

# 低温度熱源を利用する吸着冷房システム

Adsorption Cooling by Utilizing Low-Temperature Heat

迫田 章 義\*・鈴木 基 之\*

Akiyoshi SAKODA and Motoyuki SUZUKI

吸着は一種の相変化であるため、これに伴い吸着熱の出入りがある。また、このことは、吸着平衡関係が温度によって大きく変化することを示している。これらの現象を利用する吸着冷房システム、吸着によるヒートポンプの可能性について、吸着平衡の観点から検討を加える

## 1. はじめに

工場排熱その他の低温度の熱源は、ヒートポンプその他の汲み上げ高度利用の対象となっているが、そのひとつとして近年、太陽熱を利用する冷房方式が注目されている。おもに吸収冷房方式・開放型吸着冷房方式・密閉型吸着冷房方式の3つが研究の対象となっている。まず吸収冷房方式は液体への気体の溶解吸収・溶出現象を利用するものであり、溶媒・溶質系としてLiBr-H<sub>2</sub>O系やH<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>系においてすでに実用化の段階に入っており、またそれらの性能向上を目的とした研究も活発に行われている。つぎに吸着冷房方式は固体への気体の吸着・脱着現象を利用するものであり、これはシステムの構成方法によって開放式と密閉式に分けられる。開放式の場合は、外気を吸着剤層に導いて乾燥空気とした後、それを蒸発器に導入し、そこで再び空气中に水分を蒸発させその際の蒸発熱の吸熱によって冷却空気を得るという原理である。この方式の研究例としては、微粉シリカゲルを用いたもの<sup>1),2)</sup>、繊維状活性炭を用いたもの<sup>3)</sup>が報告されている。これに対して密閉式の場合は、後に詳しく述べる原理に基づいており、吸着剤と外気が接触することはない。それゆえ動力を一切必要とせずシステムが簡素なものであることが特徴である。この方式の研究例としては、Tchernev<sup>4)</sup>によるデモンストレーション・ユニットの試作運転の報告や、熱力学的検討を加えたGuilleminot<sup>5)</sup>の報告があり、いずれもこの方式の実用化の可能性を強調している。

本報告はこの密閉式吸着冷房を対象として、化学工学の立場から本冷房システムにおける吸着質や熱の移動などを定量的に把握し、実用化の方向を具体的に検索しようとした試みの結果であり、同時に太陽熱に限らず低温度レベルの排熱を利用する吸着冷房システム、あるいは吸着を利用する蓄熱システム<sup>17)</sup>やヒートポンプシステ

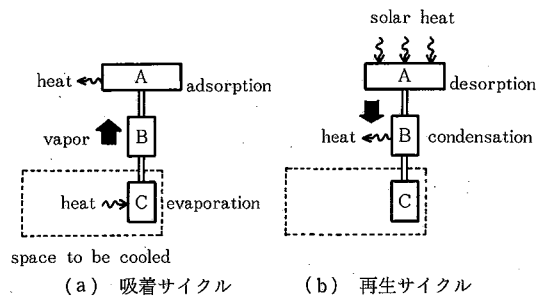


Fig.1 太陽熱利用型密閉式吸着冷房システムの操作原理

A: 吸着剤充填器, B: 凝縮器, C: 蒸発器

ム<sup>6),7)</sup>の開発のための基礎研究と位置づけることもできよう。

## 2. 操作原理と冷房能力

本冷房システムの操作原理をFig.1に示した。システムはおもに吸着剤の充填器・凝縮器・蒸発器で構成される。この密閉系の中には1組の吸着剤-吸着質系が存在するのみでキャリアガス等は存在しない。操作は吸着サイクル (Fig.1a) と太陽熱による加熱再生サイクル (Fig.1b)に分けられる。吸着サイクルでは、吸着質が蒸発器で系外から蒸発熱を吸収して蒸発し、吸着剤充填器中の吸着剤に吸着され、この際に生成する吸着熱は系外に放出される。この吸着サイクルにおける蒸発器での吸熱と充填器からの放熱を伴う吸着質の移動は、密閉系内が吸着平衡状態となることにより停止する。そこで吸着剤を再生し再び吸着冷房が可能な状態にもどすことが必要となり、これを行うのが再生サイクルである。再生サイクルでは、吸着質は吸着剤が太陽熱を受けて温度上昇するに伴って脱着し、凝縮器で凝縮してもとの蒸発器にもどる。以上のような操作方法では、昼間は再生サイクルにあり夜間に冷房が行われることとなるが、この点に関しては

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

昼間に冷房が行える操作方法として種々の工夫が提案されている<sup>9)</sup>。しかしそれらは本質的にはこのシステムを2基準備するということになることから、本研究では当面先に述べた最も基本的な操作方法をとるプロセスに対して検討を行っている。

ここで吸着量に着目し、吸着サイクルにおいて吸着平衡となったときの吸着量を  $q_A$ 、再生サイクルにおけるそれを  $q_B$  とすると、吸脱着を繰り返して冷房に対して有効に作用する吸着量差  $\Delta q$  は、

$$\Delta q = q_A - q_B \quad (1)$$

と書ける。すると吸着サイクルにおいて系外から吸収する総吸熱量  $Q_{total}$  は

$$Q_{total} = \Delta q L W_s \quad (2)$$

となる。ここで  $L$  は吸着質の蒸発熱で  $W_s$  はシステムに装備される吸着剤の重量である。この関係より、希望する総吸熱量  $Q_{total}$  を維持しつつ吸着剤重量を最小限におさえるには、 $L$  と  $\Delta q$  をできるだけ大きくとる工夫が必要となる。まず、蒸発熱  $L$  が大きい吸着質を選ぶ必要性から、吸着質としては水が最も有望なものであると考えられる。つぎに  $\Delta q$  を大きくとることに关しては、以下のように考えることができる。

吸着・再生両サイクルにおいて吸着質の移動が停止する吸着平衡状態を Table 1 に、また両サイクルを吸着等圧線図で Fig.2 に示した。Fig.2 の線  $a$ 、 $b$  はそれぞれ  $P = P_s(T_{ev})$  および  $P = P_s(T_{cond})$  の吸着等圧線であり、したがって A・B 点における吸着量がそれぞれ  $q_A$ ・ $q_B$  を表す。図より  $\Delta q$  を大きくとる方法として、i) A・B 点をそれぞれ図中の左および右方向に移動させる、ii) 線

Table 1 吸着・再生サイクルにおける吸着平衡状態

	吸着サイクル	再生サイクル
吸着剤温度	$T_a$	$T_{reg}$
圧 力	$P_s(T_{ev})$	$P_s(T_{cona})$
吸 着 量	$q_A$	$q_B$

