

吸着式冷凍機用吸着材料の高密度化

Development of Densified Adsorbent for Adsorption Refrigeration

汲田 幹夫 (金沢大学)

Mikio KUMITA (Kanazawa University)

e-mail: kumita@t.kanazawa-u.ac.jp

1. はじめに

1997年に気候変動枠組条約第3回締結国会議(COP3)で採択された京都議定書が2005年2月に発効し、日本では2012年までに二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスの排出量を1990年比で6%削減することが求められている。こうした状況において二酸化炭素の排出削減を図るためには、さまざまな分野における省エネルギー(エネルギーの有効利用)を推進し、一次エネルギーの消費量を低減する必要がある。エネルギーの総合的な有効利用を考える場合、エネルギーの最終形態である熱の問題を避けて通ることはできず、さまざまな温度レベルの熱エネルギーをカスケード的に利用するための技術やシステムの開発をさらに一層進めなければならない。しかし、このカスケード利用のボトムに位置する低温熱エネルギー、とりわけ100℃以下の廃熱は、産業分野のみならず我々の身の回りにも膨大な量が存在しているにもかかわらず、周囲環境との温度差が小さいためにその利用が困難であり、一部が給湯や暖房の熱源に利用されている以外は環境中に放出されている。したがって、この温度レベルの熱エネルギーを回収利用する技術の開発はエネルギーの有効利用にとって極めて重要であり、その候補技術のひとつに100℃以下の熱源で駆動し、冷房や冷凍、冷却用の冷熱を生成する吸着式冷凍機が挙げられる。

本稿では、吸着式冷凍機の特徴と問題点(開発課題)等[1]を概説し、その後、著者らが取り組んでいる吸着材の高密度化について述べる。

2. 吸着式冷凍機とは

2.1 作動原理

吸着質の蒸発・凝縮現象と固体吸着材/吸着質間の吸脱着現象を利用して熱変換を行う吸着ヒートポンプ(AHP: Adsorption Heat Pump)は、臭化

リチウム/水系等の吸収式や酸化カルシウム/水系等の化学反応式とともに広義のケミカルヒートポンプに分類され、特に、冷熱の生成を目的とする吸着ヒートポンプは吸着式冷凍機(吸着冷凍システム、吸着式チラー)と呼ばれ、その最初の報告は1929年のE. B. Millerのシリカゲル/SO₂系吸着冷凍システム[2]までさかのぼる。

吸着ヒートポンプは図1に示すように、固体吸着材と吸着質(冷媒)が封入された真空容器間を吸着質蒸気が行き来することで作動する。まず、水、低級アルコール、アンモニアなどの冷媒吸着質が蒸発器内において蒸発し、それより圧力の低い吸着器に移動して、内部のシリカゲル、ゼオライト、活性炭などの吸着材に吸着する(吸着過程)。この時、蒸発器では熱の吸収(気化熱)により冷熱が生成され、吸着器では蒸気吸着に伴う吸着熱が放出される。通常、AHPで起こる蒸気吸着現象は比較的弱い相互作用による物理吸着で、吸着熱は吸着質の凝縮熱程度であるため、低温の廃熱等

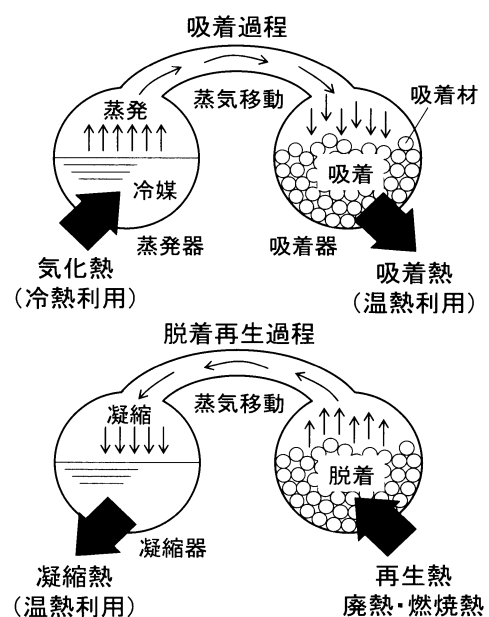


図1 吸着ヒートポンプの作動原理

で吸着材を加熱することで容易に再生させることができる。脱着再生過程では、外部熱源による加熱で脱着した高圧の吸着質蒸気が凝縮器に移動して凝縮し、凝縮液は蒸発器に戻される。この時発生する凝縮熱は温熱として利用可能である。

