低温サイクルにおける脱着速度

二重効用における高温サイクルでは、低温サイクルの熱源となる凝縮熱を供給するため高い凝縮圧力での脱着となる。本検討では、吸着材 FAM-Z01 の脱着特性に着目し、20kPa を凝縮圧力とした。水蒸気圧力 20kPa では飽和水蒸気温度 60℃に相当し、低温サイクルでの FAM-Z01 は 60℃で十分に駆動する。

高温サイクルの脱着過程を想定し、脱着速度に対する反応器セル温度の影響を Fig.2-6 に示す。吸着材充填重量は 0.12g であり、各温度ともに吸着過程の条件は、1.2kPa, 30℃である。脱着温度が上昇するにつれて、吸着材重量当たりの平衡脱着量が増大する。脱着温度 100℃において、平衡脱着量は 0.143 g/g 得られる。この脱着量は、吸着過程 1.2kPa, 30℃条件での吸着量に対して 95%に相当する。しかし 90℃では、0.105g/g と 55%まで低下する。二重効用サイクルを駆動する際には、平衡量を考慮すると吸脱着量が増大する条件が好ましく、100℃以上の熱源温度が必要であることがわかる。また、100℃以上における脱着速度は十分に速く、30sec 以内でほぼ平衡量にまで達している。これは、吸着過程の吸着材充填層の厚みと同等であり、吸着材充填層の伝熱、物質移動抵抗は小さいためである。そこで、吸着材の充填層の厚みを変更し、脱着速度に対する吸着材充填層の厚みの影響について評価した。反応器セルである NW50 のフランジの充填面積を 1/2, 1/4 とし、平均充填厚みを測定したところ、1/2 では 100-125  $\mu\text{m}$ 、1/4 では 180-200  $\mu\text{m}$  の充填層厚みであった。Fig.2-7 に 100℃における充填層厚みに対する脱着速度を示す。充填層の厚みが大きくなるにつれて、吸着材充填層の伝熱と物質移動の抵抗が増大し、平衡時間も増大することがわかる。一般的な吸着式冷凍機の吸着コアの吸着材充填層の厚みは、150-200  $\mu\text{m}$  で構成されている[7][8]。本試験における脱着速度は 100sec 程度で平衡に達しているため、十分に脱着速度が速いことがわかる。二重効用における高温サイクルでは、脱着速度は十分に速いため、脱着蒸気により、低温サイクルへの凝縮熱供給は可能であることが示唆される。

次に低温サイクルにおける脱着速度について検討した。蒸発器 2 では、20kPa の蒸気を反応器セルに供給し、反応器熱交換流路の温度が一定になった状態から反応器と水蒸気タンクバルブを開き、脱着速度を評価した。Fig.2-8 に実験結果を示す。

蒸発器 2 から供給した水蒸気で再生した条件と通常の単効用熱媒で再生させた条件を示す。また、蒸気で再生させた時の充填層の温度の経時変化も示す。実験結果より、充填層温度では、バルブ解放直後は脱着に熱が利用されるため、瞬時に充填層温度が低下するが、低下幅としては 0.5℃程度であり 60sec 程度で定常値に回復した。さらに、凝縮熱による蒸気での再生では 300sec 程度で平衡脱着量が得られていることがわかる。そのため、凝縮熱を

用いた蒸気による再生は可能であることがわかる。また、Fig.2-6 に示した 100°C以上の熱源温度で再生する高温サイクルの脱着速度と比較すると、低温サイクルの方が平衡までに達する時間が極端に遅いことがわかる。高温サイクル、低温サイクルともに本実験系での吸着材充填層の厚みが等しく、吸着材充填層の伝熱・物質移動抵抗が同等の値である。しかし、高温サイクルの脱着条件では、低温サイクルと比較し、高温、高圧条件であったため、蒸気密度が高く、充填層内の水蒸気移動速度が大きいため、脱着速度が大きいと推測される。そのため、本実験の条件で二重効用サイクルを構築すると脱着過程では、低温サイクルが脱着過程の速度を決定する要因となることがわかる。

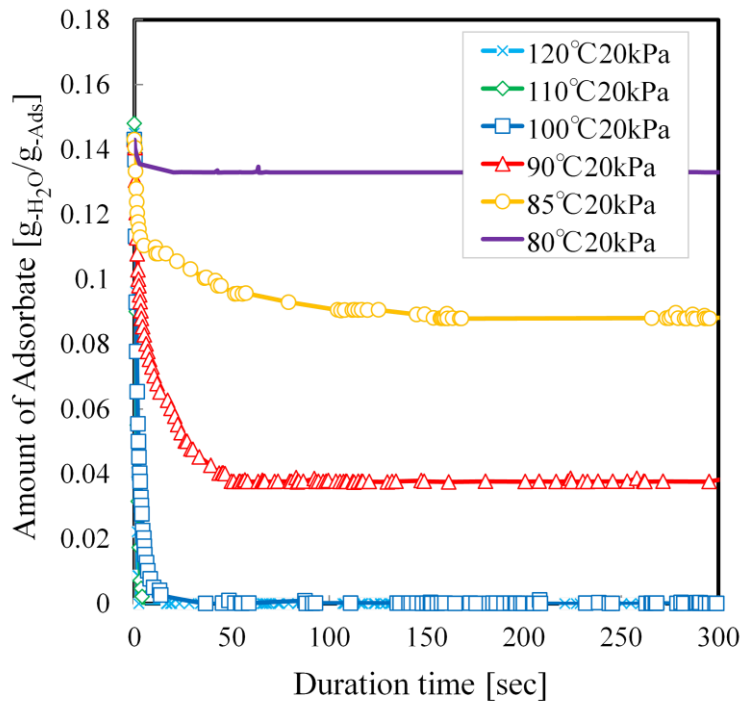


Fig.2-6 高温サイクルの脱着速度に対する温度の影響

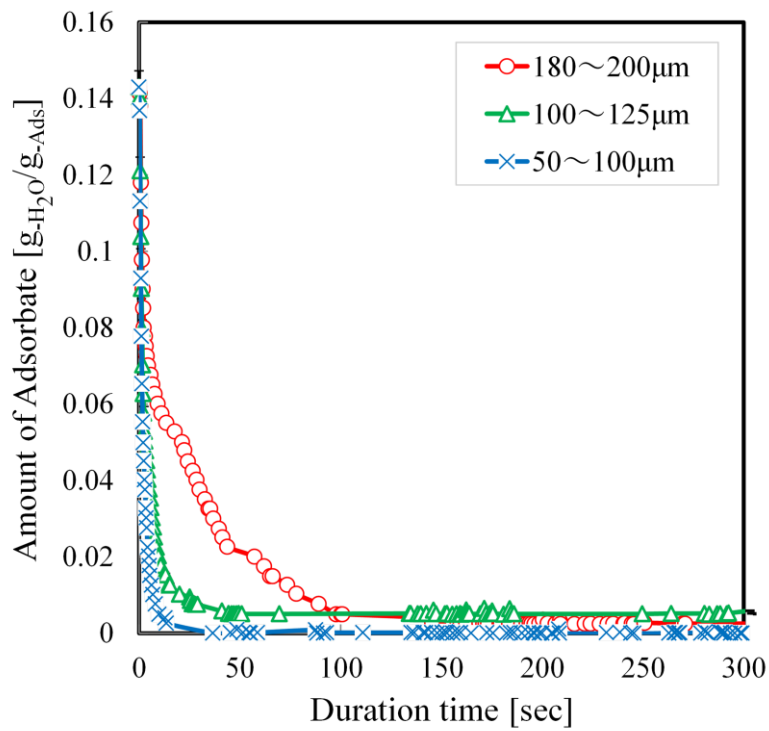


Fig.2-7 脱着速度に対する充填層厚みの影響

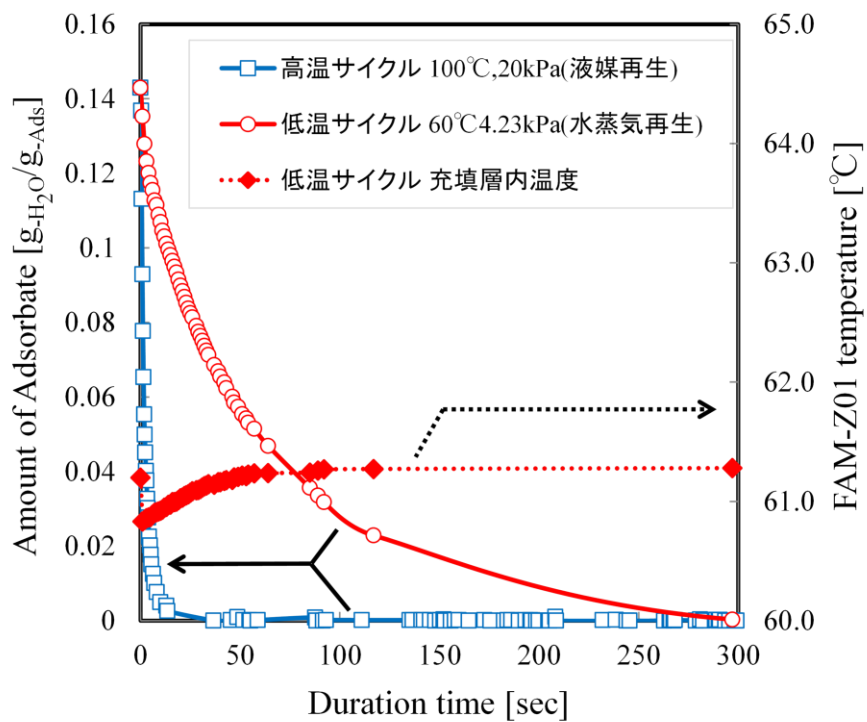


Fig.2-8 低温サイクルの脱着速度および充填層の温度履歴

### 2-3 まとめ

本節では FAM-Z01 を用いた吸着式冷凍機の二重効用サイクルに着目し、高温、低温サイクルの吸脱着速度について検討した。吸着式冷凍機の吸着コアを模擬した吸着材充填層での吸脱着速度を定容法にて測定し、高温、低温サイクルのサイクル速度への影響を評価した。

- ・ 吸着過程においては、50  $\mu\text{m}$  吸着材充填層、1.0~1.7kPa 水蒸気圧での条件では、0.8 の吸着率に達するまで 150sec 程度であることがわかった。
- ・ 高温サイクルにおける脱着過程において、20kPa の凝縮圧力では、100°C以上の熱源温度では、吸着量差 0.14 g/g 以上得られ、脱着平衡に達する時間も 30sec と十分に早い。また、吸着材充填層厚みを 200  $\mu\text{m}$  としても 120sec で脱着平衡に達する。
- ・ 低温サイクルにおける脱着過程において、4.2kPa, 60°Cの条件では、水蒸気による凝縮熱を用いた脱着が可能であることがわかった。脱着速度は、低温サイクルの方が高温サイクルより小さく、脱着過程での速度決定因子であることが予想される。



### 3.断熱圧縮機を用いた圧縮機付加型二重効用サイクルの静的解析

#### 3-1 熱駆動型サイクルと圧縮機付加型サイクルの駆動操作

本研究では、吸着式冷凍機の二重効用サイクルにおいて成績係数(以下 COP)向上を目的とした圧縮機付加型サイクルを提案し、静的解析により、提案したサイクルの性能を評価した。提案する圧縮機付加型サイクルでは、断熱圧縮機を二重効用サイクルに組み込み、高温サイクルにおける冷媒蒸気を機械的な圧縮動力により強制的に昇圧することで低温サイクルの脱着熱へ利用することが可能になる。本研究では、従来の二重効用サイクルを熱駆動型サイクルとし、提案する断熱圧縮機を付加したサイクルを圧縮機付加型サイクルとした。

二重効用サイクルでは、蒸発器、凝縮器、高温サイクルで駆動する吸着器 1,2、低温サイクルで駆動する吸着器 3,4 で主に構成する。吸着器 3,4 では凝縮器も兼ねており、高温サイクルの吸着器 1,2 で脱着した冷媒蒸気は吸着器の熱交換流体流路で凝縮し、低温サイクルの脱着熱や顕熱に利用される。Fig.3-1 に熱駆動型のサイクル操作を P-T 線図上に示す。P-T 線図から、吸着過程では、蒸発器から冷媒が吸着器へ移動し、冷房熱が生成される。この時、吸着した際に発生する吸着熱は環境温度にて供給される冷却水にて除熱される。脱着過程では、高温サイクルでは、高温熱源にて吸着器が加熱され、冷媒が脱着する。脱着した冷媒蒸気は低温サイクルの吸着器に移動し、冷媒蒸気の圧力に相当する温度にて凝縮する。高温サイクルより脱着した冷媒蒸気の圧力が高いほど、低温サイクルにおける脱着温度も高くなる。低温サイクルでの吸着材の吸着量差を得るためには、より高い脱着温度が必要となるため、高温サイクルでの脱着温度も高い温度となる。

Fig.3-2 に新規提案する圧縮機付加型サイクルの概略図を示す。断熱圧縮機は、高温サイクルと低温サイクルの吸着器間に設置する。断熱圧縮機は電力を投入されることで高温サイクルの脱着蒸気を吸引し、昇圧して低温サイクルの吸着器に吐出する。Fig.3-3 に圧縮機付加型サイクル操作を P-T 線図上に示す。高温サイクルにおける脱着圧力が小さくても強制的に吸引することで低温熱源でも脱着することが可能となる。さらに、断熱圧縮した冷媒蒸気は、投入した断熱仕事分だけ加熱され、低温サイクルの吸着器に移動する。そのため、断熱圧縮仕事も吸着器の投入熱として利用することが可能となり、COP 向上の効果が期待できる。Table 3-1 に圧縮機付加型サイクルにおける操作 STEP を示し、以下に説明する。

1) STEP1 は吸脱着過程に向けた準備工程である。吸着器 1,3 では吸着過程に向けて、環境温度の冷却水で吸着器を冷却する。また、吸着器 2 では脱着過程に向けて、高温熱源で加熱する。この時、吸着器 4 では吸着過程後の状態のままである。

2)STEP2 は吸脱着過程である。吸着器 1,3 では蒸発器と連結し、冷媒の蒸発潜熱により冷房熱を生成する。吸着器では、吸着熱を環境温度にて冷却し除熱する。また吸着器 2 では高温熱源から脱着熱が供給され脱着蒸気が生成される。脱着蒸気は断熱圧縮機へ送られる。その後昇圧された冷媒蒸気は吸着器 4 に送られ、冷媒蒸気の顕熱および凝縮熱にて吸着器 4 を加熱、脱着が生じる。

3)STEP3,4 では、対となる吸着器が STEP1,2 で切り替わり駆動する。ここでは吸着器 1 と 2,吸着器 3,4 が対となるペアである。

4)STEP4 が終了すると、再度 STEP1 に戻り、操作が連続で行われる。

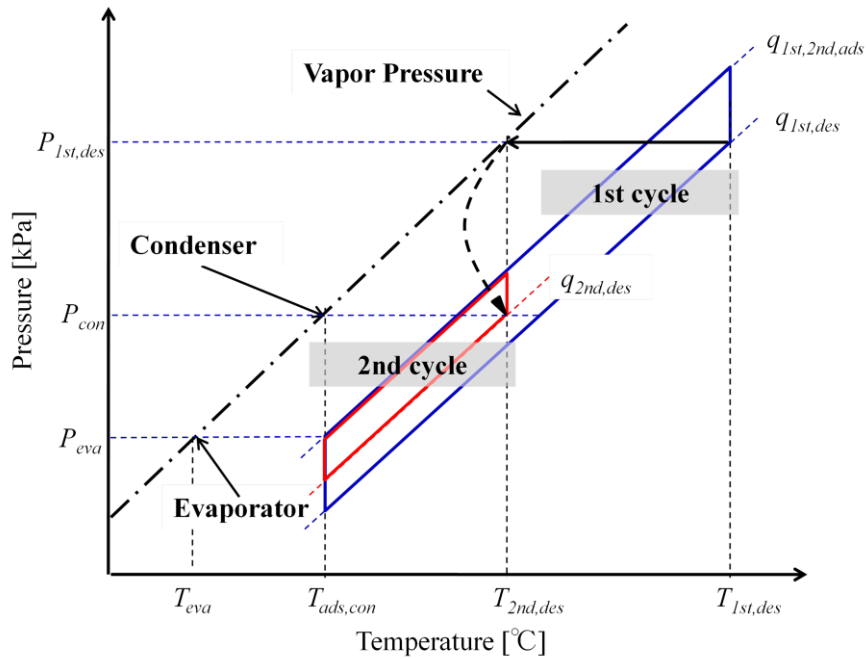
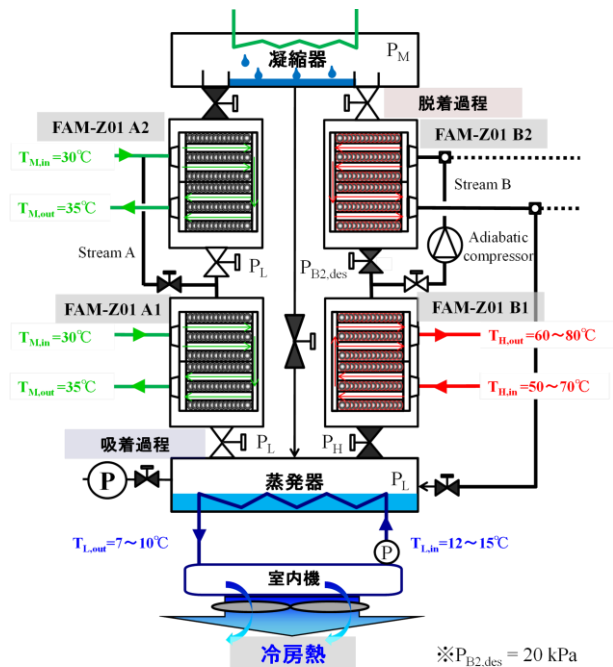


Fig.3-1 熱駆動型二重効用サイクルの P-T 線図



FAM-Z01A1, B1は高温サイクルであり, FAM-Z01A2, B2は低温サイクルである  
 低温サイクルでは, 冷却水と高温サイクルからの脱着蒸気流路(Stream A, B)の切り替えにより吸着, 脱着過程が切り替わる。  
 高温サイクルからの脱着蒸気は, 断熱圧縮機を通過し, 吸引及び圧縮されて低温サイクルへ移動する

Fig.3-2 圧縮機付加型二重効用サイクル

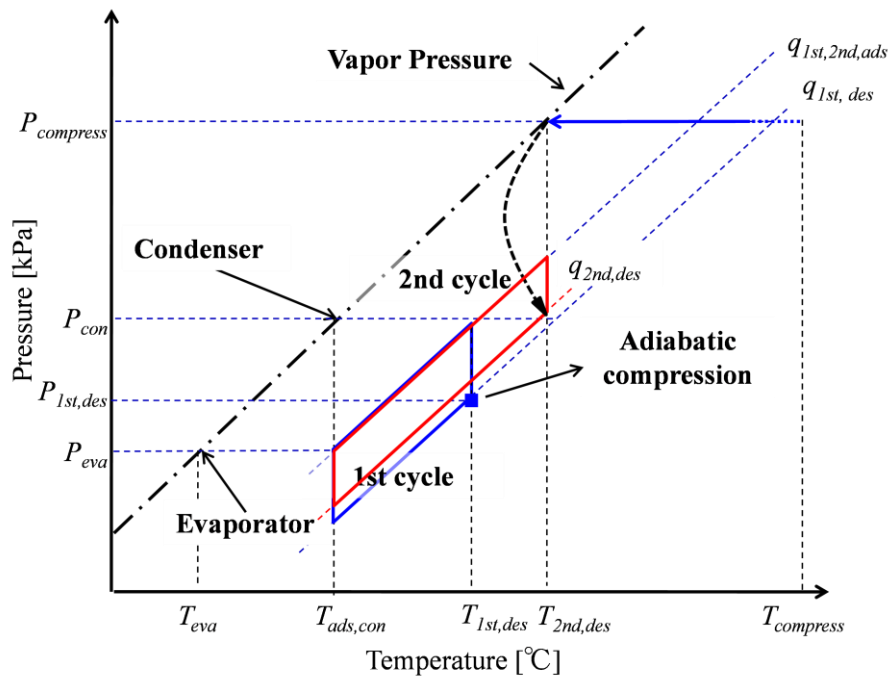


Fig.3-3 圧縮機付加型サイクルの P-T 線図

Table3-1 サイクルステップ

STEP	Adsorber1	Adsorber2	Adsorber3	Adsorber4
1	Pre-cooling	Pre-heating	Pre-cooling	Pre-heating
2	Adsorption	Desorption	Adsorption	Desorption (heat from Adsorber2)
3	Pre-heating	Pre-cooling	Pre-heating	Pre-cooling
4	Desorption	Adsorption	Desorption (heat from Adsorber1)	Adsorption

### 3-2 静的解析における仮定条件および数学的モデル

本解析では、圧縮機付加型サイクルにおける吸着材当たりの冷熱量(以下 SCE)と成績係数(以下 COP)を評価した。COP は、従来の二重効用サイクルとは異なり断熱圧縮機を利用するため、投入熱量基準の COP とは異なる評価指標が必要である。そこで、圧縮機に投入した電力基準の  $COP_{electricity}$ 、投入した熱量および電力量を総合したサイクル全体の  $COP_{cycle}$  の2つを評価指標として用いた。また、SCE および  $COP_{electricity}$ 、 $COP_{cycle}$  はサイクルの P-T 線図上での平衡状態の温度、圧力、吸着量、断熱圧縮機の仕事量から求めた平衡値であり、サイクル時間の項を含んでいない。また、熱交換器、各器における系外への熱損失の影響も考慮していない。本解析では、圧縮機付加型サイクルと比較するため従来の単効用サイクル、二重効用サイクルも同様に解析した。

本研究では、冷媒として水蒸気を選定した。冷媒である水蒸気の温度と圧力に関しては以下の Antonie の式が成り立つとした[9]。

$$P_w = 133.32 \times \exp\left(18.3 - \frac{3820}{T - 46.1}\right) \quad (3-1)$$

利用する吸着材はゼオライト吸着材である FAM-Z01(三菱樹脂製)を選択した。FAM-Z01の吸着量は吸脱着温度による温度依存性が非常に大きく、吸脱着相対圧における吸着量は高温になればなるほど小さくなる性質を持つ。Fig.3-4 に FAM-Z01 の吸着等温線を示す。吸着等温線を基に温度、圧力から FAM-Z01 の平衡吸着量を算出する。解析で使用した物性値を Table3-2 に示す。

二重効用サイクルでは高温サイクルの凝縮熱量が低温サイクルの供給熱量に影響する。本解析では、高温サイクルの吸着材重量を 1.0 kg と固定し、低温サイクルの吸着材重量をパラメータとした解析をすることで、SCE および  $COP_{electricity}$ 、 $COP_{cycle}$  に対する吸着材の重量割合の影響を検討した。以下に吸着材重量比の式を示す。

$$r = \frac{W_{2nd}}{W_{1st}} \quad (3-2)$$

熱駆動型サイクルにおける吸着過程では、高温、低温サイクルともに吸着器の圧力は、連結される蒸発器の圧力となる。脱着過程では、高温サイクルを脱着した冷媒蒸気が低温サイクルにおいて凝縮するため、低温サイクルの脱着温度は高温サイクルの凝縮温度と等しくなる。高温サイクルの脱着圧力は低温サイクルの脱着圧力と温度に影響する。高温サ

イクルにおける脱着蒸気の凝縮熱量及び過熱顕熱量は全て低温サイクルへの供給熱となり、脱着熱と吸着器加熱への投入顕熱量に使用されると仮定した。以下に収支式を示す。

$$Q_{1st,con} = Q_{2nd,des} + Q_{2nd,sens} \quad (3-3)$$

上記で得られた値より、SCE と COP を計算した。蒸発器から得られる冷熱量、高温サイクルで得られる脱着熱量、および吸着器の顕熱量を以下の式で示す。また、脱着過程時における低温サイクルの脱着熱、吸着器顕熱は高温サイクルから供給される凝縮熱を利用しているため COP の計算には含まれない。

$$Q_{cold} = Q_{1st,cold} + Q_{2nd,cold} \quad (3-4)$$

$$Q_{1st,cold} = W_{1st,Ads} \int_{q_{1st,des}}^{q_{1st,ads}} [\Delta H_{eva} - Cp_w(T_{con} - T_{eva})] dq \quad (3-5)$$

$$Q_{2nd,cold} = W_{2nd,Ads} \int_{q_{2nd,des}}^{q_{2nd,ads}} [\Delta H_{eva} - Cp_w(T_{con} - T_{eva})] dq \quad (3-6)$$

$$Q_{1st,des} = W_{1st,Ads} \int_{q_{1st,des}}^{q_{1st,ads}} \Delta H_{des} dq \quad (3-7)$$

$$Q_{2nd,des} = W_{2nd,Ads} \int_{q_{2nd,des}}^{q_{2nd,ads}} \Delta H_{des} dq \quad (3-8)$$

$$Q_{1st,sens} = W_{1st,Ads} \int_{T_{1st,ads}}^{T_{1st,des}} (q_{1st,ads} \cdot Cp_{w,liquid} + Cp_{Ads}) dT \quad (3-9)$$

$$Q_{2nd,sens} = W_{2nd,Ads} \int_{T_{2nd,ads}}^{T_{2nd,des}} (q_{2nd,ads} \cdot Cp_{w,liquid} + Cp_{Ads}) dT \quad (3-10)$$

$$SCE = \frac{Q_{cold}}{W_{1st,Ads} + W_{2nd,Ads}} \quad (3-11)$$

$$COP_{cycle} = \frac{Q_{cold}}{Q_{1st,des} + Q_{1st,sens}} \quad (3-12)$$

圧縮機付加型サイクルでの解析において使用した物性値は熱駆動サイクルと同様である。基本条件を Table3-3 に示す。冷水，冷却水の温度は熱駆動型と同様であり，熱源温度は 80°C 以下とした。

高温サイクルでは，熱源温度により脱着圧力および得られる吸着量差が異なる。そのため，断熱圧縮機の駆動は熱源温度における単効用サイクルと同等の脱着量が得られるまで圧縮機の仕事を加えると仮定した。また，熱源温度が 60°C 未満の温度条件では単効用サイクルでも吸着量差が得られない。そこで，圧縮機の仕事を増大させ，吸引する動力を追加し，熱源温度 60°C における高温サイクルで得られる吸着量差に相当する脱着圧まで駆動する。吸引された脱着蒸気は 20kPa まで昇圧すると固定した。断熱圧縮機における仕事量は過熱水蒸気表から圧縮前後における比エンタルピー差を読み取り計算した。また圧縮機に投入した電力量は圧縮効率により仕事量が決まる。以下に断熱圧縮式を示す。本解析における圧縮効率は 0.1 から 1.0 を想定した。

$$Q_{compress} = (q_{1st,ads} - q_{1st,des}) \cdot W_{Ads} \cdot (h_{compress} - h_{1st,des}) \quad (3-13)$$

$$Q_{electricity} \cdot \eta = Q_{compress} \quad (3-14)$$

断熱圧縮機を付加することで高温サイクルの水蒸気顕熱，凝縮熱に加えて圧縮仕事相当の熱量が低温サイクルへの供給熱となる。低温サイクルでは，吸着材が全て 60°C に加熱され，残りの熱量が脱着熱として利用されるとした。また，供給熱が低温サイクルで利用する熱 (脱着熱+吸着材顕熱) の総和量より大きい場合はサイクルに利用されない余剰熱とした。

本解析で提案する圧縮機付加型サイクルでは，投入する排熱に加えて電力を投入する。そのため，熱駆動型サイクルにおいて算出した  $COP_{cycle}$  に加えて，投入した電力量を加味しサイクルに投入したエネルギー量に対する冷房熱生成量の比として  $COP_{cycle}$  を求めた。さらに，投入した電力量に対する冷房熱生成量の比とした  $COP_{electricity}$  も算出した。これは，本サイクルでは，冷房熱生成のためにエクセルギーの高い電力を投入しているためである。以下に圧縮機付加型サイクルにおける高温，低温サイクルの熱収支式および  $COP_{cycle \cdot electricity}$  算出式を示す。

$$Q_{1st,con} + Q_{compress} \geq Q_{2nd,des} + Q_{2nd,sens} \quad (3-15)$$

$$COP_{electricity} = \frac{Q_{cold}}{Q_{electricity}} \quad (3-16)$$



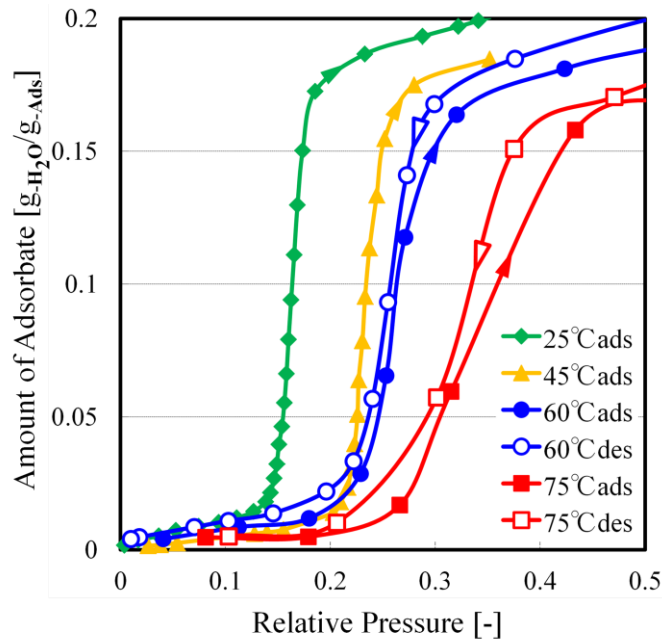


Fig.3-4 FAM-Z01 吸着等温線

Table3-2 水蒸気および吸着材の物性値

Symbol	Value	Unit
Specific heat of FAM-Z01	0.805	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Specific heat of water liquid	4.19	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Specific heat of water vapor	2.2	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Heat of FAM-Z01 Desorption	$3.1 \times 10^3$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
Latent heat of water vapor	$2.4 \times 10^3$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table3-3 基本条件

1 <sup>st</sup> adsorber heat source temperature	45~80 [°C]
Outlet compression pressure	20 [kPa]
2 <sup>nd</sup> adsorber heat source temperature	60 [°C]

### 3-3 解析結果

#### 3-3-1 吸着材重量当たりの冷熱量および成績係数に対する熱源温度の影響

圧縮機付加型サイクルに対する熱源温度の影響を評価した。本節での解析は吸着材重量比を 1.0、圧縮効率を 1.0 とした。熱駆動型および圧縮機付加型サイクルの SCE を Fig.3-5 に示す。比較のため、熱源温度 55, 80°Cにおける単効用サイクルの SCE も示す。Fig.3-6 に高温、低温サイクルで得られた冷熱量、圧縮機付加型サイクルで投入した圧縮動力の仕事量を示す。

熱駆動型サイクルにおける単効用、二重効用サイクルの比較より、80°Cにおける単効用サイクルの SCE は二重効用サイクルより大きい。これは、80°Cであれば単効用サイクルでも十分冷熱量が生成可能な条件であるが、二重効用サイクルでは、高温サイクルでの凝縮温度を高く設定するため脱着量が小さくなる。その影響により低温サイクルも冷熱量が得られないためである。また熱源温度が上昇するにつれて SCE が上昇するのがわかる。これは、熱源温度の上昇により高温サイクルの凝縮温度が高く、脱着が容易になり、低温サイクルの脱着が促進され、サイクル全体の冷熱量が増大するためである。

一方で、圧縮機付加型サイクルでは、80°C以下で駆動してもほぼ一定であり、また熱駆動型サイクルの定常値とほぼ変わらない SCE が得られる。これは、高温サイクルの吸着量差を圧縮機の機械動力により強制的に確保することで、高温サイクルの冷熱量を得る。加えて、昇圧することで高温サイクルの脱着蒸気の凝縮温度を高く設定可能とし、凝縮熱と圧縮仕事量の熱が得られる。そのため、低温サイクルの冷熱量も確保でき、サイクル全体の冷熱量が低下しない。また、単効用で得られる SCE が低下する 55°C以下の条件においても圧縮機付加型サイクルでは高い SCE で運転可能であることがわかる。これは、高温サイクルの脱着量確保のために圧縮機をより低い圧力まで吸引する。さらに昇圧するため圧縮機の仕事量が増加し、その分低温サイクルへの供給熱も増加する。また、熱源温度の低下により吸着材の顕熱加熱量も減るため、サイクル全体の冷熱量も増加することがわかる。

