

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420163

研究課題名(和文) 超臨界圧流体の吸着現象における熱的特性の解明とヒートポンプシステムへの応用

研究課題名(英文) Study on thermal characteristics of adsorption of super-critical fluid and application to heat pump systems

研究代表者

宮崎 隆彦 (Miyazaki, Takahiko)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70420289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超臨界流体の吸着挙動を実験的に解析することで、平衡吸着特性・動的吸着特性の解明を試みた。平衡吸着特性の解析から、臨界温度付近では吸着特性自由エネルギーが大きくなることが観察された。これは、冷媒の熱物性値の変化が影響したと思われる。また、吸着速度のパラメータである拡散係数には、環境温度付近での値と臨界温度付近の値とで顕著な違いがみられた。これらの違いをさらに詳細に調査することで、超臨界状態での吸着現象をさらに深く理解できる可能性があることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The study investigated adsorption behavior of super-critical fluid. From the analysis of equilibrium adsorption of refrigerant R 32 on to activated carbon, the characteristic energy obtained by Dubinin-Astakhov equation was increased near critical temperature. The influence of super-critical state on the diffusion coefficient was more obvious, and the results implied that the adsorption state can be understood in more detail by analyzing the super-critical adsorption.

研究分野：熱工学

キーワード：超臨界 吸着速度 拡散係数 冷媒

### 1. 研究開始当初の背景

超臨界流体は、有害物質の分解や各種工業プロセス等への利用等、様々な分野での応用が期待されている。冷凍・空調分野においては、超臨界状態の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) によって水の加熱を行うヒートポンプサイクルが商品化されており、超臨界 CO<sub>2</sub> の伝熱特性、熱交換器設計、遷臨界ヒートポンプサイクル等の研究が多くなされてきた。また、溶媒として利用した超臨界流体から溶質を分離する目的で各種吸着剤が使用されるため、超臨界流体中の吸着現象に関する研究は比較的多い。しかし、CO<sub>2</sub> 固定化を目的とした超臨界 CO<sub>2</sub> の吸着現象以外には、超臨界流体そのものの吸着現象についての研究例は数少ない。

一方、吸着式ヒートポンプは水やアンモニア等を冷媒として使用できるため、特定フロン (CFC) によるオゾン層破壊や代替フロン (HCFC, HFC) による温室効果等の地球環境問題への対応策として 1980 年代以降注目されている。近年は、太陽熱や排熱を利用する省エネルギー型の冷凍・空調技術とも位置づけられ、シリカゲルやゼオライトを吸着材に用いて、水を冷媒とする吸着式冷凍機は既に商品化されている。また、CO<sub>2</sub> や有機系冷媒の吸着材として優れている活性炭を用いた吸着式ヒートポンプの研究も行われている。しかし、超臨界状態の冷媒を積極的に利用する吸着式ヒートポンプの研究はほとんど行われていないため、臨界点を跨ぐ吸着冷凍/ヒートポンプサイクルについては、性能特性や設計指針が明らかでない。吸着現象を利用した工学機器の設計に不可欠となる吸着特性の取得が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、超臨界流体の吸着挙動を実験的に解析することで、平衡吸着特性・動的吸着特性の解明を試みる。そして、超臨界圧吸着現象を含む熱交換器の設計及び吸着式ヒートポンプサイクルの性能検討に必要な基礎的知見を得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

比表面積が約 3,000 m<sup>2</sup>/g の粉体状活性炭を用いて、フロン系冷媒を中心とした冷媒の吸着量を測定した。特に、臨界温度付近における吸着挙動を解析するために、臨界温度が 78.1 °C である R 32 (ジフルオロメタン) について 30°C ~ 150 °C の吸着等温線を測定した。測定には、磁気浮遊天秤式吸着量測定装置 (MSB-VG-S2) を用いた。図 1 に MSB-VG-S2 の概略図を示す。重量法による吸着量測定では吸着質流体による浮力の影響を受けるため、流体の密度を測定して補正する。測定試料である活性炭をサンプルバスケット内に、吸着質である R 32 を液だめ内にそれぞれ充填し、それぞれの温度を恒温循環油槽で制御する。実験では冷媒を低圧から段階的に導入

