

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04239

研究課題名（和文）等温場蒸気吸着体の細孔内拡散抵抗測定と細孔特性を考慮した抵抗値理論予測手法の確立

研究課題名（英文）Measurement of vapor transfer resistance in pores of adsorbents during isothermal reaction, and theoretical prediction of resistance considering the pore characteristics of adsorbents

研究代表者

濱本 芳徳 (Hamamoto, Yoshinori)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：20334469

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：複数の種類の吸着材を対象に、伝熱板に吸着材を塗布した数種類の伝熱促進型蒸気吸着体を作成した。それら吸着体に対して水晶振動子マイクロバランス法で等温蒸気を吸着・脱着させて反応速度を測定し、等価拡散抵抗を求めた。脱着時の抵抗は、細孔の直径と径の分布幅が狭い試料ほど大きかった。また、疎水性の細孔内での水蒸気とアルコール蒸気の移動抵抗に有意の差はなかった。さらに理論解析と組み合わせで細孔拡散抵抗と表面拡散抵抗を分離した。細孔特性と表面拡散抵抗との関係を明らかにする方法を提示できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

異なる細孔構造をもつ複数の種類の吸着材を対象に、蒸気の移動抵抗に及ぼす細孔特性、例えば、細孔直径、構造、表面性状の影響を等温条件のもとで実験的に明らかにする手法を提示した。そして、抵抗値の分離を行い、表面拡散抵抗の理論予測のための方法を提示した。

研究成果の概要（英文）：Several types of heat transfer enhancing vapor adsorbents were prepared by applying an adsorbent to the heat transfer plate. The adsorption and desorption reaction rates of the adsorbent were measured isothermally by the quartz crystal microbalance method to obtain the equivalent diffusion resistance of vapor transfer in the adsorbent. The resistance during desorption was larger for adsorbents with smaller pore diameters and pore diameter distributions than for adsorbent with larger ones. In addition, there was no significant difference between the resistance of water vapor and alcohol vapor in the hydrophobic pores. Furthermore, in combination with theoretical analysis, pore diffusion resistance and surface diffusion resistance were separated. A method for clarifying the relationship between pore characteristics and surface diffusion resistance was presented.

研究分野：熱工学

キーワード：蒸気吸着 等温 物質移動抵抗

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多孔質吸着材内部の細孔は、その孔径の大きさによってマクロ孔、ミクロ孔および吸着サイトに分類される。細孔内では細孔拡散、表面拡散および圧力差で生じるポアズイユ拡散[1]が生じている。一般に細孔内の蒸気移動抵抗は、細孔内の蒸気分子の拡散速度に依存し[2]、分子の濃度勾配に比例する。この比例係数は拡散係数とよばれる(拡散抵抗はその逆数)。これまでに、各拡散係数の推算[3]では、細孔特性である細孔形状や表面構造などの影響を表すパラメータが実験定数として取り扱われており、その理論化までは十分に至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、多孔質吸着材内の蒸気の吸着・脱着速度に影響を及ぼすと考えられる細孔内の拡散や圧力流れによる移動抵抗値について、その理論予測手法の提示を目的とする。そこで以下を行った。

(1) 細孔特性が異なる複数の吸着材を対象に、それらの細孔内での蒸気移動抵抗を実験的に明らかにする。

(2) 吸着体細孔内の主たる移動抵抗である細孔拡散と表面拡散の各抵抗に分離・同定する。

(3) 各抵抗に及ぼす細孔の直径、構造、表面濡れ性(吸着質との親和性)の影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料作製と吸着速度(脱着速度)の測定装置の検討と製作: 伝熱板に塗布して一体化した伝熱促進型蒸気吸着体を作成する。また水晶振動子マイクロバランス(QCM)法で等温蒸気を吸着・脱着させて各反応速度を測定する装置を製作する。

QCM法とは水晶の圧電効果を利用した質量変化測定法であり、水晶の共振周波数の変化を計測して質量変化に変換する方式である。Sauerbreyによって水晶振動子面上の質量変化 Δm と周波数変化 ΔF の間には式(1)の関係が成り立つことが示されており[4]、一般に本式で変換できる。

$$\Delta F = -\frac{2F_0^2 \Delta m}{\sqrt{\rho\mu} A} \quad (1)$$

ここで F_0 は水晶の基本周波数、 ρ は水晶の密度、 μ は水晶のせん断応力、 A は電極面積である。

(2) 吸着速度と脱着速度の測定および各移動抵抗の解析: 反応速度データを用いて等価移動抵抗を同定する。そして、理論解析と組み合わせることで細孔拡散抵抗と表面拡散抵抗を分離する。