次に  $COP_{cycle}$  および  $COP_{electricity}$  を Fig.3-7 に示す。 $COP_{cycle}$  では、80°Cにおいて、熱駆動型サイクルにおける単効用、二重効用サイクルでは、二重効用サイクルの方が  $COP_{cycle}$  は高い。二重効用サイクルでは、熱源温度が上昇するにつれ、サイクルの冷熱量が増大するため  $COP_{cycle}$  も増大する。しかし、ある温度以上においては、 $COP_{cycle}$  は低下していく。これは、熱源温度上昇により吸着材の吸脱着量が徐々に飽和し、冷熱がほぼ一定になるためである。一方で、吸着器に投入する顕熱量は温度上昇と共に増大するため、 $COP_{cycle}$  は低下する。

圧縮機付加型サイクルでは、熱源温度が低下するにつれて  $COP_{cycle}$  が増大していることが

わかる。これは、断熱圧縮機により冷熱量を十分に得られることに加えて、熱源温度が低下するにつれて投入顕熱量の影響が小さくなるためである。熱源温度が低下するにつれて、圧縮機の仕事量が増大するため  $COP_{\text{electricity}}$  は低下する。しかし、熱源温度  $45^{\circ}\text{C}$  における  $COP_{\text{electricity}}$  は 10 以上得られる結果となる。そのため、圧縮機付加型サイクルにおける断熱圧縮の理論仕事量は生成する冷熱量に対して十分小さいことがわかる。

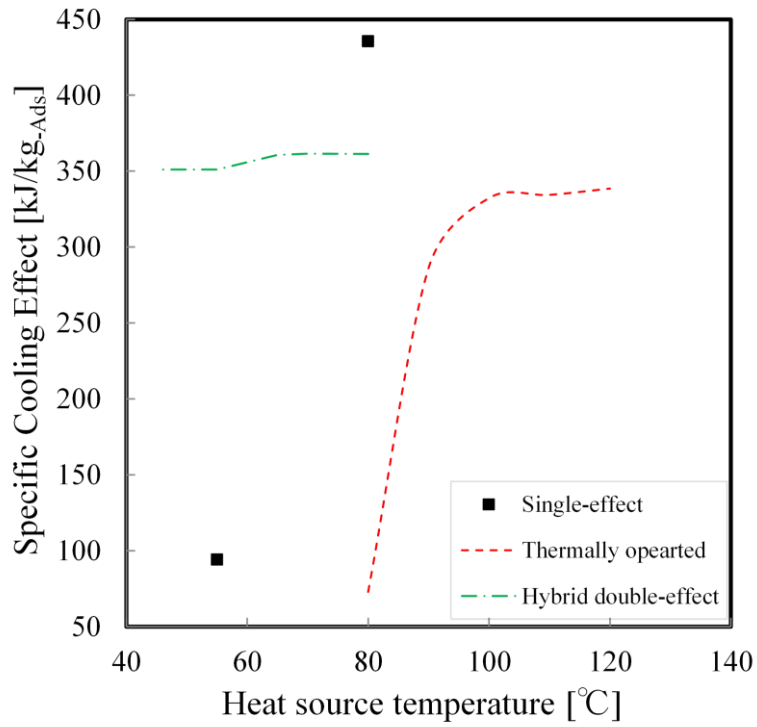


Fig.3-5 SCE に対する熱源温度の影響

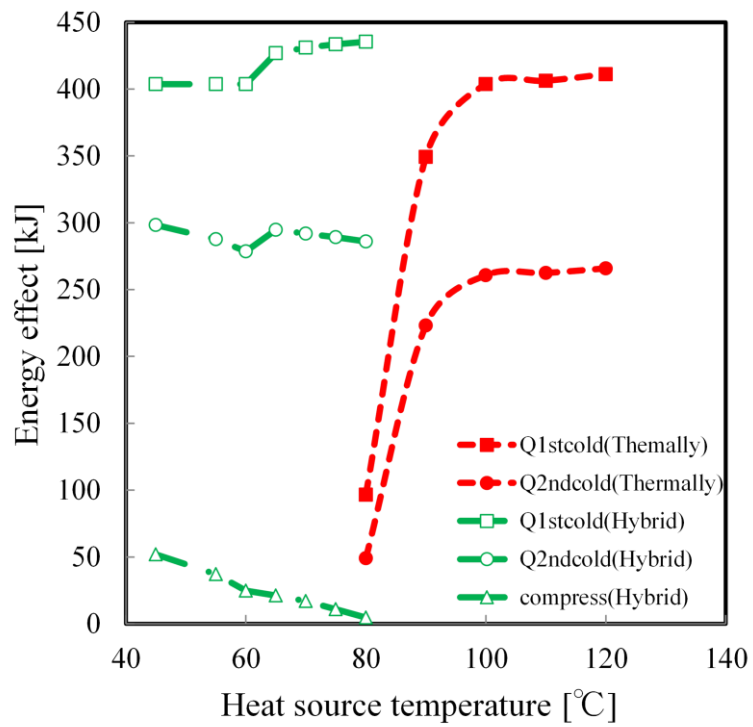


Fig.3-6 冷熱量, 圧縮動力に対する熱源温度の影響

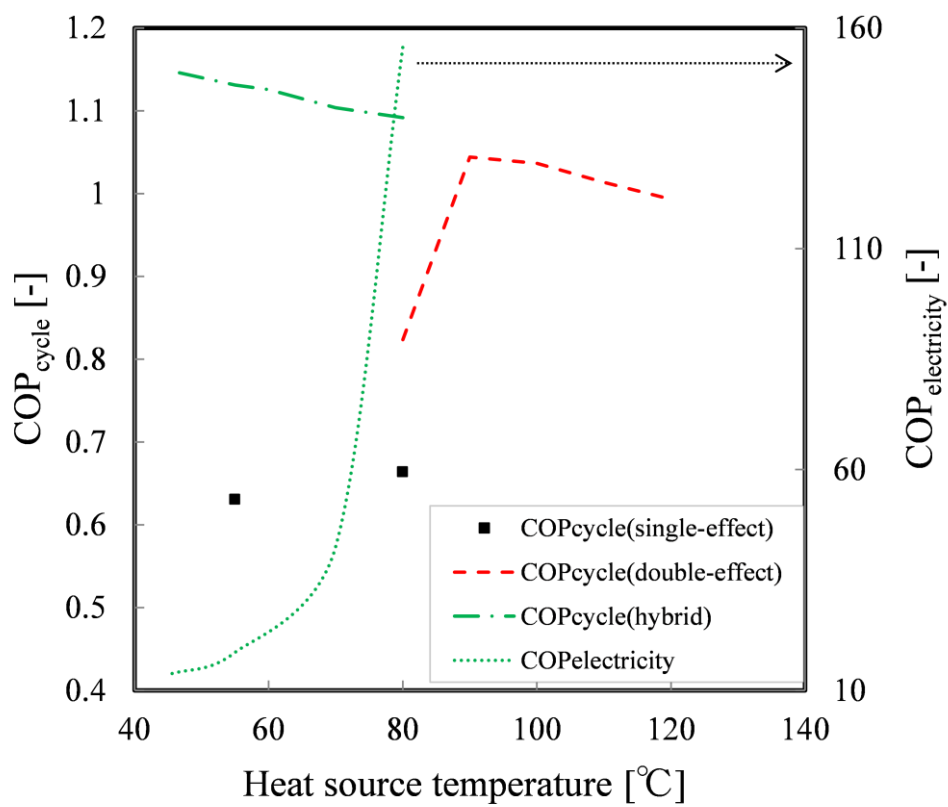


Fig.3-7 COP<sub>cycle,electricity</sub> に対する熱源温度の影響

### 3-3-2 吸着材重量当たりの冷熱量および成績係数に対する吸着材重量比の影響

SCE と  $COP_{\text{cycle,electricity}}$  に対する吸着材重量比  $r$  の影響を Fig.3-8,3-9,3-10 に示す。熱源温度を、熱駆動型サイクルでは、90, 120°C、圧縮機付加型サイクルでは 45,60 °C とした。吸着材重量比が小さくなるにつれて、SCE は増大し、ある重量比以下では、一定の値となる。この重量比を最適重量比とした。Fig.3-11 に高温、低温サイクルにおいて得られる SCE の一例を示す。また、Fig.3-12 に 60°C における低温サイクルの投入熱量割合の一例を示す。SCE では、高温サイクルにおいて得られる冷熱量は吸着材重量比が固定されているため、一定値であるのに対し、低温サイクルでは、吸着材重量比の影響を受ける。これは、低温サイクルにおいて吸着材重量が小さくなることで利用される吸着材の顕熱量が低下し、その分脱着量に利用され、冷熱量が増加するためである。最適重量比では、低温サイクルでの温度条件から算出される脱着熱量が最大となり、顕熱量と合わせて、供給熱と等しくなる。最適重量比より小さい吸着材重量比では、低温サイクルでの脱着熱量、吸着材顕熱量ともに低下するため、供給熱が一部余剰熱として得られる。低温サイクルにおける SCE は吸着材での吸着量差は一定となり、サイクル全体の SCE も一定となる。

$COP_{\text{cycle,electricity}}$  では、最適重量比において最大値が得られる。表に最適重量比に対する各サイクルの影響について示す。 $COP_{\text{cycle}}$  では、圧縮機付加型サイクルでは熱駆動型サイクルと比較し高い  $COP_{\text{cycle}}$  が得られることがわかる。これは、断熱圧縮機の仕事量に加えて、熱源温度の低温化に伴う吸着材顕熱量の低下による効果が得られるためである。 $COP_{\text{electricity}}$  では、熱源温度が低い 45°C での  $COP_{\text{electricity}}$  が低い。これは、昇圧する幅が大きく圧縮機の仕事量が大きいためである。また最適重量比以下での重量比では、圧縮機の仕事量も投入しても、余剰熱として算出されるため、十分に利用できないことがわかる。

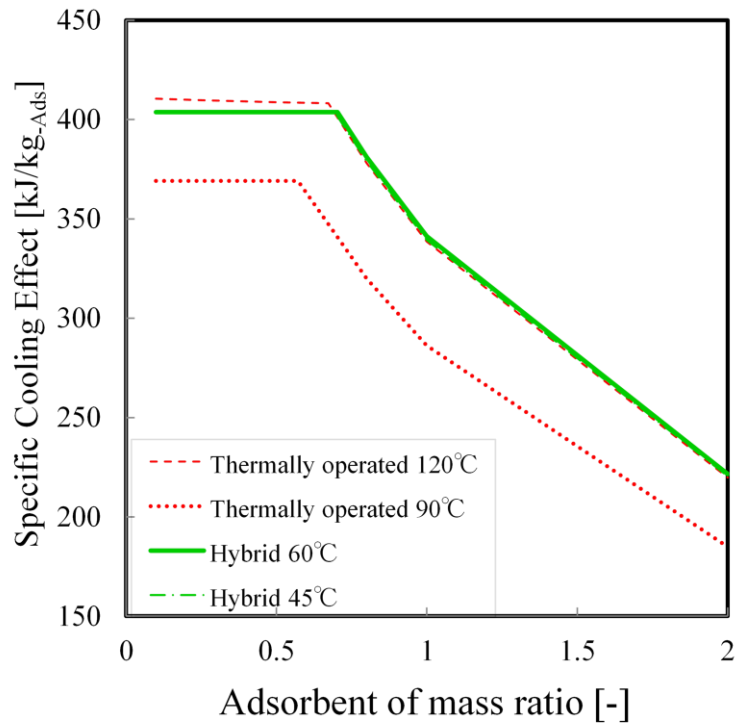


Fig.3-8 SCE に対する吸着材重量比の影響

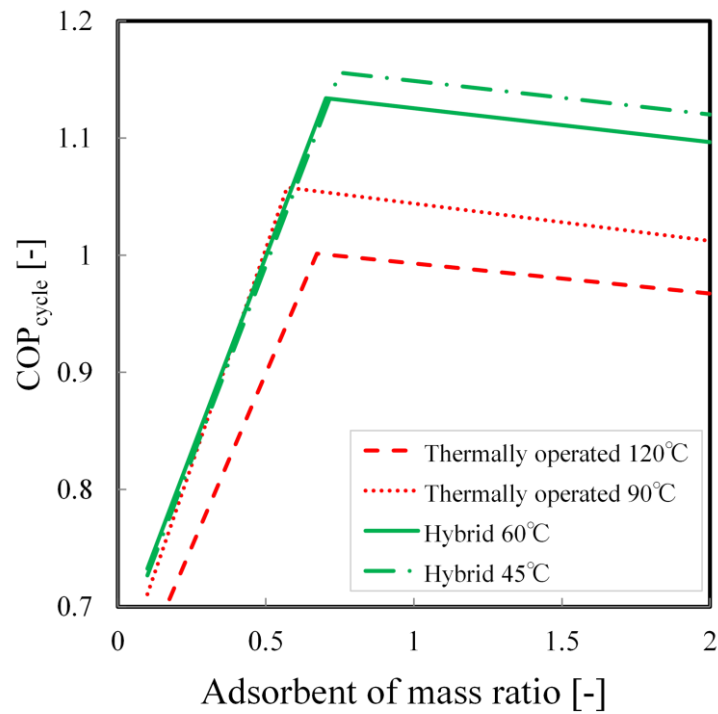


Fig.3-9COP<sub>cycle</sub> に対する吸着材重量比の影響

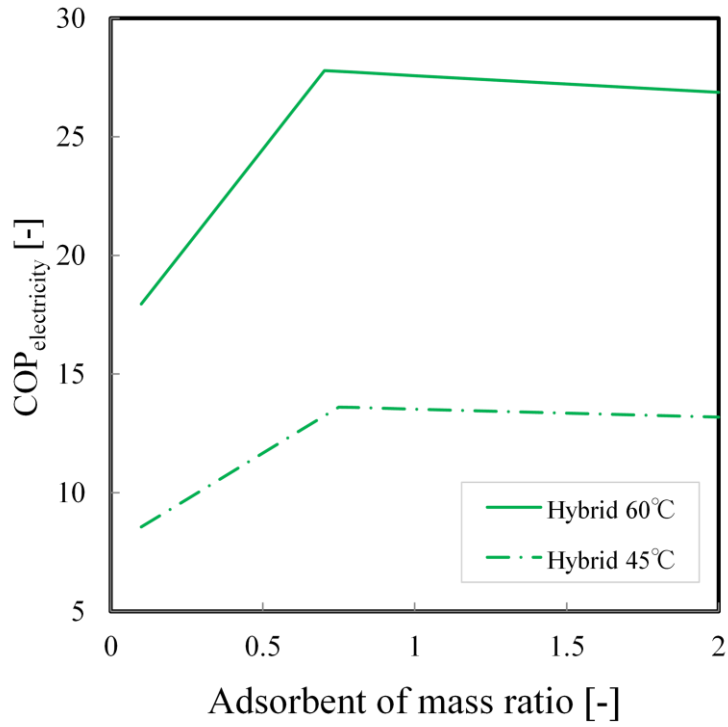


Fig.3-10 COP<sub>electricity</sub> に対する吸着材重量比の影響

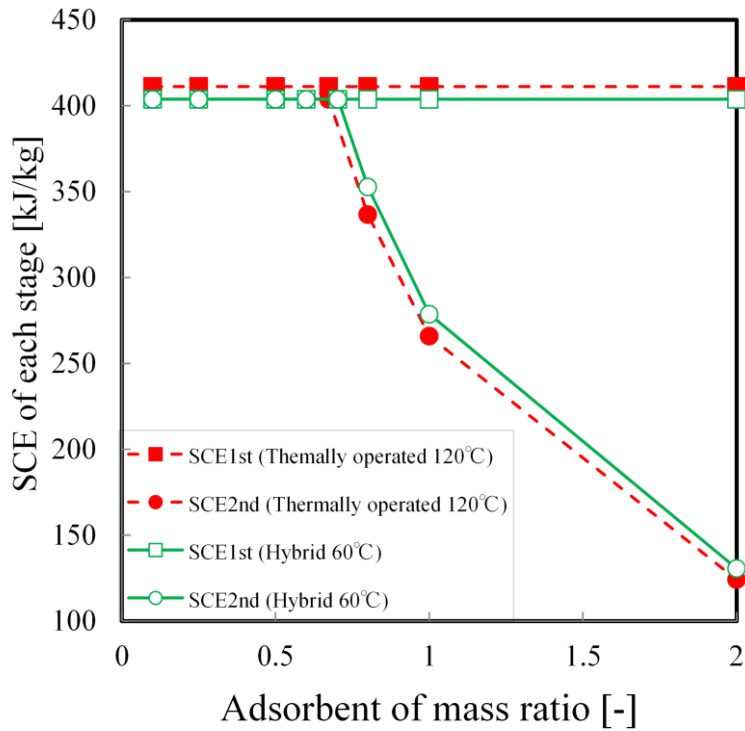


Fig.3-11 各サイクルの冷熱量に対する吸着材重量比の影響



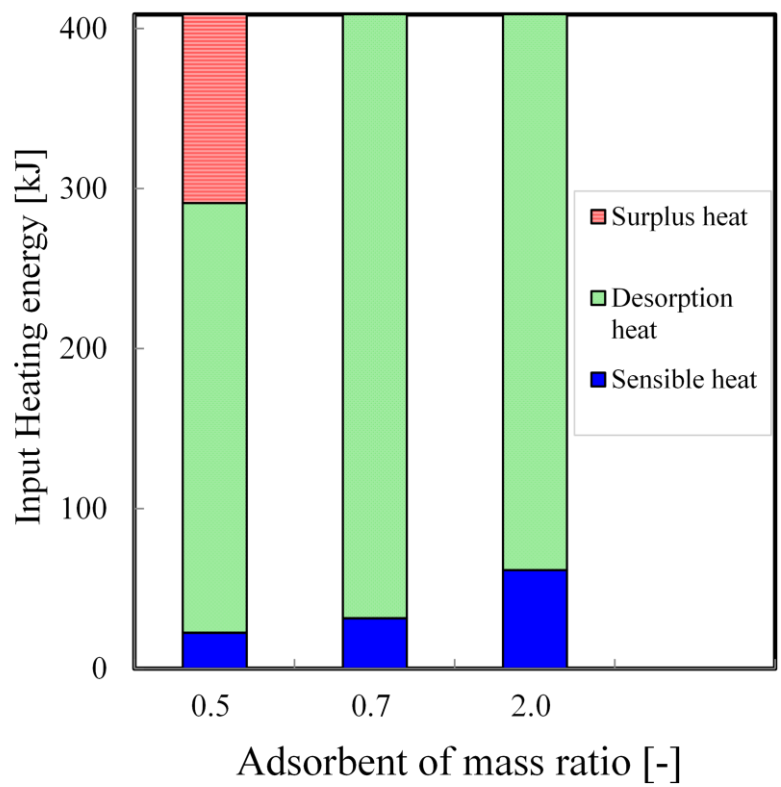


Fig.3-12 低温サイクルにおける投入熱量割合熱量

### 3-3-3 成績係数に対する断熱圧縮効率の影響

圧縮機付加型サイクルの  $COP_{cycle,electricity}$  に対する断熱圧縮効率の影響を Fig.3-13,3-14 に示す。吸着材重量比は 1.0 で、圧縮機付加型サイクルでは 45,60,80℃とし、熱駆動型サイクルでは、120℃とした。圧縮機付加型サイクルの COP では、圧縮機に投入する電力量が十分な仕事量として得られる効率に影響する。

$COP_{cycle}$  では、圧縮効率の高い条件において、圧縮機付加型の  $COP_{cycle}$  は熱駆動型より大きな値を示す。圧縮機付加型サイクルと熱駆動型サイクルで得られる SCE はほぼ等しい (Fig.3-8) に対して投入する吸着材顕熱量が異なる。その顕熱量の差に対して、圧縮機付加型サイクルでは、投入する仕事量が小さいため、 $COP_{cycle}$  が高い。また圧縮効率が低下すると、投入する仕事量が増大するため、 $COP_{cycle}$  が低下し、熱駆動型サイクルより小さくなる。また、80℃においては、圧縮効率が 0.1 以下でも高い  $COP_{cycle}$  が得られる。本解析により、 $COP_{cycle}$  に対して断熱圧縮機の効果十分に得られていることがわかる。

$COP_{electricity}$  では、圧縮効率に対して直線的に変化する。熱源温度により、圧縮効率の影響が異なる。これは、熱源温度による昇圧の幅が異なり、圧縮機の仕事量が異なるためである。また、熱源温度 80℃では圧縮効率が 0.1 であっても  $COP_{electricity}$  が 18 以上得られるため、投入電力量の影響が小さく、 $COP_{cycle,electricity}$  を高く駆動することが可能である。

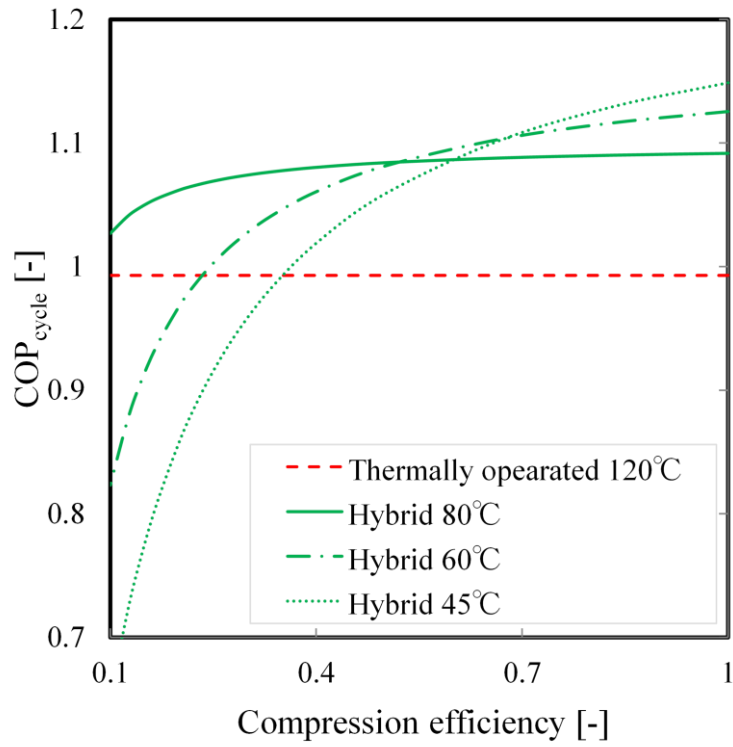


Fig.3-13 圧縮効率に対する  $COP_{cycle}$  の影響

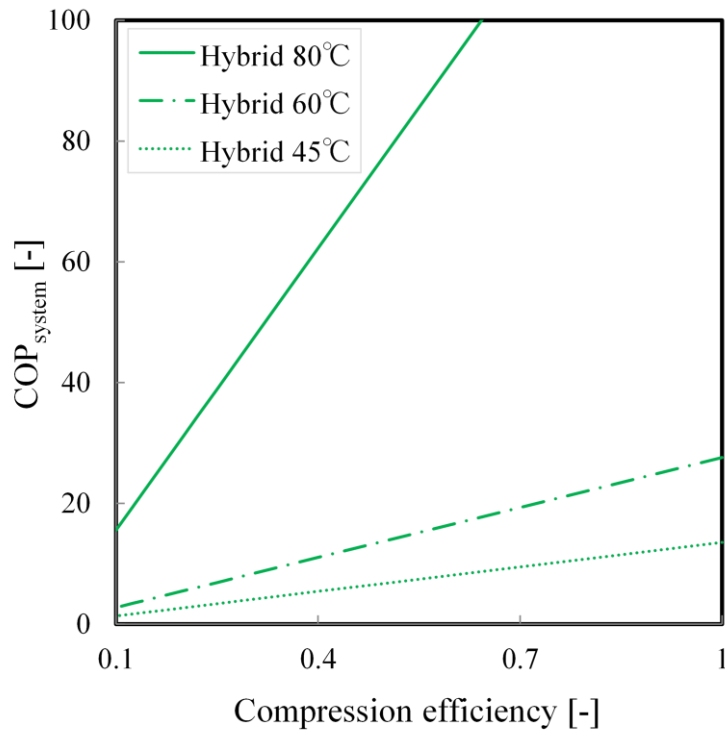


Fig.3-14 圧縮効率に対する  $COP_{electricity}$  の影響

#### 4.結言

吸着式冷凍機の成績係数向上を可能とする二重効用サイクルの開発を目的とした。本章では、ゼオライト吸着材 FAM-Z01 を用いた二重効用サイクルに着目し、定容法を用いた実験検討において高温、低温サイクルの吸脱着速度を評価し、サイクルの駆動可能性を検討した。さらに、断熱圧縮機を付加した圧縮機付加型二重効用サイクルを新たに提案した。静的解析によりサイクル特性を評価することで従来のサイクルに対する優位性を検討した。これらの検討から以下の知見を得た。得られた SCE および COP の計算結果をまとめる。

1. 高温サイクルの脱着過程では 100℃以上の高温熱源を利用することで十分な吸着量差が得られ、脱着平衡に到達する時間も短い。また、低温サイクルにおける脱着蒸気の凝縮熱による再生が可能であることがわかり、脱着速度は、通常の液媒を用いた脱着速度とほぼ変わらないことが示された。
2. 圧縮機を付加した圧縮機付加型サイクルでは、吸着材の吸脱着量差から算出する冷熱量は、従来の熱駆動型二重効用サイクルと比較してもほぼ同等の値が得られ、 $COP_{cycle}$  は従来の熱駆動二重効用サイクルと比較し、十分に高い値が得られることが示された。
3. 圧縮機付加型サイクルの  $COP_{cycle}$  は、圧縮効率が高いほど熱駆動型サイクルより高い値が得られる。80℃時には圧縮効率が 0.1 でも 120℃の熱駆動型サイクルの  $COP_{cycle}$  よりも高い値が得られ、 $COP_{electricity}$  は 15 以上と高い値で駆動できる。

	単効用サイクル	二重効用サイクル	圧縮機付加型サイクル
SCE [kJ/kg <sub>Ads</sub> ] <sup>※1</sup>	435	72.8	361
COP [-] <sup>※2</sup>	0.66	0.82	1.09 ( $\eta=1.0$ ) <sup>※3</sup>
			1.03 ( $\eta=0.1$ ) <sup>※3</sup>

$T_L, T_M, T_H=10, 30, 80^\circ\text{C}$ における温度条件, 二重効用サイクルの吸着材重量比は1.0

※1 SCE: Specific Cooling Effect (吸着材重量当たりの冷熱量)

※2 COP: Coefficient of Performance (成績係数)

※3  $\eta$ : Adiabatic Efficiency (断熱効率)

## 記号・単位

$C_p$	比熱	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
$h$	比エンタルピー	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\triangle H$	発熱量	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$P$	圧力	kPa
$Q$	熱量	kJ
$q$	吸着量	$\text{kg}_{\text{-H}_2\text{O}} \cdot \text{kg}_{\text{-Ad}}^{-1}$
$r$	吸着材重量比	-
$T$	温度	$^\circ\text{C}$
$W$	吸着材重量	kg
$\eta$	圧縮効率	-
$SCE$	吸着材当たりの冷熱量	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$COP$	成績係数	-

## 添字

$1st$	1 段サイクル
$2nd$	2 段サイクル
$ads$	吸着過程
$con$	凝縮過程
$des$	脱着過程
$eva$	蒸発過程
$Ads$	吸着材
$cold$	冷熱
$sens$	顕熱
$liquid$	液体
$w$	水
$compress$	断熱圧縮
$electricity$	電力
$system$	システム

## 参考文献

- [1] Kakiuchi, H., Shimooka, S., Iwade, M., Oshima, K., Yamazaki, M., Terada, S., Watanabe, H., and Takewaki T., Novel water vapor adsorbent FAM-Z01 and its applicability to an adsorption heat pump, The society of Chemical Engineers, Japan, 2005, **31**(5), pp.361-364, (in Japanese).
- [2] Y.Liu, K.C. Leong., Numerical study of novel cascading adsorption cycle, International Journal of Refrigeration, 2006, **29**, pp. 250-259.
- [3] Marlinda., Ueda,Y., Akisawa, A., Miyazaki, T., Double effect Adsorption Refrigeration cycle using Silica gel-FAM Z01/water pair, Transacation of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 2014, **31**(1), pp.1-9, (in Japanese).
- [4] Marlinda., Miyazaki, T., Ueda,Y., Akisawa, A., Static analysis of Double effect Adsorption Refrigeration cycle using Silica gel /water pair, Transacation of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 2010, **27**(1), pp.57-65, (in Japanese).
- [5] Ashida, M., Akisawa, A., Miyazaki, T., Ueda,Y., Measurement of adsorbent's temperature alteration by recovering heat of condensation for double-effect adsorption refrigerator, 日本機械学会関東支部第 17 期総会講演論文集, 2011, 3.18,19,横浜, pp.491-492, (in Japanese).
- [6] Kobori, T., Ueda,Y., Akisawa, A., Performance analysis of regeneration process based on condensation heat for double effect adasorption refrigeration system, Proceedings of The 2012 JSRAE Annual Conference, 2012, 9.12-14,Sapporo, pp.237-238, (in Japanese).
- [7] Sumi, H., Kurachi, S., Hiroyama, T., Umeda, Y., Oshima, K., Kakiuchi, H., Evaluation of water-warming characteristics of an integrated adsorption heat pump with zeolite adsorbent, Kagaku kougaku ronbunshu, 2009, **35**(3), pp.312-317 (in Japanese) .
- [8] Shimizu, N., Suzuki, M., Kubokawa, S., Okahara,K., Kakiuchi, H., Sawai, S., Yonezawa, Y., Miniaturization technology for adsorption heat exchanger of adsorption chiller, Proceedings of The 2012 JSRAE Annual Conference, 2012, 9.12-14,Sapporo, pp.227-228, (in Japanese).

[9] 社団法人日本機械学会; 「日本機械学会蒸気表, JSME STEAMS TABLES」,  
1999, 丸善.