し、圧力 3 MPa までの吸着特性の測定を行った。

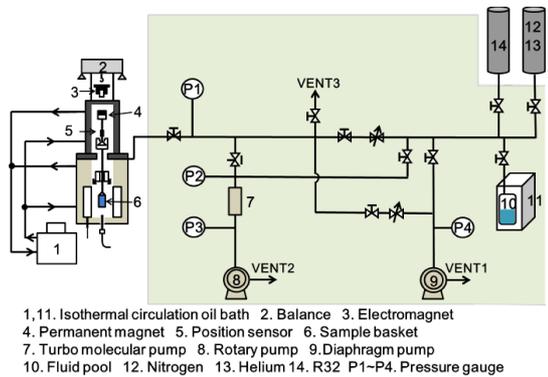


図 1 時期浮遊天秤式吸着量測定装置

吸着等温線測定データから平衡吸着特性の解析を行うとともに、平衡に至るまでの吸着量の過渡的变化を解析し、吸着速度を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) Dubinin-Astakhov 式による平衡吸着特性の解析

吸着温度 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C, 110 °C, 130 °C, 150 °C における吸着等温線測定結果を図 2 に示す。

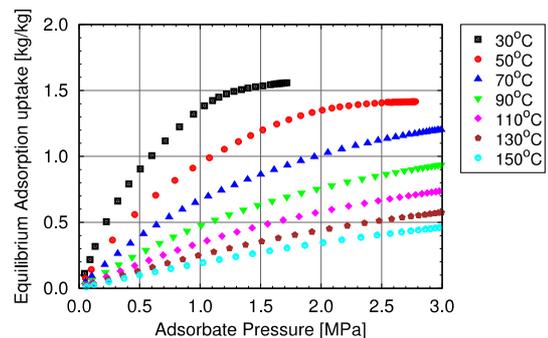


図 2 吸着量測定結果

吸着温度が高くなるにつれて同じ冷媒圧力下における吸着量が小さくなる。これは、一般的な吸着特性である。R 32 の臨界温度前後において、吸着等温線の傾向に顕著な違いは見られない。

この測定値を Dubinin-Astakhov 式 (D-A 式) によって近似した。D-A 式とは、Polanyi の吸着ポテンシャル理論を基に導出された吸着等温式であり、式(1)で表される。

$$W = W_0 \exp[-(A/E)^n] \quad (1)$$

ここに、 $A$  は吸着ポテンシャル、 $C$  は吸着量、 $E$  は特性吸着自由エネルギー、 $W_0$  は全ミクロ孔容積、 $\rho_a$  は吸着相密度を表す。使用した活性炭の全ミクロ孔容積は 1.7 cm<sup>3</sup>/g である。吸着相の密度は、標準沸点  $T_b$  における比体積  $v_b$  からの熱膨張率を  $a = 0.0025$  として、式(2)で仮定した。

$$1/\rho_a = v_a = v_b \exp[a(T-T_b)] \quad (2)$$

吸着ポテンシャルは理想気体で近似したギブスの自由エネルギー変化とし、 $A = RT \ln(P_0/P)$  で計算した。ここに、 $P$  は冷媒蒸気の圧力、 $P_0$  は吸着温度  $T$  における冷媒の飽和蒸気圧である。ただし、 $T$  が臨界温度を超える場合は、飽和蒸気圧を式(3)で近似した。

$$P_0/P_c = (T/T_c)^2 \quad (3)$$

ここに、 $P_c$  及び  $T_c$  は臨界圧力及び臨界温度である。

各温度における等温線をそれぞれ D-A 式で近似し、 $E$  と  $n$  を求めた結果を図3に示す。

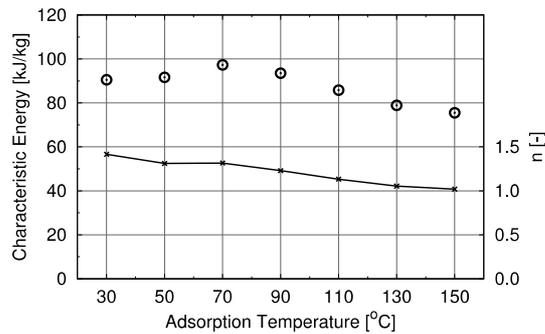


図3  $E$  と  $n$  の算出結果

吸着特性自由エネルギーは、吸着剤と冷媒の相互作用に関連する特性値と考えられる。冷媒が臨界温度に近づくにつれて吸着特性自由エネルギーが大きくなっており、冷媒の熱物性値変化による影響が予測される。 $n$  は吸着の不均一性に関連するパラメータと解釈されており、吸着している冷媒が臨界温度を超えることで吸着状態が変化していることが示唆される。

#### (2) 吸着速度のモデル化と拡散係数の解析

時期浮遊天秤式吸着量測定装置で測定した吸着量の時間変化から吸着速度に関わるパラメータを導出した。吸着速度を簡便に表すモデルとして、線形推進力近似モデルが良く利用されるが、吸着初期の振る舞いを厳密に再現できないことが知られている。そこで、本研究では圧力を駆動力とした冷媒の移動が支配的な状態から、吸着剤粒子内の濃度勾配を駆動力とした拡散現象に移行する過程を、拡散係数の変化で表現したモデル化を行い、吸着速度を表す式として次式を導出した。

$$\frac{C_\infty - C}{C_\infty - C_0} = \exp \left[ -\frac{\pi^2}{R^2} \left( D_\infty t + \frac{D_0 - D_\infty}{a} (1 - e^{-at}) \right) \right] \quad (4)$$

