

PNIPAM ゲルを使用した低温再生吸着冷凍システムの構築

山口義幸・前田直樹
機械工学専攻

Construction of a Low-Temperature Regenerative Adsorption Refrigeration System Using PNIPAM Gel

Yoshiyuki YAMAGUCHI and Naoki MAEDA

Department of Mechanical Engineering

Abstract

Adsorption refrigerators are refrigeration systems that utilize waste heat to generate cooling. Existing adsorption refrigerators use silica gel or zeolite as the adsorbent for water vapor. In contrast, it is anticipated that using PNIPAM gel—which exhibits a property where its water retention capacity changes significantly with temperature—as the adsorbent material will enable regeneration at lower temperatures than conventional methods. In this study, a test unit for an adsorption refrigerator was constructed to measure its refrigeration performance, comparing cases with PNIPAM gel and silica gel as adsorbents. As a result, PNIPAM gel showed approximately 1.3 times higher cooling performance than silica gel under the present experimental conditions.

Keywords: Adsorption refrigerator, Adsorbent material, Temperature-responsive material, PNIPAM gel

1. 緒言

産業活動や日常生活においてエネルギーが有用な仕事に変換された後、その大部分は 200 °C 以下の低温熱として排出される。このような低温熱エネルギーはエネルギー密度が低く、回収・再利用のための設備コストが高いことから、依然として未利用のまま廃熱として放出されている場合が多い。一方、近年では省エネルギーおよび脱炭素化の要請を背景として、産業プロセス等における低温廃熱の有効利用が重要な研究課題として位置づけられている。また、再生可能エネルギー利用の観点から、太陽熱を含む低温熱エネルギーの高度利用技術に対する関心も高まっている。

低温熱エネルギーの有効利用技術として、熱駆動型ヒートポンプは重要な位置を占める。熱駆動型冷凍機は吸収式、吸着式およびケミカル式に分類されるが、その中でも吸着式冷凍機は、60～80 °C 程度の比較的低温な熱源でも駆動可能である点に特徴があり、低温廃熱利用技術として期待されている[1,2]。

吸着式冷凍機は、吸着材を高温側熱源によって加熱し冷媒蒸気を脱離させる脱着過程と、吸着材を中温側熱源により冷却し冷媒蒸気を吸着させる吸着過程を交互に行うことで冷凍サイクルを構成している。吸着過程では吸着材による冷媒蒸気の吸着に伴って系内圧力が低下し、蒸発器内で冷媒が蒸発する際に低温熱源から熱が吸収され、冷凍効果が得られる[3,4]。一般的な装置構成としては、真空容器内に配置された一対の吸着材熱交換器と、凝縮器および蒸発器からなり、吸着材熱交換器が交互に吸着・脱着動作を行うことで連続運転が可能となっている。

このように吸着式冷凍機の基本原則自体は確立されているものの、実用化はビル・工場用途などに限定されており、広範な普及には至っていない。その要因として、装置の大型化、成績係数 (Coefficient of Performance: COP) の低さ、および初期導入コストの高さが指摘されている[5]。特に、低温熱源で駆動可能な吸着式冷凍機においては、単位体積当たりの冷凍能力が小さいことが、小型化を阻害する主要因となっている。したがって、吸着式冷凍機の小型高性能化を実現するためには、吸着材の吸脱着特性の向上と、吸着材熱交換器における熱・物質移動特性の改善が不可欠であり、新規吸着材の探索および評価が重要な研究課題となっている。

これまでに、吸着式冷凍機の高性能化を目的として、さまざまな吸着材に関する研究が行われてきた。例えば、汲田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可能な活性炭素繊維 (ACF: Activated Carbon Fiber) に着目し、ホットプレス法による高密度成形吸着材の開発を試みている[6]。また、Sahara は吸着材にシリカゲル、冷媒に水を用いた三段吸着式冷凍機を提案し、単段式と比較してより低い熱源温度での駆動が

可能であることを報告した[7,8]. さらに、Critoph は強制対流吸着サイクルを導入することで物質移動を改善し、吸着冷凍機の高効率化が可能であることを示唆している[9]. これらの研究から、水を冷媒とする吸着式冷凍機においては、シリカゲルが代表的な吸着材として広く用いられていることがわかる。

一方、水-シリカゲル系吸着式冷凍機では、吸着材熱交換器が装置体積の大部分を占めており、COP を維持したまま装置を小型化することが技術的課題となっている。この課題に対し、より低温で水蒸気の脱着が可能な吸着材を適用することが有効な解決策の一つと考えられる。そこで本研究では、特定の温度域において水蒸気吸着量が大きく変化する機能性材料である温度応答性ゲルに着目した。

温度応答性ゲルの代表例として、poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) ゲルが挙げられる。PNIPAM ゲルは、N-isopropylacrylamide (NIPAM) を重合架橋して得られるハイドロゲルであり、約 32 °C 付近に下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature: LCST) を有する。LCST 以下では高い親水性を示して吸水膨潤する一方、LCST 以上では疎水性が増大し、体積収縮とともに水を放出するという顕著な温度応答特性を示す。この特性を利用した温度応答性吸着材については、熱・湿度制御分野への応用を中心として体系的なレビューが報告されている[10]。

また、PNIPAM ゲルとシリカゲルの水蒸気吸着特性を比較した研究も既に報告されており、条件によっては PNIPAM ゲルがシリカゲルよりも大きな有効吸着量を示すことが示されている[11]. 筆者らの研究室においても、自作した PNIPAM ゲルと市販のシリカゲルについて、重量法による水蒸気吸着量の変化を計測し比較したところ、低温再生条件において、PNIPAM ゲルに優位性が見られた[12]. しかしながら、これらの研究の多くは材料特性評価にとどまっており、温度応答性ゲルを実際の吸着式冷凍機の吸着材として用い、冷凍サイクル全体の性能を実験的に評価した研究例は限定的である。