第 2 章 低温排熱での駆動を可能とする二段型吸着式冷凍機の  
サイクル特性に関する検討



## 1 緒言

吸着式冷凍機は 100°C以下の低温未利用排熱を駆動源とし、エネルギーのカスケード利用における最下流のエネルギー変換技術である。吸着式冷凍機は排熱から低温冷水を生成し、室内の冷却、冷房に利用する。序章でも述べたように、排熱は温度レベルの低下に伴い熱量が増大する。そのため、環境温度と近い温度レベルで吸着式冷凍機を駆動することが可能となれば、より多くの排熱量を回収し、吸着式冷凍機で冷熱を生成することで冷却負荷に消費されるエネルギーを低減することが可能となる。特に、ICT 分野でエネルギーが利用されるデータセンターにおいては、空調負荷にかかる電力が非常に大きく、電力の消費低減が重要であることが知られている[1]。これは、データセンターに設置されるサーバーが稼働時に発熱を伴い駆動し、特に CPU(Central processing units)から 50~55°Cレベルの排熱が発生する。

本研究では、この低温排熱で駆動する吸着式冷凍機を開発し、データセンターにおける排熱を回収し、空調負荷に消費される電力の削減を目的とした。先行研究において 50~55°Cの排熱温度レベルで駆動する吸着式冷凍機は、シリカゲル/水系ペアを用いた多段型システムでの実証試験が行われている[2]。多段型システムである二段型の特徴では、吸着過程により吸着器へ移動した水蒸気が脱着過程時に凝縮器でなく 2 段目の吸着器へ移動する。その後 2 段目の吸着器で脱着することで凝縮器へ移動し、凝縮され蒸発器へ水が戻る。多段型システムにすることで、脱着した蒸気の圧力が設定した凝縮器の圧力に達しない場合でも 2 段目の吸着器へ吸着させることで脱着性能を向上させることができる。

本章では、シリカゲル多段型システムより高い冷熱生成量が得られ、低温度で駆動可能なゼオライト吸着材と活性炭を組み合わせた異種吸着材を用いた二段型システムを提案する。近年では、吸着式冷凍機が駆動する吸脱着相対圧範囲で平衡吸着量差がシリカゲルより大きいゼオライト吸着材の開発が盛んに行われている[3-5]。また、活性炭では、疎水性の細孔を持つため、高相対圧において大きな吸着量が得られることが知られている[6]。そのため、冷熱生成に適した 1 段目吸着材にゼオライト吸着材と脱着に適した 2 段目の吸着材に活性炭を選定した。

本システムでは、吸着材の吸着特性による理論検討より、低温排熱(50°C程度)で冷熱生成量が得られることが予想される。しかし、排熱を 2 回投入するため、COP が低下することも想定される。そのため、吸着材と熱交換器を用いた吸着コア試験により吸着コアで生成可能な冷熱生成能力および COP を実験的に評価した。また、得られた実験結果より、サーバーに搭載可能な小型吸着式冷凍機の試作機を設計し、試作機の駆動特性を評価した。

## 2.異種吸着材を用いた二段型吸着式冷凍機のシステム設計

### 2-1 二段型システム駆動特性に関する理論的検討

Fig.2-1 に代表的な吸着材の吸着等温線の一例を示す。また、Table 2-1 に RD シリカゲル、ゼオライト系 FAM-Z01,FAM-Z05 の高温温度に対する平衡吸着量差を示す。冷水、環境温度は 15,30℃と固定した。RD シリカゲルでは相対圧が増加するにつれて直線的に増加する特性を持つ。ゼオライト系では、特定の相対圧において吸着量が立ち上がる特性を持つ。高温温度が低下することで脱着相対圧も低下することで、得られる平衡吸着量差も小さくなる。特に本研究の対象であるデータセンターでは、50~55℃の温度条件では、各吸着材の平衡吸着量差も小さく、十分な冷熱が得られないことが予想される。そのため、50~55℃の条件で冷熱を生成するためには相対圧 0.269-0.403 で良好な平衡吸着量差が得られる吸着材の開発が有効である。しかし、既存の吸着材を使用することを前提とした場合、環境温度の上昇や高温温度の低下といった外気条件の変化が生じることを考慮すると十分な吸着量差が得られない可能性が高い。そのため、安定的な駆動のためには、通常の単段型システム構成では難しく、新たなシステムが必要となる。

本検討では、二段型システムを提案し、理論検討を P-T 線図で行うことで駆動特性を整理した。Fig.2-2 に二段型システムの概略図を示す。二段型システムでは、冷熱生成過程、吸着材間移動過程と凝縮過程でサイクルする。この吸着材間移動過程では、冷媒である水蒸気が 1 段目の吸着材から脱着し、2 段目の吸着材で吸着する過程である。各過程における水蒸気の移動は圧力差により生じる。そのため、二段型システムでは、各吸着材における吸脱着相対圧で算出される圧力差及び得られる平衡吸着量差により評価することが必要である。以下に二段型システムの吸着材、水蒸気状態について説明する。

吸着過程では、蒸発器から 1 段目吸着器へ冷媒が移動し、吸着するため以下の式が成り立つ。

$$P_{eva} = P_{(T_M)} \cdot \phi_{1st,ads} \quad (2-1)$$

脱着過程では、2 段目吸着器から冷媒が移動するため、以下の式が成り立つ。

$$P_{con} = P_{(T_H)} \cdot \phi_{2nd,des} \quad (2-2)$$

吸着材移動過程では、1段目の吸着材が高温温度であり、2段目の吸着材が環境温度である。1段目が脱着した水蒸気は2段目へ移動し、平衡状態に達する。このときの圧力における関係式は以下に示される。

$$P_{1st,des} = P_{(T_H)} \cdot \phi_{1st,des} \geq P_{2nd,ads} = P_{(T_M)} \cdot \phi_{2nd,ads} \quad (2-3)$$

また、二段型システムでは、1段目の吸脱着で得られる水蒸気量が2段目で得られる水蒸気量と同量得られるサイクルである。そのため、以下に水蒸気量の収支式を示す。

$$W_{1st} \cdot \Delta q_{1st} = W_{2nd} \cdot \Delta q_{2nd} \quad (2-4)$$

ここで、吸着材重量が1段目、2段目ともに同量だと仮定すると、各段の吸着量差が等しくなるような水蒸気圧力で平衡状態となる。

本検討では、1段目にRDシリカゲル、FAM-Z01、FAM-Z05を選択し、2段目に活性炭を選択した。温度条件を冷水温度、環境温度を15,30℃と固定し、高温温度を55,50℃としたときの二段型システムで得られる吸着量差をTable 2-2にまとめた。また、先行研究として検討されている60℃におけるシリカゲル二段型システム[7,8]の吸着量差も同時に示す。本システムでは、異なる吸着材であるFAM-Z01,05と活性炭を組み合わせることで吸着量差の面が先行研究より大きく優位性を持つことがわかる。

次節以降にて、本検討では、FAM-Z01・活性炭、FAM-Z05・活性炭の2つのシステムの特徴を述べる。

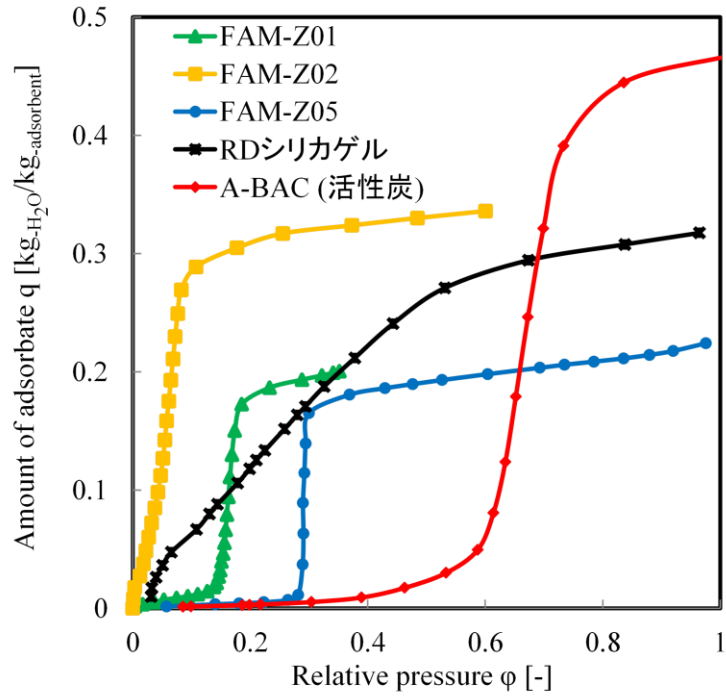


Fig.2-1 各種吸着材の吸着等温線

Table2-1 各種吸着材の高温温度に対する吸着量差

高温熱源温度	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C
吸着相対圧	0.403	0.403	0.403	0.403	0.403
脱着相対圧	0.442	0.344	0.269	0.213	0.170
シリカゲル 吸着量差 $\Delta q$ [g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]	-	-	0.047	0.078	0.101
FAM-Z01 吸着量差 $\Delta q$ [g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]	-	0.040	0.090	0.181	0.195
FAM-Z05 吸着量差 $\Delta q$ [g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]	-	0.020	0.177	0.181	0.182

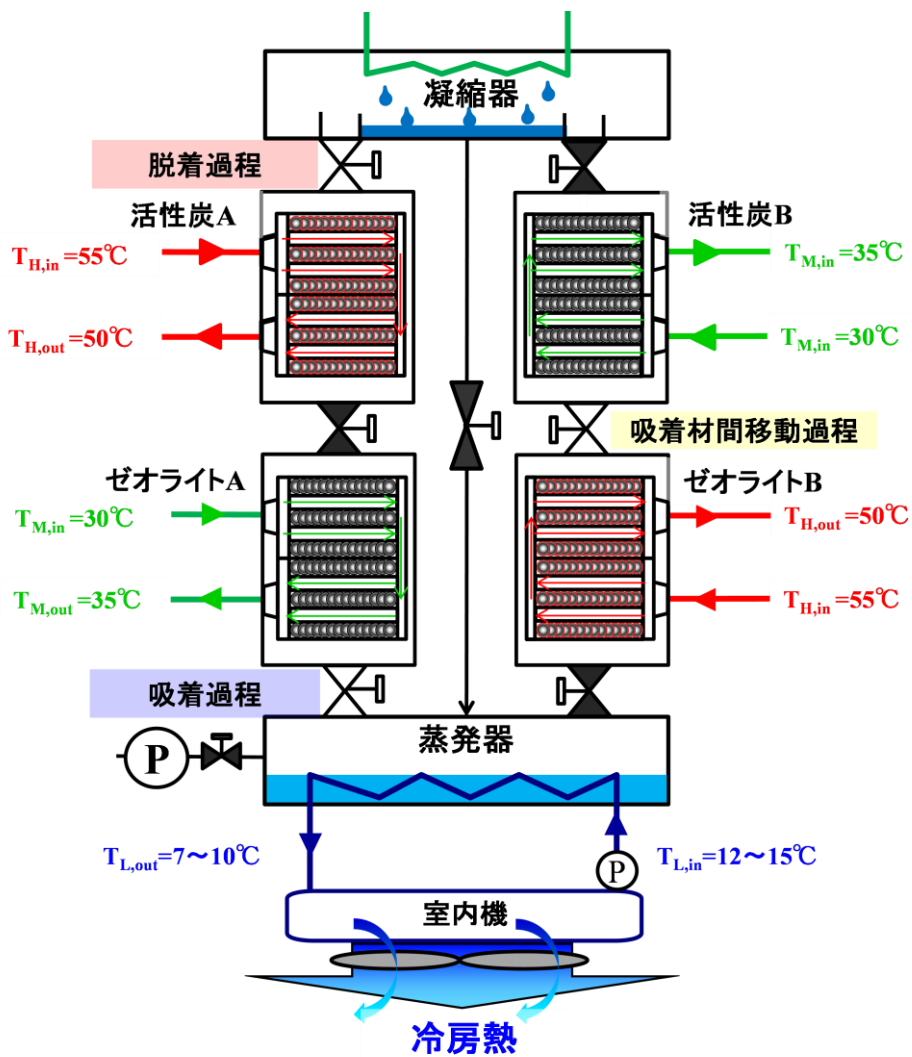


Fig.2-2 二段型システムの概略図

Table2-2 二段型システムにおける吸着量差の変化

第1段吸着器	第2段吸着器	高温熱源温度			
		45°C	50°C	55°C	
FAM-Z01	活性炭	-	0.175	0.192	[g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]
FAM-Z05	活性炭	0.181	0.181	0.182	[g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]
シリカゲル	活性炭	0.030	0.071	0.130	[g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]
シリカゲル	シリカゲル	-	0.050	0.110	[g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]

### 2-1-1 ゼオライト吸着材 FAM-Z01・活性炭二段型システムに関する駆動特性

Fig.2-3 に FAM-Z01・活性炭二段型システムの P-T 線図を示す。P-T 線図に示す温度条件を $(T_L, T_M, T_H)=(15, 30, 55^\circ\text{C})$ とした。蒸発器-FAM-Z01 間での吸着過程では吸着材重量当たりの吸着量は  $0.19\text{g/g}$  である。これは FAM-Z01 の吸着特性より吸着量差が決定される。そのため、蒸発温度  $7^\circ\text{C}$  においても FAM-Z01 であれば吸着量が  $0.18\text{g/g}$  得られる。これより FAM-Z01 を 1 段目に利用することで一般的な空調用冷凍機としても運転可能である。

活性炭-凝縮器間での脱着過程では、高相対圧で高い吸着量が得られる活性炭を 2 段目に使用しているため低温排熱での駆動が可能となる。環境温度である凝縮器を  $30^\circ\text{C}$  とした場合、活性炭では  $41^\circ\text{C}$  まで低下しても  $0.08\text{g/g}$  と十分な脱着量が確保できる。

吸着材移動過程では、FAM-Z01 脱着と活性炭吸着の 2 つの過程が影響する。FAM-Z01 が単段駆動で十分吸着量差が得られる  $0.18\text{g/g}$  を二段型でも得られるとする。その吸着量差から FAM-Z01 の脱着圧を計算し、その脱着圧力から活性炭の吸着圧力も算出し、活性炭の吸着量差も計算する。計算結果より、FAM-Z01 の吸着量差よりも活性炭の吸着量差が等しい、もしくは高い条件を算出した。その結果、冷水温度、環境温度をそれぞれ  $15, 30^\circ\text{C}$  と固定し、高温温度を  $50, 55^\circ\text{C}$  とすると、二段型で得られる吸着量差は、それぞれ  $0.18\text{g/g}, 0.19\text{g/g}$  である。FAM-Z01  $60^\circ\text{C}$  における単段型では、吸着量差は  $0.19\text{g/g}$  得られるため、本二段型システムでは、吸着量差を十分確保しながら低温排熱に対応したシステムであることがわかる。以下に FAM-Z01 から得られるシステムの特徴をまとめ、Table 2-3 に 単段、二段型システムの吸着量差をまとめる。

- ・ 低温排熱( $50^\circ\text{C}$ ～)でも単段型と吸着量差がほぼ変わらず運転が可能である
- ・ 冷水温度は、 $7^\circ\text{C}$  から冷熱生成可能であり、一般的な空調に組み込み可能である

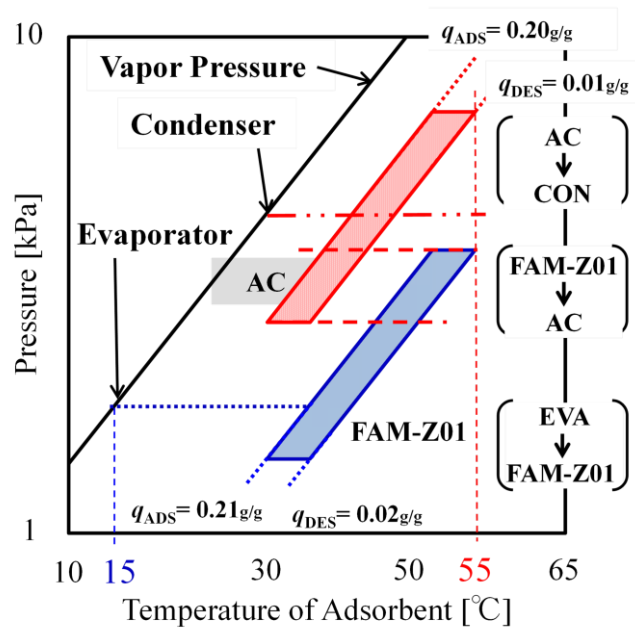


Fig.2-3 FAM-Z01・活性炭二段型システムの P-T 線図

Table2-3 FAM-Z01 を用いたシステムでの吸着量差の変化

システム		単段型		二段型	
FAM-Z01 吸着過程 吸着量 ①	[g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]	0.21 (30°C)	0.21(30°C)	0.21 (30°C)	0.21 (30°C)
FAM-Z01 脱着過程 吸着量 ②	[g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]	0.03 (60°C)	0.11 (55°C)	0.02 (55°C)	0.03 (50°C)
活性炭 吸着過程 吸着量	[g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]			0.20 (30°C)	0.18 (30°C)
活性炭 脱着過程 吸着量	[g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]			0.01 (55°C)	0.01 (50°C)
総合吸着量差 ① - ②	[g-H <sub>2</sub> O/g-Ads]	0.181	0.09	0.192	0.175

※ 蒸発器温度15°C, 凝縮器温度30°C固定

※ 括弧内温度は吸着器温度を示す

## 2-1-2 ゼオライト吸着材・活性炭二段型システムに関する駆動特性

次に FAM-Z05・活性炭二段型システムについて説明する。Fig.2-4 に P-T 線図を示す。P-T 線図に示す温度条件を $(T_L, T_M, T_H)=(15, 30, 45^\circ\text{C})$ とした。

FAM-Z05 は、吸着等温線が示すように、 $(T_L, T_M, T_H)=(15, 30, 55^\circ\text{C})$ の温度条件において、 $0.177\text{g/g}$  と高い吸着量差が得られる。そのため、データセンターといった低温排熱での駆動が必要な場所では単段型システムで運転可能であり、適応性の優れた吸着材と考えられる。

活性炭を二段目に適応した二段型システムでは、さらに低温排熱でも駆動可能なシステムが構築可能だと予想される。そのため FAM-Z01・活性炭二段型システムと同様の計算を行い、従来の単段型システムと比較した。

Fig.2-4 の P-T 線図に示すように FAM-Z05・活性炭二段型システムでは、排熱温度が  $45^\circ\text{C}$  においても吸着材移動過程での FAM-Z05 から活性炭への蒸気移動の推進力となる圧力差が存在し、吸着量差は、 $45^\circ\text{C}$ の条件において  $0.18\text{g/g}$  得られる。温度条件 $(T_L, T_M, T_H)=(15, 30, 45^\circ\text{C})$ において、吸脱着相対圧は、吸着  $0.40$  に対して脱着  $0.44$  と吸脱着相対圧が逆転する温度条件である。そのため、単段型システムでは、冷熱が得られないシステムであるが、FAM-Z05・活性炭二段型システムでは、高い吸着量差を確保しながら、低温排熱で駆動するシステムであることがわかる。以下に FAM-Z05・活性炭二段型システムの特徴をまとめ、Table2-4 に単段、二段型システムの吸着量差をまとめる。

- ・ 低温排熱  $45^\circ\text{C}$  と単段型では運転不可能な領域でも吸着量差を確保し運転可能
- ・ 低温排熱  $55^\circ\text{C}$  では単段型システムで冷熱を生成可能



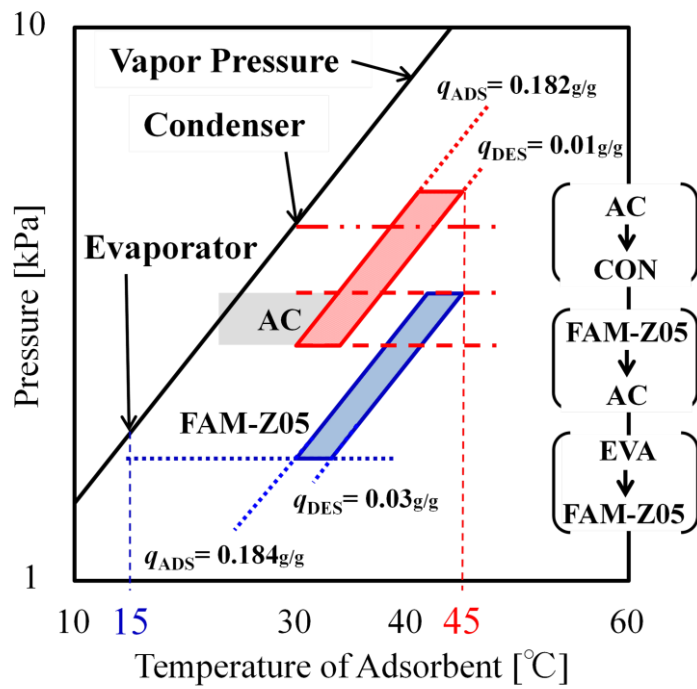


Fig.2-4 FAM-Z05・活性炭二段型システムの P-T 線図

Table2-4 FAM-Z05 を用いたシステムでの吸着量差の変化

システム	単段型		二段型	
	①	②	①	②
FAM-Z05 吸着過程 吸着量	0.184 (30°C)	0.184 (30°C)	0.184 (30°C)	0.184 (30°C)
FAM-Z05 脱着過程 吸着量	0.007 (55°C)	0.182 (50°C)	0.030 (50°C)	0.030 (45°C)
活性炭 吸着過程 吸着量			0.182 (30°C)	0.182 (30°C)
活性炭 脱着過程 吸着量			0.010 (50°C)	0.010 (45°C)
総合吸着量差 ① - ②	0.177	0.02	0.181	0.181

※ 蒸発器温度15°C, 凝縮器温度30°C固定

※ 括弧内温度は吸着器温度を示す

## 2-2 二段型システム駆動特性に関する理論的評価

### 2-2-1 実験装置および実験条件

本節では、FAM-Z01・活性炭及びFAM-Z05・活性炭の二段型システム性能を評価するため、各吸着材と熱交換器を一体とした吸着コアを用いた出力試験により体積当たりの冷熱出力、吸着材利用率、COPを評価した。Fig.2-5に吸着コア評価試験装置の概略図を示し、Fig.2-6に装置写真を示す。主な構成としては、蒸発器、凝縮器と一对の吸着器で構成されている。各器を接続する配管は、SUS304製ステンレスフレキシブルチューブとした。蒸発器-吸着器間の内径が110mm、吸着器間、吸着器-凝縮器間には内径51mmの真空配管で構成され、各器の接続部に真空用エアバルブ((株)フジテクノロジー BV-4AX0 および BV-2AX0)を設置した。蒸発器、凝縮器は流下液膜式のものを採用し、十分な蒸発、凝縮速度を有している。吸着式冷凍機の性能評価には、冷水温度、環境温度、高温温度を想定した熱源が必要である。その熱源として低温恒温水循環装置ユニサーモエース NCC-1100,1400((株)東京理科器械製)を用いており、大容量の出力に対しても対応可能な設備となっている。また各器を流れる熱交換流体の流量はMGM1090K ((株)東京計装)を温度測定には白金測温抵抗体を用いており、高精度な温度、流量測定より、吸着コアの出力測定を可能とした。また、各器の温度、流量、圧力データの読み取りは、Agilent Bench Link Data Logger を使用した。また、真空用エアバルブや熱源流体の切り替えは、電磁弁およびコンプレッサーの空気圧にて操作し、Lab View 9.1にて制御系を組み、任意の時間で切り替えが可能となっている。

使用した吸着コアの熱交換器の写真をFig.2-7に示す。各吸着コアは冷媒蒸気の吸着材への拡散性、吸着材の伝熱性を考慮し、コルゲート型熱交換器を用いた。FAM-Z01 および FAM-Z05 を使用する第1段吸着器での吸着コアは、吸着材 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子とエポキシ樹脂製のバインダーを吸着材重量当たり10wt%混合し、熱交換器のコルゲートフィン表面に $100\mu\text{m}$ で塗布したものを使用した。また、第2段吸着器の活性炭コアでは、 $200\mu\text{m}$ の呉羽製球状活性炭をコルゲートフィンの隙間に充填し、SUSメッシュで熱交換器覆うことで熱交換器外に漏れないようにした。Table2-5に吸着材の物性値と各吸着コアの仕様をまとめたものを示す。

実験手順を以下に示す。

0. 1 段, 2 段の吸着コアを各吸着器に設置し, 前処理として高温温度の熱交換流体を交互に切り替えながら吸着コアに熱交換流体を流した状態で真空引きを 24 時間行い, 吸着材を完全に脱気する.
1. 十分に脱気させた後, 1 段吸着コアに環境温度の熱交換流体を流し, 蒸発器-第 1 段吸着器間のバルブを開き, 吸着過程を行う.
2. 吸着過程後, バルブを閉じて, 熱交換流体を高温温度に切り替え, 1 段吸着コアを予熱する. この時 2 段吸着コアは環境温度にて冷却されている.
3. 第 1 段吸着器-第 2 段吸着器間のバルブを開き, 吸着材移動過程を行う.
4. バルブを閉じ, 流体を切り替えて, 1 段吸着コアに環境温度の冷却水, 2 段吸着コアに高温温度の温水を流す.
5. 再度, 第 2 段吸着器-凝縮器間のバルブを開き, 凝縮過程を行う. 一方, 蒸発器-第 1 段吸着器のバルブを開き吸着過程も同時に行う.
6. 2-5 の過程を繰り返し, 吸着コアを評価する. 測定した温度, 流量値を元に冷熱出力, 吸着材利用率, COP を算出する. 評価には, 1 回目の測定値は使用せず, 2 回目以降の値を使用する.

各器に流す熱交換流量は, 5.0 L/min とし, 冷水温度 15°C, 環境温度 30°C とし, 高温温度を FAM-Z01・活性炭二段型システムでは 55,50°C とし, FAM-Z05・活性炭二段型システムでは 50,45°C とした. また, 吸着過程, 吸着材移動過程, 脱着過程すべての過程におけるサイクル時間を 300sec とした.

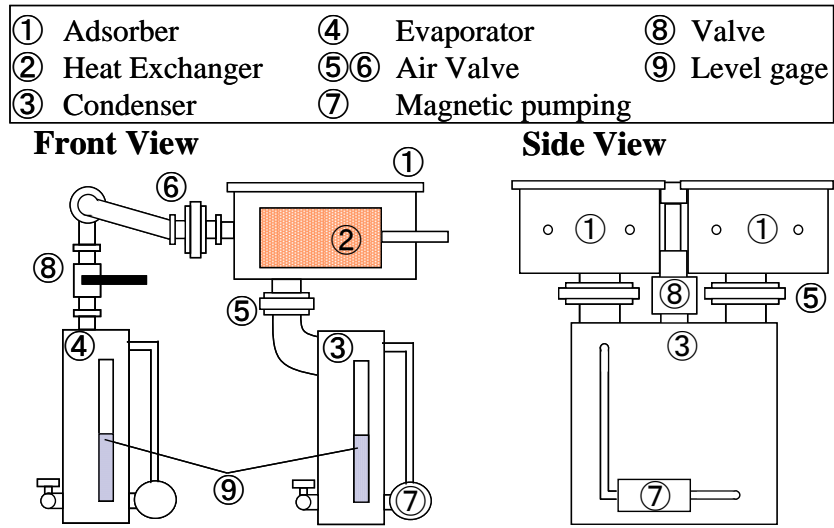


Fig.2-5 吸着コア評価試験装置の概略図

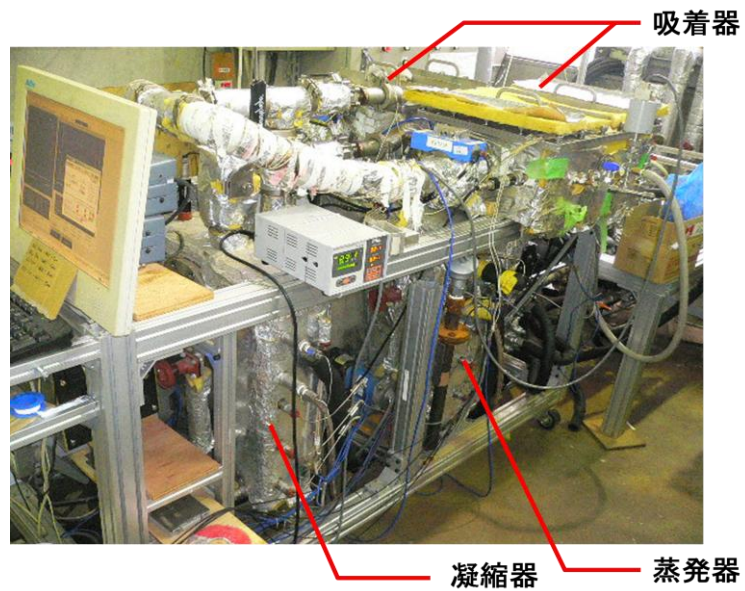


Fig.2-6 吸着コア評価試験装置の写真



Fig.2-7 吸着コアの熱交換器の写真

Table2-5 吸着コアの熱交換器形状

	第1段		第2段
吸着材	FAM-Z01	FAM-Z05	BAC
吸着材重量	215g	190g	225g
吸着材担持形式	塗布		充填
熱交換器タイプ	コルゲートフィンチューブ		
熱交換器表面積	23,500 cm <sup>2</sup>		

## 2-2-2 体積当たりの冷熱出力密度と成績係数の算出方法

評価方法としては、吸着コア体積あたりの冷熱出力密度(以下 VCP) , 吸着コアの吸着材重量から計算される理論吸着熱量に対して、実験で得られた冷熱量で規格化した値として吸着材利用率  $\eta$  , さらに排熱源を想定した高温温度の熱交換流体から脱着熱として投入した熱量から計算した成績係数(以下 COP)を評価指標とした。以下に VCP,  $\eta$ , COP を算出する式を示す。

冷熱出力  $Q_{EVA}$  [kW]

$$Q_{EVA} = Cp \cdot \rho \cdot F_{EVA} \cdot \Delta T_{EVA} \quad (2-5)$$

得られた冷熱出力から吸着コアの体積で規格化した出力密度を算出する。この時、二段型での吸着コア体積は、1段吸着コアと2段吸着コアの2基で規格化した。

$VCP_{EVA}$  [kW/L-HEX]

$$VCP_{EVA} = Q_{EVA} / (V_{1st-HEX} + V_{2nd-HEX}) \quad (2-6)$$

理論吸着熱  $Q_{Theory}$  [kJ]

$$Q_{Theory} = W_{Ads} (q_{ADS} - q_{DES}) LH_{Temperature} \quad (2-7)$$

吸着材利用率  $\eta$  [-]

$$\eta = Q_{EVA} \cdot t / Q_{Theory} \quad (2-8)$$

COP [-]

$$COP = Q_{EVA} / Q_{DES} \quad (2-9)$$

$Q_{DES}$  は吸着器に投入した熱量であるため、二段型システムでは1段吸着コアと2段吸着コア合計の熱量を考慮した。

### 2-2-3 ゼオライト吸着材 FAM-Z01・活性炭二段型システムに関する実験結果・考察

FAM-Z01・活性炭二段型システムの高温温度 55°C の条件での熱交換流体出口温度の経時変化を Fig.2-8 に示す。FAM-Z01 コアでは吸着過程において蒸発器の温度は低下しており冷熱を生成していることがわかる。同時に活性炭吸着コアでは温度が低下していることで脱着現象が生じていることがわかる。また、吸着材間蒸気移動過程では、FAM-Z01 では温度低下、活性炭では温度上昇していることがわかる。そのため、本二段型システムにおいて水蒸気が移動し、サイクルが駆動していることがわかる。

本二段型システムの VCP に対する高温温度の影響を Fig.2-9 に示す。比較のため、高温温度 65,55°C における FAM-Z01 単段型の VCP も示す。65°C では、単段型で FAM-Z01 は吸着量差が大きく得られるため、最大 0.35 kW/L の VCP が得られる。しかし、高温温度の低下により、脱着性能が低下する 55°C において極端に VCP は低下し、0.06 kW/L しか得られない。活性炭吸着コアを加えた二段型システムでは、65°C の単段型と比較すると VCP の値は小さいが、高温温度 55°C の単段型、二段型と比較すると二段型システムの VCP は高く、0.15 kW/L と 2 倍以上の値が得られたため、二段型システムの低温対応性が向上したことがわかる。また、二段型システムでは、高温温度 50°C でも 55°C と同様に冷熱出力が得られるが、45°C においては、冷熱出力は小さく十分な能力が得られない。これは、低温熱源により FAM-Z01 から脱着する圧力が小さく、その脱着圧力においては、活性炭コアでは吸着量が小さい圧力であり、水蒸気が移動しないためだと考えられる。

次に吸着材利用率の経時変化を Fig.2-10 に示す。吸着材利用率は FAM-Z01 吸着過程での熱量から計算した。実験結果より、単段型 65°C、二段型 55°C では 300sec のサイクル時間において、80% 得られており、冷熱生成する速度は十分速いことがわかる。また、二段型 50°C の条件においては、上記の条件と比較し、速度は低下するが、60% の吸着材利用率が得られている。そのため、よりサイクル時間を増大させることで吸着材利用率は増大すると考えられる。Fig.2-11 に 55°C、Fig.2-12 に 50°C での吸着過程、吸着材移動過程、脱着過程における吸着材利用率の計時変化を示す。二段型システムでは単段型システムと異なり、吸着材移動過程が存在するため、吸着過程、脱着過程と 3 過程の速度の中で一番遅い過程が、二段型システムの性能を決定する。実験結果より、55°C の条件では、脱着過程や吸着材移動過程は速く、吸着過程が一番遅いことがわかる。そのため、吸着過程がサイクルの性能を決定し、得られた冷熱出力特性は実機とほぼ近いことが考えられる。しかし、50°C においては、吸着材移動過程が一番遅いことがわかる。これは、FAM-Z01 コアの脱着圧力が低く、活性炭コアへの蒸気移動の推進力が小さいことが原因だと思われる。そのため、サイクル