ここに、 $C_0$  は初期吸着量、 $C_\infty$  は平衡吸着量、 $R$  は粒子半径を表す。実験で用いた活性炭は目開き  $90 \mu\text{m}$  と  $63 \mu\text{m}$  のメッシュで振るいわけ

をしたものであり、粒子半径は  $31.5 \mu\text{m}$  以上  $45 \mu\text{m}$  以下と近似的にみなすことができる。そのため、粒子半径  $R$  は  $38 \mu\text{m}$  とする。式(4)には3つのパラメータ  $D_0$ 、 $D_\infty$ 、 $a$  が含まれており、各パラメータの値は、実験データと推定値の誤差の2乗が最小になるように近似して求めることができる。それぞれ、吸着初期の物質移動に関わるパラメータ、吸着剤粒子内の拡散に関わるパラメータ、圧力変化による初期吸着速度への影響を表すパラメータと解釈されることが実験データの解析より示唆された。近似の例を図4に示す。吸着初期の急激な吸着量変化と平衡にゆっくりと近づく変化がともに良く近似できている。

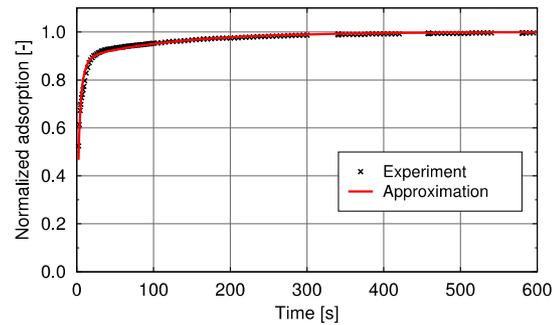


図4 吸着温度  $30^\circ\text{C}$ 、平衡圧力  $44.7\text{kPa}$  における実験値と近似曲線

吸着等温線の各測定点について同様の解析を行うことで、平衡圧力の変化に伴うそれぞれの値の推移を調べた。 $D_0$ 、 $D_\infty$ 、 $a$  に対する平衡圧力の影響をそれぞれ図5、6、7に示す。