そこで本研究では、温度応答性ゲルを吸着材として用いた吸着冷凍システム実験装置をし、低温熱源条件下におけるその有用性を実験的に検証することを目的とする。具体的には、従来用いられてきたシリカゲルと PNIPAM ゲルを吸着材として用いた場合の吸着冷凍サイクル性能を比較評価するとともに、PNIPAM ゲルを用いた際の最適動作条件について検討を行う。

2. 温度応答性ゲルの作製

PNIPAM ゲルの合成は、ラジカル重合による一般的な方法に基づいて行った[13,14]. 以下に、本研究で採用した作製手順の概要を示す。

まず、N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) および架橋剤である N,N'-メチレンビスアクリルアミド (MBAA) を所定量秤量し、蒸留水中に投入した。これをスターラーにより約 1 時間攪拌して完全に溶解させた後、溶液を約 5 °C まで冷却した。次に、重合開始剤として過硫酸アンモニウム (APS) を溶解し、さらに架橋促進剤である N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) を添加した。TEMED 添加後、溶液は速やかに白濁し、重合反応が進行してゲル化した。この際、重合反応に伴う発熱を抑制するため、容器周囲を氷水で冷却しながら反応を進行させた。

得られたゲルは、作製直後には含水率が高く脆い状態であるため、細分化加工が容易である。本研究では、ゲルを機械的に細かく加工した後、ザルを用いて粒径を調整した。吸着式冷凍機への適用においては、吸着材の表面積を大きくすることが重要であるため、可能な限り小粒径とすることが望ましい。加工後のゲルは、蒸留水中に 1 日浸漬して未反応成分を除去した後、55 °C に設定した低温恒温器内で 2 日間乾燥させた。

乾燥後の粒子の累積粒度分布を Fig.1 に示す。グラフの縦軸は、体積基準の累積相対度数である。粒子径は比較格子を描いた面上にサンプル粒子を置いて撮影した画像から得られる有効投影面積から推定し、各粒子の体積は輪郭のフィレット径から回転楕円体近似して計算した。計測の結果、PNIPAM ゲルの粒子径分布は体積基準で、 $D_{v10} = 0.487 \text{ mm}$ 、 $D_{v50} = 0.903 \text{ mm}$ 、 $D_{v90} = 1.432 \text{ mm}$ であった。

なお、ゲル作製時には重合反応に伴う発熱に注意が必要である。冷却を行わずに作製した場合、得られたゲルは弾性が高く白色を呈したのに対し、冷却下で作製したゲルは透明で脆い構造を示した。また、簡易的な吸水試験を行った結果、冷却下で作製したゲルの方が約 2 倍程度多く水を吸着することが確認された。これは、重合が疎水性状態で進行したことにより、ゲル内部構造が変化したためであると考えられる。このことから、PNIPAM ゲルの作製においては反応中の温度制御が重要であり、一度に大量に合成すると除熱が不十分となり、ゲル内部と外部で性質が不均一となる可能性がある点に留意する必要がある。

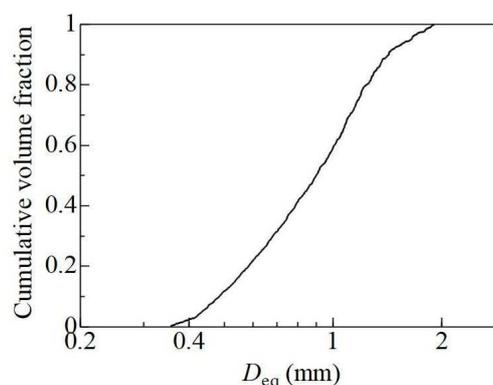


Fig.1 Cumulative particle size distribution of PNIPAM gel

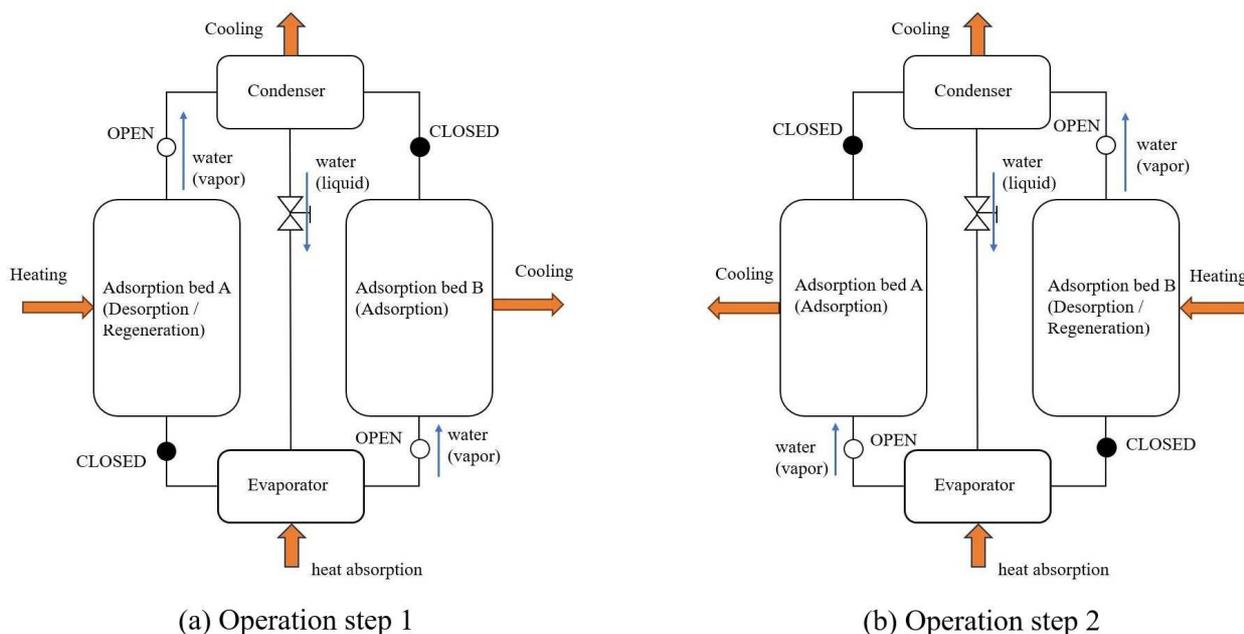


Fig.2 Schematic diagrams of the operating principle of the adsorption refrigeration cycle