このような原理で作動する最も単純な単段式AHPシステムを図2に示す。AHPでは吸着と脱着再生の2つの操作過程が不可欠なため、冷熱や温熱を連続的に取り出すためには2器以上の吸着熱交換器（吸着器）を用意し、それぞれで吸着と脱着再生を交互に繰り返すことになる。なお、現在実用化されているシリカゲル/水系吸着式冷凍機やこれを利用したシステムはインターネット上で閲覧することができる[3, 4]。

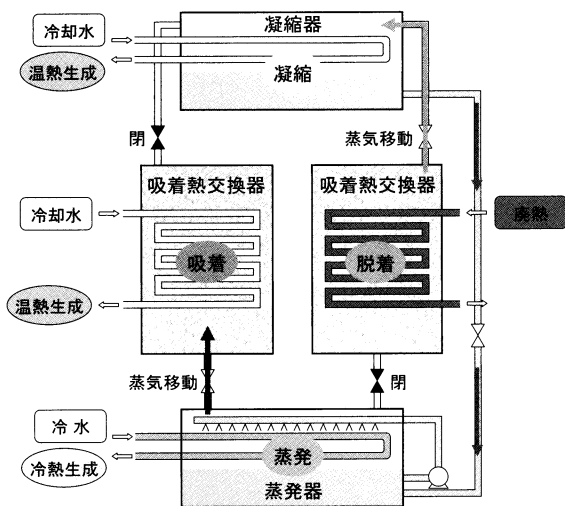


図2 単段式吸着ヒートポンプシステム

2.2 特徴と問題点

吸着式冷凍機（ヒートポンプ）の特徴は、①吸着材と吸着質が、圧縮式ヒートポンプのフロン系、アンモニア系冷媒および吸収式冷凍機の臭化リチウム吸収剤に比べて環境負荷が小さく、安全で装置材料の腐食の心配が少ない、②未利用低温廃熱を駆動熱源に利用でき、特に80℃以下の熱源利用では吸収式冷凍機に比べて熱効率が低い、③熱源温度および熱量の変動による熱変換性能の変化が比較的少ない、④低温・減圧下での物理吸着操作のため吸着材や吸着質の劣化が殆どなくメンテナンスフリーである、⑤装置構成および内部構造が単純である、⑥数分の起動時間で定格運転ができる（吸収式冷凍機では立ち上がりに数十分を要する）、即時の運転停止も可能である、⑦原則的に熱

駆動型のため電力消費が極めて少なく騒音や振動も少ない、などが挙げられ、高い省エネルギー性と好環境性を併せ持つ熱源機器と言える。

このような魅力的な特徴を有し、実用化後約20年が経過しようとしている吸着式冷凍機であるが残念ながら広く普及するには至っていない。これは、年間3,000台前後の出荷台数[5]を誇る吸収式冷凍機に比べて、吸着式冷凍機が大型で重い装置になることと価格が高いことに起因している。つまり、吸着式冷凍機では、①吸収液が循環する吸収式冷凍機とは異なり、固体吸着材を固定層として利用し、複数の吸着熱交換器による吸着と脱着再生の交互バッチ操作を行うために大量の吸着材を必要とする、②圧損が少ない大型の蒸気バルブ・蒸気ダンパが不可欠で、吸着熱交換器内にも蒸気の移動流路を確保しなければならない、③固体吸着材充填層の有効熱伝導率は一般的に小さく、吸着熱の除去と再生熱の供給を迅速に行うためには大きな伝熱面積が必要である、④吸着熱交換器内の伝熱促進を図るための吸着材の微粒化・塊状化や吸着材/熱交換器の一体化はコスト上昇をもたらす、など改善を図るべき問題点がある。

表1 吸着式冷凍機の開発課題

項目	内容
吸着材の高性能化	<ul style="list-style-type: none"> ・蒸気有効吸着量の増大(材料設計, 細孔制御, 薬剤添着) ・かさ密度の増大(塊状化, 微粒化) ・可逆性と耐久性の確保
吸着熱交換器内の伝熱促進	<ul style="list-style-type: none"> ・熱交換方式の高度化(吸着材充填層への伝熱促進体の挿入, 強制対流の利用等) ・接触熱抵抗の低減(吸着材/伝熱面の圧着接触, バインダ等による一体化, ケミカル接合)
蒸気移動促進	<ul style="list-style-type: none"> ・吸着材充填方式の最適化 ・小型低圧損蒸気バルブの開発 ・バルブレス方式の採用
サイクル操作	<ul style="list-style-type: none"> ・装置内熱回収の高度化 ・新規サイクル操作の提案 ・発生冷熱および温熱の用途先開拓 ・バッチ操作からの脱却
低コスト化	<ul style="list-style-type: none"> ・吸着材の低コスト製造法の確立(天然原料, 廃棄物の利用) ・吸着熱交換器構造の単純化