時間を決める過程は高温温度により変化することがわかり、影響する圧力差をできるだけ小さくするような熱交換器形状等も今後検討する必要がある。

次に Fig.2-13 に実験結果を基に算出した COP の経時変化を示す。高温温度 65°C では単段型システムでの COP を示している。二段型システムにおいて、活性炭コアへの投入熱量が COP に影響するため、単段型システムと比較し小さい値が得られる。また、二段型システムに使用した 1 段、2 段吸着コアの顕熱量および吸着熱、脱着熱で得られる理論 COP に対して本実験における COP は 80% 程度の値であった。これは、吸着コアの顕熱損失分に加えて、吸着器から系外への放熱等が考えられる。また、サイクル時間 300sec では吸着材利用率が 80% と 60% 程度であったため、サイクル時間を増大することで理論 COP に近づくと考えられる。



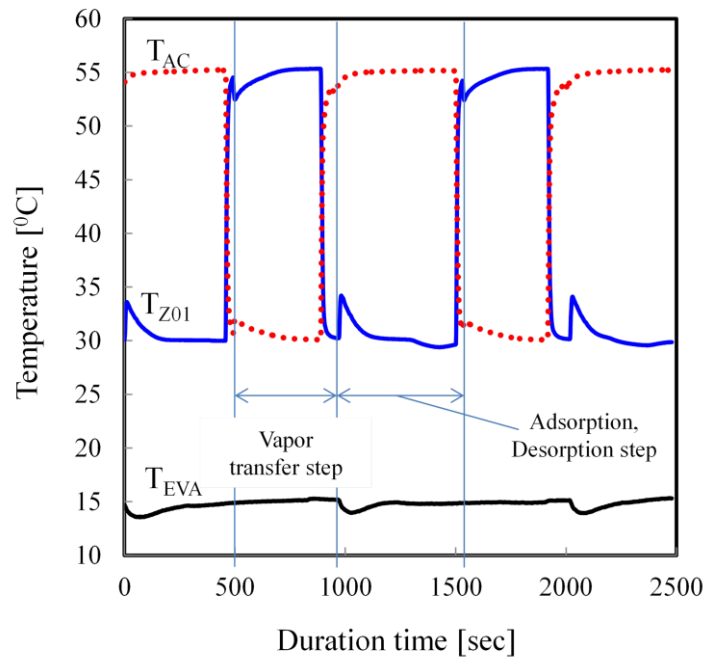


Fig.2-8 熱交換流体出口温度の経時変化( $T_H=55^\circ\text{C}$ )

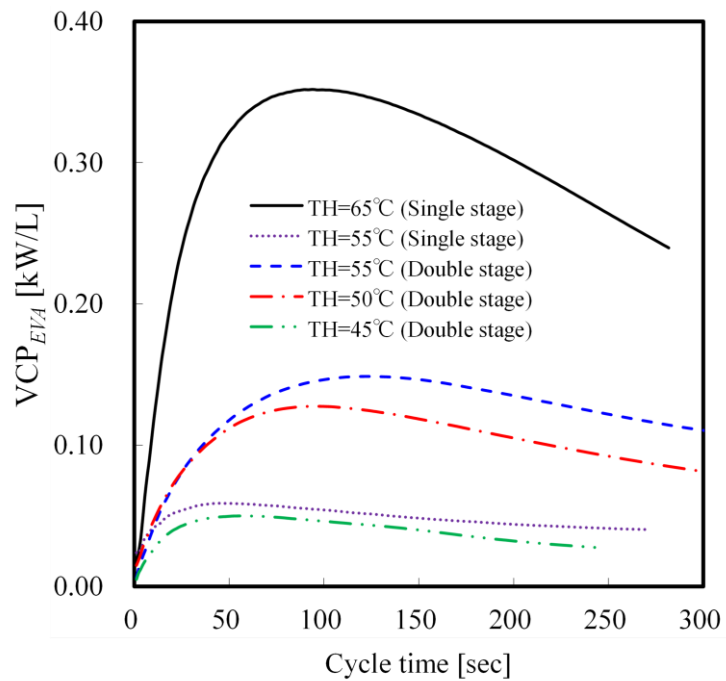


Fig.2-9 各高温温度に対する VCP の経時変化

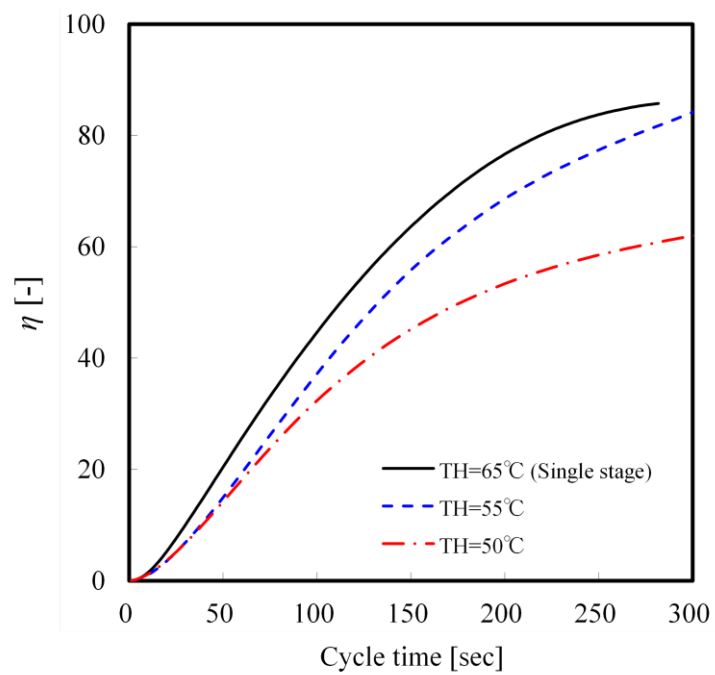


Fig.2-10 吸着材利用率の経時変化

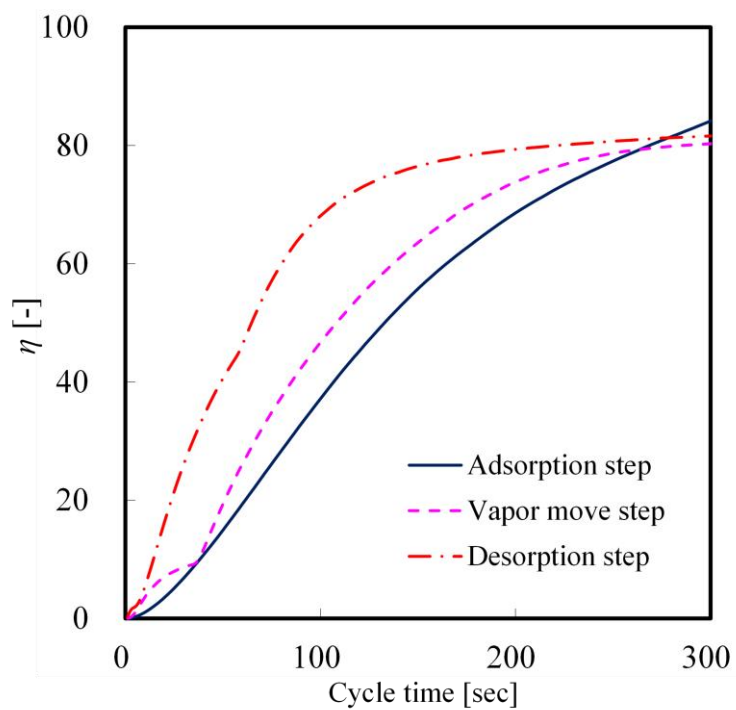


Fig.2-11 各過程における吸脱着速度 (TH=55°C)

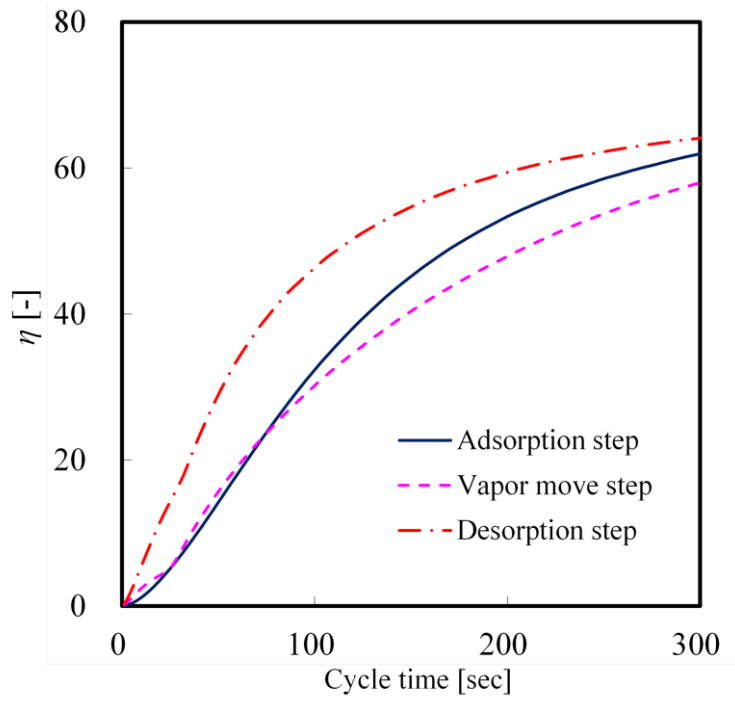


Fig.2-12 各過程における吸脱着速度 ( $T_H=50^\circ\text{C}$ )

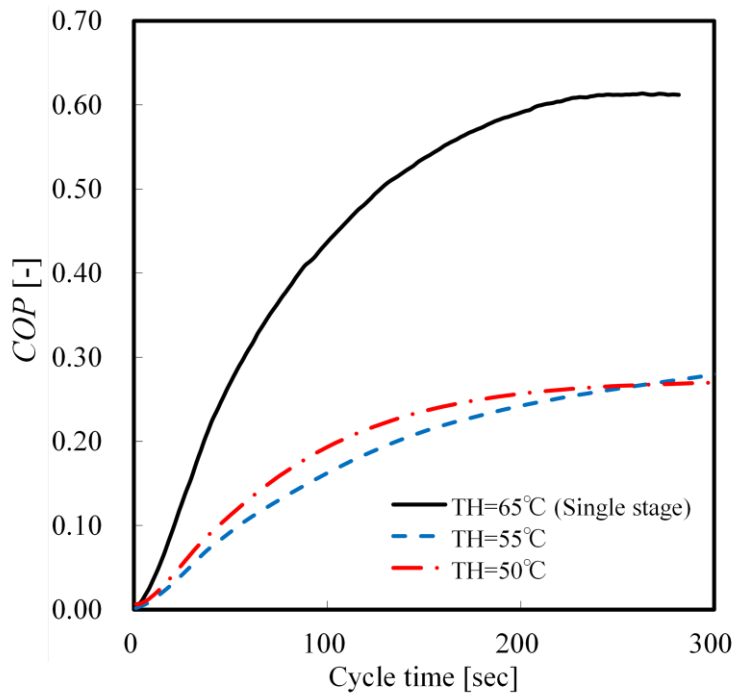


Fig.2-13 各高温温度に対する COP の経時変化

## 2-2-4 ゼオライト吸着材 FAM-Z05・活性炭二段型システムに関する実験結果・考察

FAM-Z05・活性炭二段型システムの高温温度 50℃の条件での熱交換流体温度の経時変化を Fig.2-14 に示す。1 段吸着コア FAM-Z05 と 2 段吸着コア活性炭の流体が切り替わることで吸着過程および脱着過程と吸着材移動過程が切り替わる。600sec から 1200sec までは蒸発器出口温度が低下し、冷熱が生成されていることがわかる。また、同時に凝縮器と FAM-Z05 では温度が上昇し、活性炭では温度が低下している。その後、吸着材移動過程に切り替わり FAM-Z05 コアから活性炭吸着コアへ水蒸気が移動し、再度熱源が切り替わり、冷熱が生成することで、水蒸気冷媒が循環していることがわかる。

二段型システムでの VCP に対する高温温度の影響を Fig.2-15 に示す。高温温度 55, 50℃における単段型システムの VCP も示す。高温温度 55℃においては、VCP は 0.21 kW/L と高い値が得られるのに対し、50℃ではほぼ冷熱が得られないことがわかる。これは、FAM-Z05 における吸脱着特性による影響である。しかし、二段型システムにすることで同じ高温温度 50℃の条件においても、4 倍以上の値である 0.10 kW/L 得られた。さらに、高温温度が 45℃に低下し、単段型システムでは、吸脱着相対圧が逆転する条件でも二段型システムであれば 0.10 kW/L と高い値が得られることがわかる。さらに、高温温度が低下した 45℃においても 50℃とほぼ同値の VCP が得られた。これは、45℃においても FAM-Z05 吸着コアから脱着する圧力においても活性炭吸着コアが十分に吸着し、50℃とほぼ同量の吸着量差が得られたためである。

各温度における吸着材利用率の時間変化を Fig.2-16 示す。高温温度 55℃の単段型システムにおける吸着速度と高温温度 50,45℃の二段型システムでの吸着速度はほぼ同等の速度を有しており、サイクル時間 300sec において吸着材利用率 70%が得られた。そのため、本二段型システムにおいて、十分な冷熱を生成可能なシステムであることがわかる。Fig.2-17 に高温温度 45℃における吸着過程、吸着材間移動過程、脱着過程の各過程における吸着材利用率の時間履歴を示す。実験結果より、300sec のサイクル時間では、FAM-Z01・活性炭二段型システムと同様に 300sec 時点では吸着材移動過程が速度としては一番小さい。これは、活性炭吸着コアにおける吸着材粒子が充填層であるため、熱、物質移動の抵抗が大きく、熱交換形状を工夫することで、より高い速度が得られると予想される。

Fig.2-18 に各温度での駆動における COP の経時変化を示す。55℃における単段型システムでは、二段型と比較し 0.55 と高い値が得られた。本二段型システムの COP では、50℃時に 0.25、45℃時に 0.34 得られた。高温温度 50℃の条件より、45℃の条件の方が高い COP が得られた。吸着過程で得られる VCP 値は 45,50℃においてほぼ変わらない。FAM-Z05、活

活性炭吸着コアの脱着では脱着熱量に加えて、高温温度までに予熱するための吸着コア顕熱量を投入する。45℃では50℃の条件と比較し、5℃分のFAM-Z05、活性炭吸着コアの顕熱量を投入せずに脱着可能であるため、脱着熱量が小さい。そのため、45℃の条件でのCOPが高い結果が得られた。

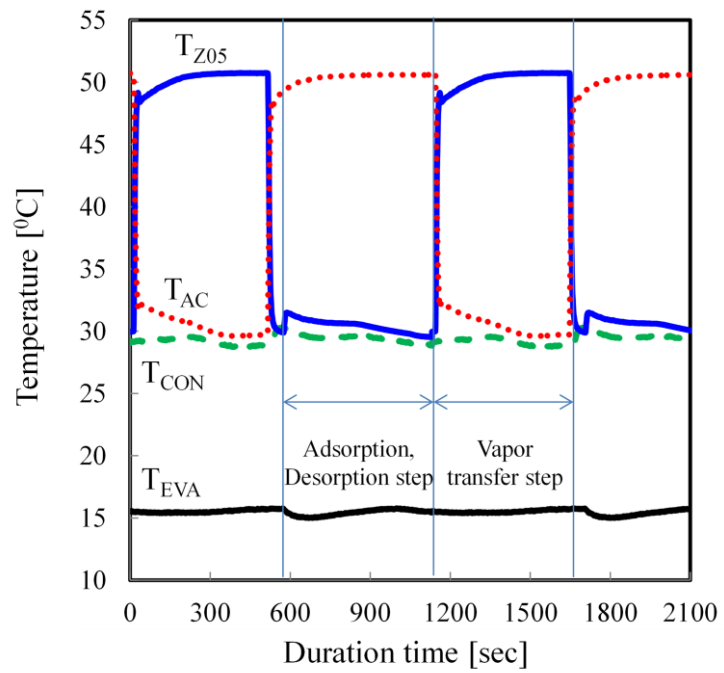


Fig.2-14 熱交換流体出口温度の経時変化( $T_H=50^\circ\text{C}$ )

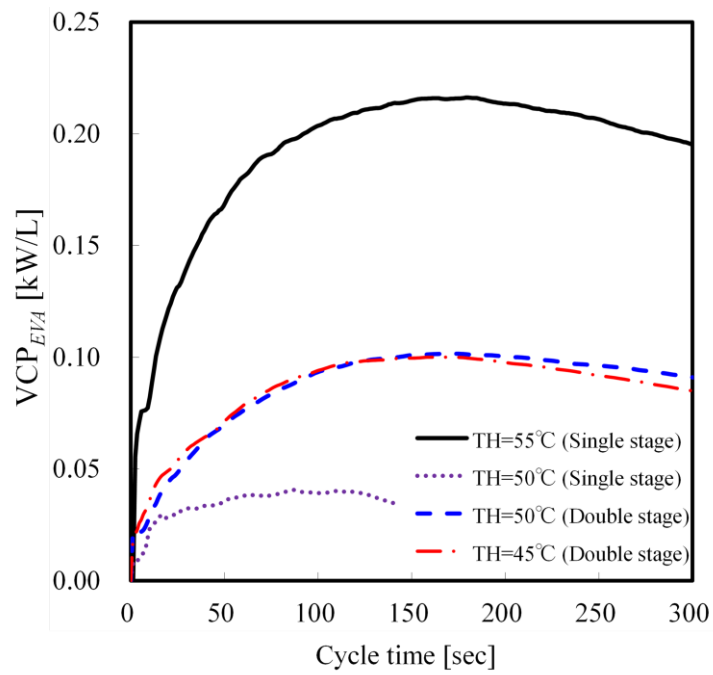


Fig.2-15 各高温温度に対する VCP の経時変化

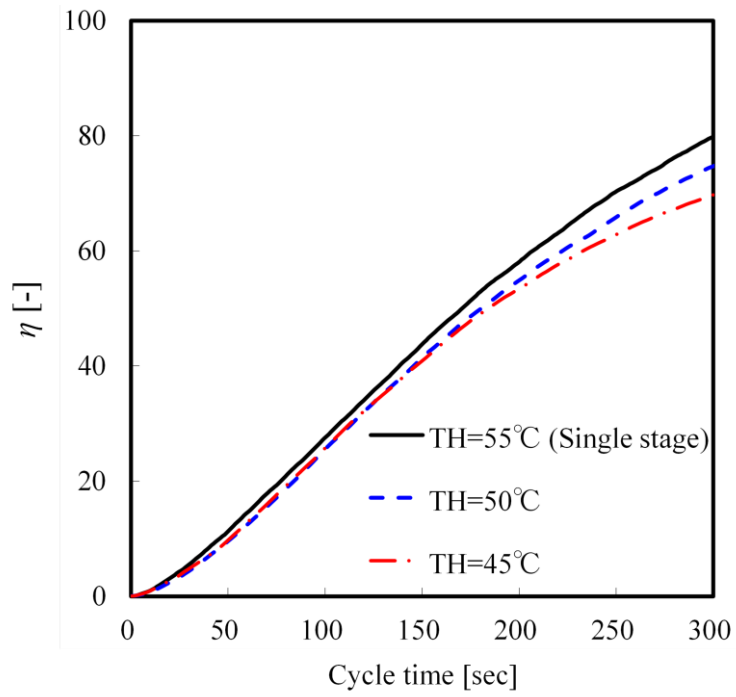


Fig.2-16 吸着材利用率の経時変化

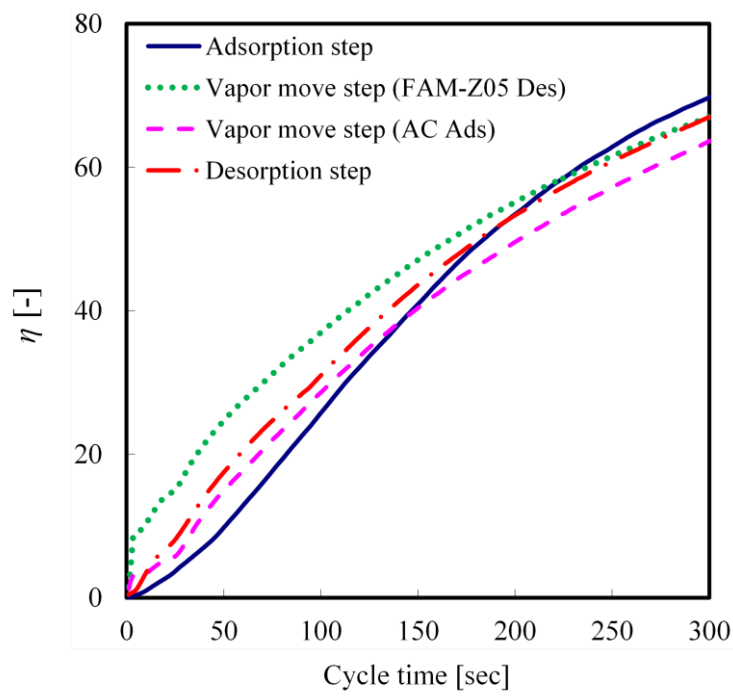


Fig.2-17 各過程における吸脱着速度 ( $T_H=45^\circ\text{C}$ )

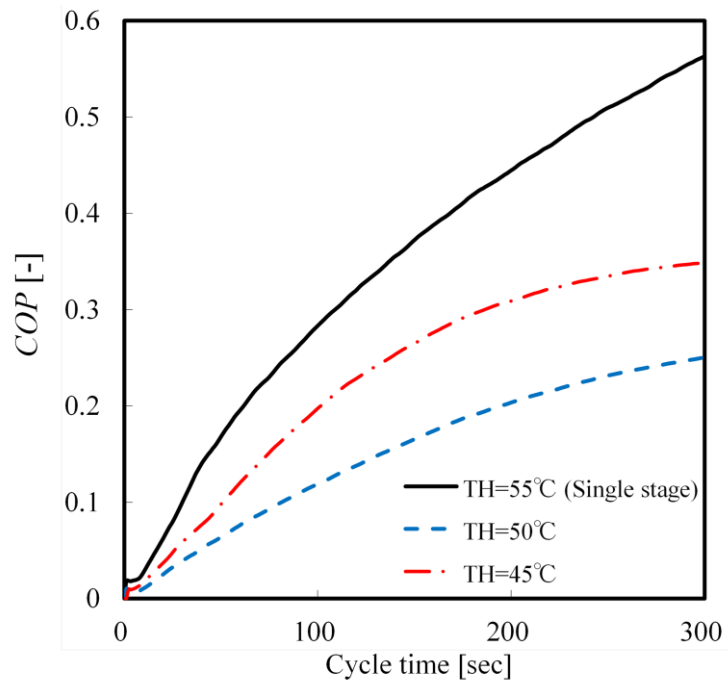


Fig.2-18 各高温温度に対する COP の経時変化



### 2-3 まとめ

本節では、異種吸着材を用いた二段型吸着式冷凍機を提案し、組合せとして第1段吸着器にゼオライト系吸着材である FAM-Z01 および FAM-Z05、第2段吸着器に球状活性炭を選定した。以下に FAM-Z01・活性炭二段型システム、FAM-Z05・活性炭二段型システムの理論検討および実験検討で得られたサイクル特性についてまとめる。

#### FAM-Z01・活性炭二段型システム

- ・ 吸着材特性より一般空調温度(7℃～)でも冷熱生成可能であり、高温温度が 55℃でも吸着量差が十分得られるサイクル特性。
- ・ 吸着コア評価試験より、高温温度 55℃以上では、最大 0.15 kW/L の VCP 値が得られ、各過程における速度も十分速く、サイクル駆動を構成可能。
- ・ 二段型システムの高温温度 50℃において COP は、0.27 得られるシステムである。

#### FAM-Z05・活性炭二段型システム

- ・ 吸着材特性より、15℃の冷熱を生成可能であり、45℃の低温排熱でも十分な吸着量差が得られるサイクル特性。
- ・ 吸着コア評価試験より、55℃においては単段型システムで運転可能であり、45℃の二段型システムでも 0.10 kW/L 得られ、低温排熱でも十分なサイクル特性が得られる。
- ・ COP は二段型システムの 45℃において 0.34 得られるシステムである。

システム	第1段吸着器	第2段吸着器	高温熱源温度				システム評価 (低温対応性)
			55℃		50℃		
			VCP [kW/L]	COP [-]	VCP [kW/L]	COP [-]	
①	FAM-Z01	-	0.06	0.15	駆動せず		4
②	FAM-Z01	活性炭	0.15	0.25	0.13	0.25	2

システム	第1段吸着器	第2段吸着器	高温熱源温度				
			50℃		45℃		
			VCP [kW/L]	COP [-]	VCP [kW/L]	COP [-]	
③	FAM-Z05	-	0.02	0.15	駆動せず		3
④	FAM-Z05	活性炭	0.10	0.25	0.10	0.34	1

温度条件 蒸発器温度15℃, 吸着器(吸着)30℃, 凝縮器温度30℃

※ VCP: Volumetric cooling powerの値を示す。

※ COP: Coefficient of Performance (サイクル時間300 sec)の値を示す。

### 3. 二段型小型試作機におけるサイクル特性の評価

前節では、低温排熱で駆動可能である異種吸着材二段型システムを提案し、FAM-Z01・活性炭、FAM-Z05・活性炭の二段型システムの組合せを選定した。二段型システムの駆動特性を机上検討により、システムの性能予測し、吸着コアの評価試験から、二段型システムのVCP、各過程の速度、およびCOPを実験評価した。実験結果より、二段型システムでは、従来の単段型システムより、低温排熱でのサイクル駆動が可能であることがわかり、VCPも同温度において高い値が得られる。

本研究の目的は、データセンターのサーバーラック内のCPUから発生する50～55℃の低温排熱の有効利用技術の確立である。またデータセンターにおける熱マネジメント対策では、サーバーのハード側の技術において仮想化技術やOn-off制御という排熱量の低減する技術の研究開発、発生した排熱をヒートパイプにより効率よく熱回収する技術[9]やデータセンター内の空調の実験や気流解析により空調負荷を低減する技術も研究されている[10-12]。そのため、1個体のサーバーから排出される排熱量、温度が低下することが予想される。そのためデータセンターで吸着式冷凍機を駆動するためには、より低温で駆動するシステム、かつサーバーラックに入る程度の体積である吸着式冷凍機を開発する必要がある。本研究では、前章で検討した低温排熱で駆動可能なFAM-Z05・活性炭二段型システムを選定した。

吸着式冷凍機は蒸発・凝縮器、吸着器、蒸気移動バルブで構成される。また、本研究では二段型システムでの駆動であるため吸着器が従来の吸着式冷凍機より大きい。そのため、小型蒸発・凝縮器の選定・設計し、バルブの簡略化に着目して検討した。蒸発・凝縮器は真鍮製コルゲート型の熱交換器とし、蒸発速度、凝縮速度について実験検討し、選定した。蒸気移動バルブは、圧力によって自動的に開閉するパッシブ型のリードバルブを試作し、その流通孔面積に対する吸着コアの冷熱出力を検討した。検討した項目より、一体型の小型吸着式冷凍機を設計、試作した冷凍機のサイクル特性について実験検討により評価した。

### 3-1 データセンターにおける小型試作機の体格試算

データセンターでは、Fig.3-1 に示すようなサーバーラックが設置され、ラック内で CPU が駆動している。本検討では、駆動している CPU の発熱を水冷により冷却した後の排温水を吸着式冷凍機の熱源として利用すると想定した。設置してあるサーバーラック内への搭載を考慮すると吸着式冷凍機全体の体積は 60-65L 程度である必要がある。また、小型吸着式冷凍機の体積割合は Fig.3-2 のように報告されている[13]。そのため、第 1 段、第 2 段を含めた吸着器全体の体積は 30L 程度であり、蒸発、凝縮器は 10L 程度とされる。

### 3-2 温度条件

一般的な空調用冷凍機では 7℃の冷却が要求されるが、サーバーラックが設置されている部屋は、無人の時間帯が多いため潜熱負荷がほぼない。そのため、従来の空調温度より高く 15-18℃で運転可能であると予想される。また環境温度である冷却水温度は、夏場のクーリングタワーで冷却されるとし、30℃の冷却水が供給されるとした。高温温度は CPU 排熱の温度を想定し、本検討では 50℃とした。

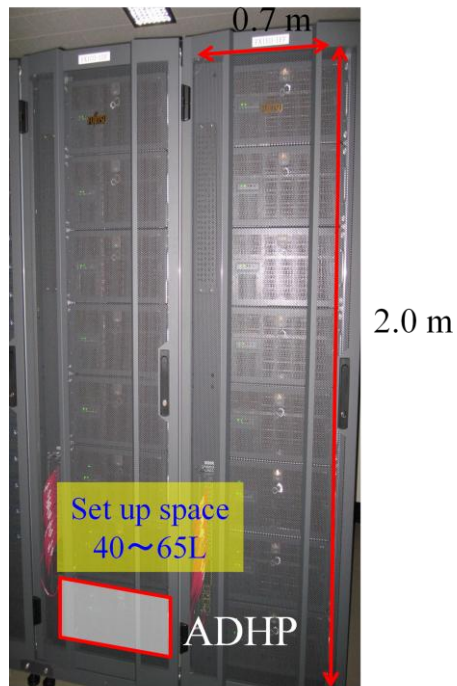


Fig.3-1 サーバーラックと想定される設置スペース

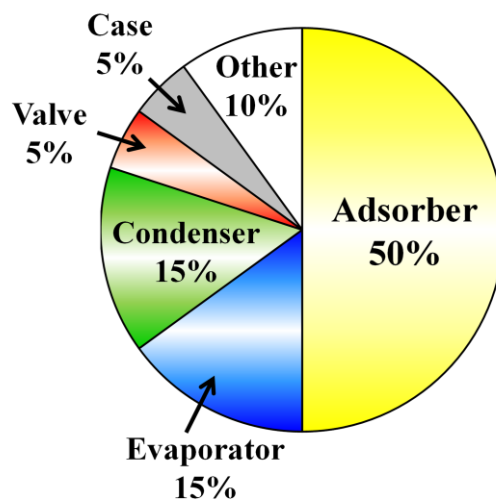


Fig.3-2 小型吸着式冷凍機における各器の占有体積割合

### 3-3 小型試作機の構成機器の検討

本節では、小型吸着式冷凍機を試作するため、蒸発器・凝縮器および吸着コア、バルブの小型化について検討した。蒸発器・凝縮器では、熱交換能力が小さいと実機として得られる冷熱出力も低下すること考えられる。また、吸着式冷凍機では、高出力を得るためには水蒸気移動を阻害しない大口径のバルブが必要となる。しかし、大口径のバルブの占有体積は大きく、小型試作機を設計するためには、より小型かつ簡便な装置でのバルブが必要となる。本研究では、リードバルブ構造に着目した。リードバルブは、開閉型のバルブとは異なり、吸着器の圧力推移により開閉する板状のパッシブ型一方弁である。Fig.3-3に蒸発器-吸着器間のリードバルブ概略図を示す。開閉型作動バルブと異なり、吸着器の圧力変動に伴い開閉するパッシブ型のバルブである。バルブを構成する板状のシリコンシートは吸着器側に設置されている。吸着過程では、蒸発器圧力が吸着器圧力より高いため水蒸気が移動する。そのため、吸着平衡に達するまでシリコンシートが開いている状態が保たれる。脱着過程では、吸着器の熱源切り替えにより吸着器の圧力が上昇し、蒸発器の圧力より高い状態が保たれるためシリコンシートで流通孔を塞ぎ、水蒸気が移動しないような構造である。このリードバルブを各器間に設置し、それぞれを独立させている。また、圧力変動により開閉するため、一般的な吸着式冷凍機にある、予冷、予熱過程はなく、吸着コアに流す熱交換流体の切り替えにより、圧力が変動することでバルブが開き、吸脱着が進行する。

