

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420147

研究課題名(和文) 伝熱促進型蒸気吸着体の等温反応場における水蒸気の吸脱着速度測定と移動特性の解明

研究課題名(英文) Measurement of isothermal adsorption / desorption rate of water vapor and clarification of mass transfer characteristics for vapor adsorbents coated on heat transfer plate

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、伝熱板に吸着材を薄膜塗布して作製あるいは板と一体化させて作製した伝熱促進型蒸気吸着体を対象として、水蒸気の吸着・脱着の反応速度測定を行った。測定装置にはカンチレバー方式とQCM方式を採用した。速度の温度依存性はアレニウスプロットにしたがうことを確認した。また、吸着体表面の濃度境界層内と粒子内拡散の各水蒸気移動抵抗を分離し、蒸気中では濃度境界層の抵抗が無視できることを、湿り空気中では吸着でも脱着でも風速が0.1 m/s程度で抵抗が十分に小さくなることを明らかにした。そして、これらの各移動抵抗を予測する実験式を提示した。

研究成果の概要(英文)：The reaction rate of isothermal adsorption / desorption of water vapor was measured for thin film adsorbents coated on a heat transfer plate. The cantilever method and the QCM method were adopted as the measurement apparatus. We confirmed that the temperature dependence of the rate can be represented by Arrhenius plot. In addition, each water vapor transfer resistance in the concentration boundary layer on the surface of the adsorbent and the vapor diffusion in the particle was separated. We clarified that the resistance of the concentration boundary layer was negligible in vapor and that the resistance became sufficiently small when the moist air flow rate was about 0.1 m/s in adsorption or desorption process. Finally, we presented the empirical formula to predict these transfer resistances.

研究分野：伝熱工学

キーワード：吸着 伝熱 吸着速度 総括物質移動抵抗 拡散抵抗 濃度境界層 蒸気 実験

1. 研究開始当初の背景

主たる駆動エネルギー源が熱エネルギーである熱駆動吸着式ヒートポンプ・冷凍機（以下、冷凍機）は、100 以下の未利用温熱や太陽熱の有効利用技術として注目され、性能の解明と改善技術の研究がなされてきた[1]。一般に、吸着式冷凍機は、蒸気が可逆的に多孔質吸着材の固相表面に凝集する吸着現象と脱離する脱着現象を交互に繰り返して外部から熱をくみ上げて機能する。

蒸気吸着現象は、吸着時に発熱、脱着時に吸熱をとまなう熱と物質の同時移動現象である。また、蒸気圧が一定で吸着材温度が高いと平衡時の吸着量（平衡吸着量）は減少し、低いと増加する特徴がある。したがって、吸着と脱着の反応制御ならびに促進には、吸着材を熱交換器に充てんして熱の授受を能動的に制御することが不可欠である。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、伝熱板に吸着材を薄膜塗布して作製あるいは板と一体化させて作製した新規の伝熱促進型蒸気吸着体を対象として、水蒸気の吸着・脱着の反応速度測定を行い、速度の温度依存性を解明する。

(2) 速度測定結果に基づいて吸着体表面の濃度境界層内と粒子内拡散の各水蒸気移動抵抗を分離・同定する。そして、移動速度に及ぼす濃度境界層における非凝縮ガスの影響を検討する。

(3) 濃度境界層と粒子内拡散の各移動抵抗を整理して、反応速度の予測に有用な実験式を提示する。

3. 研究の方法

(1) 吸着速度と脱着速度の測定法と装置の検討を行い、装置を製作する。等温で蒸気吸着量の時間変化を測定するために、重量測定には、天秤（またはカンチレバー）と水晶振動子を用いた2つの方式を、吸着体の温度制御には、薄型ペルチェ素子の採用をそれぞれ検討する。

(2) 吸着速度と脱着速度の測定実験と移動係数の同定：吸着・脱着の各速度と移動係数に及ぼす吸着材の温度依存性を検討する。また、強制対流実験により濃度境界層と粒子内拡散の各移動抵抗を分離する。

(3) 抵抗の見積もりの定式化：データ分析ならびに各移動抵抗を見積もるための実験式を作成する。

4. 研究成果

(1) 測定方法と装置の検討

カンチレバー方式：膜状の多孔質酸化アルミニウムを伝熱面に直接生成させた蒸気吸着体を対象に、脱着反応中の吸着体の温度

をほぼ一定に保つ機能を備えた実験装置を製作した。装置は、図1に示すように吸着体の重量を精度よく計測するために、カンチレバー方式の天秤を採用した。本方式でも蒸気雰囲気中や湿り空気中における測定が可能である。また、吸着体の温度を時系列で計測するためにサーモビューアを活用した点が特徴である[2]。