このような問題点を踏まえ、吸着式冷凍機を広く普及させるために取り組むべき開発課題としては表1に列挙する項目が考えられる。

3. 吸着材充填層の伝熱性能の改善

吸着材開発の観点から吸着式冷凍機の小型化を図るためには、表1からもわかるように、吸着材の蒸気有効吸着量（冷凍機の操作温度範囲における最大吸着量と再生時残留吸着量の差）を増大させ、吸着熱交換器への充填量を相対的に減らすことと、吸着材充填層内の伝熱抵抗および吸着材/熱交換面の接触熱抵抗を、吸着材の形体（微粒状、塊状）や充填方法等の工夫によって低減することが重要である。とりわけ後者の吸着材充填層の伝熱性能については、シリカゲル、ゼオライト、活性炭などの粒状吸着材の場合、その粒径や形状、吸着質種にもよるが充填層の有効熱伝導率は $0.1 \sim 0.25 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ と低く、熱交換面との接触熱伝達係数も $20 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 程度にとどまる。

この問題を改善するために国内外においてこれまでに、有機系接着剤（酢酸ビニル[6]、エポキシ樹脂[7]）によるシリカゲル粒子の金属伝熱面への固定化、膨張化グラファイト[8]や発泡金属（銅、ニッケル）[9]中へのゼオライトの担持、発泡銅表面上へのゼオライト層の合成[10]、アルミニウムプレート上への水酸化アルミニウムによるゼオライト層の化学的接合[11]、有機系バインダ添加による活性炭の高密度塊状化[12]、粒状および繊維状の活性炭の混合成形によるプレート化[13]、などの検討が行われている。

一方、著者らは、低級アルコール系吸着式冷凍機に適用する吸着材として、アルコール蒸気を大量かつ迅速に吸脱着し得る活性炭素繊維（ACF: Activated Carbon Fiber）に着目し、その構成繊維が高度に密集する ACF 成形吸着材の製造に取り組んでいる[14, 15]。

4. 活性炭素繊維の高密度化

脱臭、VOC 除去、浄水、調湿等に利用されている ACF は、セルロース、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ピッチ系の原料繊維を炭化・賦活処理することで製造され、ペーパー、クロス、フェルト、ハニカムなどの多様な形状に加工されている。ACF の一次繊維径は $10 \sim 30 \mu\text{m}$ と

極めて細く、かさ密度は $0.05 \sim 0.15 \text{ g}/\text{cm}^3$ と粒状活性炭 ($0.35 \sim 0.65 \text{ g}/\text{cm}^3$) に比べて小さい。しかし、ACF はその極細の繊維表面に無数の細孔（平均細孔径 $1 \sim 3 \text{ nm}$ ）が直接開口する構造をとるため、吸着容量が大きく（比表面積が大きい）、吸着速度も速いなど吸着式冷凍機の吸着材に求められる特性を有している。そこで、我々はこの特性を生かしつつ ACF のかさ密度を増大させるために、三浦らが開発したホットプレス法[16]により ACF の高密度化を試みた。

4.1 高密度 ACF の製造方法

ACF 原料としてフェノール樹脂繊維（東洋紡績（株）ご提供）を選定し、以下の手順でその高密度化を行った。原料繊維を直径 17 mm の金属製円筒型に入れ、 40 MPa の圧力で機械的に圧縮しつつ、 $20 \text{ K}/\text{min}$ の速度で 400°C まで昇温加熱するホットプレス法により高密度の ACF 前駆成形体を得た（通常、活性炭の塊状化を行う場合には有機系のバインダを添加する手法が採られるが、バインダの添加は細孔の閉塞をもたらす場合がある。本法ではバインダ無添加）。次に、この ACF 前駆成形体を不活性雰囲気下で 900°C まで $10 \text{ K}/\text{min}$ で昇温加熱して炭化し、引き続き、同温度で2時間炭酸ガス賦活処理（炭材のガス化反応による微細孔の発達）を施すことで繊維が高度に密集した高密度 ACF 成形吸着材 (HD-ACF: High Density ACF) を製造した。