本研究では、実験により蒸発・凝縮器の熱交換速度を測定し、熱交換器を選定した。さらにリードバルブにおける流通孔面積に対する冷熱出力を評価することで、吸着コアの設計と、リードバルブでの操作における実機出力の評価を行った。

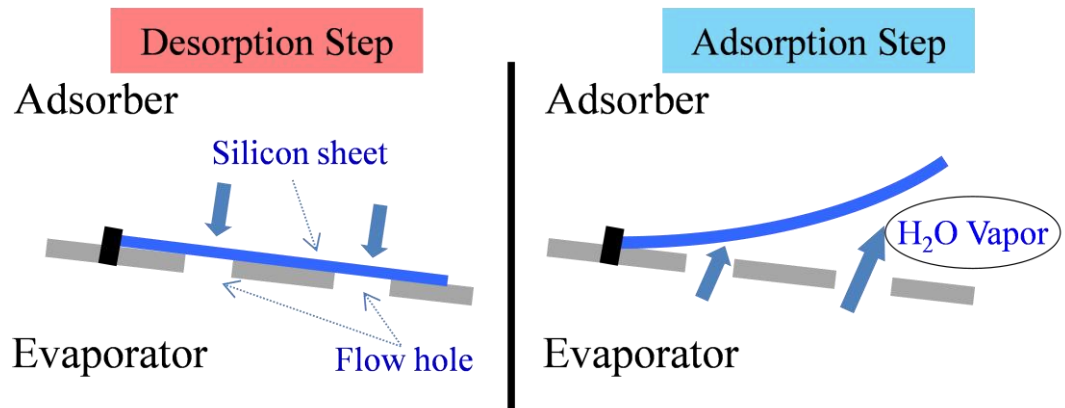


Fig.3-3 リードバルブの駆動原理および構成部

### 3-3-1 蒸発器における冷熱生成能力の評価

本節では、小型吸着式冷凍機における蒸発・凝縮器の熱交換器について評価する。従来吸着式冷凍機に使用する蒸発、凝縮器は熱交換能力が吸着器の能力より過大に設計されており、流下液膜型シェル&チューブ熱交換器で構成されている。しかし、本研究における吸着式冷凍機は市販されている吸着式冷凍機よりも小さく、またラック 1 台につき一基の吸着式冷凍機の設置、二段型システムの搭載を想定している。そのため、より小型かつ簡素な蒸発器、凝縮器を設計および選定しなければならない。

本検討では真鍮製のコルゲートフィンチューブ型熱交換器を選定した。3 種類のコルゲート型熱交換器の冷熱生成能力を実験評価し、蒸発器に選定した。また、選定した熱交換器の凝縮速度を評価し、小型試作機の蒸発・凝縮能力を確認した。

Fig.3-4 に実験装置概略図を示す。主な構成としては、蒸発器用の熱交換器、熱交換器を内蔵するケース、真空ゲートバルブ、ドライポンプで構成される。蒸発器用熱交換器を内蔵する真空用ケースには、可視化による蒸発時の現象把握を行う為にアクリル製の VS 型真空デシケーターをベースに実験用に加工を施したものを使用した。蒸発器から得られる冷熱出力を測定するために排気量の大きいドライ真空ポンプ HR90 (最大排気量 1860 L/min, ULVAC 社製)を接続し、水蒸気を回収する。蒸発器用の熱交換流体は水を使用し、温度測定には K 型熱電対を、圧力測定には DP-2(SUNX 社製)を使用した。

実験で評価した熱交換器の形状及び実験条件を Table3-1 に示す。3 種類ともコルゲート型熱交換器であり、下部に真鍮板を取り付けコルゲートフィン部のフィン隙間に冷媒である水がたまる(プール状)ように加工した。A タイプはフィンピッチが狭く、フィン高さが小さいものとした。B タイプは A タイプとフィンピッチが等しく、フィン高さ方向が深い仕様であり、C タイプは B タイプとフィン高さが等しく、フィンピッチが約 1.5 倍である。これらの 3 タイプの熱交換器にて、蒸発速度に対するフィンピッチ及びフィン高さの影響を評価した。本実験では、熱交換流体の入口を 15°C に設定し、流量を 5.5L/min とした。熱交換流体の温度が安定した状態からバルブを開き熱交換流体の温度差より冷熱出力を算出し、3 タイプの伝熱コルゲートフィン面積で規格化した。また、時間当たりの得られた冷熱量を体積当たりで比較し、蒸発器用の熱交換器を選定した。以下にフィン面積当たりの冷熱出力の算出式を示す。

$$P_{EVA} = Cp_{fluid} \cdot \rho_{fluid} \cdot F_{fluid} \cdot \Delta T_{fluid \cdot Average} / A_{Fin} \quad (3-1)$$

伝熱コルゲートフィン面積当たりに対する冷熱出力の実験結果を Fig.3-5 に示す。また、Fig.3-6 に体積当たりに対する冷熱量の時間変化を示す。最も冷熱出力が高い結果となったのは A タイプであり、次いで C、B という結果であった。B と C の比較より、フィンピッチが広いほうが性能に優れるという事が確認され、フィン高さの高い B・C タイプに対してフィン高さの低い A の方が、性能に優れた結果となった。結果より、蒸発能力には、熱交換面積の増大、及びフィン高さの影響が大きいことがわかる。これは、水が蒸発し拡散移動をしていく際、蒸気拡散抵抗の影響が大きいためと考えられる。そのため、最も体積当たりの冷熱出力の高い A タイプの熱交換器を蒸発器とした。A タイプの熱交換器では 300sec あたり 1.31 kW/L の熱交換能力が得られた。また、本実験では、水が蒸発する際の突沸が生じることが分かった。そのため、蒸発器表面から蒸発を伴わずミストとなり、蒸発器外に放出され、吸着材がミストを直接吸着する事になり冷熱出力低下、熱収支の不均衡を招く可能性がある。そこで、蒸発器の表面に蒸気移動抵抗はほぼ影響しない 88  $\mu$  m 目開きの SUS メッシュを付加することにより、突沸を防止した。



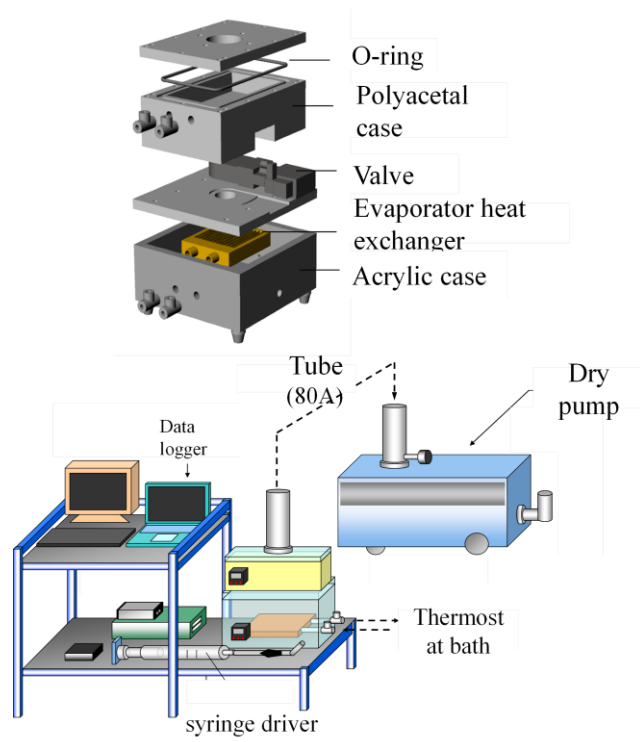


Fig.3-4 蒸発・凝縮能力不桜花試験装置の概略図

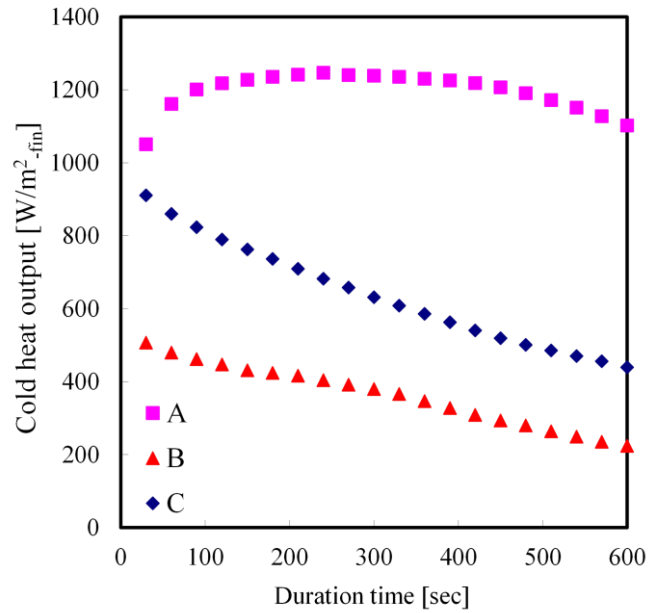


Fig.3-5 冷熱出力に対するフィンタイプの影響

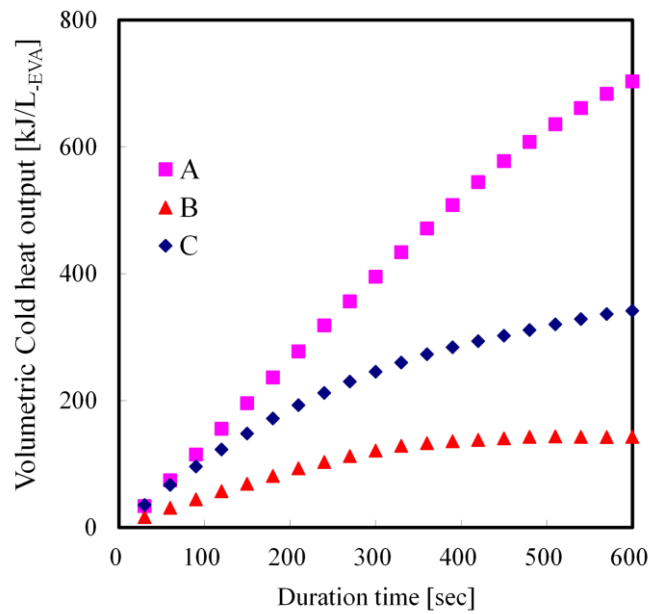


Fig.3-6 体積当たりの冷熱回収量に対するフィンタイプの影響

Table3-1 蒸発器用熱交換器の仕様及び実験条件

Heat exchanger type	A	B	C
Heat exchange volume [L]	0.63	1.26	0.85
Heat exchange fin surface [ $m^2_{-fin}$ ]	0.67	1.34	1.1
Fin pitch [mm]	0.85	0.85	1.28
Fin height [mm]	19	38	38
Evaporator fluid inlet temperature [ $^{\circ}C$ ]	15		
Evaporator fluid flow [L/min]	5.5		

### 3-3-2 凝縮器における凝縮能力の評価

凝縮器の熱交換器では、蒸発器と同様に A タイプの熱交換器を選定した。凝縮能力は、二段型システムにおける活性炭の脱着過程を想定した温度条件で評価した。具体的には高温温度 50°Cでの活性炭脱着平衡圧力を平衡線図より算出し、その蒸気圧とほぼ同等の水蒸気を熱交換器に供給し、凝縮熱を熱交換流体で回収し、温度差より凝縮出力を算出し、フィン面積、熱交換体積で規格化した。

実験条件と実験結果を **Table3-2** に示す。結果より、300sec あたり 2.07kW/L の凝縮熱交換能力が得られた。設計する小型吸着式冷凍機は、A タイプの熱交換器を吸着コアの性能に応じて蒸発、凝縮器の体積を決定する。

Table3-2 凝縮器用熱交換器の実験条件及び実験結果

Heat exchanger type	A
Heat exchanger volume [L]	0.8
Heat exchange fin surface [ $m^2$ -fin]	0.93
Condenser fluid inlet temperature [ $^{\circ}C$ ]	30
Vapor pressure [kPa]	7.4
Condenser heat output [ $W/m^2$ -fin]	1780
Volumetric condenser output [kJ/L-CON]	620 @300 sec

### 3-3-3 リードバルブを用いた吸着器における吸着コアの冷熱出力特性

本研究では、二段型の吸着器を用いるため、吸着コアの体積が重要になる。また、FAM-Z05 コアの脱着では活性炭コアが水蒸気を吸着し、脱着が促進される。そのため冷熱を生成する FAM-Z05 吸着材の重量およびコア体積当たりの冷熱出力が一体型吸着式冷凍機のサイクルに影響を与えると考えた。一般の吸着式冷凍機では、吸脱着過程終了後にバルブを閉じて、吸着器の予冷、予熱過程を設ける。しかし、小型吸着式冷凍機は、Fig.3-3 に示すようなリードバルブによる吸脱着操作である。そのため、本試験では、リードバルブによる吸脱着操作を模擬した実験装置を作成し、冷熱出力に対するバルブ口径の影響を評価した。実験では、吸着コアは銅製コルゲート型の熱交換器に FAM-Z05 を塗布したタイプを使用した。本熱交換器のモジュール部は横 120×縦 240×高さ 25 mm、(体積 0.8 L)、流路間隔は 8 mm であり、フィンピッチは 1 mm である。FAM-Z05 コルゲートフィンに厚み 100 μm で塗布し、コア一基の吸着材重量は 190g である。

実験装置の概略図を Fig.3-7 に示す。前節で検討した蒸発器及び、吸着コアを設置した吸着器、流通孔を備えたプラスチック製ボードで構成される。水蒸気はボードの流通孔を通過して、吸着器へ移動する。流通孔は 3.0, 0.03 cm<sup>2</sup> (直径 2, 0.2 cm 相当)の断面積があり、冷熱出力に対する孔径の影響を評価した。実験装置には冷水温度 18℃、冷却水温度 30℃、熱源温度 50℃を想定した恒温槽を設置し、温度制御された熱交換流体を各器に 1.5L/min 供給した。各器の熱交換流体の出入口に白金測温抵抗体と流量計を取り付けており、熱交換流体の温度、流量を連続測定可能とした。また、吸着器の流体切り替え弁を備えており任意の時間で流体を切り替えることが可能である。

以下に冷熱出力を示す式を示す。

$$P_{EVA} = C_p \rho_{fluid} \cdot F_{fluid} \cdot \Delta T_{fluid \cdot Average} / 60 \quad (3-2)$$

Fig.3-8 に冷熱出力に対する流通孔面積の影響を示す。冷熱生成過程における 0 sec は流体切り替えのタイミングである。3.0 cm<sup>2</sup> の条件では、冷熱出力が 300sec あたり 125W 得られた。また、0.03 cm<sup>2</sup> の条件より冷熱出力が大きく向上した。これは、流通孔の断面積の増大により、吸着器へ流入する水蒸気移動量も増大する。冷熱出力を十分に得られる水蒸気量を供給できるためである。

本検討より、小型吸着式冷凍機の冷熱出力が最大得られる流通孔面積を 3.0 cm<sup>2</sup> とした。

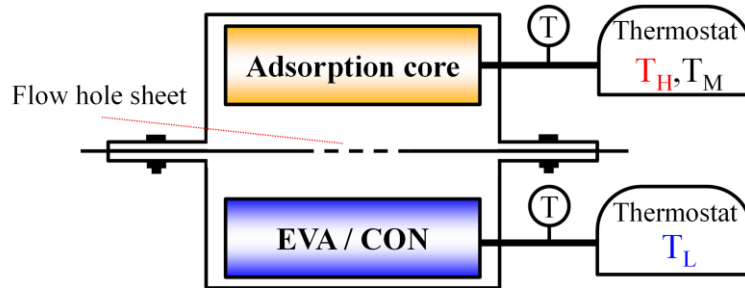


Fig.3-7 吸着コア評価実験装置の概略図

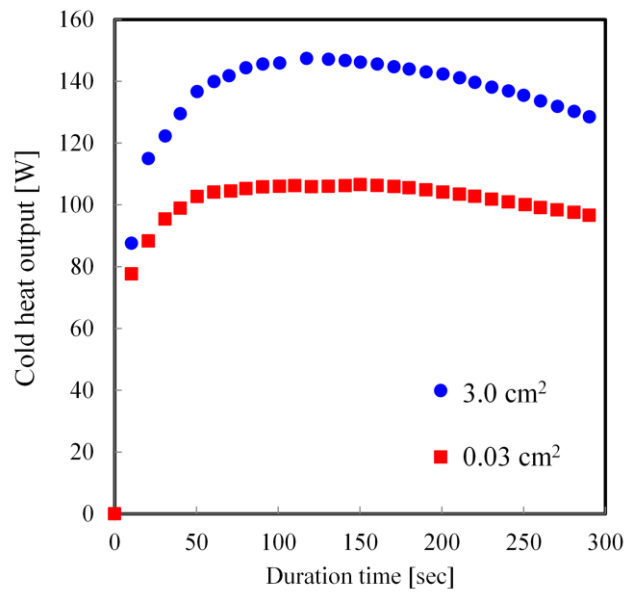


Fig.3-8 冷熱出力に対する流通孔面積の影響

### 3-4 小型試作機のサイクル駆動特性の実験的評価

以上の検討より、小型吸着式冷凍機を設計し、サーバーラック内に搭載可能な試作機を製作した。装置の構成と外観図を **Fig.3-9, Fig.10 (a)~(e)** に示す。本試作機は、**Fig.3-4** で示した機器構成であり、蒸発器に前章で検討した熱交換器を設置し、凝縮器も蒸発器と同形式の熱交換器を設置した。蒸発器と凝縮器の熱交換器体積は、0.8 L のものを使用した。さらに、蒸発器に冷媒を独立して注水できるような構造とした。各器はリードバルブを介して接続されており、流通孔の断面積は  $3\text{cm}^2$  とした。また、FAM-Z05 吸着コアを 8 基、活性炭吸着コアを 4 基搭載し、片面側のハーフサイクルで FAM-Z05 吸着コアを 4 基(FAM-Z05 吸着材総重量 760g)、活性炭吸着コアを 2 基(活性炭吸着材総重量 400g)利用して駆動する。活性炭吸着コアは前章で検討した FAM-Z05 コアと同様の熱交換器とし、コルゲートフィンの間隙に活性炭粒子を充填し、熱交換器外に漏れないように SUS メッシュで覆ったものを使用した。活性炭吸着コア一基当たり活性炭吸着材 200g 充填しており、吸着等温線を用いた検討により、活性炭での総重量から産出される吸脱着水蒸気量は、搭載した FAM-Z05 吸脱着総重量より多い。本検討での温度条件では活性炭吸着コアは十分に吸脱着速度が速いことがわかっている。そのため、本試作機は、前節の検討より FAM-Z05 吸着速度より冷熱出力は 300sec あたり 500W 得られる小型吸着式冷凍機だと予測される。また試作機の総体積はサーバーラックに搭載可能である 63L であり、吸着器が占める体積は 32 L である。設計した試作機の駆動特性を検討した。

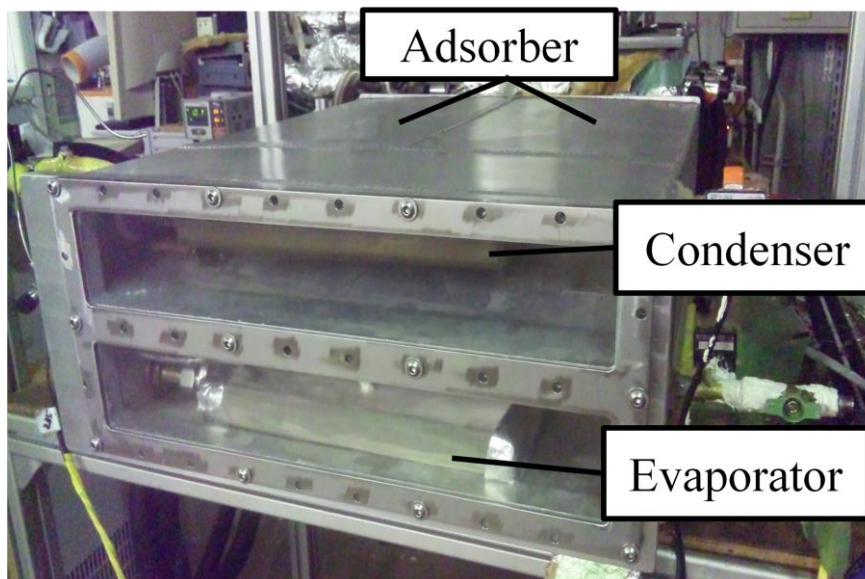


Fig.3-9 小型試作機の外観図

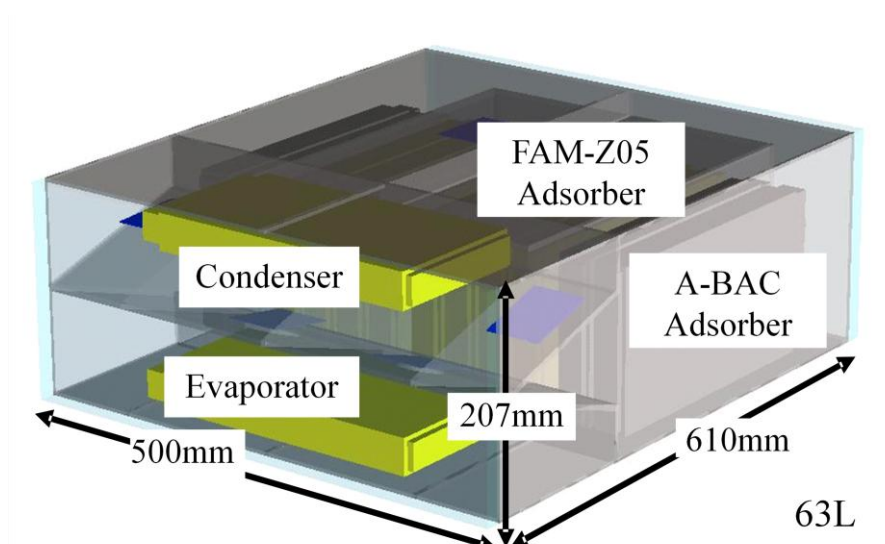


Fig.3-10(a) 小型試作機の全体図

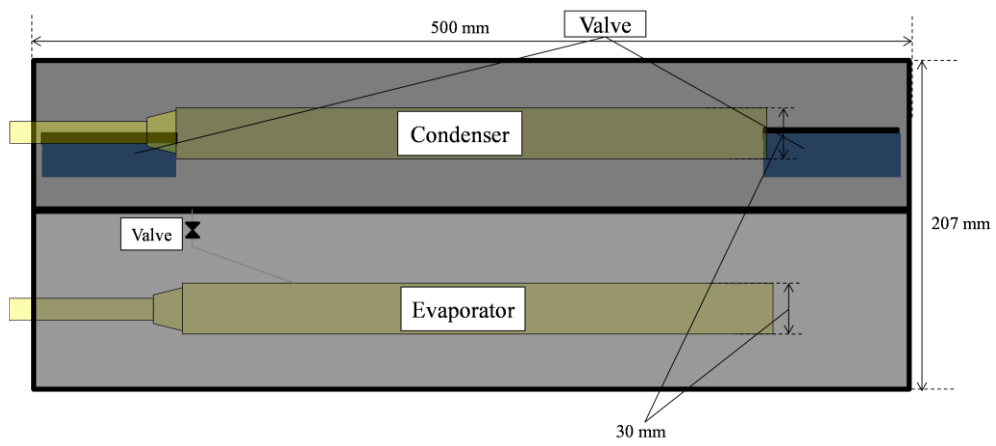


Fig.3-10(b) 小型試作機の正面部

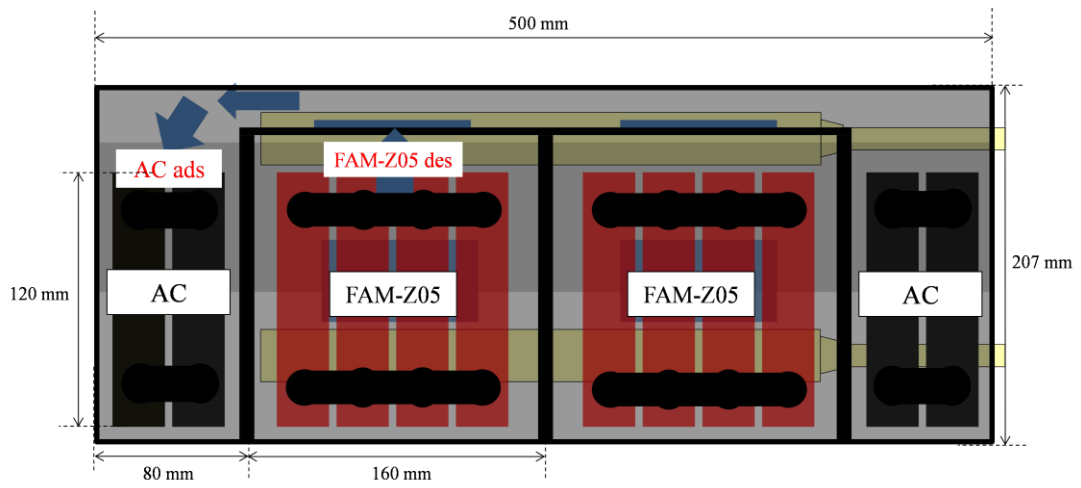


Fig.3-10(c) 小型試作機の背面部



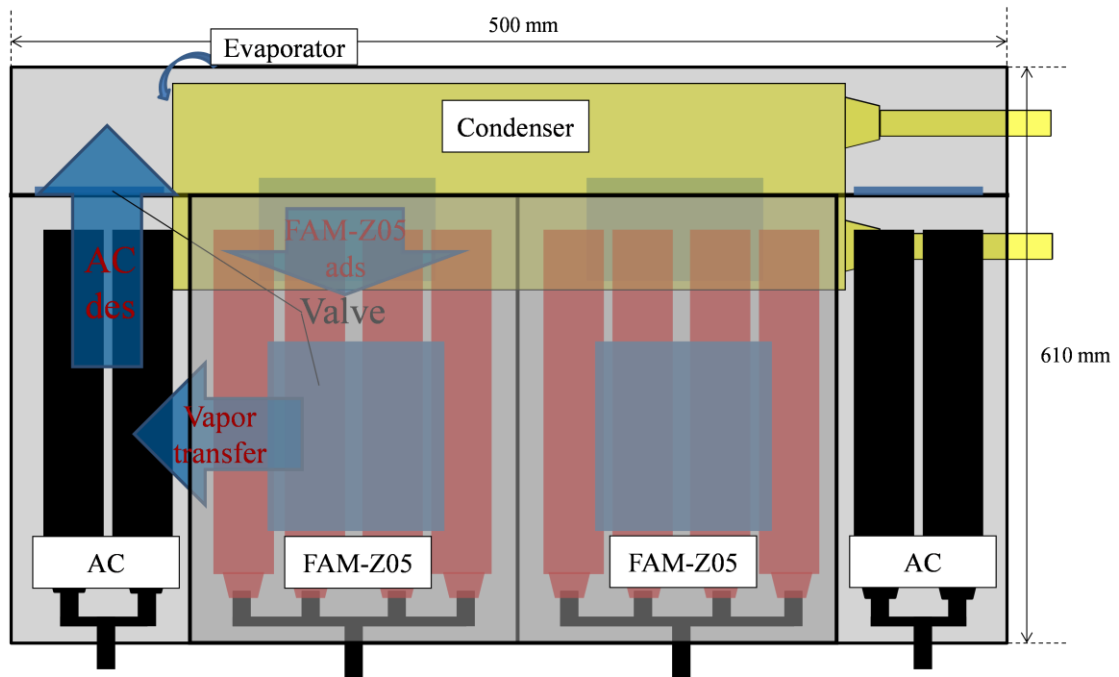


Fig.3-10(d) 小型試作機の上面部

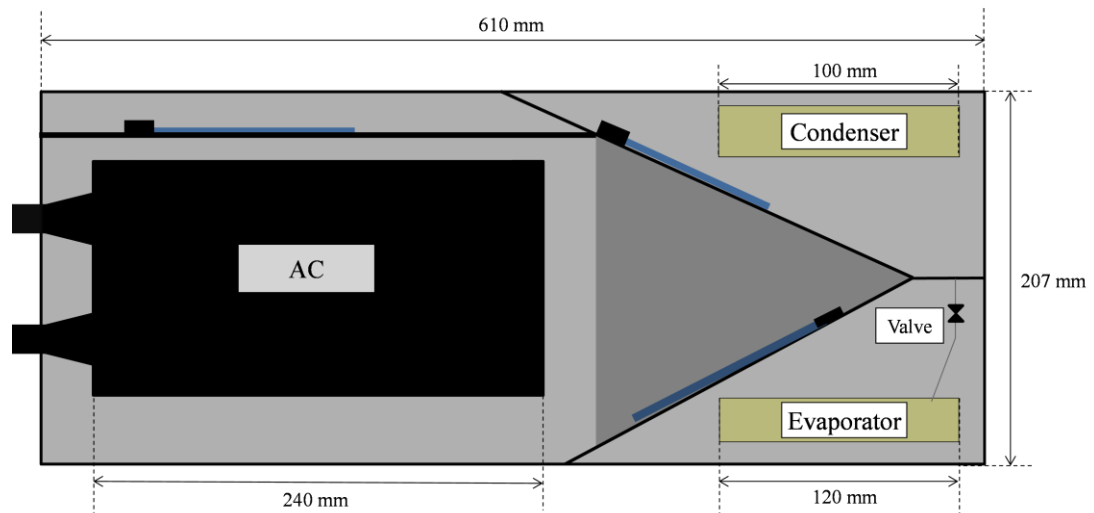


Fig.3-10(e) 小型試作機の側面部

### 3-4-1 実験条件および評価手法

実験の温度条件を、冷水温度、冷却水温度、高温温度を 18,30,50℃とした。また、試作機の駆動特性を評価するため、片面側ハーフサイクルのバッチ試験で実験した。つまり、蒸発器、凝縮器、FAM-Z05 コア 4 基と活性炭吸着コア 2 基を用いて実験し、各器には恒温槽からの熱交換流体を流通させた。流体の温度は、白金測温抵抗体で測定し、各流体温度の出入口の温度差が生じなくなる時間を平衡時間とした。吸着器では流体切り替え弁も備えており、平衡時間で流体を切り替えることが可能である。本試作機では、リードバルブにより各器を接続している。そのため、従来の吸着式冷凍機での予冷、予熱時間が存在せず、流体の切り替えにより吸着、脱着時間が切り替わる。各器各器への熱交換流体の流量は、6.0 L/min である。そのため、FAM-Z05 コアでは 1 基当たり 1.5 L/min、活性炭吸着コアでは、3L/min の流量である。

本実験では、試作機の冷熱出力  $Q_{EVA}$ 、吸着材利用率  $\eta$ 、 $COP$  の 3 項目を検討した。さらに吸脱着サイクルに対する冷熱出力、吸着材利用率の変化を検討した。冷熱出力では、試作機の蒸発器に流通した熱交換流体から得られた温度差より算出した。吸着材利用率は、蒸発器より得られた積算熱交換量  $Q_{HEX}$  を充填した吸着材重量から得られる理論熱量  $\Delta H_{ADS,DES}$  で除して算出した。理論熱量は、サイクル線図より FAM-Z05 の脱着平衡圧力が活性炭の吸着平衡圧力と等しくなる条件を算出し、吸着等温線より FAM-Z05 の吸脱着量を算出し、吸着熱を計算した。また、 $COP$  は、得られた冷熱量を FAM-Z05、活性炭吸着コアの脱着過程時に投入した熱量で除して算出した。以下に積算交換熱量  $Q_{HEX}$ 、吸着材利用率  $\eta$ 、 $COP$  を算出する式を示す。

積算交換熱量  $Q_{HEX}[W]$

$$Q_{HEX} = \int_0^t C_{p,fluid} \cdot \rho_{fluid} \cdot F_{fluid} \cdot \Delta T_{fluid, Average} dt \quad (3-3)$$

吸着材利用率  $\eta[-]$

$$\eta = \frac{Q_{HEX}}{\Delta H_{ADS,DES} \cdot W} \cdot 100 \quad (3-4)$$

$COP [-]$

$$COP = \frac{Q_{EVA}}{Q_{DES, FAM-Z05} + Q_{DES, A-BAC}} \quad (3-5)$$

### 3-4-2 実験結果および考察

Fig.3-11 に実際に冷凍機を駆動した時の蒸発器, 1 段目 FAM-Z05 吸着器, 2 段目活性炭吸着器, 凝縮器における熱交換流体の出口温度の時間履歴の一例を示す. 吸着器の流体切り替えを行った際に FAM-Z05 コアの熱交換器, 吸着材が冷却されることで, 吸着が促進され, 蒸発器から冷熱が生成されているのがわかる. また, 活性炭吸着コアでは, 加熱されることで冷媒が脱着するため, 凝縮器の出口温度が上昇した. さらに流体温度が 1200sec で流体温度が定常になったため 1200sec を平衡時間とした. その後, 吸着器の流体を再度切り替えると, FAM-Z05 コアは加熱され, 冷媒が脱着し, 活性炭吸着コアへ移動することで FAM-Z05 コアが再生する.