$T_a$  = 大気温度,  $T_{reg}$  = 再生温度  
 $T_{ev}$  = 蒸発温度 (冷房温度),  $T_{cona}$  = 凝縮温度  
 $P_s(T)$  = 温度  $T$  における吸着質の飽和蒸気圧

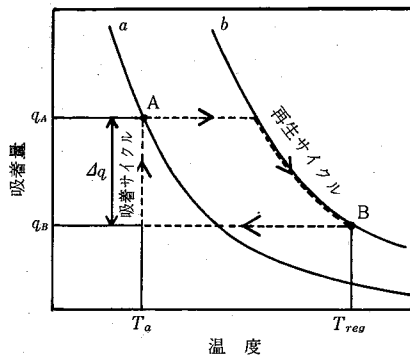


Fig.2 吸着等圧線図における吸着・再生サイクル

$a \cdot b$  を動かす、の2つが考えられる。i) に関しては、A 点を決めるのが大気温度  $T_a$  でありこの点を動かすことはできないが、B 点は再生温度  $T_{reg}$  を高くすることにより図中の右方向へ移動させることが可能で、このことは吸着剤充填器の設計に依存する問題である。また ii) は、 $\Delta q$  が大きくとれるような吸着平衡関係をもつ吸着系を採用するということであり、吸着系の選定は本システムの開発において大きな意味をもつといえる。

### 3. 吸着剤と吸着質の組合せの選定

#### 3.1 吸着冷房に適当な吸着平衡

吸着剤と吸着質の組合せ (吸着系) の選定に関して定量的な検討を進めるにあたっては、 $T_{ev} \cdot T_{cona} \cdot T_a \cdot T_{reg}$  の各温度レベルを具体的に仮定するの必要があり、ここでは現実的な値として  $T_{ev} = 5^\circ\text{C}$ ,  $T_{cona} = 35^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 30^\circ\text{C}$ ,  $T_{reg} = 100^\circ\text{C}$  と仮定した。先に述べた理由から吸着質を当量水と限定すると、Fig.2 中の A・B 点の相対圧はつぎのようになる。

A 点  $P_s(T_{ev})/P_s(T_a) \approx 0.2$

B 点  $P_s(T_{cona})/P_s(T_{reg}) \approx 0.05$

つまり、検討の対象となるのは相対圧 0.2 以下の範囲であり、このような低相対圧域での平衡関係の検討には細孔充填理論に基づいた Dubinin 式<sup>9)</sup>を用いるのが適当と思われる。事実、ゼオライトやシリカゲルにおける水分の吸着平衡関係は Dubinin 式で整理されることが報告されている<sup>9),10)</sup>。そこでここでは Dubinin 式をさらに一般化した Dubinin-Astakhov 式 (D-A 式)<sup>11)</sup>を用いて検討を行うこととした。ただし、このような低相対圧域の平衡関係であっても D-A 式で整理できない場合もあり、これについては後に別に検討を加える。

D-A 式は (3)、(4) 式で与えられる。

$$q^* = q_\infty \exp(-(\varepsilon/E)^n) \quad (3)$$

$$\varepsilon = RT \ln(P_s/P) \quad (4)$$

ここで  $q^*$  は相対圧  $P/P_s$  に対する平衡吸着量、 $q_\infty$  は極限吸着量 ( $P/P_s = 1$  のとき)、 $\varepsilon$  は Polanyi の吸着ポテンシャル<sup>12)</sup>、 $E$  は吸着特性エネルギーと呼ばれる定数、 $n$  は一般に 1~3 の非整数型の定数である。

吸着率  $\theta$  を (5) 式で定義すると、(3)~(5) 式より (6) 式が導かれる。

$$\theta = q^*/q_\infty \quad (5)$$

$$\ln \theta = -\left(\frac{R}{E}\right)^n (T \ln(P_s/P))^n \quad (6)$$

Fig.2 の A・B 点における平衡吸着率をそれぞれ  $\theta_A$ ・ $\theta_B$  とすると、

$$\theta_A = q_A/q_\infty \quad (7)$$

$$\theta_B = q_B/q_\infty \quad (8)$$

Table 1 に示した関係より

$$\ln \theta_A = -\left(\frac{R}{E}\right)^n (T_a \ln(P_s(T_a)/P_s(T_{ev})))^n \quad (9)$$

$$\ln \theta_B = -\left(\frac{R}{E}\right)^n (T_{reg} \ln(P_s(T_{reg})/P_s(T_{cond})))^n \quad (10)$$

ここで Simonot - Grande らが提唱したように<sup>13)</sup>, Clausius-Clapeyron 式を用いてこれらを温度のみの関数として表してみる。

$$\ln(P_s(T_a)/P_s(T_{ev})) = \frac{L}{R} \cdot \frac{T_a - T_{ev}}{T_a T_{ev}} \quad (11)$$

$$\ln(P_s(T_{reg})/P_s(T_{cond})) = \frac{L}{R} \cdot \frac{T_{reg} - T_{cond}}{T_{reg} T_{cond}} \quad (12)$$

L は蒸発熱で温度によらず一定と考える。すると、吸着特性エネルギー E は近似的に次式で表される。<sup>14)</sup>

$$E = \frac{n}{3} L \quad (13)$$

$\Delta\theta$  を (14) 式のように定義すると、(9)~(13) 式より  $\Delta\theta$  は (15) 式のように書ける。

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_B = (q_A - q_B)/q_\infty \quad (14)$$

$$\Delta\theta = \exp\left(-\left(\frac{3}{n}\right)^n \left(\frac{T_a}{T_{ev}} - 1\right)^n\right) - \exp\left(-\left(\frac{3}{n}\right)^n \left(\frac{T_{reg}}{T_{cond}} - 1\right)^n\right) \quad (15)$$

この式に先に仮定した各温度  $T_a = 30^\circ\text{C} = 303\text{ K}$ 、 $T_{ev} = 5^\circ\text{C} = 278\text{ K}$ 、 $T_{reg} = 100^\circ\text{C} = 373\text{ K}$ 、 $T_{cond} = 35^\circ\text{C} = 308\text{ K}$  を代入して、 $n = 1 \sim 3$  の場合の  $\Delta\theta$  を計算し Fig.3 に実線で示した。太陽熱を用いて再生する場合の再生温度  $T_{reg}$  は約  $100^\circ\text{C}$  程度と考えられるが、より高温度の排熱を利用する場合を想定して、 $T_{reg}$  として  $150^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  程度が得られる場合についても同様に計算し、それらは Fig.3 に点線で示した。Fig.3 より、 $400^\circ\text{C}$  程度の温度で再生できるような特殊な場合を除いては、 $n = 1$  程度の D-A 式で整理できる平衡関係をとる吸着系が  $\Delta\theta$  が大きくとれる系であるといえる。 $n = 1$  程度の値をとる水分吸着剤としてはシリカゲル A 型系吸着剤があり、ゼオライト