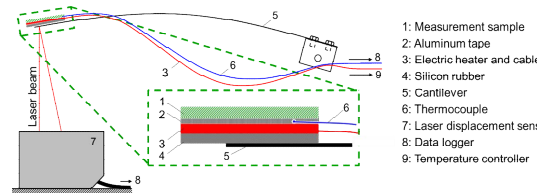


図1 カンチレバー式吸着速度測定装置

水晶振動子方式：質量計測方法として図2に示す水晶振動子マイクロバランス（QCM）を検討し、センサー表面へのシリカゲル微粒子塗布方法を確立した。そして、吸脱着反応にとまなう周波数変化の計測を行い、平衡吸着量のカタログ値と計測値を比較することにより、周波数変化と質量変化の換算係数を明らかにした。以上より、吸着脱着反応中の周波数変化を計測することにより、等温場における吸脱着速度の計測を可能にした[3]。

なお、発熱をとまなうシリカゲル塗布膜を含むセンサーの熱伝導数値解析を行い、反応中の吸着材の温度変化は最大で0.03K以下と、ほぼ一定温度であることを確認した[4]。



図2 QCM方式吸着速度測定センサー

(2) 吸着・脱着の速度測定、移動係数とその温度依存性ならびに各移動抵抗の分離

伝熱面一体型膜状多孔質酸化アルミニウムへの蒸気脱着実験：図1の装置を用いて湿り空気雰囲気中で水蒸気脱着速度を測定し、吸着材の有効拡散係数（濃度境界層内と粒子内の総括物質移動抵抗の逆数）を算出した。蒸気分圧が2.0 kPaで吸着体の温度が25 から100 までステップ的に上昇させた場合、約 $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。また、有効拡散係数に及ぼす吸着体の温度依存性は、図3に示すように従来のアレニウスプロットで整理できることを明らかにした[2]。

次に、温度制御が十分ではなく、重量計測の精度向上のために吸着体を重ねて搭載した熱重量天秤（TGA）方式で得られた有効拡散係数との比較では、TGA 方式よりも 1 オーダー程度も大きいことを明らかにした。

以上より、吸着体表面の境界設定方法や等温状態での計測方法の重要性を確認するとともに本方式の有効性を確認できた。

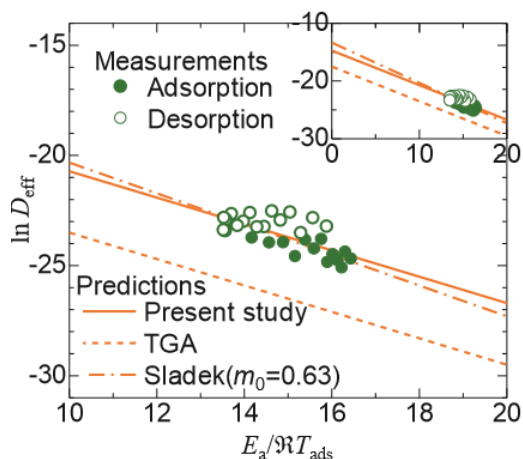


図 3 吸着材有効拡散係数の温度依存性[2]

伝熱面一体型膜状シリカゲルへの蒸気吸着脱着実験：クロスフィンチューブ型熱交換器のフィン表面に製膜したシリカゲルを対象に、ほぼ静止した湿り空気と水蒸気の雰囲気の種類で、それぞれ吸着と脱着の速度を測定した。なお、吸着材の温度制御にはペルチェ素子を、重量変化測定には電子天秤をそれぞれ使用した。

水蒸気中の有効拡散係数は吸着体内細孔の表面拡散係数程度であること、すなわち蒸気中では吸着体と雰囲気流体間の濃度境界層の抵抗が無視できることを明らかにした。一方、湿り空気中では蒸気中よりも約 1 オーダー小さかった。以上より、静止した流体中では濃度境界層における抵抗が、粒子内表面拡散の抵抗よりも約 2 オーダー大きく、支配的であった[5]。

次に、湿り空気中において風速を段階的に変えて水蒸気吸脱着反応実験を行い、図 4 に示すように吸脱着速度に及ぼす風速の影響を明らかにするとともに、総括物質移動抵抗をシリカゲル膜内の拡散抵抗と濃度境界層の物質移動抵抗の 2 つの抵抗に分離した。濃度境界層の抵抗は、少しの風速で影響はみられなくなることを明らかにした[6]。なお、この実験とは別に水蒸気中における反応実験も行い、水蒸気中では濃度境界層の抵抗は無視できることも確認した。