3. 吸着式冷凍機

3.1 動作原理

本研究で用いた吸着式冷凍機は、蒸発器、凝縮器、および 2 つの吸着床(吸着床 A および吸着床 B)から構成されており、これらの吸着床が交互に吸着および脱着を行うことで冷凍サイクルを形成する。冷媒には水を用い、吸着床には吸着材を充填している。

Fig.2(a) に運転ステップ 1 (step 1) を示す。このステップでは、吸着床 A を加熱することで脱着(再生)を行い、吸着床 A から放出された水蒸気は凝縮器へ流入する。凝縮器では冷却により水蒸気が液化され、その後、重力により蒸発器へ戻される。一方、吸着床 B は冷却されており、蒸発器内で発生した水蒸気を吸着する。蒸発器内では液体の冷媒が蒸発する際に蒸発潜熱を奪うため、冷凍効果が得られる。

次に、Fig.2(b) に運転ステップ 2 (step 2) を示す。step 2 では、吸着床 A および B の役割が入れ替わり、吸着床 B が加熱されて脱着を行い、吸着床 A が冷却されて吸着を行う。このように 2 つの吸着床が交互に吸着および脱着を繰り返すことで、連続的な冷凍運転が可能となる。

各運転ステップの切り替え時には、すべてのバルブを一旦閉じた状態とし、吸着床の予熱および予備冷却を行う切り替え過程を設けている。この切り替え過程により、次の運転ステップにおける吸着および脱着が安定して進行するよう調整している。なお、本研究では、この切り替え過程を独立した運転工程としては定義せず、step 1 と step 2 の間の過渡的な操作として扱う。

以上の運転ステップを周期的に繰り返すことにより、本研究で用いた 2 ベッド型吸着式冷凍機は冷凍サイクルを構成する。

3.2 実験装置概略

本研究で用いた吸着冷凍システム実験装置の概略図を Fig.3 に示す。本装置は、蒸発器(①)、吸着器 A(②)、吸着器 B(③)、凝縮器(④)の 4 つの主要構成要素と、それらを接続する配管およびバルブから構成されている。吸着器 A、B の内部には吸着材を充填して吸着床としている。Fig.3 は、Step2 の状態を表しており、図が複雑になり過ぎることを避けるために簡略化しているが、各吸着器の下部にヒーターを設置し、その外側下部と上部に放熱ファンを設置している。

蒸発器および凝縮器は同一構造とし、いずれも内寸が縦 80 mm、横 130 mm、高さ 30 mm の直方体形状とした。蒸発器には液体冷媒として水を保持し、蒸発時に蒸発潜熱を奪うことで冷凍効果を得る。一方、凝縮器では再生工程において吸着床から放出された水蒸気を冷却し、凝縮・液化した冷媒を蒸発器へ戻す。

吸着器 A および吸着器 B は同一構造とし、内寸が直径 110 mm、高さ 25 mm の円筒形容器とした。本研究では吸着器を 4 個製作し、2 個を 1 組として吸着器 A および吸着器 B として運転した。すべての吸着器を同一寸法・同一構造とすることで、運転ステップ切り替え時における吸着床間の条件差を最小限に抑えている。

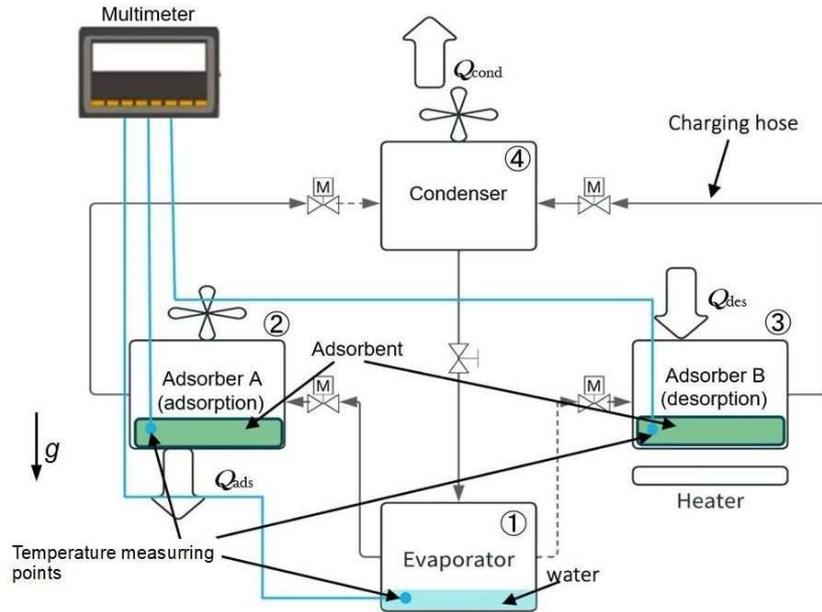


Fig.3 Overview of the experiment (during Step 2 operation)

凝縮器は装置上部に配置し、空冷ファンを用いて冷却を行った。再生工程で吸着床から放出された水蒸気は凝縮器へ流入し、冷却によって液化された後、重力により蒸発器へ戻される。

本実験装置では、一般的な吸着式冷凍機で用いられる温水および冷却水による熱交換方式の代わりに、ヒーターによる加熱および空冷による冷却を採用した。これは、本研究の主目的が吸着材 (PNIPAM ゲルおよびシリカゲル) の性能比較にあり、装置構成を簡素化することで、吸着材の違いによる影響を明確に評価するためである。