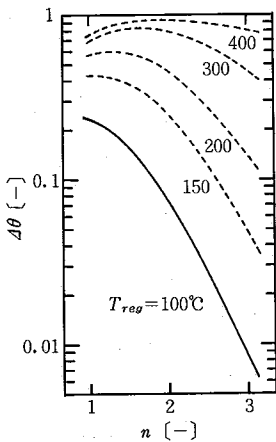


Fig.3 各再生温度  $T_{reg}$  における  $\Delta\theta$  と  $n$  の関係

系吸着剤では通常  $n$  は  $2 \sim 3$  の値となる。<sup>15)</sup>

ところが  $\Delta q$  はこの  $\Delta\theta$  と  $q_\infty$  の積で与えられることより、 $q_\infty$  の大小の検討も重要である。シリカゲル A 型系のもものでは  $q_\infty$  は  $0.34 \sim 0.38\text{ kg/kg}$  であり<sup>10)</sup>、ゼオライト系のもでもたかだか  $0.6\text{ kg/kg}$  程度とシリカゲル A 型系のももの 2 倍程度である。このことより再生温度が  $100^\circ\text{C}$  程度のサイクルの場合、 $\Delta q$  の大小を支配するのは  $q_\infty$  ではなく  $\Delta\theta$  であり、またその  $\Delta\theta$  を支配するのが  $n$  値であるといえる。Fig.4 には水分の吸着平衡を測定した結果の 1 例を示した。以上の考察および実験より、D-A 式で水分吸着平衡関係が整理できる吸着剤では、シリカゲル A 型系のもものが本システムには適した吸着剤であるといえよう。

つぎに D-A 式では水分吸着平衡関係が整理できない吸着剤について考えてみる。このような吸着剤の水分の吸着平衡を測定した結果の 1 例を Fig.5 に示したが、本システムにおいて重要な相対圧  $0.2 \sim 0.005$  間での吸着量差はほとんど見られない。ところが、ある相対圧を境として急に吸着量が増えるという平衡関係は、吸着を利用する熱サイクルシステムにとっては都合のよいものであり、図中に点線で示したような本システムにとって理想的な平衡関係をとる吸着剤を開発できる可能性を示すものといえ、これは本システムの実用化に向けてのひとつの大きな研究課題と考えられる。

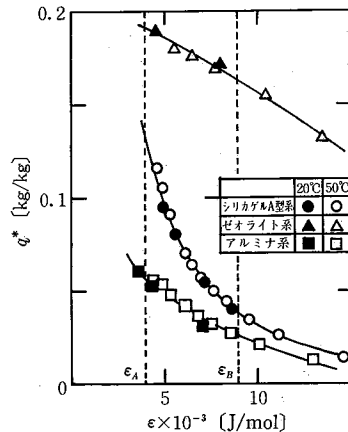


Fig.4 D-A 式で整理できる水分吸着平衡  $\epsilon_A = RT_a \ln(P_s(T_a)/P_s(T_{ev}))$   $\epsilon_B = RT_{reg} \ln(P_s(T_{reg})/P_s(T_{cond}))$

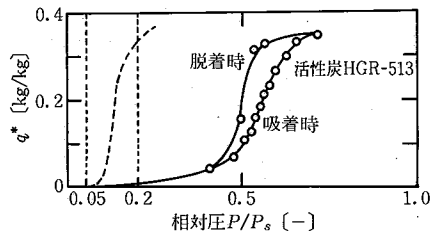


Fig.5 D-A 式で整理できない水分吸着平衡

以上の検討より、筆者らは当面シリカゲルA型を吸着剤として選定することとし、シリカゲルA型-水系においてプロセスの研究を行った。

3.2 吸着を利用する熱回収システムの場合の検討

吸着による発熱はそれ自身をヒートポンプあるいは蓄熱システムとして利用することも考えられるが、これに関して若干の検討を試みる。

ここで例として考えるのは、ゼオライトを用いて低压スチームの熱を高温熱または高压スチームとして回収するためのシステム<sup>17)</sup>であり、このシステムにおいて低压スチームは吸着質として利用すると同時に、吸着剤再生の熱源としても利用する。このシステムにおける吸着量変化を吸着等圧線図に示すと Fig.6 のようになる。図中の線 c は再生に利用するガス(多くは大気)に含まれる水蒸気の分圧に対する吸着等圧線であり、その飽和温度  $T_0$  は 20°C 程度と考えられる。線 d は  $P = P_s(T_i)$  における吸着等圧線である。再生は低压スチーム(温度  $T_i$ ) との熱交換によって得られた再生用加熱空気(温度  $T_i$ ) で行うことから、A 点が再生後の状態を表す。再生が終わると、低压スチームを吸着剤と接触させ今度は吸着質として利用する。吸着サイクルで生成する吸着熱は、大気中に放出せず吸着剤自体の昇温に用いて、図中 B 点に至ると加圧水と熱交換を開始し、B → C で生成する吸着熱はすべて高压スチーム(温度  $T_h$ ) として回収される。ここで線分 AB の傾きは後に述べるように、充填器等の熱容量を考えないとすると吸着剤の熱容量と吸着熱で決まる。C 点に達すると再生空気をを用いて再び A 点にもどす。このシステムでは、低压スチームの消費量に対する高压スチーム製造量およびその温度の関係が重要と思われる。この点について検討を加えた。なおこれは、熱交換効率などは一切考慮していない理想条件下での考察である。

吸着サイクルで吸着する低压スチームの量を  $m_1$ 、製造される高压スチームの量を  $M$  とすると、つぎの関係が成立する。

$$LM = \eta Q_{st} m_1 \tag{16}$$

ここで  $Q_{st}$  は吸着熱、 $L$  は蒸発熱でいずれも定数と考

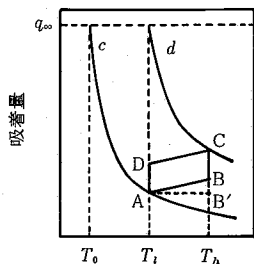


Fig.6 吸着を利用する蓄熱システムにおける吸着量の変化  
 $T_i$  = 低压スチーム温度  
 $T_h$  = 得ようとする高温熱又は高压スチームの温度

え、 $\eta$  は Fig.6 において  $\overline{BC}/\overline{B'C}$  を表す比であり、これについては後に詳しく検討を加える。