等価移動抵抗は、式(2)で示される粒子内の蒸気吸着速度 dq/dt をLDF近似したモデルの時定数 τ である。

$$\frac{dq(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (q_{\text{end}}^* - q(t)) \quad (2)$$

ここで q は任意時刻における吸着量、 q^* は吸着材温度と蒸気圧から決まる相対圧に対応する平衡吸着量である。吸着量 q を式(3)で無次元化すると、実験条件によって初期吸着量 q_{ini} が異なっても時定数を評価できる。

$$\theta(t) = \frac{q(t) - q_{\text{ini}}}{q_{\text{end}}^* - q_{\text{ini}}} \quad (3)$$

式(2)は式(3)により式(4)で表現できる。

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (1 - \theta(t)) \quad (4)$$

これを $\theta(t)$ について解くと式(5)が得られる。

$$\theta(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5)$$

ここで時定数 τ は $t=\tau$ となる時刻であり、このとき $\theta(t=\tau)$ は約0.632である。したがって、実験では吸着と脱着の各時系列データから $\theta(t)$ が0.632となる時刻を読み取って時定数 τ とする。

次に等価移動抵抗 τ と有効拡散係数 D_i の関係は、半径 R の球状吸着材に対して式(6)で表される[5]。繊維状吸着材の場合は15が8となる。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{15}{R^2} D_i \quad (6)$$

この有効拡散係数 D_i は、吸着量基準の粒子内の有効拡散係数であり式(7)で表すことができる。

$$D_i = \frac{D_p}{\left[\rho_A \left(\frac{dq}{d\rho_v} \right) \right]} + D_s \quad (7)$$

ここで D_p は Knudsen 拡散領域の有効拡散係数、 D_s は表面拡散係数、 ρ_A は粒子の見かけ密度、 q は吸着量、 ρ_v は蒸気密度である。表面拡散係数を式(7)で求める。

(3) 移動抵抗に及ぼす細孔特性の影響検討：細孔容積、細孔の直径、構造、表面濡れ性が移動抵抗に及ぼす影響を検討する。

4. 研究成果

(1) 測定装置の検討と製作

伝熱促進型蒸気吸着体の作製：吸着材には、細孔の直径と構造および濡れ性が異なる粒子状のシリカゲルやゼオライト、繊維状活性炭を使用した。まず吸着材を粉碎機で粉碎し、接着剤水溶液と混合して QCM センサ上に塗布して乾燥させた。そして、付着状態を SEM 像により確認した。図 1 にシリカゲル A 形の例を示す。吸着材微粒子が QCM センサ表面に均様に塗布されていることが確認できた。シリカゲル B 形、ゼオライト 3A および 13X でも同様に確認できた。また、繊維状活性炭については、単繊維をセンサ表面に付着させた。なお、各種吸着材の平均直径は SEM 像から読み取って求めた。また、平衡吸着量に及ぼす接着剤の影響がないことを別に行った平衡吸着量測定で確認している。

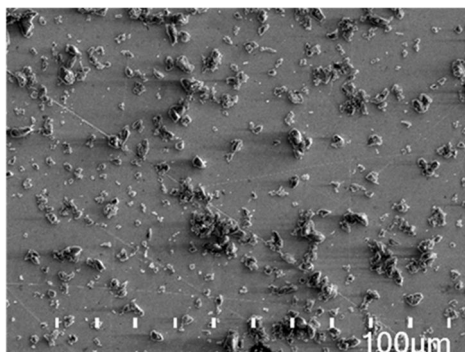
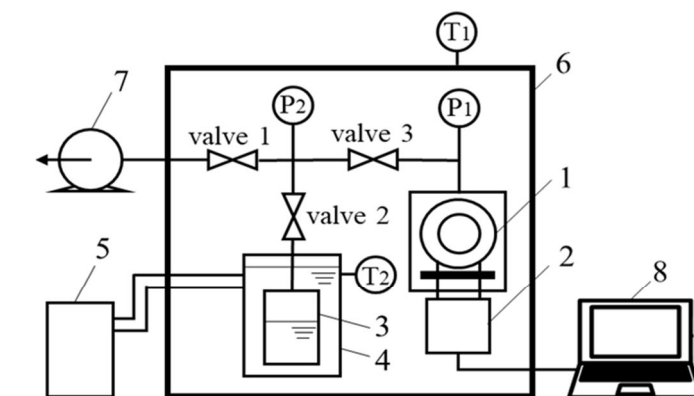


図 1 QCM センサ上に付着させたシリカゲル A 形粒子の SEM 観察像[6]