3.3 実験装置

装置本体の構造材料には、内部の観察が可能であり、かつ加工性と耐熱性に優れた透明硬質ポリ塩化ビニル (PVC) を主に用いた。加熱および冷却を行う必要がある面については、熱伝導性を考慮してアルミニウム板を使用した。蒸発器は外部との熱交換を考慮し、下面のみをアルミニウム板とし、その他の面は透明塩化ビニル板で構成した。一方、吸着器は気密性を確保するため、側面を透明塩化ビニル板から削り出して作製し、上下面にはアルミニウム板を用いた。凝縮器は、上面をアルミニウム板、それ以外を透明塩化ビニル板で構成し、上面からの冷却により水蒸気を凝縮させる構造とした。

異種材料間の接続部における気密性を確保するため、塩化ビニル部材とアルミニウム部材の接合部には、真空用途に適した O リングを用いた。これにより、減圧環境下での冷媒漏れを防止している。各機器は、L 型アングル材で作製したフレームにボルト固定することで、装置全体の剛性を確保した。

加熱源には電気ヒーターを用いた。本研究では、ヒーター自身の冷却も考慮し、アルミニウム基材に溝加工を施し、その中にセラミック管を挿入し、内部にニクロム線を通した構造のヒーターを作製した。ヒーターは、印加電圧 50 V において最大 250 W 程度の加熱能力を発揮するよう設計した。

温度計測には T 型熱電対を用いた。氷水を入れたデュワー瓶を零接点とし、マルチメータ (KEITHLEY 2701 型に 7700 型 20-channel マルチプレクサを組み込んだもの) を用いて熱起電力を測定した。T 型熱電対は素線径 0.32mm のビニル被覆ダブル線を容器側面から挿入し、吸着器においては下面の中央、伝熱面から 1mm 離れた位置に測温接点を配置した。蒸発器においては、下面中央で下面から 2mm 上に、凝縮器においては、上面中央で伝熱面に接するように設置した。素線と被覆に剛性があるため、測温接点の位置を保つことができる。吸着器に 30g の PNIPAM ゲル粒子を入れたとき粒子層の厚さはおよそ 6mm であった。このように測温接点を配置することで、吸着材、蒸発器内の液体水および凝縮器伝熱面の代表温度を測定した。

本実験の温度変化は非常に遅いため、熱起電力を 100mV レンジで 0.1 μ V まで表示することで 0.01K の分解能での温度計測が可能となっている。また、特に精度が必要な蒸発器内の温度は、単一の熱電対で測定するので、熱電対の個体差が排除され、零接点の氷水を攪拌しながら測定することで、 ± 0.1 K の精度が得られる。

各機器の加熱および冷却、ならびにバルブの開閉制御には、ESP32-DevKitC (ESP-WROOM-32) 開発ボードを用いた。制御信号は 5 V リレーを介して各機器に入力し、USB 電源により駆動した。この制御系により、運転ステップの切り替えおよび切り替え過程における予熱・予備冷却操作を自動化した。

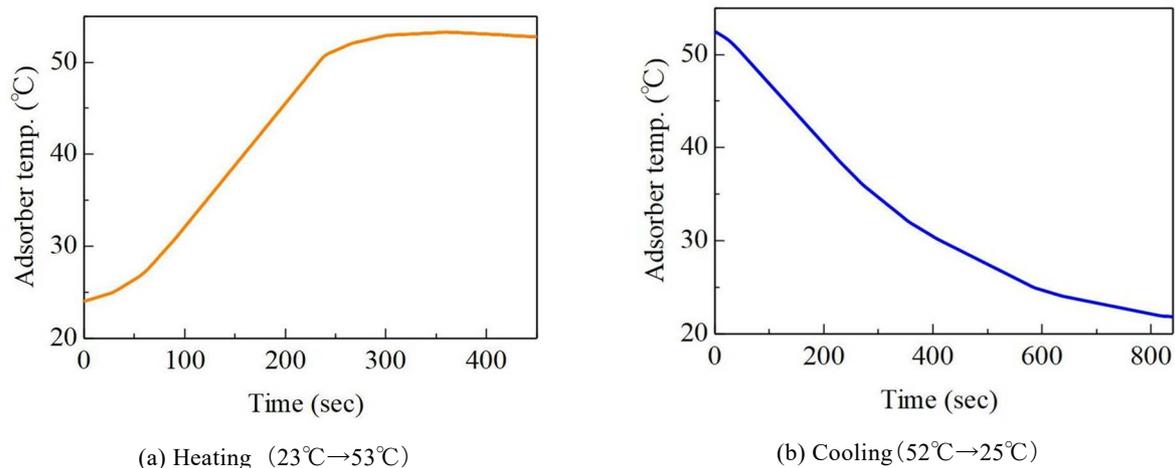


Fig.4 Temperature responses of the adsorber during heating and cooling processes

4. 予備試験

本章では、製作した吸着冷凍システム実験装置を用いて、冷凍サイクル評価を行うための基礎的妥当性を確認することを目的とする。具体的には、(i)真空保持性能、(ii)吸着器の温度制御特性、(iii)蒸発器に対する外部環境の影響、(iv)既存吸着材であるシリカゲルを用いた冷凍動作の確認を順に行い、本装置が吸着材性能の比較評価に適用可能であることを示す。

4.1 真空保持試験

吸着式冷凍機では、冷媒として用いる水の蒸発・吸着現象を支配的に生じさせるため、装置内部を十分に低圧な状態に保ち、非凝縮性ガスの影響を極力排除する必要がある。本実験では、装置内部を真空ポンプにより -100 kPa まで減圧した後、バルブを閉じて真空ポンプを停止して、24 時間放置し、圧力変化を測定した。内部圧力はアナログ圧力計により 1kPa の桁まで読み取った。

測定の結果、24 時間経過後の圧力変化はおよそ 5 kPa であった。このことは外気が少しずつ流入し、1時間当たり約 0.2 kPa 非凝縮性ガスの分圧が上昇することを意味している。25 °Cにおける水の飽和蒸気圧は約 3.2 kPa であり、4~5 時間の実験を行う間に予想される圧力上昇 1kPa はこれより小さい。さらに、装置を分解組立して複数回真空保持試験を行ったが、いずれもほぼ同じ圧力変化が観測された。このことから、本実験装置は、完全な気密性を有するとは言い難いが、吸着材の種類や量を変えて冷凍効果を比較することは可能と判断した。