低压スチームを熱源として再生する場合に消費されるスチーム量を  $m_2$  とすると、

$$Lm_2 = Q_{st} m_1 \tag{17}$$

消費される低压スチーム量に対して製造される高压スチームの割合を  $f$  とすると、(16)、(17)式より  $f$  はつぎのように書ける。

$$f = \frac{M}{m_1 + m_2} = \eta \frac{Q_{st}}{L + Q_{st}} \tag{18}$$

この関係より、 $\eta = 1$  という理想的な場合でも  $f$  は  $Q_{st}/(L + Q_{st})$  にしかならず、ゼオライトを用いる場合ではこの値は約 0.65 である。

Fig.6 における線分  $\overline{B'B}$  の表す吸着量差を  $\Delta q'$  とすると、つぎの関係が成立する。

$$Q_{st} \Delta q' = C_{ps} (T_h - T_i) \tag{19}$$

ここで、 $C_{ps}$  は吸着剤の熱容量であり、温度や吸着量に依存するが<sup>18)</sup>、ここでは簡便のために一定と考え、さらに吸着剤の充填器などの熱容量も考えずに最低限の熱容量のみを考慮した。

A-C 点間での吸着量差を  $q_{\infty} \Delta \theta$  と表すと、 $\eta$  は(20)式のように導ける。

$$\eta = \frac{q_{\infty} \Delta \theta - \Delta q'}{q_{\infty} \Delta \theta} = 1 - \frac{C_{ps} (T_h - T_i)}{Q_{st} q_{\infty} \Delta \theta} \tag{20}$$

ゼオライトの水分吸着平衡が D-A 式で整理できるものとする、 $\Delta \theta$  は(15)式と同様につぎのように表せる。

$$\Delta \theta = \exp\left(-\left(\frac{3}{n}\right)^n \left(\frac{T_h}{T_i} - 1\right)^n\right) - \exp\left(-\left(\frac{3}{n}\right)^n \left(\frac{T_i}{T_0} - 1\right)^n\right) \tag{21}$$

(18)、(20)、(21)式より、高压スチーム等の高温熱回収温度  $T_i$  として 200・230・250°C とした場合の、平衡パラメータ  $n$  と  $f$  の関係を計算して Fig.7 に示した。この計算には吸着剤としてゼオライトを用いる場合を想定して、以下に示すパラメータを使用した。 $L = 2 \times 10^6$  J/kg、 $Q_{st} = 3.7 \times 10^6$  J/kg、 $q_{\infty} = 0.4$  kg/kg、 $C_{ps} = 9 \times 10^2$  J/(kg

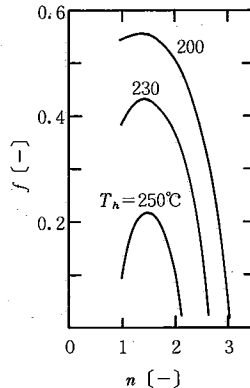


Fig.7 目的とする高压スチーム温度における収率  $f$  と  $n$  の関係

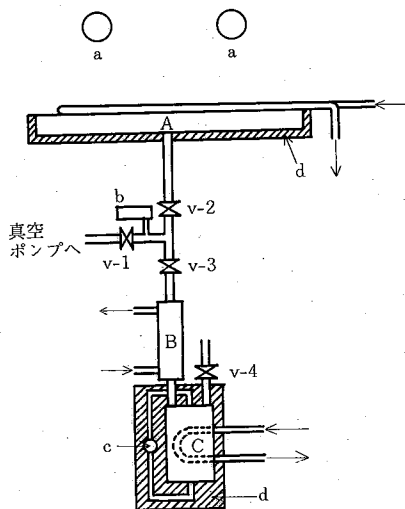


Fig.8 装置の略図

A: 吸着剤充填器 B: 凝縮器 C: 蒸発器  
 a: 赤外線ランプ b: 圧力計 (バロトロン) c: 水位計  
 d: 断熱材 v: バルブ ←: 外部流体 (水道水)

・K),  $T_i = 130^\circ\text{C} = 403\text{ K}$ ,  $T_o = 20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$ .  
 このような熱回収システムに採用する吸着剤としては,  $200^\circ\text{C}$ 以上の温度で使用するを考えるとシリカゲル系吸着剤は不相当であり,  $n=2$ 程度のD-A式で水分吸着平衡が整理できるようなゼオライト系吸着剤が有望であると考えられる.

ここでの議論は平衡論のみに基づくものであり, 実際のスチーム収率には装置内の伝熱・熱損失等による効率低下を考える必要があることはもちろんである.

#### 4. 密閉型吸着冷房システムにおける吸着質と熱の移動の定量的把握<sup>(9)</sup>

著者らはすでに, 吸着剤充填量約 100 g の小型装置を用いてサーマルシングによる繰返し吸着・再生実験を行い, その際に吸着質と熱の移動には十分な再現性が得られることを実験的に検証し, またその再現性のある物質および熱移動に対して定量的な解釈を加えたものを報告している<sup>20)</sup>. そこで得られた成果をふまえて, ここでは小型の試験装置を作成し, 吸着サイクルにおいて連続的に冷水を製造し, 太陽を模擬した赤外線ランプを用いて吸着剤の再生を行う実験を行い, その結果のモデル解析を試みた. また屋外で実際の太陽熱で吸着剤充填器を加熱し, その温度変化の観測を行い, この観測結果に対しても定量的な解釈を加えることを試みた.

##### 4.1 実験

###### (1) 装置

装置は金属製であり, その全体の略図を Fig.8 に示した. これは Fig.1 の原理図に示されているとおりの構成

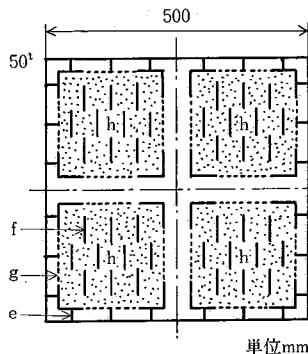


Fig.9 吸着剤充填器の詳細

e: 補強板 f: 伝熱フィン  
 g: ステンレス鋼 h: シリカゲル粒子層

であり, 蒸発器・凝縮器・吸着剤充填器からなり, 蒸発器および充填器においては外部流体と熱交換が可能な構造となっている. 吸着剤充填器の詳細は Fig.9 に示したが, 内部は4つのブロックに分割されており, この4つのブロック内に富士ダビソン社製シリカゲル・Fuji-gel A型 (10~20 mesh) を約 6 kg 充填した. 空気のもれ込みを防ぐために内部には一切のセンサー類は入れず, 充填器は溶接して密閉した. 蒸発器には吸着質(作動流体)として蒸留水約 1.5 kg を入れた. この Fuji-gel A型-水系の吸着平衡および吸着速度は Chihara ら<sup>21)</sup> によって報告されている. 凝縮器は再生サイクルにおいて凝縮律速とならないよう, 外部流体との間に十分な伝熱面積をもつよう設計した. 再生には2個の赤外線ランプを用い, 吸着剤充填器表面において合計  $1\text{ kW/m}^2$  の照射となるようあらかじめランプに与える電圧を調整した.