吸着速度（脱着速度）の測定装置の製作：装置の概要を図 2 に示す。装置は吸着材を塗布した QCM センサ、周波数測定装置、吸着質を入れたフラスコ（蒸発器）、恒温水槽、恒温水循環装置、恒温チャンパー、真空ポンプ、圧力センサ、熱電対、配管およびバルブから構成される。QCM センサは、外気と遮断された密閉容器内に設置され、容器外部の周波数測定装置と接続されている。QCM センサの温度を所定の値に保つために、容器は恒温チャンパーの中に設置されている。また、容器は配管とバルブを介して蒸発器と接続されている。蒸発器内には蒸留水あるいはアルコールが所定量入れられている。蒸発器は所定の温度の恒温水槽に浸漬されている。



1: QCM sensor, 2: frequency measuring device, 3: evaporator, 4: water bath, 5: temperature-controlled water circulator, 6: temperature-controlled chamber, 7: vacuum pump, 8: PC, (P): pressure sensor, (T): thermocouple

図 2 実験装置概略図[6]

(2) 吸着速度と脱着速度の測定および各拡散抵抗の解析

吸着速度と脱着速度の測定: 吸着速度の測定では、まず図2のバルブ1とバルブ3を開けて、バルブ2を閉じた状態で真空ポンプを起動し、配管内および反応容器を真空引きする。その後、バルブ1を閉じてバルブ2を開けて蒸気を流入させて吸着反応を開始する。そして、バルブ2を閉じて吸着反応を終了する。次に脱着速度の測定では、真空ポンプを起動して吸着反応が終了した状態からバルブ1を開けて開始する。その後バルブ1を閉じて脱着を終了する。上記の手順を準定常サイクルに至るまで複数回繰り返し、時系列の周波数変化を測定する。

吸着材温度が27°Cの場合の例を図3に示す。蒸気圧が0から2.57 kPaにステップ状に変化(図中では相対圧 ϕ で表示。相対圧は吸着材温度に対応する飽和蒸気圧に対する蒸気圧の比。)すると周波数も変化し、吸着材の質量増加が確認できた。このときの時定数は約2秒であった。

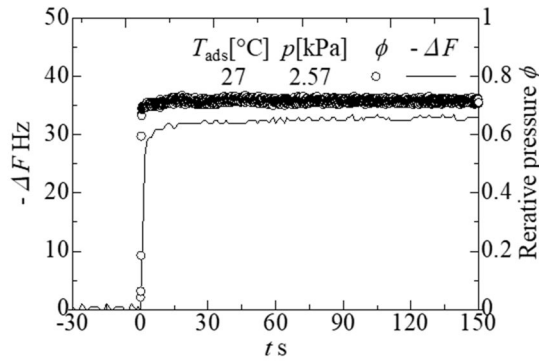


図3 周波数変化の時系列データ[6]

等価移動抵抗(時定数)と各抵抗の解析: 式(3)から式(7)を用いて求めた。

(3) 時定数および各抵抗に及ぼす細孔の直径、構造、表面濡れ性の影響検討

時定数に及ぼす蒸気圧の変化幅と温度の影響: 蒸気圧のステップ量(変化幅)を変えて得られた時定数を図4に示す。初期の蒸気圧 p_{ini} はいずれも同じで p_{end} を変えている。同図(a)のように時定数は蒸気圧の変化量が小さいと大きくなるのが分かった。これは細孔内での蒸気移動に及ぼす圧力差の影響が大きいことを示唆している。また、吸着材温度が低いと同じ蒸気圧でも時定数は小さくなった。これは、温度が低いと細孔表面の飽和蒸気圧が低下して相対圧が上昇するため、平衡吸着量が増加し、速度が上昇したと考えられる。そこで、同図(b)に蒸気圧差と温度の影響を含む相対圧の差($\phi_{end} - \phi_{ini}$)で比較すると温度依存性は大きくないことが明らかになった。