次に、吸着床の加熱・冷却操作に対する温度応答を評価する。

4.2 吸着器の温度応答特性

吸着式冷凍機では、吸着器を加熱・冷却することで吸着と脱着の工程を切り替える。そのため、各工程に必要な加熱および冷却時間を把握することは、冷凍サイクル条件の設定において重要である。

本実験では、外気温 23 °Cの環境下において、吸着器単体を対象に温度応答を測定した。加熱時は初期温度 25 °Cから目標温度 50 °C、冷却時は初期温度約 52 °Cから目標温度 25 °Cとし、その温度変化を記録した。

Fig.4(a) に加熱時の温度応答を示す。外気温 23.0 °Cの環境下において、吸着床を加熱した結果、目標温度である 50 °C付近に到達するまでに約 300 s を要した。本装置では安全のため、サーモスタットを用いて、ヒーターの最高温度を 60 °Cに制限しているが、外部への放熱とのバランスにより、温度は約 53 °Cで飽和することが確認された。

Fig.4(b) に冷却時の温度応答を示す。約 52 °Cから冷却を開始した場合、吸着床温度が 25 °C付近に到達するまでに約 800 s を要した。加熱に比べ冷却に長時間を要するのは、ヒートシンクによる放熱性能が支配的であるためと考えられる。

以上の結果より、実際の運転におけるばらつきを考慮し、本研究では切替過程における予熱時間を 420 s、予備冷却時間を 900 s と設定した。

以上により、吸着床の温度制御条件は決定された。次に、冷凍効果の評価において外部環境が測定結果に及ぼす影響を検討する。

4.3 蒸発器における外部環境の影響

本研究で製作した装置は、第 3 章で示したように全体が外部環境に露出した構造となっている。吸着器、再生器および

凝縮器は加熱・冷却によって強制的に温度制御されるため、外部環境の影響は比較的小さい。一方、冷凍効果を直接評価する蒸発器は外部からの熱侵入の影響を受けやすい。

そこで、蒸発器に対して断熱を施した場合と施さない場合について温度変化を比較した。断熱は蒸発器を発泡スチロールの箱に収めて内部のすき間にポリウレタン繊維断熱材を詰めて行った。外気温 25 °C、初期温度 22 °C の条件で測定した結果を Fig.5 に示す。図より、断熱を施さない場合には蒸発器温度が時間とともに上昇しており、外部からの熱侵入が測定結果に大きく影響していることが分かる。一方、断熱を施した場合、0.5°C の温度上昇に 75 分を要しており、熱侵入の影響は大幅に低減されている。

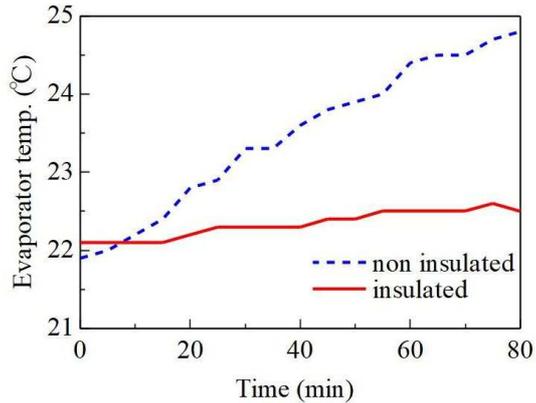


Fig.5 Effect of thermal insulation on the evaporator temperature

Fig.5 の結果から蒸発器の熱コンダクタンスの概算値を計算できる。寸法と素材から容器の熱容量はおよそ 1kJ/K と見積もられ、これに温度上昇 0.5K を掛けると熱侵入量になる。熱侵入量をかかった時間 75 分 (=4500s) で割った値が熱侵入率で、これを周囲環境との温度差で割ると熱コンダクタンスが得られる。この実験での温度差はおよそ 3K なので、蒸発器の熱コンダクタンスの概算値は 0.037W/K と見積もられる。この値は装置のサイズに対して十分小さく、よく断熱されていると言える。ただし、熱コンダクタンスは零にはできないため、冷凍効果が小さい場合には熱侵入の影響が相対的に大きくなるので、注意して実験結果を評価する必要がある。

これらの条件を踏まえ、次にシリカゲルを用いた吸着冷凍サイクルの動作試験を行い、本装置の基本的な冷凍性能を評価する。

4.4 シリカゲルを用いた吸着式冷凍サイクル

本研究で製作した実験装置の基本的な特性を把握するため、吸着材としてシリカゲルを用いた冷凍サイクル実験を行った。使用したシリカゲルは林純薬工業株式会社製のシリカゲル(青)中粒である。実験に用いたシリカゲルの粒子径分布について、第 2 章で述べた PNIPAM ゲルの場合と同様にして評価した結果を Fig.6 に示す。シリカゲルの粒子径は体積基準で、 $D_{v10} = 2.848 \text{ mm}$ 、 $D_{v50} = 3.246 \text{ mm}$ 、 $D_{v90} = 3.661 \text{ mm}$ であった。

前述の PNIPAM ゲルの体積基準平均粒子径は、 $D_{v50} = 0.903 \text{ mm}$ なので、シリカゲル粒子は PNIPAM ゲルに比べて約 3.7 倍大きい。一方、文献によれば、一般的なシリカゲルの BET 比表面積は 380~650 m^2/g [15]、PNIPAM ゲルは、2.91 m^2/g [16]と報告されており、両者の比表面積には二桁以上の差がある。吸着平衡量は主として比表面積および細孔構造に依存するため、容量の観点ではシリカゲルが有利と考えられる。一方、吸着速度が粒子内拡散に支配される場合、時定数は粒子半径の二乗に比例するため、粒径の小さい PNIPAM ゲルは速度論的には有利となる可能性がある。したがって、両材料の優劣は、吸着容量と物質移動速度のトレードオフにより決まると考えられる。