屋外での充填器の温度変化の観測には, Fig.9 に示した構造の充填器を別にもう1基用意し, こちらの方には内部に  $1\text{ mm}^{\phi}$  のガラスビーズを充填しガラスビーズ層の中心部に CC 熱電対をセットした.

###### (2) 方法

まず前処理として, 赤外線ランプを用いて充填器を  $120^\circ\text{C}$ 程度に昇温し, 脱着水が観測されなくなるまで真空ポンプで真空引きし, つぎに蒸発器内や配管内の空気を十分にバージした.

吸着サイクルでは, 蒸発器内に装備した熱交換用のパイプに  $4.5 \times 10^{-3}\text{ kg/s}$ , また充填器のパイプには  $9.0 \times 10^{-3}\text{ kg/s}$  で外部流体として  $20^\circ\text{C}$  の水道水を流し, バルブ-3を開けた時点からの充填器温度・各パイプの出口の水温・吸着量の経時変化を測定した. 吸着量は蒸発器内の水の減少量を水位計で測定することにより求めた. 吸着サイクルは8時間とし, 8時間後にバルブ-3を閉じて各パイプに流れる水道水を止めた.

再生サイクルでは, 凝縮器に約  $5 \times 10^{-2}\text{ kg/s}$  で  $20^\circ\text{C}$  の水道水を流し, 赤外線ランプをつけた時点からの充填器

温度と吸着量の経時変化を測定した。この際、吸着剤充填器内の圧力が 20°C における水の飽和蒸気圧 (蒸発器内圧力) に達した段階で、バルブ-3 を開けた。

屋外における充填器の温度変化の観測は、1983 年 9 月初旬に本研究所屋上において行った。当日は快晴で東京での全天日射量は 19.3 MJ/m<sup>2</sup> であったと報告されている<sup>22)</sup>。午前 9 時 30 分より充填器自体とガラスビーズ層中心部の温度の経時変化を測定した。

4.2 解析モデル

(1) 吸着特性

Fuji-gel A 型と水蒸気の吸着平衡関係は D-A 式で整理し得るが、ここでは解析を簡単にするために近似的に (22) 式で整理した。

$$q^* = q_\infty (P/P_s)^{1/n} \tag{22}$$

蒸発器内の吸着質 (水) の温度および吸着剤の温度をそれぞれ  $T_w \cdot T_s$  とすると、平衡吸着量は次式で表せる。

$$q^* = q_\infty (P_s(T_w)/P_s(T_s))^{1/n} \tag{23}$$

Chihara らの報告<sup>21)</sup> によると、 $q_\infty = 0.346 \text{ kg/kg}$ 、 $n = 1.6$  である。

つぎに吸着速度は (24) 式で表され、吸着剤粒子内の表面拡散によって支配されることから (25) 式の関係が得られ<sup>23)</sup>、さらにその表面拡散係数  $D_s$  は (26) 式で与えられる。

$$\frac{dq}{dt} = k_s a_p (q^* - q) \tag{24}$$

$$k_s a_p = 15 D_s / R_p^2 \tag{25}$$

$$D_s = D_{s0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{26}$$

ここで  $q$  は時間  $t$  における吸着量、 $R_p$  は吸着剤粒子の半径、 $E_a$  は表面拡散の活性化エネルギー、 $D_{s0}$  は定数である。これも  $D_{s0} = 2.54 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $E_a = 4.20 \times 10^4 \text{ J/mol}$  と報告されている。<sup>21)</sup>

また、この吸着系における吸着熱  $Q_{st}$  の吸着量依存性は、吸着量がきわめて小さい場合を除いてはほとんど考慮する必要がなく、 $Q_{st} = 2.8 \times 10^6 \text{ J/kg}$  としてよい。<sup>24)</sup>

(2) 物質収支

装置内での吸着質は液相・気相・吸着相で存在するが、気相で存在する量は他の 2 相で存在する量に比べて十分少ないので、これを無視して物質収支は (27) 式で表した。

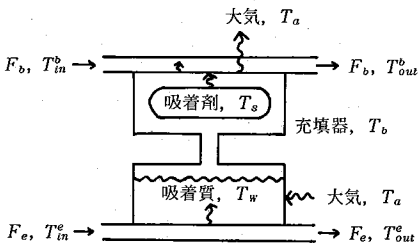


Fig.10 吸着サイクルにおける熱移動のモデル化

$$W_s \frac{dq}{dt} + \frac{dW_w}{dt} = 0 \tag{27}$$

ここで  $W_s$  は吸着剤の重量で、 $W_w$  は蒸発器内の吸着質 (水) の重量である。

(3) 吸着サイクルの熱収支

吸着サイクルにおける熱の移動は、Fig.10 のように簡略化してモデル化した。そこで吸着剤充填器および吸着剤粒子層の熱収支は、それぞれつぎのように表される。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(C_b W_b T_b) = & -h_1^2 A_1^2 (T_b - T_a) - h_2^2 A_2^2 (T_b - T_s) \\ & + F_b C_w (T_{in}^b - T_{out}^b) \end{aligned} \tag{28}$$

$$\text{ここで } T_{out}^b = T_b + (T_{in}^b - T_b) \exp\left(-\frac{h_2^2 A_2^2}{F_b C_w}\right) \tag{29}$$

$$\frac{d}{dt}(C_s W_s T_s) = Q_{st} W_s \frac{dq}{dt} - h_2^2 A_2^2 (T_s - T_b) \tag{30}$$

同様に蒸発器の熱収支は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}((C_w W_w + C_e W_e) T_w) = & L \frac{dW_w}{dt} + F_e C_w (T_{in}^e - T_{out}^e) \end{aligned} \tag{31}$$

$$\text{ここで } T_{out}^e = T_w + (T_{in}^e - T_w) \exp\left(-\frac{h_3^2 A_3^2}{F_e C_w}\right) \tag{32}$$

記号の意味は Nomenclature を参照されたい。

(4) 再生サイクルの熱収支

再生サイクルの熱の移動は Fig.11 のようにモデル化した。そこで吸着剤充填器の熱収支は (33) 式のように表し、粒子層に関しては吸着サイクルの場合と同様に (30) 式で表される。蒸発器内の水温  $T_w$  は、凝縮器に流される外部流体の温度で一定に保たれるとした。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(C_b W_b T_b) = & -h_1^2 A_1^2 (T_b - T_a) - h_2^2 A_2^2 (T_b - T_s) \\ & + Q_{solar} A_1^2 \end{aligned} \tag{33}$$