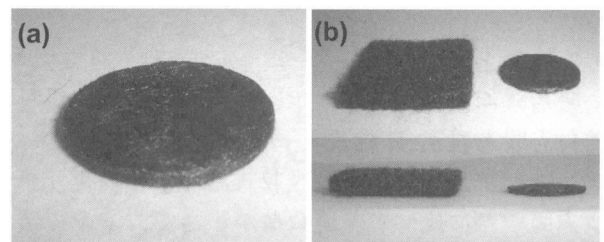


図3 製造した高密度 ACF の写真 (a) HD-ACF, (b)フェルト状 ACF との比較

4.2 基本物性

図3-(a)に示すように、得られた HD-ACF は直径 13.6 mm 、厚み 1.0 mm 、重量 111 mg の円盤状で、最終的な製造収率は 0.37 であった。また、かさ密度 ($0.76 \text{ g}/\text{cm}^3$) はフェノール樹脂系フェルト状 ACF（東洋紡績（株）製 KF フィルタ）の 12.7 倍に達した。なお、図3-(b)は HD-ACF と同重量

のフェルト状 ACF を比較したものである。

図4に、本 HD-ACF の SEM 写真と窒素吸着法により評価した細孔径分布を併せて示す。SEM 写真より、HD-ACF は 20 μm 前後の繊維が高密度に集合した状態であることが観察される。また、本材料に形成された微細孔のほとんどは半径 3 nm 以下で、一般の ACF と同様にマイクロ孔が非常に発達していることがわかる。その他の細孔特性値は次の通りである：BET 比表面積 1061 m^2/g 、細孔容積 0.440 cm^3/g 、平均細孔径 0.92 nm。なお、ホットプレスとその後の炭化・賦活処理に関わる操作条件の調整や賦活剤の変更などにより HD-ACF の基本物性を制御することができる。

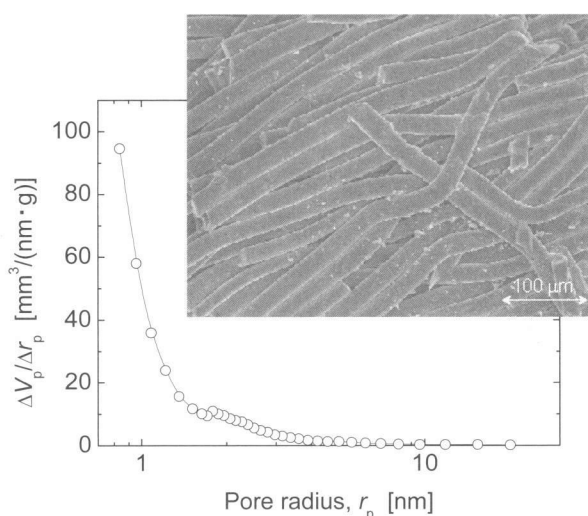


図4 HD-ACF の細孔径分布と SEM 写真

5. HD-ACF のアルコール蒸気吸着特性と吸着式冷凍機への適用性

ACF を含めた活性炭は疎水性の細孔表面を有しアルコール吸着に適した材料のひとつである。本研究では、磁気浮遊天秤 (Rubotherm MSB) を利用する重量式吸着量測定装置を使用して、HD-ACF の低級アルコール (メタノール、エタノール) 蒸気に対する基礎的吸着特性の評価を行った。

5.1 メタノール蒸気吸着平衡

図5に、30~80 $^{\circ}\text{C}$ において実測した HD-ACF のメタノール蒸気吸着等温線を示す。なお、横軸の相対圧 ϕ は吸着温度におけるメタノールの飽和蒸気圧に対する吸着平衡蒸気圧と定義され、 $\phi=1$ の時、圧力はその温度における飽和蒸気圧となる。

図5より、本 HD-ACF のメタノール蒸気吸着量は、いずれの温度においても低相対圧域で急激に

増大し、その後緩やかになる。この変化傾向は比較材料のフェルト状 ACF や粒状活性炭 (GAC: Granular Activated Carbon) のメタノール吸着系でも同様に確認された。また、HD-ACF/メタノール系の吸着平衡には温度依存性が認められ、吸着温度が上昇するにしたがい蒸気吸着量は明確に減少する。つまり、このような特性を示す吸着系では、系内の圧力を下げ、さらに吸着材の温度を上昇させることで効果的に吸着材の再生が可能になることが直感的に理解できる。