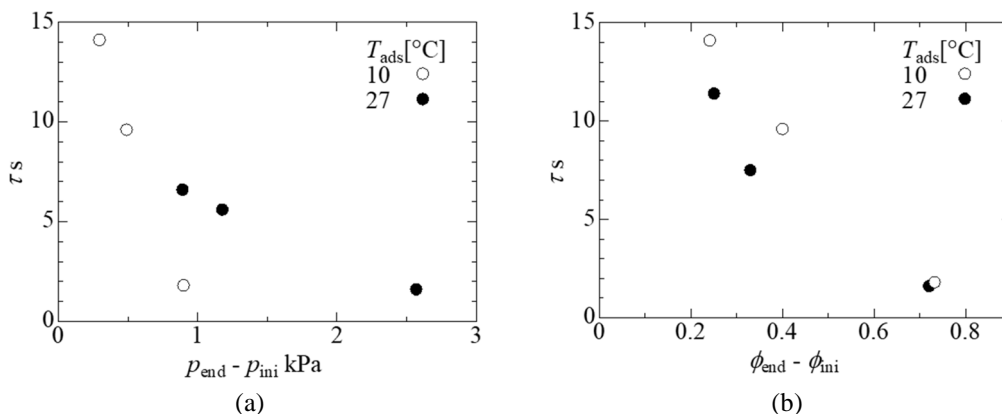


図4 時定数に及ぼす蒸気圧変化量、相対圧および吸着材温度の影響[6]

時定数に及ぼす細孔直径と構造の影響: 吸着材が異なると細孔直径も細孔流路構造も異なる。ここではシリカゲルとゼオライトを対象に時定数を比較した。吸着時の時定数に及ぼす試料の違いの影響は小さかった。一方、脱着時のゼオライトの時定数はシリカゲルのそれよりも大きかった。そこで、細孔内蒸気拡散係数や浸透抵抗と関連付けて考察した。図5(a)には細孔内有効拡散係数(ここでは低圧で細孔径も小さいので Knudsen 拡散領域の係数[3]) D_p と、また同図(b)には細孔内の圧力流れに關与する浸透率 K_p と時定数の逆数 $1/\tau$ とをそれぞれ比較した。 D_p と K_p は平均細孔直径、細孔率 ϵ_p および屈曲率 k_o の関数である。係数が大きく蒸気が移動しやすくなると、ばらつきは大きいものの脱着時に $1/\tau$ は増加する傾向が得られた。誤差程度の相違ではあるが、蒸気が拡散しやすいシリカゲルB形はA形よりも

抵抗が幾分大きかった。これは B 形では細孔内が毛管凝縮状態から脱着が始まり、蒸気流路（細孔径）が実際よりも細いままであるために抵抗が大きくなった（ $1/\tau$ が低下した）と予想される。なお、吸着時にはいずれの試料でも、まず細孔入口付近で吸着が進行し、細孔径が大きい試料でも見かけ小さくなるために $1/\tau$ の差異が小さくなったと予想される。細孔内の浸透率 K_p と $1/\tau$ の比較でも同様の傾向が得られた。

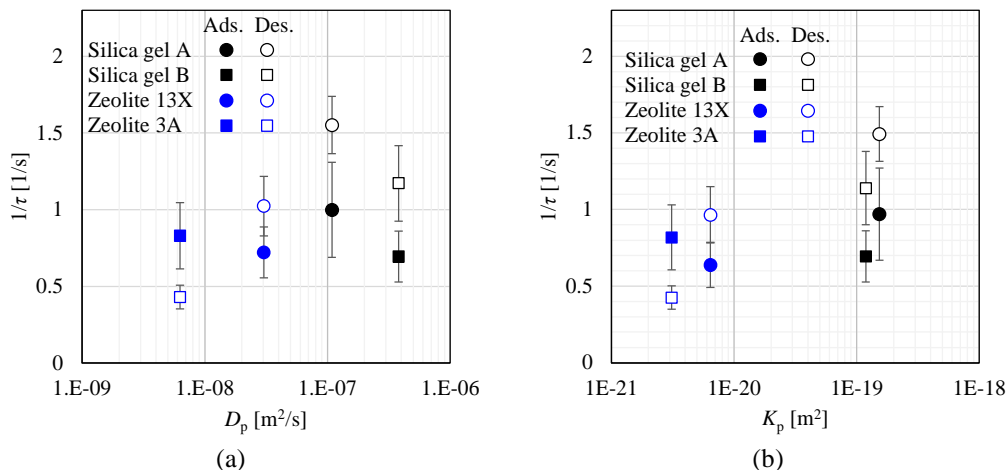


図5 時定数に及ぼす細孔拡散係数および細孔内浸透率の影響[7]

時定数に及ぼす蒸気と細孔表面の親和性の影響：吸着材に2種類の繊維状活性炭を対象に、蒸気（吸着質）に親和性の高いエタノールを用いて吸着と脱着の反応実験を行い、時定数を求めた。水蒸気でも同様に行った。その結果、吸着質が水でもエタノールでも時定数に有意の差はなく、蒸気と表面の親和性が時定数に及ぼす影響は見られなかった。