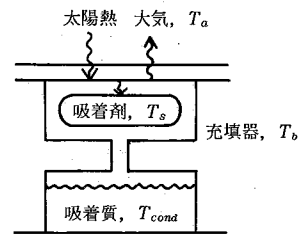


Fig.11 再生サイクルにおける熱移動のモデル化

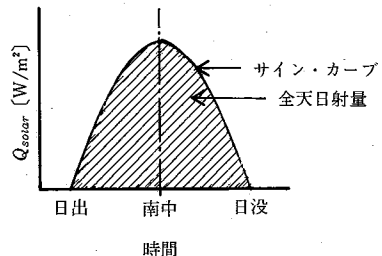


Fig.12 太陽熱密度の経時変化のモデル化

$$T_w = \text{Const.} \quad (34)$$

ここで特に  $Q_{solar}$  は太陽エネルギー密度で、屋内実験の結果の解析に本モデルを用うる場合は  $Q_{solar} = 1 \text{ kW/m}^2$  で一定とし、屋外観測の結果の解析を行う場合や、後に述べる計算機実験を行う場合には、その経時変化を Fig.12 に示したように簡略化してモデル化し時間の関数として取り扱った。Fig.12 は、日の出から日没までの太陽エネルギー密度はサインカーブで近似でき、その1日間の積分量が全天日射量に相当するとしたものである。

(5) パラメータ

以上の解析モデルに使われているパラメータは、物性値を除くと Table 2 に示したように分類することができる。第1類は吸着特性を表すもので、これらは実験的に求めることができる。第2類は吸着剤粒子の充填のしかたで決まるもので、第3類と第4類はそれぞれ吸着剤充填器の構造および蒸発器の構造で決まるものである。また、第5類は操作条件によって与えられる。これらに対して第6類の伝熱係数は、いずれも何らかの方法で推算する必要がある。ここでは、それぞれ以下のようにして推算した。熱交換パイプにおける伝熱係数 ( $h_s^b$  と  $h_s^e$ ) は、円管内強制対流伝熱における伝熱係数として推算した。<sup>25)</sup> 加熱された充填器からの放熱を支配する伝熱係数

$h_s^b$  の推算は、平板型太陽熱コレクターにおける伝熱係数の推算法<sup>26)</sup> に従った。冷却された蒸発器の吸熱を支配する伝熱係数  $h_s^e$  に関しては、理論的取り扱いが確立しておらず、通常は経験値として  $7 \sim 12 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$  程度の値が用いられるようであり、本モデルにおいては  $7 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$  とした。吸着剤充填器と粒子層間の総括伝熱係数  $h_s^c$  は (35) 式によって推算した。

$$h_s^c = \frac{k_e^c}{d/2} \quad (35)$$

ここで  $d$  は充填器内の代表長さとして伝熱フィン間の平均距離をとったものである。 $k_e^c$  は充填層の有効熱伝導度で、ここでは Kunii ら<sup>27)</sup> の提案した推算式によって推算した。

以上より、本モデルに使われるパラメータは、装置や操作条件によって自動的に決まるものと推算可能なものだけであり、この意味で本モデルは一般性のあるシミュレーションモデルとして考えることもできよう。

4.3 結果と検討

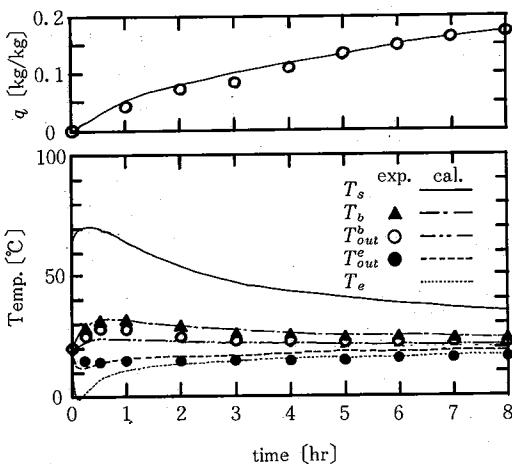
吸着・再生両サイクルにおける実験値と、モデルに基づく計算結果を Fig.13 に示した。測定項目については両者の一致は良好である。また Fig.14 には屋外における充填器の温度変化の観測結果と計算結果を示したが、こちらの一致も良好である。

このことより、本装置における吸着・再生サイクルでの吸着質および熱の移動は、ここで提出したモデルにより予測することが可能であると考えられる。

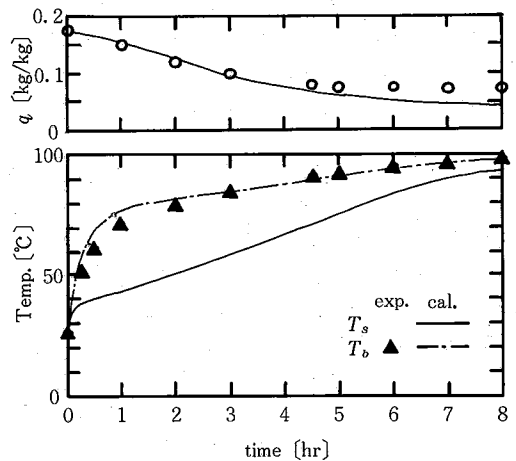
このように基礎実験の段階であっても物質と熱の移動を定量的に把握した例は既往の研究には見当たらず、その意味でここに提出したモデルは、実用化の方向を検索していく上で有用なものであるといえよう。そこで、このモデルを用いた計算機実験の1例として、本装置の

Table 2 パラメータの分類

類	パラメータ
1	$q_{\infty}, n, D_{s0}, E_a, Q_{st}$
2	$W_s, R_p$
3	$W_b, A_1^b, A_2^b, A_3^b$
4	$W_w, W_e, A_1^e, A_2^e$
5	$T_a, T_{in}^b, T_{in}^e, F_b, F_e$
6	$h_1^b, h_2^b, h_3^b, h_1^e, h_2^e$