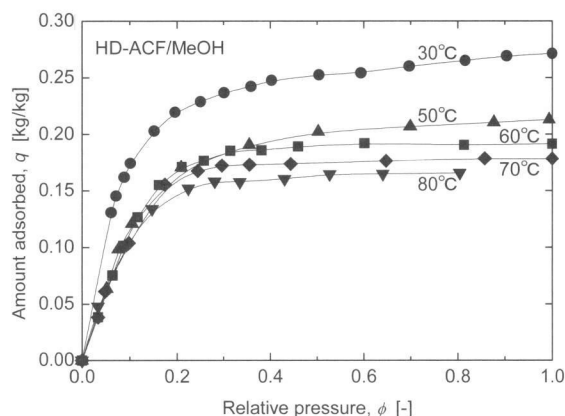


図5 HD-ACF のメタノール蒸気吸着等温線

5.2 吸着速度

吸着式冷凍機では、冷熱の取り出し量と熱効率 COP (Coefficient of Performance, $\text{COP} = \text{冷熱取出量} / \text{投入エネルギー量}$) が最適となるようにサイクル時間が決められ、通常、数分から十数分で吸着過程と脱着再生過程が切り換えられる。つまり、実際の操作では、吸着材が真に蒸気吸着平衡状態に至ることはなく、吸着速度が著しく遅くなる直前で操作が打ち切られる。したがって、作動吸着系の選定には、図5に示すような吸着平衡関係とともに、平衡に至るまでの過渡的变化傾向を把握することが重要である。

図6に、HD-ACF のアルコール蒸気吸着量の経時変化を、フェルト状 ACF を用いた場合の結果と比較して示す。なお、吸着温度 T_{ads} と蒸発温度 T_{ev} はそれぞれ 30, 15 $^{\circ}\text{C}$ とした。本図より、HD-ACF /メタノール・エタノール系では、フェルト状 ACF の場合と同様に、操作開始後、速やかに吸着量が増大し、数分で吸着平衡に近づくことがわかる。このことは、ACF の特徴のひとつである速い吸着速度が高密度化を施した場合でも確保される

ことを示しており、HD-ACF/アルコール系が吸着式冷凍機の有望な作動吸着系になり得ると考えられるひとつの判断材料と言える。

なお、HD-ACF のアルコール蒸気吸着量がフェルト状 ACF に比べて少ないことが認められるが、これは HD-ACF の比表面積や細孔容積が ACF (BET比表面積 1909 m²/g, 細孔容積積 0.863 cm³/g, 平均細孔径 0.90 nm) より小さいためと考えられる。現在、4.1 節に示した HD-ACF 製造条件を見直し、アルコール蒸気吸着により好適な細孔構造を有する高密度 ACF の調製に継続的に取り組んでいる。

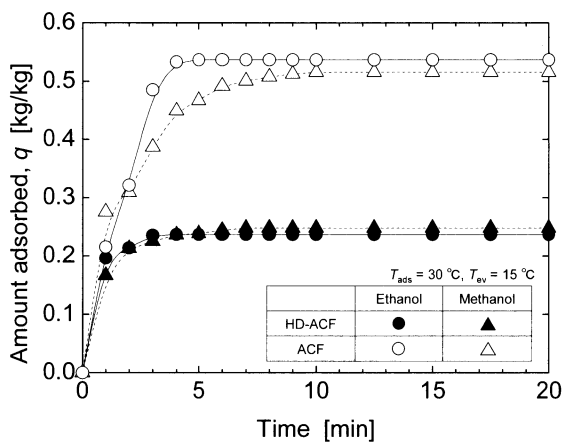


図6 HD-ACF およびフェルト状 ACF のアルコール蒸気吸着量の経時変化

5.3 冷媒蒸気有効吸着量と冷却効果の算出

着目する吸着系の吸着式冷凍機への適用性は、冷凍機操作温度範囲をカバーする図5のような吸着等温線に基づいて平衡論的に定量評価することができる。なお、ここで紹介する評価法では温度(圧力)以外の操作因子や装置条件を考慮していないことに注意していただきたい。