時定数と有効拡散係数の関係：式(6)と時定数および吸着材平均粒子直径を用いて、吸着量基準の粒子内の有効拡散係数 D_i を見積もったところ 10^{-13} m²/s オーダーであった。

表面拡散係数の整理：式(7)で Knudsen 拡散領域の有効拡散係数と表面拡散の関係を表したが、細孔内の圧力流れの抵抗を考慮して式を再構成しなおした。表面拡散係数 D_s は $10^{-14} \sim 10^{-13}$ m²/s オーダーであった。また D_s は、細孔内浸透率 K_p 、細孔率 ϵ_p 、平均細孔直径、粒子直径、粒子の見かけ密度 ρ_A 、平衡吸着量 q^* 、蒸気密度 ρ_v で整理できることがわかった。

<引用文献>

- [1] Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, pp. 86-165, (1984).
- [2] 小野, 鈴木: "吸着と科学の応用", 講談社, pp. 53-59, (2003).
- [3] 近藤, 石川, 安部: "吸着の科学", 丸善, pp. 91-95, (1991).
- [4] Sauerbrey, G. A.: Verwendung von Schwingquarzen zur Microwagung, *Z.Phys.*, 155, pp.206-222, (1959).
- [5] Patton, A., Critenden, B. D., Perera, S. P.: Use of the Liner Driving Force Approximation to Guide the Design of Monolithic Adsorbents, *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A8), pp. 999-1009, (2004).
- [6] Hamamoto, Y., Furuya, K., Miyata, K.: Measurement of Time Constants of Water Vapor Adsorption Reaction on a Consolidated Silica-gel micro particles using QCM method, *Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference 2021 online pre-conference 2020 (ISHPC2020)*, ID 53, pp.46-50 (2020).
- [7] 濱本, 中島: QCM 法による蒸気吸脱着速度の時定数に及ぼす吸着材細孔条件の影響, 第 58 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshinori HAMAMOTO, Kohei FURUYA, Kazushi MIYATA	4. 巻 -
2. 論文標題 Measurement of Time Constants of Water Vapor Adsorption Reaction on a Consolidated Silica-gel micro particles using QCM method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ISHPC 2021 Proceedings online pre-conference 2020	6. 最初と最後の頁 46-50
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14279/depositonce-10430.2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kohei FURUYA, Yoshinori HAMAMOTO, Kazushi MIYATA	4. 巻 -
2. 論文標題 Measurement of Time Constants for Water Vapor Adsorption Rate to Silica-gel Micro Particles below Atmospheric Pressure by Using a Quartz Crystal Microbalance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of the 5th International Conference on Porigenation 2019	6. 最初と最後の頁 111-112
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古家航平, 濱本芳徳, 宮田一司	4. 巻 -
2. 論文標題 QCMセンサ上に薄く塗布したシリカゲル微粒子結合層への水蒸気吸着反応の時定数測定	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 2019年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集	6. 最初と最後の頁 E123-1-E123-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 濱本芳徳, 中島友平
2. 発表標題 QCM法による蒸気吸脱着速度の時定数に及ぼす吸着材細孔条件の影響
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関口正, 濱本芳徳
2. 発表標題 粒子結合層の浸透率に及ぼす結合剤濃度の影響
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kohei FURUYA, Yoshinori HAMAMOTO, Kazushi MIYATA
2. 発表標題 Measurement of Time Constants for Water Vapor Adsorption Rate to Silica-gel Micro Particles below Atmospheric Pressure by Using a Quartz Crystal Microbalance
3. 学会等名 5th International Conference on Porigenation 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古家航平, 濱本芳徳, 宮田一司
2. 発表標題 QCMセンサ上に薄く塗布したシリカゲル微粒子結合層への水蒸気吸着反応の時定数測定
3. 学会等名 2019年度日本冷凍空調学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 濱本芳徳, 古家航平, 宮田一司
2. 発表標題 QCM法を用いたシリカゲル微粒子結合層への水蒸気吸着反応の時定数測定
3. 学会等名 第 57 回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshinori HAMAMOTO
2. 発表標題 Smart Energy Utilization Plant Factory mainly for cultivation of leafy vegetables
3. 学会等名 5th International Conference on Polygeneration (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshinori HAMAMOTO, Kohei FURUYA, Kazushi MIYATA
2. 発表標題 Measurement of Time Constants of Water Vapor Adsorption Reaction on a Consolidated Silica-gel micro particles using QCM method
3. 学会等名 International Sorption Heat Pump Conference 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>QCM法による等温場の蒸気吸着速度の測定に関する論文の紹介 https://advanceseng.com/measuring-isothermal-water-vapor-adsorption-desorption-rate/</p>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------