本研究では装置の動作確認のために市販のシリカゲルを用いた。シリカゲルと PNIPAM ゲルの結果を定量的に比較する際には、粒子径の違いが物質移動速度に影響を及ぼす可能性がある点に留意する必要がある。特に、シリカゲルの粒子径を PNIPAM ゲルと同程度まで小さくした場合には、拡散距離の短縮により吸着速度が向上し、性能評価が変化する可能性がある。

4.4.1 シリカゲルの冷凍効果推定

Fig.7 は、シリカゲルを用いた吸着冷凍サイクルの冷凍効果を、横軸に吸着器 1 台あたりのシリカゲル質量、縦軸に蒸発器の温度低下 ΔT を取って表したものである。図中の Prediction は、吸着材の温度を設定温度で一樣と仮定し、蒸発器への熱侵入を考慮しない理想的な条件を仮定して推定した理論値である。本項ではこの推定値について説明し、次項で実験結果と比較する。

理想的な条件下で、蒸発器の熱容量を C 、1 サイクル当たりの蒸発器での吸熱量を Q とすると n サイクル運転する間の蒸発器の温度低下は次式で表される。

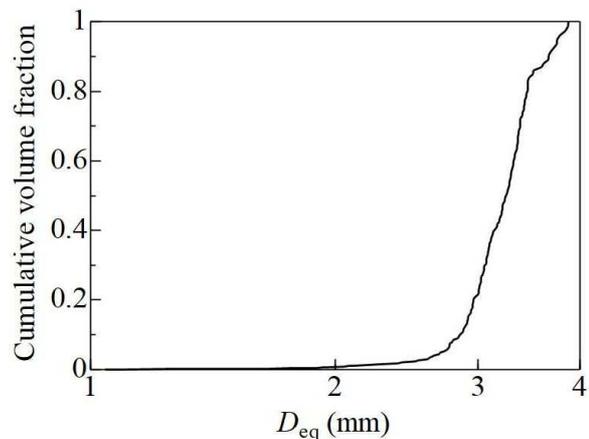


Fig.6 Cumulative particle size distribution of silica gel

$$\Delta T = n Q / C \quad (1)$$

吸着材質量を M 、冷媒の蒸発潜熱を L 、有効吸着量を ΔW とすると、吸熱量 Q は次式で与えられる。

$$Q = 4ML\Delta W \quad (2)$$

これより、prediction 直線の勾配を α とすると、グラフの横軸は吸着器1台当たりの吸着材充填量であることに注意して、

$$\Delta T = 4\alpha M, \quad \alpha = nL\Delta W / C \quad (3)$$

となる。有効吸着量 ΔW が分かれば温度低下を計算できるが、残念ながら正確な ΔW は不明である。そこで、吸着材の量が少ないときには吸着床の温度が一樣になっていると仮定して、 M が最も小さな測定点を通る直線を prediction として示した。この直線の傾きは $\alpha = 4.75 \times 10^{-2} \text{ K/g}$ であった。このようにして得られる温度低下の推定値は、静的解析の推定値より小さく、より現実のサイクルに近いが、Fig.8 の prediction は、当初の仮定に反して、熱侵入の影響を完全には排除できていない実験に基づいているため、吸着速度を考慮した理論的最大値よりは小さめの値を見積もっている可能性がある。

次に、吸着速度を考慮した有効吸着量の理論式を紹介し、prediction の妥当性について検討する。

吸着量 W の時間変化は、一次遅れで追従すると仮定すると平衡吸着量 W_{eq} 、時定数 τ を用いて、

$$\frac{dW}{dt} = \frac{W_{eq} - W}{\tau} \quad (4)$$

と表される。この式から、平衡有効吸着量を ΔW_{eq} とすると、1 サイクル中の吸着時間と再生時間が等しく t_{ads} のとき、1 サイクルの有効吸着量 ΔW は、

$$\Delta W = \Delta W_{eq} \frac{1 - e^{-a}}{1 + e^{-a}}, \quad a = \frac{t_{ads}}{\tau} \quad (5)$$

と求められる。

本実験に先立って行われた重量法による平衡吸着量の測定実験[12]によると、シリカゲルの平衡有効吸着量は $\Delta W_{eq} = 0.227 \text{ kg/kg}$ であった。熱容量 C は、蒸発器内の水の量によって変化するが、蒸発器の寸法から見積もって $C = 2 \text{ kJ/K}$ とする。水の蒸発熱 $L = 2.44 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$ (25°C)、 $n = 2$ を用いて、式(5)から時定数 τ を逆算すると、約 2.5 時間となる。

線形駆動力 (Linear Driving Force, LDF) モデル近似によると、球状粒子における粒内物質移動係数 k は次式で表されることが知られている[17]

$$k = \frac{15D_s}{R^2} \quad (6)$$

ここで R は粒子半径、 D_s は粒内有効拡散係数である。LDF モデルでは時定数は $\tau = 1/k$ と定義されるため、

$$D_s = \frac{R^2}{15\tau} \quad (7)$$

が得られる。本研究で用いた粒径 3 mm ($R = 1.5 \times 10^{-3} \text{ m}$) のシリカゲルについて、推定された $\tau \approx 2.5 \text{ h}$ (9000 s) を上式に代入すると

$$D_s \approx 1.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (8)$$

となる。

Santos らは、Sakoda and Suzuki に基づく同様の LDF モデルを用い、粒内拡散係数を Arrhenius 型で与えており、

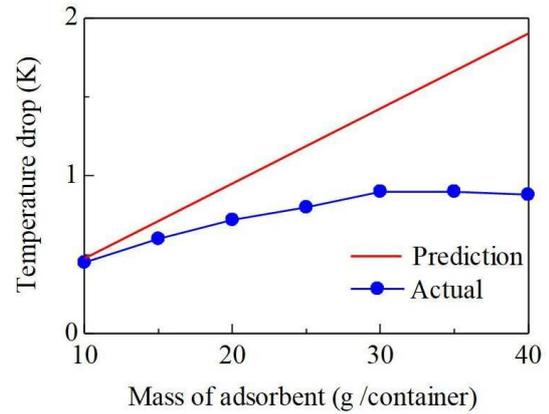


Fig.7 Cooling capacity of silica gel

室温付近において $D_s \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーであると報告している[18].