図7に、HD-ACF/メタノール系の実測吸着平衡データ(図5)を吸着量-温度線図にまとめ直したものを示す。図中の横軸には飽和水蒸気温度 T_{sv} (副軸: 飽和蒸気圧 P_{sv}) をとり、吸着材層温度(吸着温度 T_{ads} もしくは脱着再生温度 T_{reg}) をパラメータとした。本図に基づいて、例えば、吸着式冷凍機の吸着過程が吸着温度 30°C、蒸発温度 10°C で操作される場合の HD-ACF に対するメタノール蒸気の最大吸着量 q_{max} は、30°C の吸着等温線と $T_{sv} = 10^\circ\text{C}$ の波線の交点から求められ、 $q_{max} = 0.241 \text{ kg-MeOH/kg- (HD-ACF)}$ となる。一方、脱着

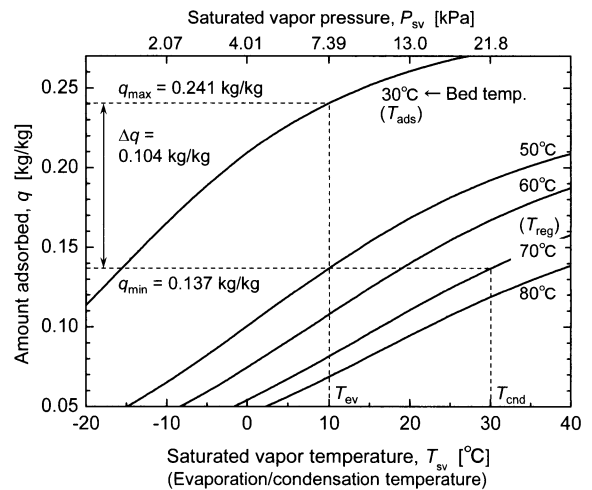


図7 HD-ACF/メタノール系の吸着量-温度線図

再生過程を再生温度 $T_{reg} = 70^\circ\text{C}$ 、凝縮温度 $T_{cnd} = 30^\circ\text{C}$ で操作する場合は、同様に 70°C の吸着等温線と $T_{sv} = 30^\circ\text{C}$ の波線の交点から再生時最小(残留)吸着量 $q_{min} = 0.137 \text{ kg-MeOH/kg- (HD-ACF)}$ が得られる。ゆえに、この操作温度条件での有効蒸気吸着量は $\Delta q = q_{max} - q_{min} = 0.104 \text{ kg-MeOH/kg- (HD-ACF)}$ となる。

有効蒸気吸着量が見積もられれば、着目吸着系の冷熱生成能を次式により評価することができる。

$$CE_w = \Delta q \cdot \Delta H_{ev} \quad (1)$$

ここで、 $CE_w [\text{J/kg}]$ は吸着材単位重量当たりの冷熱生成量(一般に冷却効果(Cooling Effect)と呼ばれる)を表し、 $\Delta H_{ev} [\text{J/kg}]$ は冷媒の蒸発潜熱である。つまり、ここでの冷却効果にはサイクル中で実際に冷媒が凝縮温度から蒸発温度まで変化する際の顕熱量は考慮されていない。また、吸着熱交換器の所要容積を検討する場合には、次式によって吸着材の見掛けの単位体積当たりの冷却効果 CE_v を算出すると便利である。

$$CE_v = \rho_b \cdot CE_w \quad (1)$$

ここで $\rho_b [\text{kg/m}^3]$ は吸着材のかさ密度を表す。

5.4 操作温度条件と冷却効果の関係

上記の手順に従い、HD-ACF、フェルト状 ACF、GAC のそれぞれの吸着材と、冷媒としてメタノールを組み合わせ、吸着過程: $T_{abs} = 30^\circ\text{C}$ 、 $T_{ev} = 10^\circ\text{C}$ 、脱着再生過程: $T_{reg} = 70^\circ\text{C}$ 、 $T_{cnd} = 30^\circ\text{C}$ の温度条件で吸着式冷凍機を作動させた場合の冷却効果 CE_w 、 CE_v を求めた結果を表2に示す。

フェルト状 ACF に比べて HD-ACF のメタノー

ル蒸気有効吸着量 Δq は少なく、その CE_w 値はACFの場合の56%にとどまる。しかし、単位体積当たりの冷却効果 CE_v は、HD-ACFのかさ密度が他に比べて大きいため、ACF系の7.1倍、GAC系の1.9倍となり、吸着材の高密度化が吸着式冷凍機の装置容積の50~60%を占める吸着熱交換器の小型化に極めて有効であることがわかる。