得られた冷熱出力と吸着材利用率の時間履歴を Fig.3-12 に示す. 冷熱出力は, 時間当たりの得られた冷熱量を平均した出力を示す. サイクル時間を短くすることで得られる冷熱出力は増大し, 300sec で 510W 得られた. これは, 前章で得られた吸着コアの冷熱出力から設計した 500 W とほぼ同等の出力が得られた. 吸着材利用率は時間が経過することで増大し, 900sec で 80%以上得られ, 吸着材が十分に利用されていることがわかる.

本試作機で得られたサイクルタイムに対する COP の変化を Fig.3-13 に示す. 1 サイクルでのサイクルタイムを長くすることで得られる COP は増大する. 平衡時間における COP は 0.26 得られた. 得られる COP は小さな値であるが, 50°C の排熱を有効に利用可能である二段型システムの有用性は示せたと考えられる.

サイクル試験の結果を Fig.3-14 に示す. 最大の冷熱出力と吸着材利用率の履歴を示す. 6 回までは冷熱出力, 吸着材利用率はほぼ同等の値で推移した. 7 回目では, 冷熱出力, 吸着材利用率, とともに低下した. これは, 凝縮器の冷媒が, 蒸発器に移動する量が少なく, 蒸発器の水が少ないためだと考えられる. そこで, 8 回目に冷媒を追加投入した. その後の 9 回目以降でのサイクルは冷媒を追加投入する前と同等の冷熱出力, 吸着材利用率が得られたため, 本試作機が, 安定的に駆動できることが実証された.

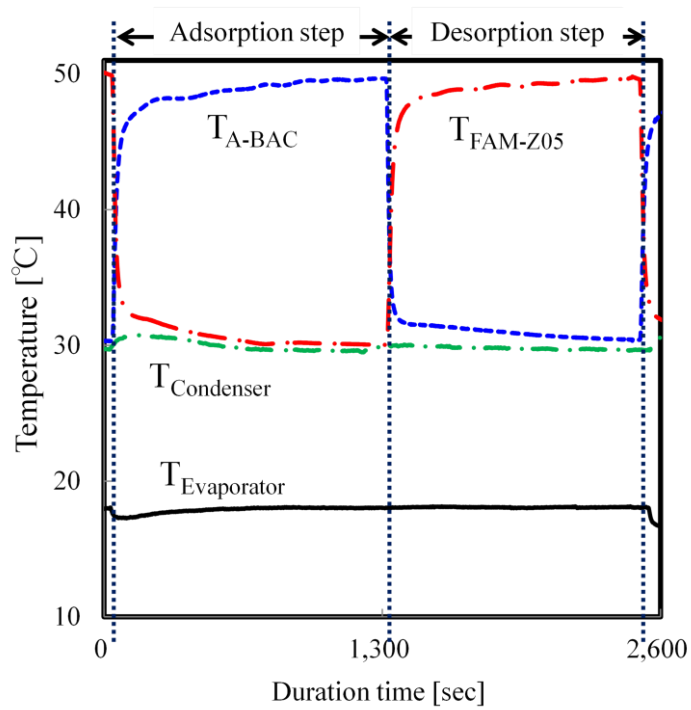


Fig.3-11 各器における熱交換流体の出口温度の経時変化

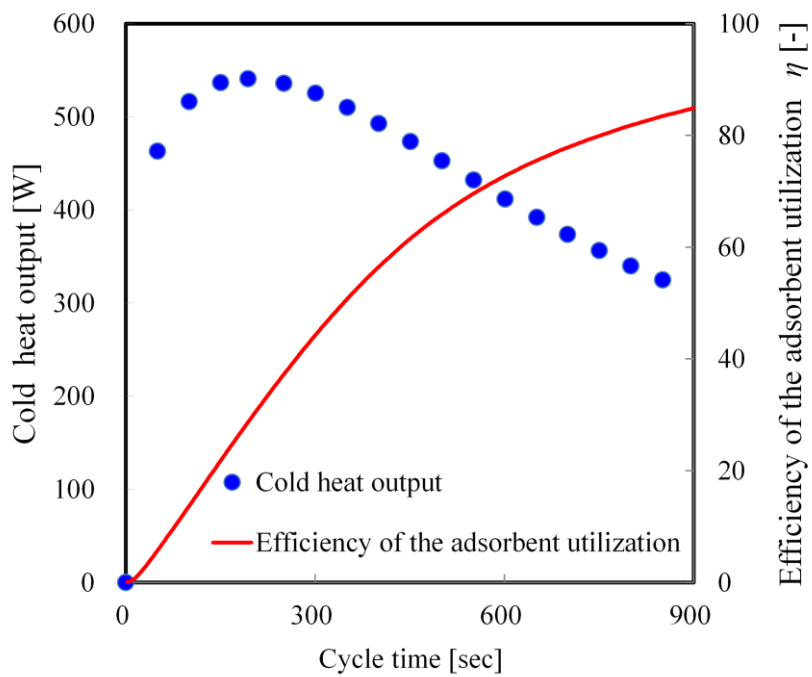


Fig.3-12 冷熱出力および吸着材利用率の経時変化

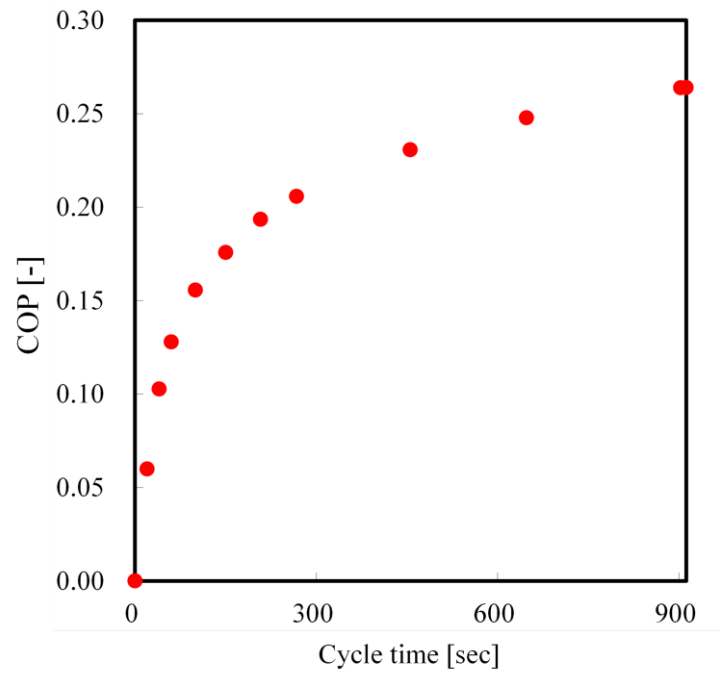


Fig.3-13 COP の経時変化

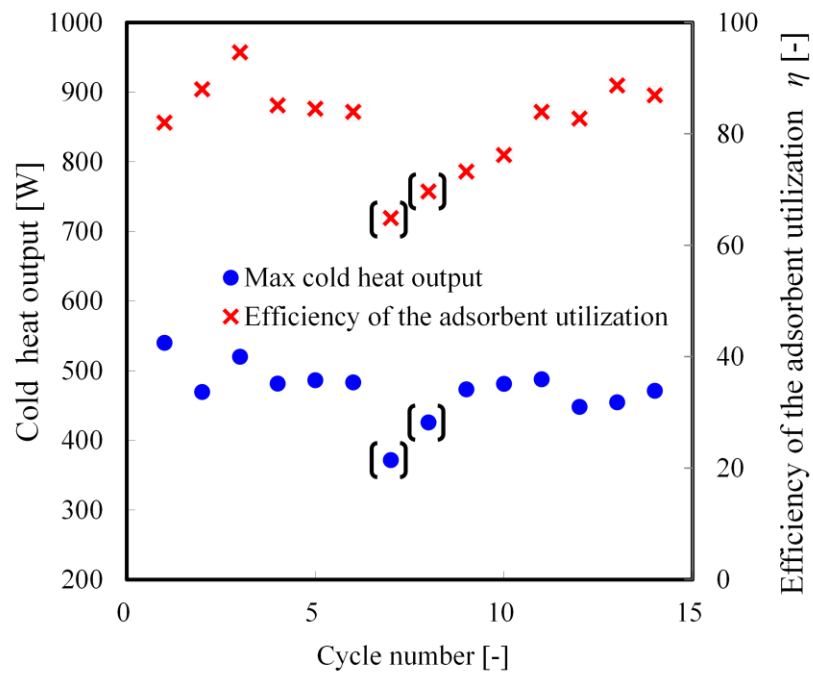


Fig.3-14 冷熱出力と吸着材利用率に対する繰り返しの影響

### 3-5 まとめ

本研究では、データセンターに適用可能な一体型吸着式冷凍機を開発し、サーバーラックに搭載可能な試作機を設計した。その設計した試作機の駆動特性を評価し、得られた知見を以下に挙げる。

- (1) 蒸発器, 吸着コア, 蒸気移動バルブの要素検討より, サーバーラックに搭載可能であり, 500W 以上の冷熱出力が得られる小型吸着式冷凍機を試作した。
- (2) 小型吸着式冷凍機の試作機では, ハーフサイクルで最大の冷熱出力は設計とほぼ同等の 540W 得られ, *COP* は 0.26 を得られた。
- (3) 試作機では, 10 回以上のサイクル駆動試験により, 冷熱出力, FAM-Z05 吸着コアの吸着材利用率の変化から安定してサイクル運転可能であることがわかった。

## 4.結言

データセンターにおける空調に消費する冷熱負荷の低減を可能とする排熱駆動型の吸着式冷凍機の開発を目的とした。本章では、60℃以下の低温排熱で駆動可能であり、高出力密度である吸着式冷凍機のサイクルとして異種吸着材二段型システムを提案した。本提案システムを静的検討および実験検討により駆動特性を評価し、データセンター内のサーバーラックに搭載可能な小型試作機を製作し、そのサイクル駆動特性を評価した。これらの検討から以下の知見を得た。

1. 吸着材の吸着等温線より算出したサイクル線図より、ゼオライト吸着材(FAM-Z01, FAM-Z05)と活性炭を用いた二段型システムでは、冷熱を生成可能な吸着量差を保ちつつ低温熱源での駆動が可能である。また、FAM-Z05 と活性炭の二段型システムにおいては、単段型システムでは駆動不可能である45℃での冷熱生成も可能であることが明らかになった。
2. 吸着コアを使用した二段型システムのサイクル特性の実験評価より、FAM-Z01 と活性炭システムでは55℃の低温排熱でも冷熱出力は0.15kW/L、COPは0.27得られるサイクルである。また、FAM-Z05 と活性炭システムでは45℃の低温排熱で0.10 kW/L,COPは0.34得られ、低温排熱でも十分出力可能なシステムであることが示された。
3. 蒸発・凝縮器、吸着コア、蒸気移動バルブの要素検討により、データセンター内のサーバーラックに設置可能であり、FAM-Z05 と活性炭二段型システムを搭載した500W以上の冷熱出力が得られる小型吸着式冷凍機が設計した。実験結果よりハーフサイクルで実質冷熱出力540W、COPは0.26得られることが明らかになった。
4. 試作機では10回以上のサイクル駆動試験結果より、最大冷熱出力およびFAM-Z05の吸着材利用率の変化より安定して駆動することが明らかになった。

記号・単位

$A$	熱交換面積	$m^2$
$COP$	成績係数	-
$C_p$	比熱	$kJ \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$
$F$	流量	$m^3 \cdot min^{-1}$
$Q$	熱量	$kJ$
$q$	吸着量	$kg_{-H_2O} \cdot kg_{-Ad}^{-1}$
$T$	温度	$^\circ C$
$t$	時間	$s$
$V$	体積	$L$
$VCP$	冷熱出力密度	$kW \cdot L^{-1}$
$W$	吸着材重量	$kg$
$\Delta H$	発熱量	$kJ \cdot kg^{-1}$
$\eta$	吸着材利用率	-
$\rho$	密度	$kg \cdot m^{-3}$
$\Phi$	相对压	-
$P$	出力	$W$
$LH$	潜熱	$kJ \cdot kg^{-1}$



## 添字

<i>1st</i>	1 段目
<i>2nd</i>	2 段目
<i>Ads</i>	吸着材
<i>ADS</i>	吸着過程
<i>DES</i>	脱着過程
<i>EVA</i>	蒸発器
<i>fluid</i>	流体
<i>HEX</i>	熱交換器
<i>H</i>	高温温度
<i>M</i>	環境温度
<i>L</i>	冷水温度
<i>A-BAC</i>	活性炭
<i>Average</i>	平均
<i>FAM-Z01</i>	FAM-Z01
<i>FAM-Z05</i>	FAM-Z05
<i>Fin</i>	フィン
<i>Theory</i>	理論

## 参考文献

- [1] Neil Rasmussen, Electrical Efficiency Measurement for Data Centers, APC, pp.1-19.
- [2] Miyazaki, T., Akisawa, A., Ueda, Y., Performance Comparison of Multi-Stage Adsorption Chillers at the Optimal Operating Condition, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Part B, 2010, **76**(763),pp.489-490, (in Japanese).
- [3] Kakiuchi, H., Shimooka, S., Iwade, M., Oshima, K., Yamazaki, M., Terada, S., Watanabe, H., and Takewaki T., Novel water vapor adsorbent FAM-Z01 and its applicability to an adsorption heat pump, The society of Chemical Engineers, Japan, 2005, **31**(5), pp.361-364, (in Japanese).
- [4] Kakiuchi, H., Shimooka, S., Iwade, M., Oshima, K., Yamazaki, M., Terada, S., Watanabe, H., and Takewaki T., Water vapor adsorbent FAM-Z02 and its applicability to an adsorption heat pump, The society of Chemical Engineers, Japan, 2005, **31**(4), pp.273-277, (in Japanese).
- [5] Shimooka, S., Oshima, K., Hidaka, H., Takewaka, T., Kahiuchi, H., Kodama, A., Kubota, M., Matsuda, H., The Evaluation of Direct Cooling and Heating Desiccant Device Coated with FAM, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2007, **40**(13), pp.1330-1447.
- [6] Shimooka, S., Yamazaki, M., Takewaka, T., Akashige, E., Ikehata, F., Kahiuchi, H., Watanabe, F., Kubota, M., Matsuda, H., Development of hydrophilic active carbon for high performance adsorption heat pump, The society of Chemical Engineers, Japan, 2006, **32**(6), pp.528-534, (in Japanese).
- [7] Alam, K.C.A., Kham, M.Z.I., Uyun, A.S., Hamamoto, Y., Akisawa, A., Kashiwagi, T., Experimental study of a low temperature heat driven re-heat two-stage adsorption chiller, *Applied Thermal Engineering*, 2007, **27**, pp.1686-1692.
- [8] Kham, M.Z.I., Alam, K.C.A., Saha, B.B., Akisawa, A., Kashiwagi, T., Study on a re-heat two-stage adsorption chiller- The influence of thermal capacitance ratio, overall thermal conductance ratio and adsorbent mass on system performance, *Applied Thermal Engineering*, 2007, **27**, pp.1677-1685.
- [9] 千葉正樹, 坂本仁, 小路口暁, 稲葉賢一, 松永有仁, 吉川実, 複数発熱体に対する気液二相流の放熱効果, 第26回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, 2012, 9B-09, pp.264-265.

- [10] 阿部宜之, 大内真由美, 深萱正人, 北川隆, 大田治彦, 新本康久, 佐藤正秀, 飯村兼一, データセンタ省エネのための先進サーバ冷却ネットワークシステムの研究開発, 第47回日本伝熱シンポジウム講演論文集 2010, J333, pp.363.
- [11] 羽山広文, 降旗由紀, 森太郎, 絵内正道, 木下学, データセンターの機器冷却特性と空調効率に関する研究, 日本建築学会環境系論文集, 2009, Vol.74, No.640, pp.721-728.
- [12] 小金井真, 山口巖, 後藤伴延, 三宅加典介, 津島将考, IT 複合情報処理施設における外気冷房システムの研究第1報- 外気冷房による省エネルギー効果の検討, 空気調和・衛生工学会論文集, 2011, Vol.167, pp.11-19.
- [13] 井上誠司, 井上哲, 小林敬幸, 自動車用吸着式冷凍機の小型吸着器仕様に関する研究, 日本機械学会論文集 B 編, 2006, Vol.72, No.716, pp.127-134.

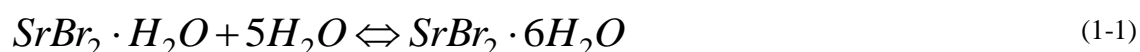
第 3 章  $\text{SrBr}_2$  水和反応を用いた冷熱生成型ケミカル  
ヒートポンプのサイクル特性に関する検討

## 1 緒言

本研究では、排熱から冷熱を生成する技術の確立を目的として水和錯体反応を用いたケミカルヒートポンプの冷凍モードに着目した。ケミカルヒートポンプに用いる反応系を選定し、冷凍性能に起因する水和反応速度について評価した。

近年、ケミカルヒートポンプは工場プロセスから排出される排熱を有効に利用する技術として蓄熱利用、昇温による高温熱利用、冷房熱利用と数多くの研究が行われている。特に冷凍モードにおいては、比較的低温である 150°C 以下の排熱を利用して 10°C 程度の冷房熱を供給するシステムが提案されている。先行研究では、CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 系、CaSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 系の水和反応が研究されている。

本研究では、水和錯体による可逆反応系の中から最も適した反応系を選定した。Table1-1, Fig.1-1 に高温熱源に対する反応材料重量当たりの水和量を示す。また、吸収反応における基準温度条件を蒸発器温度 10°C、吸収温度、凝縮器温度を 30°C とした。反応材重量は水和反応が生じる前の重量を基準とした。スクリーニングによる反応材料はアルカリ土類金属無機塩である塩化物、臭化物、硫酸化物の 10 種とした。10 種の中でも反応材重量当たりの水和量が 0.3g/g 以上得られる MgCl<sub>2</sub> 水和物、SrBr<sub>2</sub> 水和物を検討した。しかし、MgCl<sub>2</sub> 水和反応では、熱力学平衡状態より、高温での水和脱水反応により MgCl<sub>2</sub> は分解反応が生じ、繰り返し利用できない。そのため、本研究では MgCl<sub>2</sub> 水和物候補から外し、SrBr<sub>2</sub> 水和反応を選定した。SrBr<sub>2</sub> 水和反応系の化学式を以下に示す。



また、SrBr<sub>2</sub> 水和反応の化学平衡線図を Fig.1-2 に示す。比較のため前章で検討したゼオライト系吸着材 FAM-Z01 の平衡線図も示す。脱水反応である再生過程では、凝縮温度 30°C に対して SrBr<sub>2</sub>, FAM-Z01 とともに 65°C とした。水和、吸着過程では、蒸発器 10°C とし、FAM-Z01 では 30°C としたが SrBr<sub>2</sub> では化学平衡線より、理論上 45°C でも水和することがわかる。

FAM-Z01 は吸着温度 30°C より上昇すると吸着量が低下するのに対し、SrBr<sub>2</sub> 水和反応では化学平衡温度以下であれば水和量が得られるため、作動温度の駆動域が広く、材料当たりの水和量も高く運転可能であることがわかる。

SrBr<sub>2</sub> の水和反応を用いたケミカルヒートポンプは太陽熱を利用した検討例がいくつか報告されている[1][2][3]。先行研究から、反応器を作成し、太陽熱集熱器から回収した熱を SrBr<sub>2</sub> 反応器で蓄熱することで、冷暖房供給が可能であることが明らかになっている。上記にも

述べたように低温排熱で駆動可能であり，材料当たりの水和量も大きいと研究されているが，反応器を設計する際の水和反応における反応速度に関する知見はない。

本研究では， $\text{SrBr}_2$  水和吸収反応における素反応速度特性について明らかにする。実験評価により水和反応を測定し，本水和反応速度を未反応核モデルにてモデル解析した。また， $\text{SrBr}_2$  水和反応における繰り返し特性の影響を把握し，熱交換器を用いた熱出力性を評価し，冷熱生成型ケミカルヒートポンプの駆動可能性を検討した。

Table1-1 金属無機塩の水和量に関するまとめ

反応材料	$\text{MgCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{SrBr}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{SrCl}_2$
水和数変化	$4 \leftrightarrow 6$	$2 \leftrightarrow 4$	$1 \leftrightarrow 6$	$2 \leftrightarrow 4$	$0 \leftrightarrow 2$
水和量[g/g]	0.43	0.25	0.34	0.27	0.23
再生温度 CON@30°C	85°C	69°C	65°C	117°C	65°C

※蒸発器温度，反応器温度=10,30°Cと固定

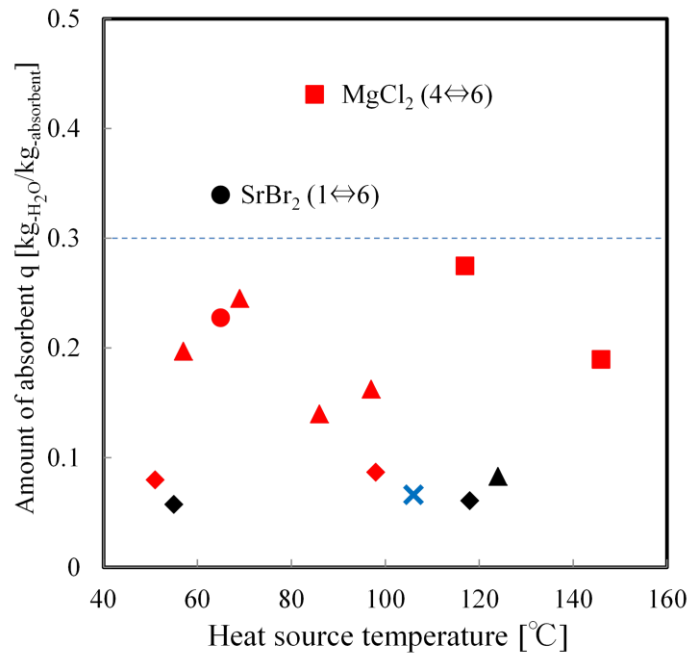


Fig.1-1 高温温度に対する反応材当たりの水和量  
(冷水温度 10°C, 環境温度 30°C)

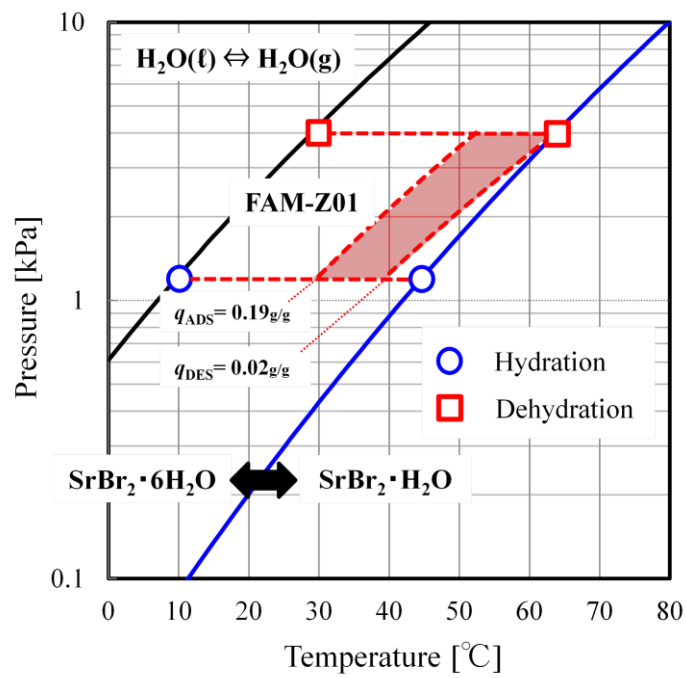


Fig.1-2 SrBr<sub>2</sub>(1⇌6)水和反応平衡および  
FAM-Z01 吸着材の駆動線図

## 2. 未反応核モデルによる反応速度解析

ケミカルヒートポンプにおける気固反応モデルは数多く提案されている[4][5]。その中でも本反応系では、反応材粒子が緻密な固体であり、水蒸気と反応するため未反応核モデルと仮定した。未反応核モデルの概略図を Fig.2-1 に示す。SrBr<sub>2</sub> 水和反応において水蒸気が固体粒子に物質移動し、ガス境膜を通過し、反応材固体表面で水和反応が生じる。水和反応により反応表面の水蒸気が全て消費されるため、界面近傍のみ反応が進行する。その後、反応界面が順次、固体仕様の中心に移行するため、見かけ上既反応部分が広がり、未反応核部分が収縮するような反応が生じているようになる。未反応核モデルでは、反応速度を決定する過程がガス境膜律速過程、粒子内拡散律速過程、界面反応律速過程で決定される。素反応速度とは、界面反応律速過程での反応速度を示す。以下に半径 R<sub>s</sub> の球形固体とした一個粒子当たりの反応モデルについて検討する水蒸気の物質移動速度 N<sub>A,1</sub>[mol/s]はガス境膜物質移動係数 k<sub>f</sub>[m/s]、水蒸気濃度 C<sub>H<sub>2</sub>O</sub>[mol/m<sup>3</sup>]を用いて示す。C<sub>H<sub>2</sub>Oa</sub> は、粒子外表面での水蒸気濃度を示す

$$N_{A,1} = 4\pi R_s^2 k_f (C_{H_2O} - C_{H_2Oa}) \quad (2-1)$$

次に、生成物質 SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O の生成層内の水蒸気拡散速度を N<sub>A,2</sub>[mol/s]で示す。水蒸気の粒子内拡散係数 D<sub>e</sub>[m<sup>2</sup>/s]と固体中心からの長さ r を用いて示す。

$$N_{A,2} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (2-2)$$

反応界面 r<sub>r</sub> から外表面 R<sub>s</sub> の区間を積分することで、次式が得られる。

$$N_{A,2} = \frac{4\pi(C_{H_2Oa} - C_{H_2Ob})}{\left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{R_s}\right) \frac{1}{D_e}} \quad (2-3)$$

次に SrBr<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O と水蒸気の反応(消失)速度 -γ<sub>C</sub>[mol/s]は反応を一次反応とした場合反応速度定数 k<sub>rf</sub>[m/s]を用いて次式で示される。

$$-\gamma_C = 4\pi r^2 k_{rf} (C_{H_2Ob} - C_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}) \quad (2-4)$$



物質移動速度，反応速度が等しいことから次の関係が成り立つ．

$$-\gamma_C = 4\pi R_s^2 k_f (C_{H_2O} - C_{H_2Oa}) = \frac{4\pi (C_{H_2Oa} - C_{H_2Ob})}{\left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{R_s}\right) \frac{1}{D_e}} = 4\pi r^2 k_{rf} (C_{H_2Ob} - C_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}) \quad (2-5)$$

次に，反応材体積で規格化し，一粒子体積当たりの反応速度 $-\gamma_t$  [mol/(m<sup>3</sup>·s)]を求める

$$-\gamma_t = \frac{-\gamma_C}{\frac{4}{3}\pi R_s^3} \quad (2-6)$$

反応固体である SrBr<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O が SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O になった割合を反応率 X とし，以下の式で表す．

$$X = \frac{\frac{4}{3}\pi (R_s^3 - r_s^3)}{\frac{4}{3}\pi R_s^3} = 1 - \left(\frac{r_s}{R_s}\right)^3 \quad (2-7)$$

SrBr<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O が SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O へ変化する反応速度式は式(2-65),(2-6), (2-7)を計算し，以下の式で表す．

$$-\gamma_t = \frac{3k_f}{R_s} (C_{H_2O} - C_{H_2Oa}) = \frac{3D_e}{R_s^2 \left\{ (1-X)^{-1/3} - 1 \right\}} (C_{H_2Oa} - C_{H_2Ob}) = \frac{3k_{rf}}{R_s} (1-X)^{2/3} (C_{H_2Ob} - C_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}) \quad (2-8)$$

また，水蒸気濃度を理想気体の状態方程式より，水蒸気分圧を用いて表すと次式になる．

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{R_g T} \quad (2-9)$$

式(2-8)を式(2-9)の理想気体の状態方程式より，水蒸気分圧を用いて表すと次式になる．

$$-\gamma_t = \frac{1}{R_g T} \frac{3k_f}{R_s} (P_{H_2O} - P_{H_2Oa}) = \frac{1}{R_g T} \frac{3D_e}{R_s^2 \left[ (1-X)^{-1/3} - 1 \right]} (P_{H_2Oa} - P_{H_2Ob}) = \frac{1}{R_g T} \frac{3k_{rf}}{R_s} (1-X)^{2/3} (P_{H_2Ob} - P_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}) \quad (2-10)$$

また，加比の定理を用いて式(2-10)を展開すると次式が得られる．

$$-\gamma_t = \frac{(P_{H_2O} - P_{H_2Oa}) + (P_{H_2Oa} - P_{H_2Ob}) + (P_{H_2Ob} - P_{SrBr_2 \cdot 6H_2O})}{R_g T \left\{ \frac{3k_f}{R_s} + \frac{3D_e}{R_s^2 \left[ (1-X)^{-1/3} - 1 \right]} + \frac{3k_{rf}}{R_s} (1-X)^{2/3} \right\}} \quad (2-11)$$

式(2-11)を展開,整理し, 粒子体積当たりの総括反応速度 $-\gamma_t$  [mol/(m<sup>3</sup>·s)]を求めると以下の式になる.

$$-\gamma_t = \frac{3\rho}{R_s} \frac{1}{\frac{1}{k_f} + \frac{R_s}{D_e} \left[ (1-X)^{-1/3} - 1 \right] + \frac{1}{k_{rf}} (1-X)^{-2/3}} \left( 1 - \frac{P_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2-12)$$

Xは反応率を示す.  $\left( 1 - \frac{P_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}}{P_{H_2O}} \right)$ は雰囲気圧力とその温度における平衡圧力との圧力推進項,  $k_{rf}$ は反応速度定数,  $D_e$ は粒子内拡散係数,  $k_f$ はガス境膜移動係数を示す. 各過程が連立することで水和反応速度が決定される. 本章では, 粒子内拡散律速および界面反応律速の2過程が水和反応速度を決定していると仮定し, モデル式を構築した.