シリカゲル微粒子塗布層への蒸気吸着脱着実験：流れのある湿り空気中において(1)の で示した図 2 の QCM 方式を採用し、吸着・脱着時の質量変化を測定し、総括物質移

動抵抗（反応時定数）を求めた。

吸着でも脱着でも風速が 0.1 m/s 程度で 3 秒程度であり、総括物質移動抵抗は十分に小さいことを明らかにした。さらに流速を増加させて塗布層表面に生じる濃度境界層の厚さを小さくして測定を行い、総括物質移動抵抗を濃度境界層内の抵抗と吸着材内部の拡散抵抗に分離した[7]。

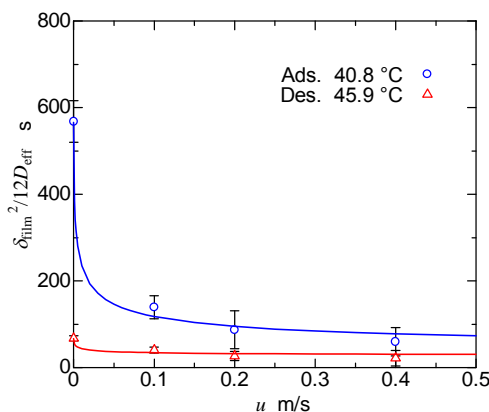


図 4 総括物質移動抵抗 $\delta_{\text{film}}^2 / (12D_{\text{eff}})$ に及ぼす風速の影響[6]

(3) 水蒸気各移動抵抗の定式化

伝熱面一体型膜状シリカゲルの蒸気移動抵抗の実験式：上記(2)の で得られた結果に基づき、総括物質移動抵抗（式 1）の見積もりを可能にした。膜内の温度依存性を考慮した拡散係数の推算式は式（2）で、風速の影響を考慮した物質移動抵抗の推算式は式（3）と（4）で表現できる。ここで δ_{film} は膜厚さ、 u は風速、 T_{ads} は吸着材温度である。また、各式の係数を表 1 に示す[6]。

$$\frac{\delta_{\text{film}}^2}{12D_{\text{eff}}} = \frac{\delta_{\text{film}}^2}{12D_{\text{e}}} + \frac{\delta_{\text{film}}}{h_{\text{m}}} \quad (1)$$

$$D_{\text{e}} = D_{\text{e0}} \exp\left(-A_0 \frac{E_{\text{a}}}{\mathcal{R}T_{\text{ads}}}\right) \quad (2)$$

$$h_{\text{m}} = A_{\text{m}} + B_{\text{m}} u^{1/2} \quad (3)$$

$$A_{\text{m}} = A_{\text{m0}} \exp\left(-E_{\text{a}} / \mathcal{R}T_{\text{ads}}\right) \quad (4)$$

表 1 式 2～式 4 の係数

	Adsorption	Desorption
D_{e0} [m ² /s]	1.39×10^{-8}	
A_0 [-]	0.45	
A_{m0} [m/s]	1.12×10^{-7}	1.50×10^{-6}
B_{m} [(m/s) ^{1/2}]	1.80×10^{-6}	2.00×10^{-5}
E_{a} [J/mol]	42000	

シリカゲル微粒子塗布層の蒸気移動抵抗の実験式：濃度境界層内の抵抗は風速の1/2乗で整理できることがわかった。そして、吸着材内部の拡散抵抗の抽出を行い、それぞれ定式化した。ここで、総括物質移動抵抗 τ は式(5)で、吸着材内部の拡散係数 D_e は式(2)で、濃度境界層の物質移動抵抗 d/h_m は式(3)と(4)で表現できる。なお、 d は粒子直径である。また、各式の係数を表2に示す[7]。

以上より、物質移動抵抗の推算に有用な知見を得た。

$$\tau = \frac{d^2}{60D_e} + \frac{d}{h_m} \quad (5)$$

表2 式5の推算に使用する係数

D_{e0} [m ² /s]	3.07×10^{-9}
A_0 [-]	0.45
A_{m0} [m/s]	1.71×10^{-5}
B_m [(m/s) ^{1/2}]	2.40×10^{-7}
E_a [J/mol]	42000