(a) 吸着サイクル



(b) 再生サイクル

Fig.13 吸着・再生サイクルにおける吸着量と温度の経時変化

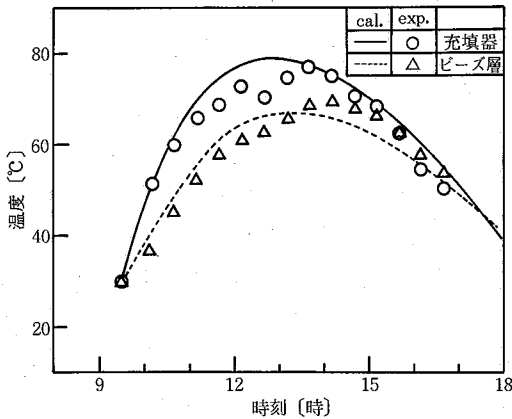


Fig.14. ガラスビーズ充填器の温度変化の観測

COP (作動効率) について検討してみた。

5. COP 向上策の検討

太陽熱を利用する冷房システムの COP は(36)式で定義され、通常ソーラー COP と呼ばれる。<sup>28)</sup>

$$COP = \frac{\text{冷房の際の除熱量}}{\text{太陽熱入射量}} \quad (36)$$

この密閉式吸着冷房システムの場合、この COP はつぎに示す 3 つの項として書ける。

$$COP = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \quad (37)$$

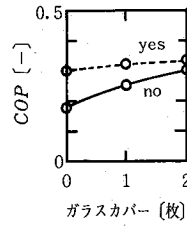
$$\eta_1 = \frac{\text{(再生サイクルで脱着する吸着質量)} \times \text{(吸着熱)}}{\text{太陽熱入射量}} \quad (38)$$

$$\eta_2 = \frac{\text{冷房の際の除熱量}}{\text{(吸着サイクルで吸着する吸着質量)} \times \text{(蒸発熱)}} \quad (39)$$

$$\eta_3 = \frac{\text{蒸発熱}}{\text{吸着熱}} \quad (40)$$

ここでは定常的な繰返し操作を考慮しており、再生サイクルで脱着する量と吸着サイクルで吸着する量は等しい。 $\eta_1$  は吸着剤充填器が受けた太陽熱が吸着剤の再生に利用される効率、 $\eta_2$  は蒸発器における冷却効率、 $\eta_3$  は吸着系によって決まり COP の理論的最大値を与えるものである。

本研究で用いた試験装置の吸着剤充填器の上に熱損失を小さくするために一般的にとられる方法として、ガラスカバー 2 枚を 1 cm 間隔で取り付けけた装置を、東京における夏季の平均的な日(日照時間 12 時間、全天日射量 20 MJ/m<sup>2</sup>、平均風速 3 m/s と仮定)に運転するという想定で、先のモデルを用いて計算機実験を行ったところ、 $\eta_1 = 0.50$ ,  $\eta_2 = 0.76$ ,  $\eta_3 = 0.78$  で COP = 0.30 という値が得られた。これより本装置においては  $\eta_1$  が COP を支配していることから、 $\eta_1$  に影響すると考えられるパラメータである充填器-大気間総括伝熱係数  $h_0^*$ 、充填器重量  $W_b$ 、充填器-粒子層間伝熱面積  $A_2^*$  をかえた場合に、それ



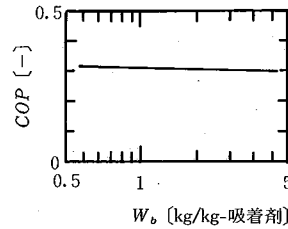
(a) ガラスカバーと選択吸収面の影響

yes: 吸収率 0.9・熱放射率 0.1 の選択吸収面を採用する。

no: 採用しない。

$A_2^* = 0.08$  [m<sup>2</sup>/kg-吸着剤]

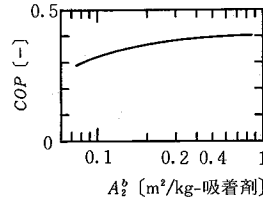
$W_b = 5$  [kg/kg-吸着剤]



(b) 充填器重量の影響

ガラスカバー 2 枚, 選択吸収面採用せず

$A_2^* = 0.08$  [m<sup>2</sup>/kg-吸着剤]



(c) 充填器-吸着剤粒子層間伝熱面積の影響

ガラスカバー 2 枚, 選択吸収面採用せず  
 $W_b = 5$  [kg/kg-吸着剤]

Fig.15 計算機実験による COP の検討

ぞれが COP にどの程度影響するかを計算機実験で調べた。パラメータ  $h_0^*$  は、ガラスカバーの枚数を 1~2 枚とし、またそれぞれの場合に吸収率 0.9、熱放射率 0.1 のほぼ理想的な選択吸収面を採用した場合について推算し<sup>29)</sup> 計算に用いた。パラメータ  $W_b$  は、本研究で用いた装置では 5 kg/kg-吸着剤であり、これを軽量化することを想定して計算した。またパラメータ  $A_2^*$  は、現存 0.08 m<sup>2</sup>/kg-吸着剤であり、伝熱フィンを増してこれを大きくすることを想定して計算した。これらの計算結果は Fig.15(a), (b), (c) に示した。

ガラスカバーの枚数や選択吸収面の採否の問題は、太陽熱を利用するあらゆるシステムに共通する問題であり、これらの検討はすでにまとめられている。<sup>29)</sup> 本システムの特徴は、吸着剤の充填器が太陽熱のコレクターを兼ねるという点であるが、Fig.15(b), (c) からわかるよ



うに、充填器-吸着剤粒子層間の伝熱が吸着剤の再生における律速段階であるといえる。Fig.15(c)より、この伝熱面積としては  $0.4 \text{ m}^2/\text{kg}$ -吸着剤程度が必要であることがわかり、また、この程度を確保すれば、実装置規模の大型充填器においても内部での温度分布やそれに起因する吸着量分布を考える必要がなく、本モデルにおける簡単な取扱いがそのまま適用できると考えられる。

## 6. おわりに

本研究における冷房能力や充填器の構造に関する定量的検討の結果をふまえて、仮に本システムを一般的な家庭の冷房(冷房能力  $3.5 \text{ kW}$  で 8 時間)に適用することを想定してみると、冷房スペースの屋上に  $5 \text{ cm}$  程度の厚さのシリカゲル充填器を設け、それには高価な選択吸収面は採用せずガラスカバー 2 枚のみで放熱をおさえる処置をし、その内部には  $2\sim 3 \text{ cm}$  間隔で伝熱フィンをつけるといことが予測される。

本システムの実用化には、先に述べたように本システムに適した安価な吸着剤の開発が重要であることはいうまでもなく、さらにたとえば吸着サイクルで生成する吸着熱を利用して生活温水をつくるシステムなど、冷房だけを目的としない多目的システムとしての開発が行われるべきであると思われる。ここで提出したモデルは、この手段としても有用なものと考えている。

(1984年2月28日受理)