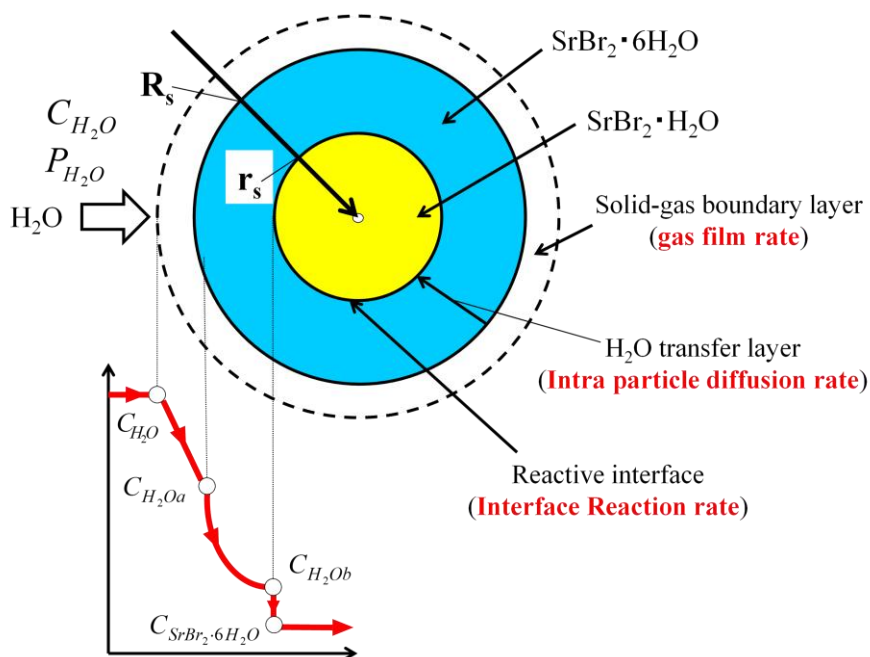


Fig.2-1 未反応核反応モデルの概略図  
( $SrBr_2 \cdot H_2O + 5H_2O \rightleftharpoons SrBr_2 \cdot 6H_2O$ )

粒子内拡散律速過程における反応速度式

粒子内拡散律速過程では前節における反応速度式において界面反応が十分に速く進行するため  $k_f \gg De$  の条件において成り立つ。また、反応速度は水蒸気との反応(減少)速度である。以下に粒子内拡散律速における反応速度式を示す。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{-\gamma_t}{\rho} = \frac{3}{R_s} \frac{1}{\frac{R_s}{D_e} \{(1-X)^{-1/3} - 1\}} \left( 1 - \frac{P_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2-13)$$

式(2-13)を反応率と時間により積分展開すると次式になる。

$$\int_0^X [(1-X)^{-1/3} - 1] dX = \int_0^t \frac{3D_e}{R_s^2} \left( 1 - \frac{P_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}}{P_{H_2O}} \right) dt \quad (2-14)$$

上記の式を展開し、反応率と時間の関係式を導出する。  $f_1(X)$  は積分した反応率の関係式である。

$$f_1(X) = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = \frac{6D_e}{R_s^2} \left( 1 - \frac{P_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}}{P_{H_2O}} \right) t \quad (2-15)$$

反応率および時間の関係式より一次近似式で整理することが可能であるため、実験により得られた反応率の経時変化から数値解析により、粒子内拡散係数を導出することが可能である。

界面反応律速過程における反応速度式

界面反応律速では、粒子内の物質移動速度と比較し、界面反応速度が十分に小さく、 $De \gg k_{rf}$  の条件である。以下に反応速度式を示す。

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{\gamma_t}{\rho} = \frac{3}{R_s} \frac{1}{k_{rf} (1-X)^{-2/3}} \left( 1 - \frac{P_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2-16)$$

前節と同様に時間と反応率の関係式に展開することで以下の式を導出する。

$$\int_0^X (1-X)^{-2/3} dX = \int_0^t \frac{3k_{rf}}{R_s} \left( 1 - \frac{P_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}}{P_{H_2O}} \right) dt \quad (2-17)$$

上記の式を展開し、反応率と時間の関係式を導出する。 $f_2(X)$ は積分した反応率の関係式である。

$$f_2(X) = 1 - (1-X)^{1/3} = K_{rf} \left( 1 - \frac{P_{SrBr_2 \cdot 6H_2O}}{P_{H_2O}} \right) t \quad (2-18)$$

また、反応速度定数は以下の式で示される。

$$K_{rf} = \frac{k_{rf}}{R_s} = A \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (2-19)$$

粒子内拡散律速における反応率の関係式と界面反応律速の関係式を実験により得られた反応率の経時変化を反応率の関係式である  $f_1(X)$ 式(2-15)及び  $f_2(X)$ 式(2-18)を用いてフィッティングすることで、律速過程を判断することが可能になる。また、界面反応律速である場合は、温度をパラメータにすることで、活性化エネルギーおよび頻度因子を導出することが可能となる。

本モデルは、実験で使用した反応材料である  $SrBr_2$  粒子が、全て一様な粒子であると仮定し、粒子充填層の伝熱、物質移動抵抗が粒子の反応速度に影響しないことを前提としたモデルである。

### 3. 定容法を用いた水和反応速度評価

#### 3-1 実験装置および実験条件

本実験で反応平衡および反応速度を測定した実験装置の概略図を Fig.3-1(a),(b)に示す。本装置は定容法による水和反応量を測定する。実験装置の構成は、反応器セル、水蒸気タンク 1、水蒸気タンク 2、蒸発器、真空ポンプで構成される。各構成機器の間にはバルブを設置しており、蒸発器と反応器セルには恒温槽を備え付けており、水蒸気タンクの水蒸気圧力、反応器セルの温度を任意に調節できるような構造である。水蒸気タンク 1 の内容積は 147 L、水蒸気タンク 2 の内容積は 13.0 L であり、反応材充填重量により内容積の異なるタンクを使用し、水和反応に伴う圧力変動を考慮した設計となっている。水蒸気タンク内の圧力は圧力センサ(ULVAC 社製、セラミックキャパシタンスマノメータ CCMT-100D)により微小の圧力変動を測定する。また、反応器セル内およびタンク内の温度は白金測温抵抗体により高精度の温度測定を行う。各器は恒温室に設置されており、水蒸気が凝縮しないような温度管理となっている。

反応材料である  $\text{SrBr}_2$  は、 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KANTO CHEMICAL 社製)を 353K まで電気炉で加熱し、粒子径でふるい分けした  $\text{SrBr}_2$  無水物を使用した。試料と反応器セルの写真及び推定される試料状態を Fig.3-2 に示す。充填した重量は、本装置の測定手法が定容法であり、水和反応前後の圧力変動量が水蒸気タンクの設定圧力の 5%以内になるように調整した。

実験手順を以下に示す。

0. 反応器セルに  $\text{SrBr}_2$  無水物を充填し、実験装置と反応器セルを取り付ける。
1. 反応器セル、水蒸気タンク 1,2 を連結し十分に真空引きする。またこの時反応器セルは  $100^\circ\text{C}$ 以上に設定し、十分に空気と水蒸気を脱気する。
2. 十分に脱気後、水蒸気タンクと反応器セル間のバルブを閉じ、水蒸気タンクに設定した圧力になるように蒸発器と連結する。設定圧力となったときにバルブを閉じる。
3. 反応器セルの温度を設定し、バルブを開き、吸収過程を行う。
4. 吸収過程終了後、バルブを閉じ、反応器温度を高温温度に設定する。
5. バルブを開けて、再生過程を行う。
6. 再生過程終了後、バルブを閉じて反応器温度を環境温度に冷却する。
7. 2-6 の過程を繰り返し、吸収過程における水和速度を評価した。測定した圧力変動値から、反応率を算出した。また評価には真空引きした後の測定値は 6 水和物が生成した下の確認のため使用せず、2 回目以降の値を使用した。

実験条件を Table1-2 に示す。本実験では、まず、50Pa 以下になるまでタンク、反応器を真空にする。その後、正確に水和反応速度を測定するために、蓄熱条件を一定として  $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の状態にした後、水和反応過程を行い、その際の圧力減少量より、水和量を計測し、反応率を算出した。水和量を算出する方法は、理想気体の状態方程式を使用して水蒸気量を計算し、試料充填量から理論圧力変化量を算出する。以下に水和蒸気量と反応率を算出する式を示す。

$$\Delta n_{ads} = n_{initial} - n_{tank} = \frac{\Delta P_{tank} \cdot V_{tank}}{R \cdot T_{tank}} \quad (3-1)$$

反応率

$$X = \frac{\Delta n}{n_{theory}} \quad (3-2)$$

Table1-2 実験条件

	再生過程	吸収過程
水蒸気タンク圧力[kPa]	4.23kPa	1.2kPa
反応器温度 [°C]	70°C	30-50°C

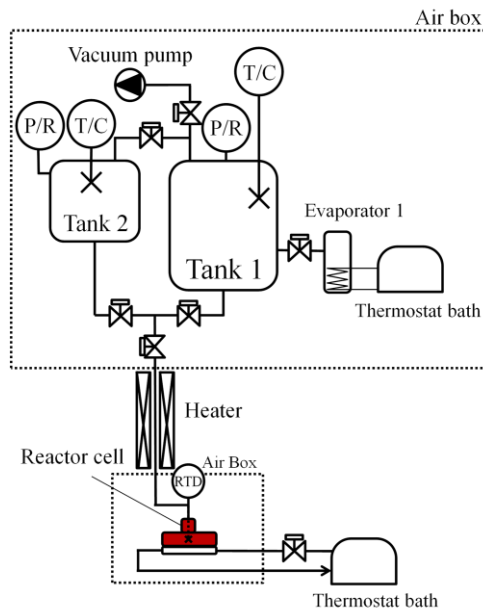


Fig.3-1(a) 定容法による実験装置の概略図

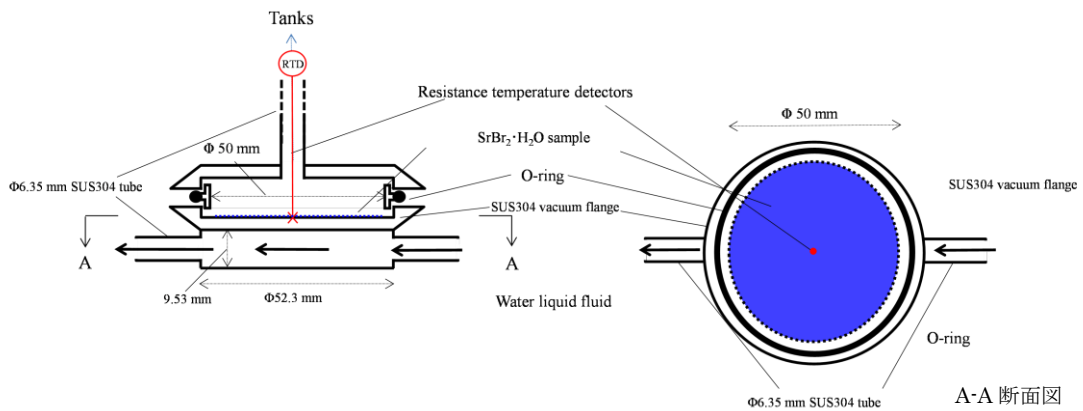


Fig.3-1(b) 反応器セル詳細図（上面図，A-A 断面図）



The sample weight: 10 mg  
 The sample diameter:  $5 \mu\text{m}$   
 Particle number:  $4.5 \times 10^6$  -  
 Total sample volume:  $2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$   
 Total sample surface area:  $14 \text{ cm}^2$

Fig.3-2 SrBr<sub>2</sub> 無水物と反応器セル

### 3-2 水和脱水反応平衡線図の測定

本研究における SrBr<sub>2</sub> 水和反応の熱力学平衡式は Clausiu-Clapeyron の式で示される。以下にその式を示す。

$$\ln\left(\frac{P_{\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H^0}{R_g T_e} + \frac{\Delta S^0}{R_g} \quad (3-3)$$

式からエンタルピー変化  $\Delta H^0$  およびエントロピー変化  $\Delta S^0$  を与えれば、反応平衡線図を作成することが可能である。

本実験では、50 mg 粒径 100~106  $\mu\text{m}$  にそろえた SrBr<sub>2</sub> 無水物を反応器セルに充填した。その後タンク内の圧力を任意の値に設定し、0-1 の水和反応が生じる温度に設定し、SrBr<sub>2</sub> · 1 水和物とした。その後水和過程時において、反応器セルとタンクを接続したまま、1 水和物の温度から反応器セルの恒温槽を 1 時間当たり 1K の速度で低下させた。1 水和から 6 水和物となる平衡温度に達すると、水和反応が生じて、タンク圧力が低下する。タンク圧力が低下した温度をその圧力における平衡温度とした。その後、温度を低下させて 6 水和物になるまで水和反応を進行させた。その後、再生過程では反応器セルの温度を水和過程と同様の速度で上昇させ、脱水反応に伴う圧力上昇を測定し、脱水反応における平衡温度を決定した。各圧力を 1.23, 1.56, 4.23 kPa の 3 条件とし、その圧力における水和脱水平衡温度を計測し、水和脱水におけるヒステリシスを評価した。

実験によるタンク水蒸気圧力の変化及び変化量から算出した水和数の変化の一例を Fig.3-3 に示す。本実験結果では、水和脱水反応平衡において小さいヒステリシスが生じていることがわかる。実験結果を Table1-3 と Fig.3-4 にまとめた。Fig.3-4 では熱力学平衡データベースから算出した理論上得られている平衡線図と比較した。結果より理論平衡状態における平衡温度から 2K 以下の誤差は得られず、理論平衡とほぼ等しいことがわかる。小さなヒステリシスが生じているが、本反応系によるケミカル冷凍機の駆動にはほぼ影響ないと考えられる。



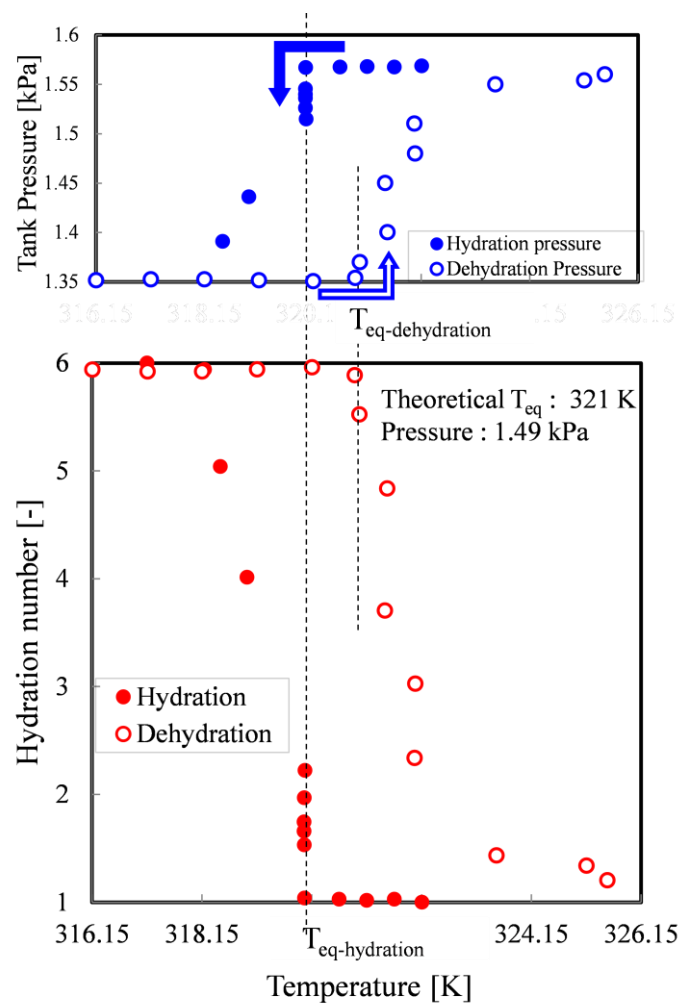


Fig.3-3 水和脱水温度における水和量の変化

Table1-3 水和脱水平衡温度からのヒステリシス

水蒸気タンク圧力 [kPa]	1.23kPa	1.56kPa	4.23kPa
理論平衡温度 [K]	318.15	321.65	338
水和反応時の温度差[K]	1.2	1.5	0.4
脱水反応時の温度差[K]	2	0.9	1.2

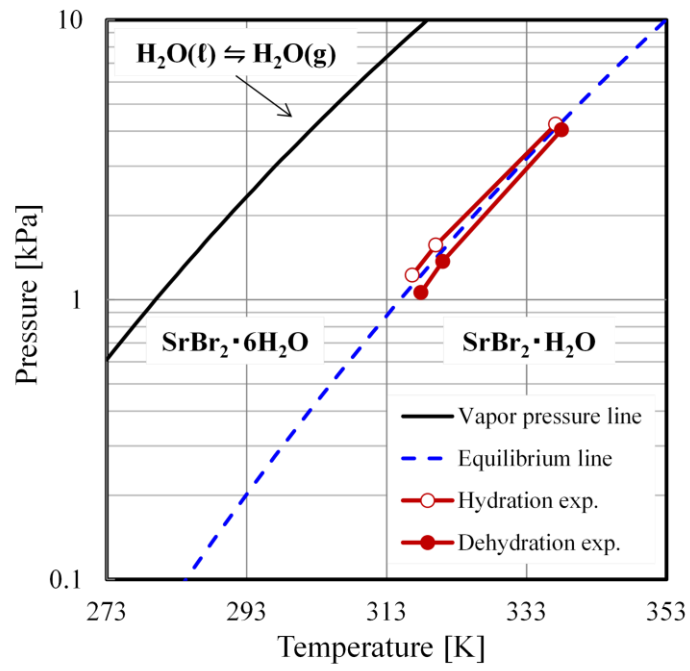


Fig.3-4 水和脱水平衡状態におけるヒステリシス

### 3-3 反応速度に対する重量の影響

本節では、反応速度に対する試料重量の影響を評価した。反応材の試料重量を 10, 32, 60, 140, 640 mg とした。反応材重量が増加するに伴い、反応器セル内の試料充填層の膜厚みは大きくなる。そのため、充填層への水和発熱の熱移動抵抗および水蒸気供給の物質移動抵抗が試料厚みにより大きく影響する。Fig.3-5 に反応率に対する重量の影響を示す。また、Fig.3-6 に反応率が 1.0 となる総括反応速度(反応時間の逆数)を示す。実験結果より重量を低下させていくほど総括反応速度が低下することがわかる。しかし、32 mg と 10mg では総括反応速度はほぼ変わらないことがわかる。これは、 $\text{SrBr}_2$  充填層における伝熱、物質移動抵抗が限りなく小さく、律速過程が、 $\text{SrBr}_2$  の水和反応速度であるためと考えられる。そのため、次節以降の実験では試料重量を 10mg とした。

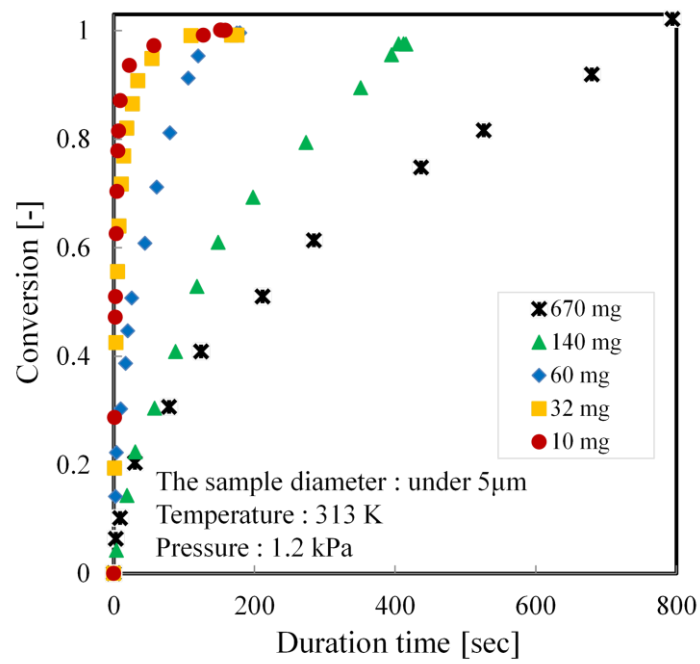


Fig.3-5 水和反応速度に対する反応材重量の影響

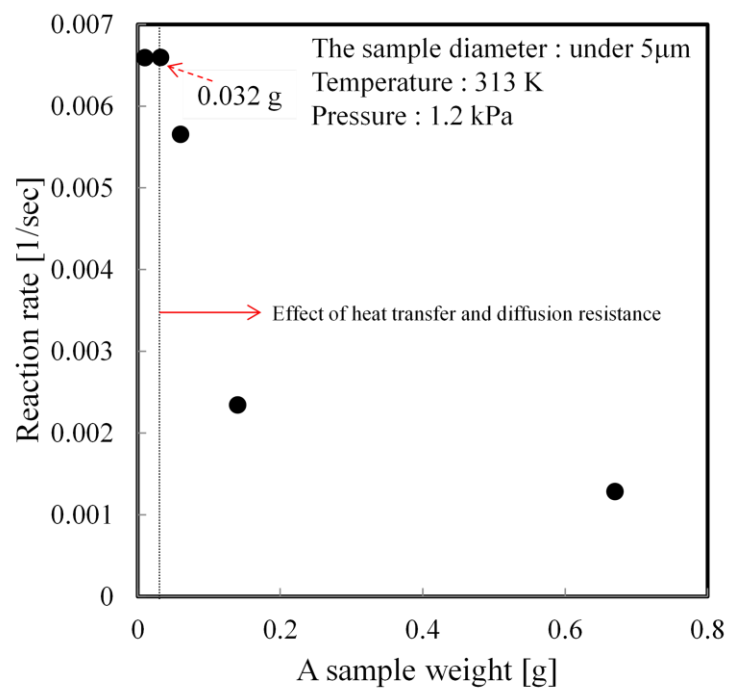


Fig.3-6 総括反応速度に対する反応材重量の影響

### 3-4 反応速度に対する粒径の影響

本節では、水和反応速度における試料粒径の影響を評価した。試料粒径は、 $5\mu\text{m}$ ,  $42\text{-}52\mu\text{m}$ ,  $100\text{-}106\mu\text{m}$ ,  $200\mu\text{m}$  以上 4 種類の粒径分布を合わせて試料を調整した。Fig.3-7 に実験結果を示す。実験結果より、粒径が小さくなるにつれて反応速度が増大していることがわかる。これは、粒子内の水蒸気物質移動における距離が短くなり、物質移動抵抗が低減したことが主な理由としてあげられる。

次に反応速度における律速過程の同定を行った。 $5\mu\text{m}$  と  $42\text{-}52\mu\text{m}$  の実験結果から得られた反応速度を 3-1 節の未反応核反応モデルにて解析した。Fig.3-8(a)(b)に未反応核モデルにおける  $5\mu\text{m}$  及び  $42\text{-}52\mu\text{m}$  の界面反応律速, 粒子内拡散律速過程と仮定した  $f_1(x)$ ,  $f_2(x)$  plot を示す。解析で用いた反応率は 0.7 までとした。解析結果より、 $5\mu\text{m}$  では、反応界面律速と仮定した近似直線に沿うプロットと近い値であるのに対して、 $42\text{-}52\mu\text{m}$  では、粒子内拡散律速過程での近似直線に沿うプロットであった。これより、 $5\mu\text{m}$  においては反応率 0.7 まででは界面反応律速であり、 $42\text{-}52\mu\text{m}$  では粒子内拡散律速であるといえる。そのため、次節以降では、粒子径  $5\mu\text{m}$  での試料により反応速度を測定した。

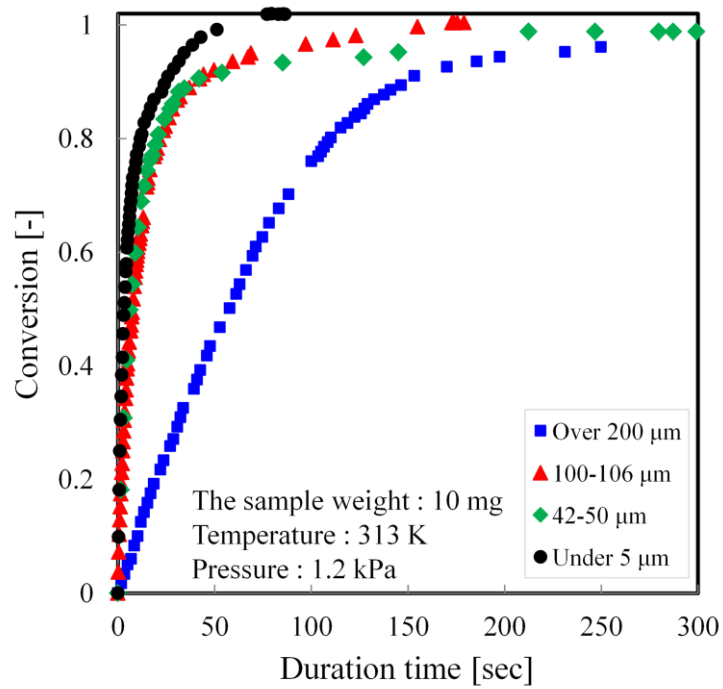


Fig.3-7 水和反応速度に対する反応材粒径の影響

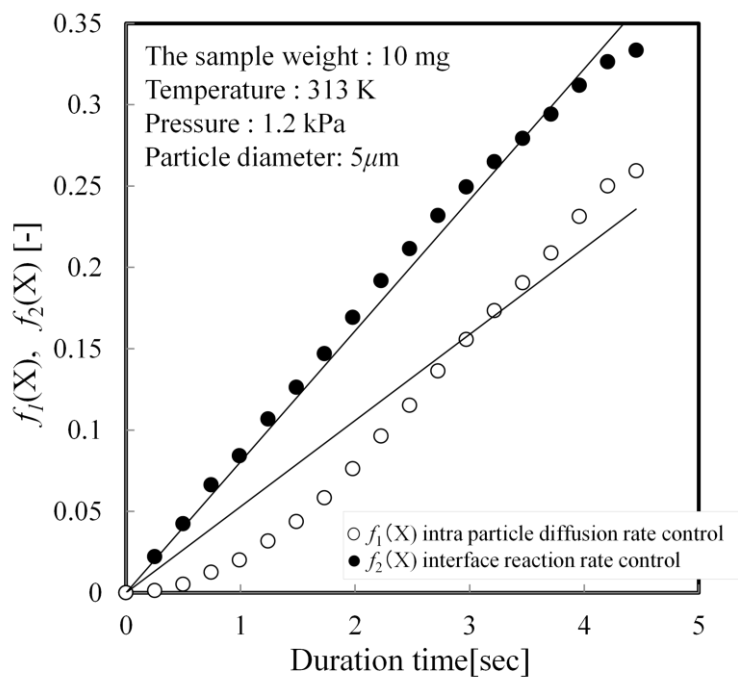


Fig.3-8(a)  $f_{1,2}(X)$  plot に対する律速過程の影響( $5 \mu m$ )

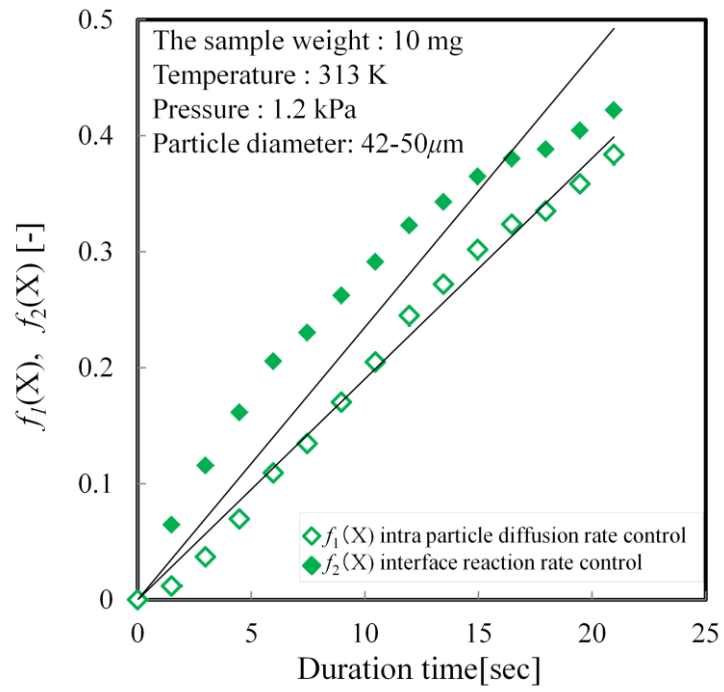


Fig.3-8(b)  $f_{1,2}(X)$ plot に対する律速過程の影響(42-50 μ m)

### 3-5 反応速度に対する反応温度の影響

粒子径  $5 \mu\text{m}$  における水和反応における反応温度の影響を評価した。各温度における反応率 0.7 での  $f(X)$  プロットを Fig.3-9 に示す。推進力差は各温度 0.38-0.4 と一定とした。各温度の  $f(X)$  プロットの傾きより反応速度定数  $k$  を求めた。さらに求めた  $k$  より  $\ln k$  vs  $1/T$  のアレニウスプロットを作成した。Fig.3-10 にアレニウスプロットを示す。アレニウスプロットより  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水和反応における活性化エネルギー及び頻度因子が導かれる。以下に求めた反応速度定数の式を示す。

$$K_f = 1.63 \times 10^4 \exp\left(-\frac{56.6}{R_g T}\right) \quad (3-4)$$

活性化エネルギーの値は 56.6 kJ/mol である。この値は先行研究で得られている  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4$  水和反応系と比較し十分に小さい値である[6][7]。これは、 $\text{CaO}$  水和反応はイオン結合が変化する反応に対し、本反応系が水和錯体という配位結合であるためだと考えられる。

Fig.3-11 に各温度における反応率の経時変化の履歴を実験結果と解析結果を合わせて示す。実験結果と解析結果では反応率 0.7 では、比較的一致していることがわかる。しかし、0.7 以降では、解析結果と実験結果では乖離が生じている。これは、 $\text{SrBr}_2$  の 6 水和物に反応する過程で粒子の膨張および二次粒子の形成等が起こり、物質移動抵抗が反応過程により増大することが考えられる。今後、精度良く反応モデルを表現するためには、粒子の膨張収縮現象を加えた界面反応律速および粒子内拡散律速過程の 2 過程を考慮したモデルを構築して検討する必要がある。