したがって、本研究で半実験的に推定された冷凍効果の prediction は、既報の粒内拡散係数と整合する。

4.4.2 最適吸着材量および観測サイクル数の検討

初めに、吸着材質量が冷凍性能に及ぼす影響を調べるため、吸着器 1 台あたり 10~40 g の範囲で質量を変化させ、2 サイクルの蒸発器の温度低下を測定した。結果を Fig.7 に示す。

Fig.7 より、実測値は予測値と比較して質量増加に伴う冷凍性能の向上が次第に小さくなり、30 g 以上ではほとんど変化しないことが分かる。これは、一様温度を仮定した冷凍効果は吸着材質量に比例して増えるが、実際の温度分布は一様ではなく、伝熱面から離れた位置では温度応答が遅れるので、吸着材の量が増加して層が厚くなると、十分に機能しない吸着材の割合が増えるためであると考えられる。

以上の結果から、以降の実験では吸着器 1 台あたりのシリカゲル質量を 30 g とした。

次に、同条件で冷凍サイクルを 6 回繰り返した際の蒸発器温度変化を Fig.8 に示す。周囲温度は 22 °C であった。3 サイクル目以降は蒸発器温度の低下が緩やかになっているが、これは前述の蒸発器への熱侵入と吸着材の伝熱制約、および後述する蒸発器温度低下に伴う吸着駆動力の減少が影響していると考えられる。4 サイクル目と 6 サイクル目の間の温度低下は 0.1°C を下回っており、6 サイクル目以降の温度低下はさらに小さくなると予想される。このことを踏まえて、実験時間の制約から以降の実験では最大 6 サイクルまで観測することにした。

以上の予備試験結果を踏まえ、次章では本装置を用いて PNIPAM ゲルの冷凍性能を評価し、シリカゲルとの比較を行う。

5 PNIPAM ゲルの冷凍性能

5.1 吸着冷凍サイクルの静的解析

吸着冷凍機における冷凍性能は、吸着材が 1 サイクル中に循環させる冷媒量、すなわち有効吸着量によって支配される。そこで本節では、PNIPAM ゲルの水蒸気吸着特性に基づき、吸着冷凍サイクルの静的解析を行い、理論的な冷凍効果を評価する。

PNIPAM ゲルを減圧した水蒸気雰囲気中に設置し、水蒸気源温度を 25.0 °C に固定した状態で、試料温度を 50 °C から 26.5 °C まで段階的に低下させ、各温度において十分な保持時間を設けた後に質量を測定した。その結果を Fig.9 に示す。縦軸は吸着水分量、横軸は試料近傍の雰囲気温度である。図より、水蒸気吸着量は温度低下に伴い増加するものの、液相における吸水特性と比較すると、その変化は緩やかであることが分かる。

温度依存性および吸脱着ヒステリシスを無視できると仮定すると、吸着冷凍サイクルにおける有効吸着量は、吸着平衡

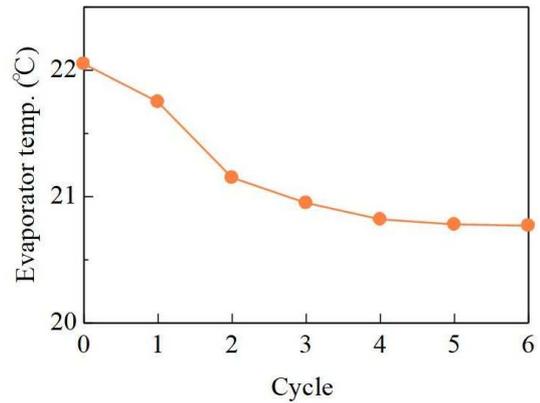


Fig.8 Cooling temperature of each cycle

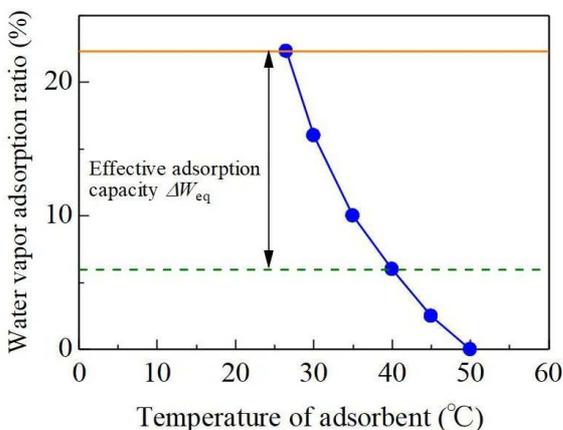


Fig.9 Calculation method for effective adsorption capacity in static analysis

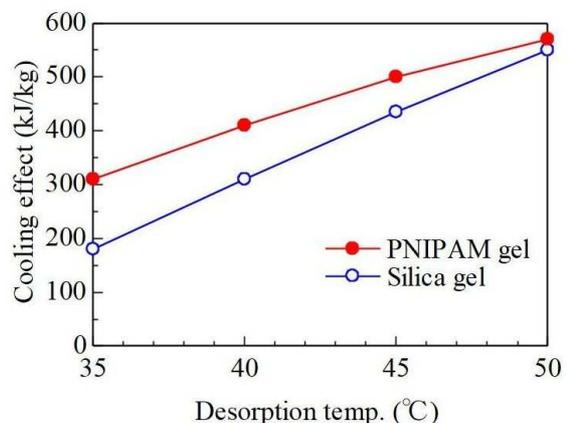


Fig.10 Cooling effect at each regeneration temperature by static analysis

Table 1. Experimental conditions used in all refrigeration cycle experiments

Ambient temp.	Heater voltage	Fan speed	Adsorption temp.	Desorption temp.
°C	V	rpm	°C	°C
23.0	50	3,400	25	50