表2 冷却効果の比較

Adsorbate		Methanol		
Adsorbent		HD-ACF	ACF	GAC
Δq	[kg/kg]	0.104	0.185	0.093
CE_w	[kJ/kg]	126	225	113
CE_v	[MJ/m ³]	95.8	13.5	50.9

注) GAC: BET 比表面積 1045 m²/g, 細孔容積 0.459 cm³/g, 平均細孔径 0.88 nm

図8に、HD-ACF/メタノール系における吸着材体積基準の冷却効果 CE_v に及ぼす蒸発温度および再生温度の影響を示す。なお、 T_{ads} と T_{cnd} は夏場でも確保可能な冷却水の温度として30°Cを選択した。本図より、蒸発温度と再生温度のいずれか、もしくは両方が上昇するにともなって冷却効果 CE_v が増大することがわかる。これは、蒸発温度の上昇により吸着過程における冷媒メタノールの蒸気圧が上がり、HD-ACFへの蒸気吸着量が増大するために、また、脱着再生過程では再生温度の上昇、つまり、吸着材の温度が上昇すると冷媒の脱着がより一層進行するために、いずれの場合も1サイクル中での冷媒蒸気移動量が増大することに起因する。

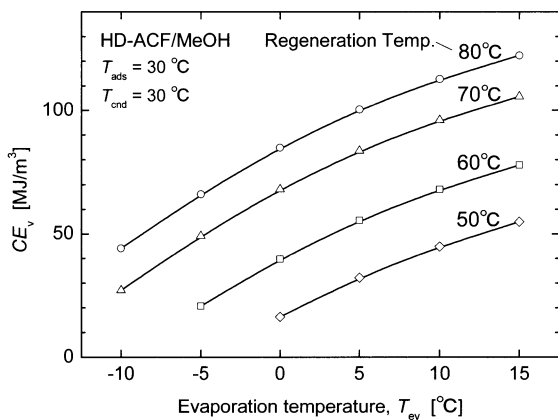


図8 冷却効果に及ぼす蒸発温度、再生温度の影響

6. おわりに

吸着式冷凍機は周囲環境温度に比較的近い低温廃熱を駆動源に利用して有用な冷熱を取り出し得る魅力的な熱源機器であり、今後の更なる省エネルギー化の推進には欠かせない技術のひとつに挙げられる。本稿の表1に例示した技術的課題が改善・解決され吸着式冷凍機が社会に広く普及することを切望する。

参考文献

- [1] 化学工学会エネルギー部会編, 亀山秀雄監修, 加藤之貴編集, 骨太のエネルギーロードマップ, 化学工業社 (2005).
- [2] Miller, E. B., Refrigerating Eng., **17-4** (1929) 103.
- [3] 株式会社前川製作所ホームページ <http://www.mycomj.co.jp/>
- [4] エネサーブ株式会社ホームページ <http://www.eneserve.co.jp/>
- [5] 社団法人日本冷凍空調工業会ホームページ http://www.jraia.or.jp/frameset_statistic.html
- [6] 渡辺藤雄, 小塚淳, 尾前純也, 汲田幹夫, 架谷正信, 化学工学論文集, **20-3** (1994) 339.
- [7] 井上誠司, 井上哲, 小林敬幸, 化学工学会第37回秋季大会研究発表講演要旨集, (2005) O104.
- [8] Poyelle, F. et al., Ind. Eng. Chem. Res, **38-1** (1999) 298.
- [9] Guilleminot, J. J. et al., Heat Recovery System & CHP, **13-4** (1993) 297.
- [10] Bonaccorsi, L. et al., Micropor. Mesopor. Mater., **91** (2006) 7.
- [11] Restuccia, G. et al., Proc. Int. Sorption Heat Pump Conf. '99, (1999) 343.
- [12] Tamainot-Telto, Z. and Critoph, R. E., Int. J. Refrig., **20-2** (1997) 146.
- [13] 金森道人, 葛山弘一, 渡辺藤雄, 松田仁樹, 架谷正信, 辻本聡一郎, 栢原義孝, 化学工学論文集, **24-1** (1998) 131.
- [14] Kumita, M. et al., J. Chem. Eng. Japan, **36-7** (2003) 812.
- [15] Kumita, M. et al., Proc. 10th APCCChE Cong., (2004) 2G-11.
- [16] Miura, K. et al., Carbon, **38** (2000) 119.