また、各温度における反応完了時間は 60 sec 以内で完了するため、気固反応系を用いたケミカル冷凍機に適用する可能性があることがわかる。



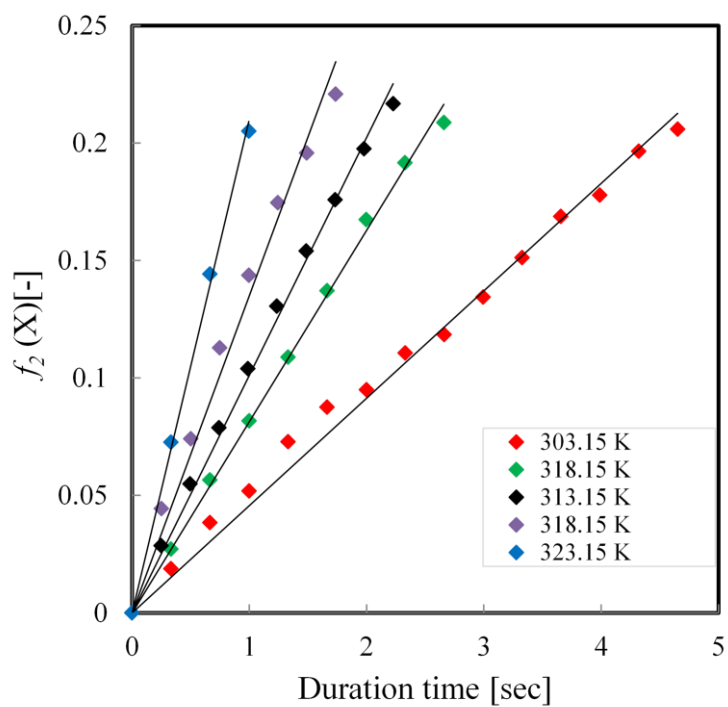


Fig.3-9  $f_2(X)$  plot に対する反応温度の影響

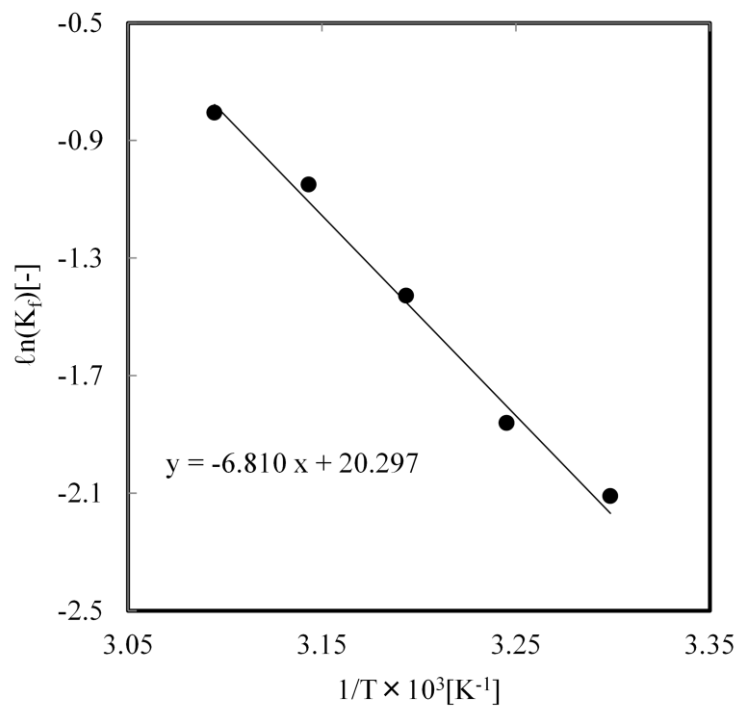


Fig.3-10 アレニウスプロットの一例

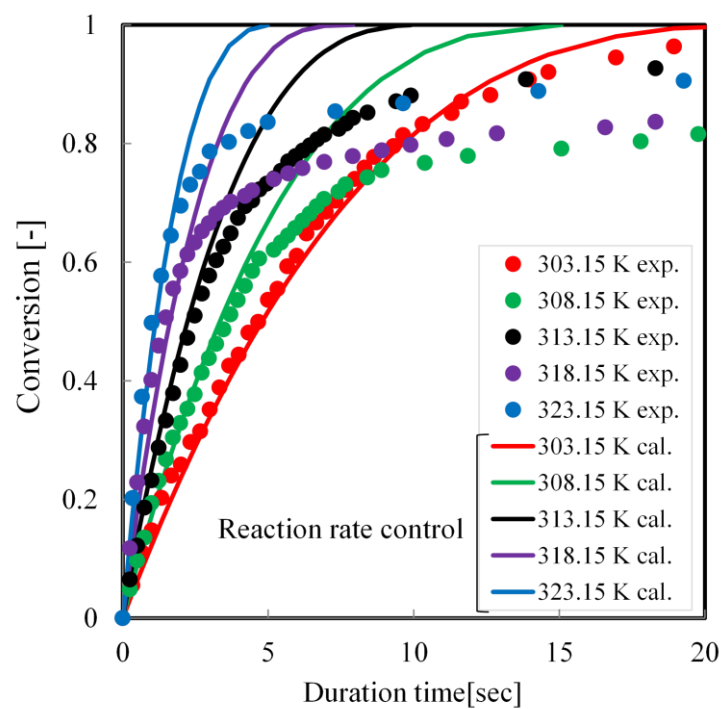


Fig.3-11 反応速度に対する実験結果および解析結果

### 3-6 反応速度に対する繰り返しの影響

水和反応を用いたケミカルヒートポンプでは、反応に伴い反応材粒子の膨張・収縮が生じる。膨張収縮による粒子の物理的変化は、反応材粒子同士の接触により、摩耗あるいは造粒による二次粒子の成長が生じるとされている[8]。二次粒子の成長による粒子内の拡散抵抗および伝熱面からの剥離による抵抗が増大し、反応速度が見かけ上低下することが予想される。本節では、反応速度に対する水和脱水反応を繰り返すことによる影響を検討した。

実験条件を Table3-1 にまとめる、反応器セルを 40℃ と固定し、吸収過程では、蒸発器と水蒸気タンクを接続し、水蒸気を導入する。また脱水過程では、真空ポンプと連結し、水蒸気タンクを真空状態とした。そのため繰り返しによる本反応は無水物から 6 水和物になる水和脱水反応である。100 回繰り返し毎に再生過程の圧力を調整し、その後の水和過程を 1 水和物から 6 水和物の水和反応を評価した。また、本実験装置では、繰り返し過程時にはバルブを自動制御するため、水蒸気タンクの圧力平準時間および水和脱水時間を十分に確保して実験を行った。

繰り返しによる実験結果を Fig.3-12 に示す。繰り返し回数は 900 回とした。3, 10, 100, 300, 500, 700, 900 回繰り返した時の水和反応率の経時変化を示す。3 回目の実験結果は水和脱水を繰り返し、反応速度測定に使用した実験結果を示す。実験結果より、10 回程度の繰り返しでは、反応速度に大きく影響しないことがわかる。しかし、繰り返し回数を重ねると、到達反応率は 1.0 得られるが、到達するまでの時間が増大し、水和反応速度が低下していることがわかる。また、Fig.3-13 に実験開始前と 900 回後の反応器セルの  $\text{SrBr}_2$  試料の状態を示す。 $\text{SrBr}_2$  反応材試料は充填状態が変化し、各箇所に造粒による二次粒子が形成されている。そのため、二次粒子の水蒸気拡散抵抗、粒子の伝熱抵抗の増大により水和速度が低下したことが予想される。そのため、反応速度を低下させずに固定化する技術が今後のケミカルヒートポンプの出力安定性に必要である。

Table3-1 繰り返し評価試験実験条件

	連続試験中		反応速度試験	
	水和過程	再生過程	水和過程	再生過程
水蒸気タンク圧力 [kPa]	1.3	0.01(真空引き)	1.23	0.6
反応器温度 [°C]	40	40	40	40
水和数変化	0 ⇒ 6	6 ⇒ 0	1 ⇒ 6	6 ⇒ 1

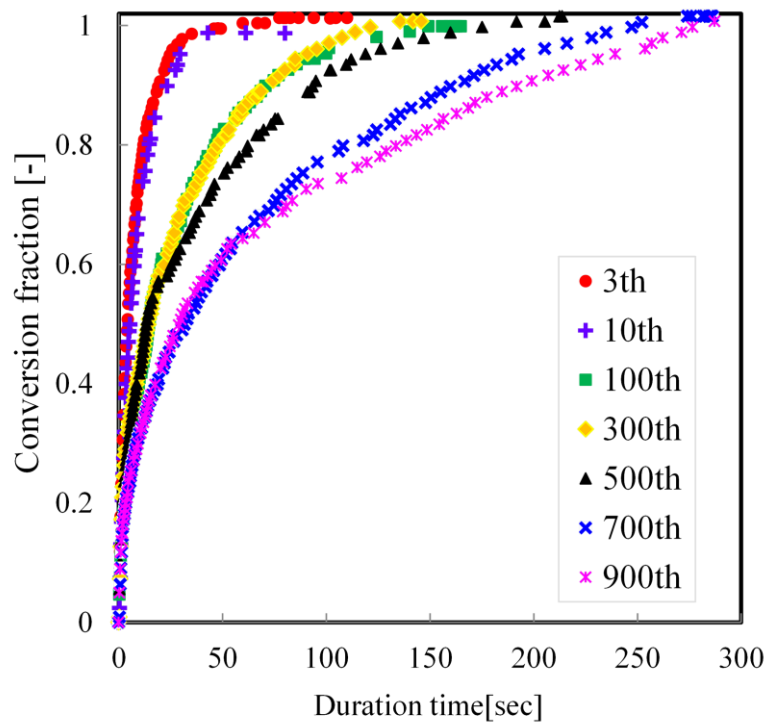


Fig.3-12 水和反応速度に対する繰り返しの影響



Fig.3-13 実験開始前(左)と 900 回後(右)の試料状態

## 4.SrBr<sub>2</sub>水和過程における熱出力特性

### 4-1 実験条件・評価方法

本節では、SrBr<sub>2</sub>水和反応を用いたケミカルヒートポンプの出力特性を評価するため、熱交換器に SrBr<sub>2</sub> を充填した反応器を作成し、その熱出力特性を検討した。Fig.4-1 に実験装置の概略図を示す。主な構成は、蒸発器、反応器、真空ポンプで構成され各器には低温恒温水循環装置ユニサーモエース NCC-1100,1400((株)東京理科器械製)が設置されている。蒸発器、反応器の熱交換流体の出入口には白金測温抵抗体と流量計 MGM1090K ((株)東京計装)を設置している。各器を接続する配管は、SUS304 製ステンレスフレキシブルチューブとし、配管内径の 40mm の真空配管とした。また蒸発器、および反応器に使用した熱交換器は真鍮製コルゲート型熱交換器のものであり、写真を Fig.4-2 に示す。蒸発器、凝縮器ともにコルゲートフィン部の底部を塞ぎ、蒸発器は冷媒である水を反応器には SrBr<sub>2</sub> 試料が充填できるような構造とした。反応器の熱交換器には SrBr<sub>2</sub> 無水物試料を 50.0g 充填し、反応器の圧力変化により試料が熱交換器系外に飛散しないように熱交換器上部に SUS メッシュでコーティングした。本実験では一度吸収再生過程を行った後、2 回目以降の値を評価に使用した。各過程の実験条件を Table4-1 にまとめる。

評価方法は、反応器の熱交換器体積当たりで除熱される熱出力特性で評価した。反応器で得られる熱出力に相当する熱量が蒸発器から得られる。また、充填した SrBr<sub>2</sub> 重量から理論的に得られる熱量から実験で得られた熱量より反応率を算出した。以下に算出する式を示す。

Volumetric heat output [W/L<sub>HEX</sub>]

$$Q_{heatoutput} = C_p_{fluid} \cdot \rho_{fluid} \cdot F_{fluid} \cdot \Delta T_{Average} / V_{HEX} \quad (4-1)$$

反応率  $\eta$  [-]

$$\eta = Q_{heatoutput} \cdot t / Q_{Theory} \quad (4-2)$$

#### 4-2 実験結果・考察

熱交換器体積当たりの熱出力特性を Fig.4-3 に示す。蒸発器圧力を 1.2,1.7kPa と空調用温度相当の圧力に設定し、反応器の流体温度を環境温度として 30,40℃とした。熱出力は十分に得られており、本実験の圧力、温度条件において冷熱が得られることが想定される。また、蒸発器圧力が 1.7kPa,30℃の条件では、平均出力が一番高く、1.7kPa,40℃では一番小さい結果となった。これは、蒸発器圧力で決定される平衡温度から反応器の流体温度に対する温度差の順と等しいことがわかる。これは、熱交換器の流体による除熱速度が出力に影響していると考えられる。次に Fig.4-4 に反応率の履歴を示す。前節で検討した定容法による水和反応速度評価での反応率の経時変化も同時に示す。実験結果より、300sec では反応率は各条件においても 0.5 以下であり、熱交換器での反応熱の回収速度は小さいことがわかる。また 1.7kPa 30℃と同圧力、温度条件において比較すると大きく異なることがわかる。定容法では 20sec 程度で反応が完了しているのに対し、熱交換器での評価では 300sec 以上の時間が必要であることがわかる。これは、実験手法が異なることもあるが、試料材料における充填層の厚みが異なることが一番の影響だと考えられる。定容法における厚みは 5  $\mu\text{m}$  と  $\mu\text{m}$  オーダーであるのに対して、熱交換器での充填層はフィンピッチが平均 2mm なのでその半分である 1mm が伝熱面に対する充填層の厚みであるため mm オーダーであることがわかる。同じアルカリ土類金属塩である  $\text{CaCl}_2$  の熱伝導度は  $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  であることが報告されている[9]ため粒子充填層における熱伝導度は小さく、反応速度は熱出力、熱回収速度にたいして影響が小さいことがわかる。そのため、熱出力、回収速度を増大するためには、反応材試料の充填層を薄膜にし、充填層の伝熱抵抗を低減する必要があり、薄膜にすることで、反応速度とほぼ近い回収速度得られ、熱出力が向上することが予想される。

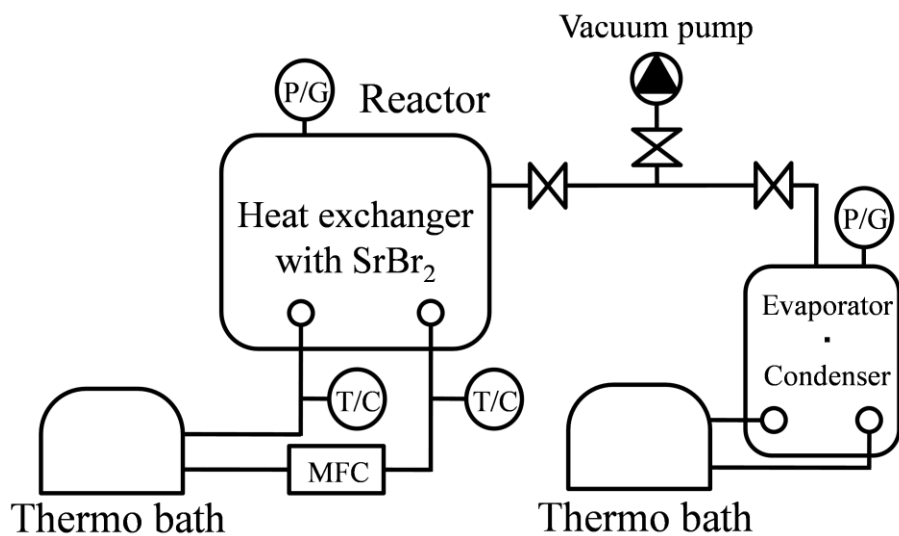


Fig.4-1 熱出力評価実験装置

Table4-1 実験温度条件

	反応器入口温度	蒸発器温度	凝縮器温度
水和過程	30,40 °C	10,15°C	-
再生過程	40°C	-	7°C





Fig.4-2 反応器コルゲート型熱交換器

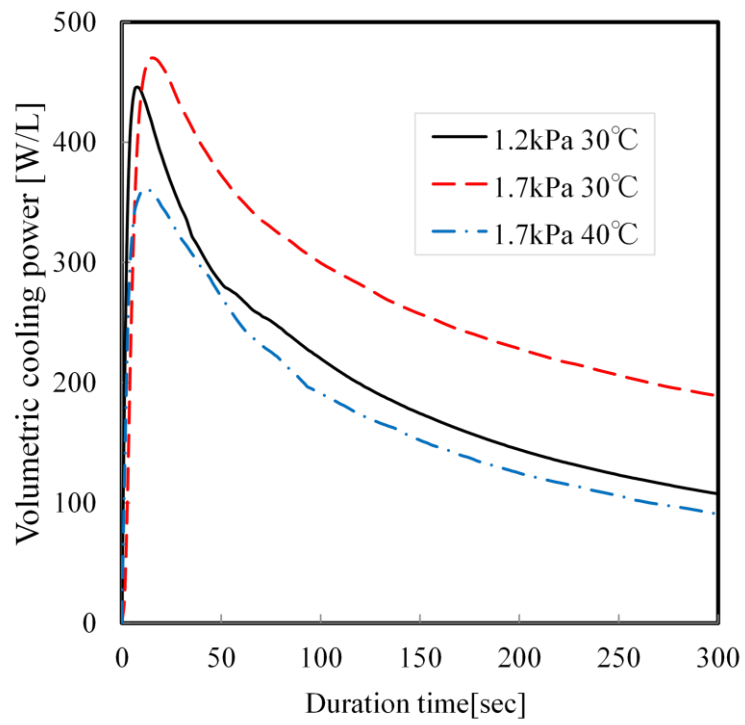


Fig.4-3 熱出力特性の経時変化

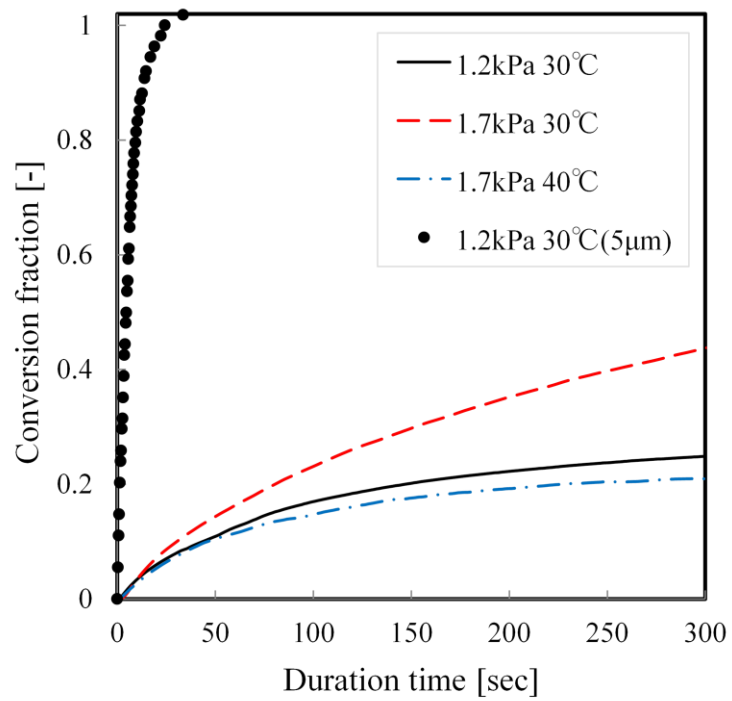


Fig.4-4 反応率の経時変化

## 5.結言

排熱で駆動する金属無機塩の水和化学反応を用いたケミカルヒートポンプを冷房利用するため反応材料を選定し、その水和反応における基礎特性の評価を目的とした。反応材重量当たりの水和量が高い SrBr<sub>2</sub> 水和反応を選定し、定容法を用いた実験装置を作成し、反応平衡および反応速度を評価した。得られた実験値より反応速度解析を行い、未反応核モデルで整理した。さらに SrBr<sub>2</sub> を充填した反応器を作成し、そのサイクルにおける熱出力特性を評価し、冷熱生成の可能性を評価した。これらの検討から以下の知見を得た。

1. 反応材重量当たりの水和量が 0.34g<sub>-H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>-Absorbent</sub> 得られる SrBr<sub>2</sub> 水和反応を選定した。SrBr<sub>2</sub> の反応平衡は実験値と熱力学データベースより得られる値とほぼ一致していることがわかり、水和脱水におけるヒステリシスが小さいことが示された。
2. 定容法を用いた SrBr<sub>2</sub> 水和反応における反応速度評価より、SrBr<sub>2</sub> 充填層における伝熱、物質移動の抵抗を低減し、素反応速度を測定した。その結果、水和反応は十分に速く、60sec 内で反応が完了することがわかった。また反応速度を未反応核モデルで整理することで SrBr<sub>2</sub> 水和反応における活性化エネルギーを同定することが可能である。
3. 連続 900 回の水和脱水反応を繰り返した時の水和反応速度を評価した。実験結果より、繰り返し 10 回程度であれば、ほぼ反応速度は変化しないが、100 回以上では、吸収速度が低下し、反応が完了する時間が増大することがわかった。また、これは、SrBr<sub>2</sub> 粒子の物理的变化に伴う二次粒子の形成により、SrBr<sub>2</sub> の伝熱、物質移動抵抗が増大したためだと予想できる。
4. 熱出力特性評価試験において、冷水温度、環境温度を模擬した条件において熱出力特性を確認した。熱出力特性から、蒸発器圧力に対する平衡温度と熱交換器温度との温度差が出力影響していることがわかった。またフィン間隔が mm オーダーの熱交換器においては、熱回収速度は水和反応速度の影響が小さく、充填層の伝熱抵抗が大きく影響することがわかった。

## 記号・単位

$\gamma$	反応速度	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$N_A$	物質移動速度	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$\rho$	モル密度	$\text{m}^{-3} \cdot \text{mol}$
$R_s$	固体粒子半径	m
$k_f$	ガス境膜移動係数	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$D_e$	粒子内拡散係数	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{rf}$	界面反応速度定数	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$K_f$	総括界面反応速度定数	$\text{s}^{-1}$
$t$	時間	s
$E_a$	活性化エネルギー	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A$	頻度因子	$\text{s}^{-1}$
$T$	温度	K
$P$	圧力	kPa
$R_g$	気体定数	$\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$V$	体積	$\text{m}^3$
$n$	物質量	mol
$X$	反応率	-
$\Delta H$	エンタルピー変化量	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta S$	エントロピー変化量	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_p$	比熱	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$F$	流量	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
$Q_{\text{heatoutput}}$	出力密度	$\text{W} \cdot \text{L}^{-1}$
$\eta$	反応率	-
$C$	物質濃度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$r_s$	粒子半径	m

添字

$SrBr_2 \cdot 6H_2O$  臭化ストロンチウム 6 水和物

*fluid* 流体

*Average* 平均

Theory 理論

HEX 熱交換器

## 参考文献

- [1] H.Lahmidi, S. Mauran, V.Goetz, Definition, test and simulation of a thermochemical storage process adapted to solar thermal systems, *Solar Energy*, 2006, **80**, pp.883-893.
- [2] S. Mauran, H.Lahmidi, V.Goetz, Solar heating and cooling by a thermochemical process., First experiments of a prototype storing 60 kW h by a solid/gas reaction, *Solar Energy*, 2008, **82**, pp.623-636.
- [3] B. Michel, N. Mazet, S. Mauran, D. Stitou, J. Xu, Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: Characterization and modeling of a high density reactive bed, *Energy*, 2012, **47**, pp.553-563.
- [4] Matsuda, H., T. Ishizu, S. K. Lee and M. Hasatani, Kinetic study of  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$  reversible thermochemical reaction for thermal energy storage by means of chemical reaction, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* (Japan), 1985, **11**(5), pp.542-548, (in Japanese).
- [5] Kubota, M., K. Kyaw, Watanabe, F., Matsuda, H., Hasatani, M., Reaction characteristics of  $\text{BaO}/\text{BaCO}_3$  for high temperature chemical heat pump above 1273 K, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2001, **34**(3), pp.326-332.
- [6] Abliz, S., Ogura, H., Kage, H., Matsuno, Y., Kinetic Study of  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  Reversible Chemical Reaction in Vacuumed Forced Convection for Thermal Energy Storage, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* (Japan), 2002, **28**(3), pp.345-349, (in Japanese).
- [7] Ogura, H., M. Haguro, Y. Shibata and Y. Otsubo, Reaction characteristics of  $\text{CaSO}_4/\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  reversible reaction for chemical heat pump, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2007, **40**(13), pp.1252-1256.
- [8] Kato, Y., Kobayashi, K., Yoshizawa, Y., Durability to repetitive reaction of magnesium oxide / water reaction system for a heat pump, *Applied Thermal Engineering*, 1998, **18**(3-4), pp.85-92.
- [9] Hirata, Y., Fujioka, K., Thermophysical properties and heat transfer characteristics of  $\text{CaCl}_2$  heat pump reactor associated with structural change of reactive salts, V Minsk International Seminar "Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators" September 8-11, 2003, pp.287-298.

## 終章

## 1 本研究で得られた成果

本研究は、多量に排気されている低温排熱を吸着・気固反応型の熱駆動型冷凍機を用いて冷熱に変換し、工業プロセスの冷却あるいは空調用途に利用することで、我々が抱えるエネルギー問題及び環境問題の負担を低減する技術の確立を目指した。その中でも吸着式冷凍機では、成績係数(以下 COP)の向上や低温排熱で駆動を可能とするシステム設計を目的として、二重効用サイクルおよび二段型システムを用いたサイクル特性の理論的、実験的評価を行い、実現の可能性を検討した。また、気固水和反応を用いたケミカルヒートポンプの冷凍サイクルの基礎特性を把握するため、水和反応速度を実験的評価し、未反応核モデルにて速度解析した。また、熱交換器を用いた熱出力特性を実験評価した。それらの成果を以下にまとめる。

**第1章**では、吸着式冷凍機の COP 向上を可能とする二重効用サイクルの開発を目的として、高温、低温サイクルの吸脱着速度を実験により評価した。また、断熱圧縮機を付加した断熱圧縮機付加型二重効用サイクルを提案し、そのサイクル特性を静的解析により評価した。ゼオライト吸着材を用いた評価では、100℃以上の高温熱源により十分な吸着量差が得られることがわかり、低温サイクルにおける蒸気での再生も十分可能であることがわかった。また、高温、低温サイクル間に圧縮機を付加し、脱着蒸気を断熱圧縮することで、従来、二重効用サイクルが組めない低温排熱でもサイクルを駆動することが可能であり、低圧縮効率でも十分に高い COP で駆動する条件があることが示された。

**第2章**では、データセンターにおける空調負荷の低減を可能とする低温排熱で駆動する吸着式冷凍機の開発を目的として二段型システムを提案した。提案した二段型システムの静的検討および実験検討よりそのサイクル特性を評価した。その二段型システムを搭載した小型吸着式冷凍機を設計し、その出力特性を評価した。提案した二段型システムであるゼオライト吸着材 FAM-Z01, FAM-Z05 と活性炭は、低温対応型システムであることが明らかになった。特に FAM-Z05 と活性炭の組合せでは、単段型システムでは、冷熱が生成不可能であった 45℃での冷熱生成が可能なシステムであることが示された。得られたサイクル特性から小型試作機を蒸発・凝縮器、吸着コア、バルブの観点から設計、作製し、実機を想定した熱源条件より駆動したところ十分な冷熱出力、COP が得られ、安定して駆動することがわかった。



第3章では、冷熱を生成可能とする排熱駆動型のケミカルヒートポンプに着目し、 $\text{SrBr}_2$  水和反応を利用したケミカルヒートポンプの開発・設計を目的として、水和反応の基礎特性ならびに、熱出力特性を評価した。 $\text{SrBr}_2$  水和反応は、反応材重量あたりの水和量が十分に高く、駆動温度は、反応平衡線図よりゼオライト吸着材(FAM-Z01)と近いことがわかった。また、水和反応速度は十分速く 60sec 内でほぼ反応が完了することがわかった。得られた実験値を未反応核モデルで整理することで $\text{SrBr}_2$  水和反応における活性化エネルギーを明らかにした。また繰り返しにおいて、反応による粒子の膨張・収縮による影響がみられ、反応速度が低下していく現象が確認できた。熱出力特性評価では、数 mm オーダーにおける充填層厚みを形成する反応器においては、出力に対する反応速度の影響は十分小さく、水蒸気の充填層に対する物質移動速度および充填層の伝熱速度が出力を決定する因子であることがわかった。

## 2 今後の展望

本論文では、第1章から第3章まで熱駆動型冷凍機のサイクルに関する理論・実験的評価を行い、多くの知見が得られた。しかし、さらなる熱駆動型冷凍機としての高性能化・普及に対してはいくつかの課題が存在する。以下にその課題を述べる。

第1章での吸着式冷凍機の二重効用サイクルは、100℃程度の熱源でサイクルを組むことが可能であり、圧縮機を付加したサイクルではCOP特性の向上が見込まれることがわかった。本論文では、吸着材と熱交換器を一体とした吸着コアの実験検討による設計は行っていない。そのため、吸着コアの吸着過程から脱着過程に切り替える際の熱交換流体の取り扱いや吸着コアの吸着材充填層の厚みの設定、および熱交換器の熱容量の設定など、実機として運転操作する際にCOPに影響するパラメータの評価が今後必要になってくる。さらに、圧縮機付加型システムでは静的解析のみ取り扱っているため、実熱交換器の設計および圧縮機の検討が重要となる。

第2章における二段型システムでは従来利用できなかった50℃レベルの排熱を冷熱に変換することが可能となり、小型試作機を設計・製作し、駆動特性を評価したところ十分な冷熱出力を得られることが明らかになった。本論文では、二段型システムにおいて、熱源温度は低温条件としたが、環境温度、冷水温度についての二段型システムへの影響は検討していない。夏場の条件では環境温度が上昇し、空調用に使用するためには冷水温度は低温である必要があるため、二段型システムを普及するためには、温度条件をパラメータとしたサイクル特性の評価が必要となる。また、本実験で使用した吸着コアは、ゼオライト吸着材では塗布型の熱交換器モジュールを使用し、活性炭では充填型の熱交換モジュールを使用した。塗布型モジュールでは塗布した吸着材充填層厚みを、充填型モジュールでは吸着材の充填の仕方等を変えることで冷熱出力やCOPが変化するため、目的に応じた最適な設計により性能が向上することが予想される。また、小型試作機では、より長時間の駆動特性について評価する必要がある。冷媒である水の循環経路やリードバルブの耐久性等の連続試験を行うことで小型吸着式冷凍機の普及が促進されることが考えられる。

第3章における冷熱生成型ケミカルヒートポンプの基礎特性評価では、反応材重量当たりの水和量の高い $\text{SrBr}_2$ を選定し、その水和速度を評価し、熱交換器を用いた出力特性を評価した。本論文では、水和脱水反応を繰り返した時の水和速度の低下について指摘したが、ケミカルヒートポンプの耐久性を考慮すれば、水和速度が低下しない形状を検討する必要がある。具体的には活性炭等の吸着材に含浸させた複合材料の開発の必要性が考えられる。また、作製した複合材料と熱交換器に反応器の設計及び冷熱出力特性の評価も必要となる。ケミカルヒートポンプでは今後、蓄熱あるいは昇温操作での利用が多く検討されているため、繰り返し耐久性に優れた複合材料や熱交換器形状の開発が望まれている。

本論文における知見および普及に対する課題の検討が今後の技術の成熟と発達の一助となり、21世紀が持続可能な社会であることを願い本論文の結びとする。

## 謝辞

本研究は名古屋大学工学研究科化学・生物工学専攻分子化学工学分野・小林敬幸准教授のご指導のもとで行うことができました。ここに深く御礼申し上げます。

博士論文の審査を通じて様々な助言を受け賜りました名古屋大学工学研究科化学・生物工学専攻・堀添浩俊教授，物質制御工学専攻・北英紀教授ならびに名古屋大学未来材料・システム研究所材料創製門・市野良一教授に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり愛知工業大学工学研究科機械工学専攻・架谷昌信教授，渡辺藤男教授からは公私にわたり大変親切なご指導，協力を受け賜り甚大なる感謝の意を表したいと思えます。また，株式会社前川製作所・鬼頭毅氏をはじめとした研究室の諸先輩方，卒業された先輩方には研究に対する取り組む姿勢や実験を行ううえでの技術的な指導をしていただくなどのご協力を頂いたことに深く感謝いたします。

末筆になりましたが，平素ともに議論し励ましあいながら一緒に研究生活に精を出し，サポートをしていただいた後輩にも深く感謝の意を表し，今後のご活躍を期待しております。

平成 28 年 3 月

江崎 丈裕

論文題目	公表の方法及び時期	著者
I. 原著論文		
1. 熱電ハイブリッド型二重効用吸着式冷凍機の静的解析	エネルギー・資源学会論文誌 Vol.36,No6,pp.9-16 (2015)	<u>江崎丈裕</u> 小林敬幸
2. 異種吸着材を用いた二段吸着ヒートポンプのサイクル特性評価	日本冷凍空調学会論文集 Vol.32,No.4,pp.427-433 (2015)	<u>江崎丈裕</u> 小林敬幸
3. 低温廃熱で駆動する二段吸着式冷凍機の出力特性に関する研究	エネルギー・資源学会論文誌 Vol.37,No.1,pp.43-50 (2016)	<u>江崎丈裕</u> 小林敬幸
4. Reaction rate characteristics of SrBr <sub>2</sub> hydration system for chemical heat pump cooling mode	Journal of Materials Science and Chemical Engineering Vol.4, No.2, pp.106-115 (2016)	<u>Takehiro ESAKI</u> Notiyuki Kobayashi

<p>II. 国際会議</p>		
<p>1. Studies on heat output performance of CaCl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O hydration for heat upgrading</p>	<p>The 25<sup>th</sup> International Symposium on transport Phenomena, November 5-7, 2014, Klabi.</p>	<p><b><u>Takehiro ESAKI</u></b> Tsuyoshi KITO Hongyu HUANG Noriyuki KOBAYASHI</p>
<p>2. Studies on Evaluation of Reaction rate of Lithium Ortho-silicate for Chemical Heat Storage</p>	<p>2014 International Conference on Green Materials and Environmental Engineering, September 22, 2014, Hong Kong.</p>	<p><b><u>Takehiro ESAKI</u></b> Noriyuki KOBAYASHI Atunori INAGAKI Hideki KITA Seiji YAMASHITA</p>
<p>3. Evaluation of output performance of heat upgrading operation with CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O hydration reaction</p>	<p>International Symposium on Ecotopia Science, December 13-15, 2013, Nagoya Japan.</p>	<p><b><u>Takehiro ESAKI</u></b> Tsuyoshi KITO Hongyu HUANG Noriyuki KOBAYASHI</p>
<p>III. その他 なし</p>		