<引用文献>

- [1] Bidyut Baran SAHA, K.C.Amanul ALAM, 濱本 芳徳、秋澤 淳、柏木 孝夫、吸着・吸収冷凍・ヒートポンプサイクル、日本冷凍空調学会論文集、Vol.18 No.1 pp.1-14, 2001.
- [2] Takafumi OUCHI, Yoshinori HAMAMOTO, Hideo MORI, A MEASUREMENT METHOD OF ADSORPTION/DESORPTION RATE CONTROLLED BY ADSORBENT TEMPERATURE IN MOIST AIR OF ATMOSPHERIC PRESSURE, Proc. of the 15th International Heat Transfer Conference, pp.1-10, 2014.
- [3] 濱本 芳徳、中森 雄大、森 英夫、QCM法によるシリカゲル微粒子塗布層への水蒸気の等温平衡吸着量測定、第53回日本伝熱シンポジウム講演論文集、pp.1-4, 2016.
- [4] Yoshinori HAMAMOTO, Takehiro NAKAMORI, Hideo MORI, Temperature change of film layer coated with silica-gel micro particles adsorbing water vapor on a QCM sensor, Proc. of the 4th International Forum on Heat Transfer, IFHT2016-1971, pp. 1-6, 2016.
- [5] Takafumi OUCHI, Yoshinori HAMAMOTO, Hideo MORI, MEASUREMENTS OF ADSORPTION/DESORPTION RATE OF A FILM ADSORBENT SYNTHESIZED ON HEAT TRANSFER PLATE CONTROLLED BY ADSORBENT TEMPERATURE IN WATER VAPOR, Proc. of the 24th IIR International Congress of Refrigeration, 940, pp.1-8, 2015.
- [6] Yoshinori HAMAMOTO, Takafumi OUCHI, Hideo MORI, MEASUREMENT OF EQUILIBRIUM ADSORPTION AND ADSORPTION/DESORPTION

RATE OF WATER VAPOR TO A SILICA GEL THIN FILM COATED ON A CROSS FIN TUBE HEAT EXCHANGER, Proc. of the 8th Asian Conf. on Refrigeration and Air Conditioning, ACRA2016-00137, pp. 1-4, 2016.

- [7] 中森 雄大、濱本 芳徳、森 英夫、湿り空気流れ内シリカゲル微粒子への水蒸気等温吸着速度と物質移動抵抗、第54回日本伝熱シンポジウム講演論文集、pp.1-5, 2017.

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計13件)

Yoshinori HAMAMOTO, Hideo MORI, Influence of heat capacity of adsorbent heat exchanger on cooling and heating energy supply from adsorption chiller driven by solar thermal energy, Proc. of the Fifth IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, 109, pp.1-8, 2017, 査読有, DOI: 10.18462/iir.tptpr.2017.0109

Yoshinori HAMAMOTO, Takehiro NAKAMORI, Hideo MORI, Temperature change of film layer coated with silica-gel micro particles adsorbing water vapor on a QCM sensor, Proc. of the 4th International Forum on Heat Transfer, IFHT2016-1971, pp. 1-6, 2016, 査読有

Yoshinori HAMAMOTO, Takehiro NAKAMORI, Hideo MORI, MEASUREMENT OF WATER VAPOR ADSORPTION RATE OF FILM LAYER COATED WITH SILICA-GEL MICRO PARTICLES USING QCM METHOD, Proc. of the 27th International Symposium on Transport Phenomena, ISTP27-135, pp. 1-5, 2016, 査読有

Yoshinori HAMAMOTO, Takafumi OUCHI, Hideo MORI, MEASUREMENT OF EQUILIBRIUM ADSORPTION AND ADSORPTION/DESORPTION RATE OF WATER VAPOR TO A SILICA GEL THIN FILM COATED ON A CROSS FIN TUBE HEAT EXCHANGER, Proc. of the 8th Asian Conf. on Refrigeration and Air Conditioning, ACRA2016-00137, pp. 1-4, 2016, 査読有

Takafumi OUCHI, Yoshinori HAMAMOTO, Hideo MORI, MEASUREMENTS OF ADSORPTION/DESORPTION RATE OF A FILM ADSORBENT SYNTHESIZED ON HEAT TRANSFER PLATE CONTROLLED BY ADSORBENT TEMPERATURE IN WATER VAPOR, Proc. of the 24th IIR International Congress of Refrigeration, 940, pp.1-8, 2015, 査読有

Takafumi OUCHI, Yoshinori HAMAMOTO, Hideo MORI, A MEASUREMENT METHOD OF ADSORPTION/DESORPTION RATE CONTROLLED BY ADSORBENT TEMPERATURE IN MOIST AIR OF

ATMOSPHERIC PRESSURE, Proc. of the 15th International Heat Transfer Conference (IHTC-15), pp.1-10, 2014, 査読有, DOI: 10.1615/IHTC15.ads.009392

〔学会発表〕(計 4 件)