## Nomenclature

$A$	= heat transfer area	$(\text{m}^2)$
$C$	= heat capacity	$(\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K}))$
$COP$	= coefficient of performance defined by Eq.(36)	$(-)$
$D_s$	= surface diffusivity	$(\text{m}^2/\text{s})$
$D_{s0}$	= pre-exponent constant in Eq.(26)	$(\text{m}^2/\text{s})$
$d$	= average distance between heat-transfer fins	$(\text{m})$
$E$	= characteristic energy of absorption	$(\text{J}/\text{mol})$
$E_a$	= activation energy of surface diffusion	$(\text{J}/\text{mol})$
$F$	= flow rate of external fluid	$(\text{kg}/\text{s})$
$f$	= defined by Eq.(18)	$(-)$
$h$	= heat transfer coefficient	$(\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K}))$
$k_p^0$	= effective thermal conductivity of a packed bed	$(\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}))$
$k_{s,a,p}$	= overall mass transfer coefficient	$(\text{s}^{-1})$
$L$	= latent heat of vaporization	$(\text{J}/\text{kg})$
$n$	= constant in Eqs.(3) and (22)	$(-)$
$P$	= pressure	$(\text{Pa})$
$P_s$	= saturation vapor pressure	$(\text{Pa})$
$P_s(T)$	= $P_s$ at the temperature $T$	$(\text{Pa})$
$Q_{total}$	= total quantity of heat absorption	$(\text{J})$

$Q_{solar}$	= solar power density	$(\text{W}/\text{m}^2)$
$Q_{st}$	= heat of adsorption	$(\text{J}/\text{kg})$
$q$	= amount adsorbed	$(\text{kg}/\text{kg})$
$q_A$	= equilibrium amount adsorbed in adsorption cycle	$(\text{kg}/\text{kg})$
$q_B$	= equilibrium amount adsorbed in regeneration cycle	$(\text{kg}/\text{kg})$
$q_{\infty}$	= limiting amount adsorbed	$(\text{kg}/\text{kg})$
$q^*$	= equilibrium amount adsorbed	$(\text{kg}/\text{kg})$
$\Delta q$	= effective amount adsorbed defined by Eq. (1)	$(\text{kg}/\text{kg})$
$R$	= gas constant	$(\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))$
$R_p$	= average radius of adsorbent particle	$(\text{m})$
$T$	= temperature	$(\text{K})$
$T_0$	= saturation temperature of moisture in atmosphere	$(\text{K})$
$T_l$	= temperature of low-pressure steam	$(\text{K})$
$T_h$	= temperature of high-pressure steam	$(\text{K})$
$T_a$	= atmospheric temperature	$(\text{K})$
$T_{cond}$	= condensation temperature	$(\text{K})$
$T_{ev}$	= evaporation temperature	$(\text{K})$
$T_{reg}$	= regeneration temperature	$(\text{K})$
$t$	= time	$(\text{s})$
$W$	= weight	$(\text{kg})$

## Greek letters

$\epsilon$	= Polanyi's adsorption potential	$(\text{J}/\text{mol})$
$\eta$	= yield of steam given by Eq. (18)	$(-)$
$\eta_1$	= defined by Eq. (39)	$(-)$
$\eta_2$	= defined by Eq. (39)	$(-)$
$\eta_3$	= defined by Eq. (40)	$(-)$
$\theta$	= defined by Eq. (5)	$(-)$
$\theta_A$	= defined by Eq. (7)	$(-)$
$\theta_B$	= defined by Eq. (8)	$(-)$
$\theta_B$	= defined by Eq. (8)	$(-)$
$\Delta\theta$	= defined by Eq. (14)	$(-)$

## Subscripts

$a$	= atmosphere
$b$	= container of adsorbents
$e$	= vessel of evaporator
1	= between atmosphere and container
2	= between container and adsorbents
3	= at heat-exchanger
$in$	= external fluid introduced into heat-exchanger
$out$	= external fluid flowing out of heat-exchanger
$s$	= adsorbents
$w$	= adsorbate in evaporator

## Superscripts

$b$	= heat-exchanger in container
$e$	= heat-exchanger in evaporator

## 参考文献

- 1) Mathiprakashan, B. and Z. Lavan : J. Solar Energy Eng., 102, 73 (1980)
- 2) Lavan, Z. et al. : Proceedings of the 1981 Ann. Meeting of Inter. Solar Energy Soc., p.505 (1981)
- 3) 稲村ら : 化学工学協会第48年会講演要旨集, p.44, p. 106 (1983)
- 4) Tchernev, D.I. : "Natural Zeolite-Occurrence, Properties and Use", p.479, Pergamon Press (1978)
- 5) Guilleminot, J.J. et al. : Revue Phys. Appl., 15, 441 (1980)
- 6) Maeda, S. : Research on Effective Use of Energy, 1, 79 (1982)
- 7) 川崎, 鈴木 : 化学工学, 47, 184 (1983)
- 8) Dubinin, M.M. : Chem. Rev., 60, 235 (1960)
- 9) Dubinin, M.M. et al. : Collection Czech. Chem. Commun., 31, 406 (1966)
- 10) Dubinin, M.M. : J. Colloid Inter. Sci., 23, 487 (1967)
- 11) Kawazoe, K. et al. : J. Chem. Eng. Japan, 7, 158 (1974)
- 12) Polanyi, M. : Verh. Deut. Physik. Ges., 16, 1012 (1914)
- 13) Simonot-Grande, M.H. et al. : Ann. Chim. Fr., 4, 131 (1979)
- 14) 川井 : 博士論文, 東京大学 (1976)
- 15) Dubinin, M.M. et al. : "Molecular Sieve Zeolite-II", p.66, Amer. Chem. Soc. (1971)
- 16) 化学工学協会 : "化学工学便覧 (三版)", p.768, 丸善 (1968)
- 17) 三輪 : 化学工学, 46, 347 (1982)
- 18) Sakoda, A. and M. Suzuki : J. Chem. Eng. Japan, in press
- 19) Sakoda, A. and M. Suzuki : J. Solar Energy Eng., 投稿準備中
- 20) Sakoda, A. and M. Suzuki : J. Chem. Eng. Japan, 17, 52 (1984)
- 21) Chihara K. and M.Suzuki : J. Chem. Eng. Japan, 16, 293 (1983)
- 22) 日本気象協会 : 9月6日日報 (1983)
- 23) Gluckauf, E. : Trans. Faraday Soc., 51, 34, 1540 (1955)
- 24) 安斉 : 卒業論文, 神奈川大学 (1983)
- 25) 化学工学協会 : "化学工学便覧 (三版)", p.215, 丸善 (1968)
- 26) Hottel, H.C. et al. : Trans. A.S.M.E., 64, 91 (1942)
- 27) Kunii, D. and J.M. Smith : AIChE J., 6, 97 (1960)
- 28) Kreider, J.F. and F. Kreith : "Solar Heating and Cooling-Engineering, Practical Design and Economics", Hemisphere (1977)
- 29) 日本太陽エネルギー協会 : "太陽エネルギー基礎と応用", オーム社 (1978)