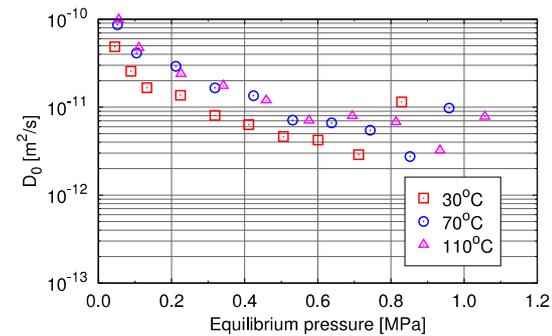


図5  $D_0$  に対する平衡圧力の影響

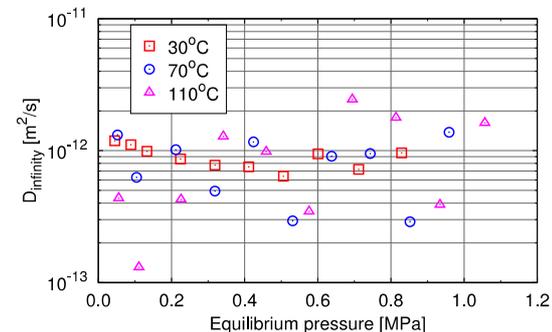


図6  $D_\infty$  に対する平衡圧力の影響

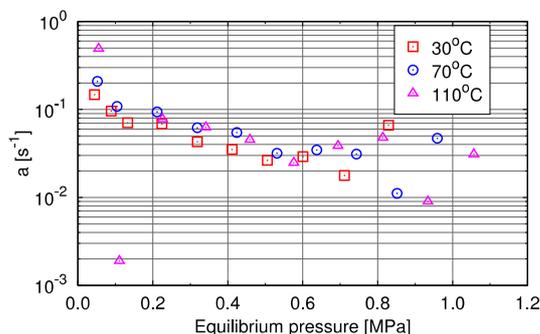


図7  $a$  に対する平衡圧力の影響

図5と7より、 $D_0$ と $a$ は平衡圧力が大きくなるにつれてその値が小さくなる傾向があることがわかる。平衡圧力が高いほど吸着量も多くなるため、吸着量が多いほど、圧力差を駆動力とする吸着が減速していることが示唆される。 $a$ には、吸着温度の違いによる影響がほとんど見られないが、 $D_0$ は臨界温度より低い30の場合と臨界温度付近または超臨界温度である70、110の場合で差が見られた。すなわち、臨界温度付近では、吸着状態にある冷媒の状態が臨界温度よりもはるかに低い温度で吸着している状態とは異なるため、吸着速度に差が生じていると予測される。また、 $D_{\infty}$ は、吸着温度30の場合には平衡圧力の上昇に伴いわずかに低下していく傾向が観察されるが、臨界温度に近い場合には平衡圧力との相関は見られない。 $D_{\infty}$ は粒子内の拡散係数とみなすことができるが、臨界温度以上になると活性炭の細孔内の冷媒分子の状態が不安定になり拡散係数の値がばらついておりと予想される。

これらの結果から、吸着速度のパラメータである拡散係数には、環境温度付近での値と臨界温度付近の値とで顕著な違いがあり、これらの違いをさらに詳細に調査することで、超臨界状態での吸着現象をさらに深く理解できる可能性があることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

1. D. Nakamoto, T. Miyazaki, B.B. Saha, S. Koyama, Study on adsorption characteristics of activated carbon-R 32 pair for heat pump application, Proceedings of the 3rd International Workshop on Heat Transfer Advances for Energy Conservation and Pollution Control, Paper ID1177, 2015, 査読有。

2. T. Sumii, T. Miyazaki, B. B. Saha, S. Koyama, Study on adsorption heat pump cycles using activated carbon-R32 pair, Proceedings of the International Workshop on Environment & Engineering 2014,

Paper no.416, 2014 査読無

3. T. Miyazaki, I. I. El-Sharkawy, Bidyut B. Saha, Shigeru Koyama, Performance prediction of adsorption heat pump systems using activated carbon and R32 pair, Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference 2014, Paper no.1128, 2014 査読有

〔学会発表〕(計 8件)

1. 中本大志朗, 角井務, 宮崎隆彦, 小山繁, Bidyut Baran Saha, 容量法による吸着特性実験～吸着発熱による吸着速度への影響～, 日本機械学会第20回動力・エネルギー技術シンポジウム, 2015年6月18日, 東北大学(宮城)

2. D. Nakamoto, T. Miyazaki, B.B. Saha, S. Koyama, Study on adsorption characteristics of activated carbon-R 32 pair for heat pump application, The 3rd International Workshop on Heat Transfer Advances for Energy Conservation and Pollution Control, October 17, 2015, Taipei (Taiwan)

3. 横山幸之介, 中本大志朗, 宮崎隆彦, 小山繁, Bidyut Baran Saha, 活性炭による高圧冷媒の吸着速度における温度および圧力依存性の解析, 第50回空気調和・冷凍連合講演会, 2015年4月14日, 東京海洋大学(東京)

4. T. Sumii, T. Miyazaki, B. B. Saha, S. Koyama, Study on adsorption heat pump cycles using activated carbon-R32 pair, International Workshop on Environment & Engineering 2014, Nov. 20, Epochal Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan

5. 角井務, 中本大志朗, 宮崎隆彦, Bidyut Baran Saha, 小山繁, 活性炭素に対するR32の吸着速度解析, 日本冷凍空調学会2014年度年次大会, 2014年09月10日, 佐賀大学(佐賀)

6. 宮崎隆彦, 松本隼人, I. I. El-Sharkawy, B. B. Saha, 小山繁, 活性炭-HFC冷媒の容量法吸着量測定に基づく吸着動特性の推定, 日本機械学会第19回動力・エネルギー技術シンポジウム, 2014年06月26日, アオッサ(福井市)

7. T. Miyazaki, I. I. El-Sharkawy, Bidyut B. Saha, Shigeru Koyama, Performance prediction of adsorption heat pump systems using activated carbon and R32 pair, International Sorption Heat Pump

Conference 2014, April 1, 2014, Maryland  
(USA)

8. 松本隼人,宮崎隆彦,小山 繁,アスカラニー  
アハメド,シャハ ビデュット バ ラン,エリ  
シャリカウイ イブラヒム  
活性炭に対する R32 の吸着特性の測定とシ  
ステム性能の予測, 2013 年度日本冷凍空調学  
会年次大会, 2013 年 09 月 10 日, 東海大学(東  
京)

#### 6 . 研究組織

##### (1)研究代表者

宮崎 隆彦 (MIYAZAKI, Takahiko)  
九州大学・大学院総合理工学研究院・准教  
授  
研究者番号 : 70420289