中森 雄大、濱本 芳徳、森 英夫、湿り空気流れ内シリカゲル微粒子への水蒸気等温吸脱着速度と物質移動抵抗、第 54 回日本伝熱シンポジウム、2017 年 5 月 26 日、大宮ソニックシティ(さいたま)

Yoshinori HAMAMOTO, Hideo MORI, Influence of heat capacity of adsorbent heat exchanger on cooling and heating energy supply from adsorption chiller driven by solar thermal energy, The Fifth IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, 2017 年 4 月 25 日, Seoul (KOREA)

Yoshinori HAMAMOTO, Takehiro NAKAMORI, Hideo MORI, Temperature change of film layer coated with silica-gel micro particles adsorbing water vapor on a QCM sensor, The 4th International Forum on Heat Transfer, 2016 年 11 月 3 日, 東北大学(仙台)

濱本 芳徳、吸着冷凍機の基礎と普及を目指して、日本冷凍空調学会「環境変化に対応するための先進熱交換技術に関する調査研究」講演会、2016 年 10 月 13 日、建築研究所(つくば)

Yoshinori HAMAMOTO, Takehiro NAKAMORI, Hideo MORI, MEASUREMENT OF WATER VAPOR ADSORPTION RATE OF FILM LAYER COATED WITH SILICA-GEL MICRO PARTICLES USING QCM METHOD, The 27th International Symposium on Transport Phenomena, 2016 年 9 月 22 日, Honolulu (USA)

濱本 芳徳、森 英夫、太陽熱駆動吸着冷凍機からの冷温熱供給量に及ぼす吸着熱交換器の熱容量の影響見積り、2016 年度日本冷凍空調学会年次大会、2016 年 9 月 8 日、神戸大学(神戸)

濱本 芳徳、中森 雄大、森 英夫、QCM 法によるシリカゲル微粒子塗布層への水蒸気の等温平衡吸着量測定、第 53 回日本伝熱シンポジウム、2016 年 5 月 24 日、大阪府立国際会議場(大阪)

Yoshinori HAMAMOTO, Takafumi OUCHI, Hideo MORI, MEASUREMENT OF EQUILIBRIUM ADSORPTION AND ADSORPTION/DESORPTION RATE OF WATER VAPOR TO A SILICA GEL THIN FILM COATED ON A CROSS FIN TUBE HEAT EXCHANGER, The 8th Asian Conf. on Refrigeration and Air Conditioning, 2016 年 5 月 17 日, Taipei (TAIWAN)

Yoshinori Hamamoto, Hideo Mori, Estimation of Cooling and Heating Energy from Adsorption Refrigeration

and Heat Pump System Driven by Solar Thermal Energy, PRTEC 2016, 2016 年 3 月 16 日, HAWAII (USA)

大内 崇史、濱本 芳徳、森 英夫、伝熱面一体型吸着体を用いた吸着式冷凍機の冷熱出力および COP の性能向上の試算、2015 年度日本冷凍空調学会年次大会、2015 年 10 月 21 日、早稲田大学(東京)

濱本 芳徳、大内 崇史、森 英夫、柳 謙一、太陽熱駆動吸着冷凍機からの冷温熱供給量試算、日本機械学会九州支部長崎講演会、2015 年 9 月 25 日、長崎大学(長崎)

Takafumi OUCHI, Yoshinori HAMAMOTO, Hideo MORI, MEASUREMENTS OF ADSORPTION/DESORPTION RATE OF A FILM ADSORBENT SYNTHESIZED ON HEAT TRANSFER PLATE CONTROLLED BY ADSORBENT TEMPERATURE IN WATER VAPOR, The 24th IIR International Congress of Refrigeration, 2015 年 8 月 19 日, パシフィコ横浜(横浜)

大内 崇史、濱本 芳徳、森 英夫、TGA を用いた吸着材内有効拡散係数の測定方法についての検討、2014 年度日本冷凍空調学会年次大会、2014 年 9 月 11 日、佐賀大学(佐賀)

Takafumi OUCHI, Yoshinori HAMAMOTO, Hideo MORI, A MEASUREMENT METHOD OF ADSORPTION/DESORPTION RATE CONTROLLED BY ADSORBENT TEMPERATURE IN MOIST AIR OF ATMOSPHERIC PRESSURE, The 15th International Heat Transfer Conference, 2014 年 8 月 12 日, 京都国際会館(京都)

〔その他〕

ホームページ等

<http://therme.mech.kyushu-u.ac.jp/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

濱本 芳徳(HAMAMOTO, Yoshinori)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：20334469

(2) 連携研究者

森 英夫(MORI, Hideo)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：70150505