状態と脱着平衡状態の差として評価できる。例えば、冷媒蒸発温度(水蒸気源温度)25.0 °C、吸着温度 26.5 °Cで吸着を行った場合、PNIPAM ゲルの吸着量は 0.225 kg/kg である。一方、脱着温度 40 °Cにおける平衡吸着量は 0.060 kg/kg であり、有効吸着量はその差である 0.165 kg/kg となる。

吸着材質量を M 、冷媒の蒸発潜熱を L 、有効吸着量を ΔW_{eq} とすると、1 サイクル当たりの吸熱量 Q_{eq} は次式で表される。

$$Q_{eq} = ML\Delta W_{eq} \quad (9)$$

25 °Cにおける水の蒸発潜熱 $L=2442.3$ kJ/kg を用いると、PNIPAMゲル1 kg 当たりの理論吸熱量は 403 kJ/kg となる。このように、吸着平衡量に基づいて冷凍性能を評価する方法を、本研究では静的解析と呼ぶ。PNIPAM ゲルにおいても吸着材量を少なくして吸着床温度を一様な分布に近づけた実験を行えば吸脱着速度の考慮した冷凍効果を比較できるが、対応する実験データが不足しているため、本稿では静的解析による冷凍効果を比較する。

シリカゲルについても静的解析を行い、再生温度ごとの冷凍効果を比較した結果を Fig.10 に示す。その結果、再生温度が 50 °C以下の低温領域では、PNIPAM ゲルの方が吸着材 1 kg 当たりの冷凍効果が大きくなる傾向が確認された。ただし、前述したとおり、これらの結果は熱的にも拡散的にも平衡状態を仮定した理論値であり、実際の冷凍サイクルでは吸脱着速度の影響を受ける点に注意が必要である。

5.2 冷凍サイクル実験条件

本研究で用いた 2 ベッド型吸着冷凍サイクルは、第 3 章で述べた運転ステップ(step 1 および step 2)に基づいて構成されている。本章では、これらの運転ステップを、理論的な吸着冷凍サイクルに対応づけて工程 A、工程 B、工程 C および工程 D として整理する。

具体的には、工程 A および工程 C は、バルブを閉じた状態で吸着床を加熱または冷却する予熱・予備冷却過程に相当し、工程 B は蒸発器側と接続した吸着過程、工程 D は凝縮器側と接続した脱着(再生)過程に対応する。以下では、この工程定義に基づいて冷凍サイクル実験条件を整理する。

前節の静的解析結果を踏まえ、本実験装置を用いた冷凍サイクル実験を行った。実験条件を Table 1 に示す。本研究では、工程 A および工程 C に相当する予冷・予熱過程を設けた上で、工程 B(吸着)および工程 D(脱着)を繰り返す 2 ベッド型冷凍サイクルを採用した。吸着材には PNIPAM ゲルおよびシリカゲルを用い、その他の条件は可能な限り同一とした。

5.3 冷凍サイクル実験結果

PNIPAM ゲルおよびシリカゲルを用いて冷凍サイクルを 6 回繰り返した際の蒸発器温度変化を Fig.11 に示す。動作開始直後から 2 サイクル目までに蒸発器温度は大きく低下し、その後は温度低下が緩やかになる傾向が見られた。

6 サイクル終了時点における温度低下を比較すると、PNIPAMゲルを用いた場合には 1.64K の冷凍が得られたのに対し、シリカゲルでは 1.29 K であった。すなわち、本実験装置の条件下では、PNIPAM ゲルはシリカゲルと比較して約 1.3 倍の温度低下を示した。

3.3 節で述べたとおり、本実験では 0.01K の分解能で、±0.1K の精度の温度計測を行っている。各条件での試行回数は1回であるが、後述する実験結果(Fig.12)に見

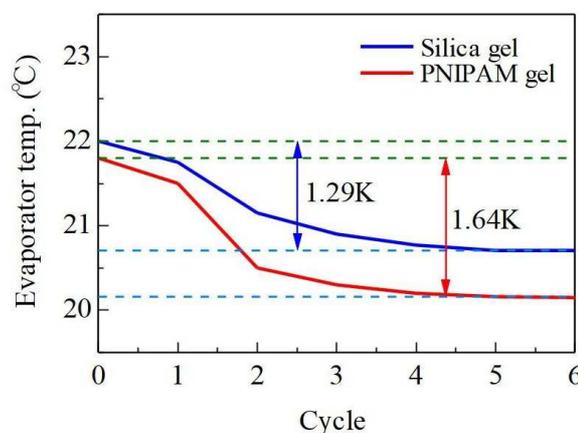


Fig.11 Comparison of PNIPAM gel and silica gel

るように、条件を少しずつ変えた実験でも顕著なばらつきは見られなかった。よって、本実験によりシリカゲルとPNIPAM ゲルで温度低下に有意な差が観測されたといえる。

実験結果 (Fig.11) と静的解析の結果 (Fig.10) を比べると熱的非平衡の影響が推察できる。Fig.10 を見ると静的解析により計算される冷凍効果は、PNIPAM ゲルがシリカゲルを上回るが、実験と同条件 (脱着温度 50°C) における差はわずかである。実際の冷凍効果は吸着速度の影響を強く受けるが、4.4.1 項で述べたように、吸着の時定数が分かればより実際に近い冷凍効果が推定できる。重量法による平衡吸着量の測定実験 [12] で報告されている吸着材質量の時間変化を見れば時定数が推定できるが、同実験は減圧した容器内で行っているものの、非凝縮性ガスを十分排除できていないため、大きすぎる時定数が示され、定量的評価には適さない。ただし、同実験によると、質量変化の温度応答は PNIPAM ゲルの方が遅く、PNIPAM ゲルの吸着時定数はシリカゲルより大きいと考えられる。このことは吸着速度を考慮した冷凍効果はシリカゲルの方が有利になることを意味している。にもかかわらず、Fig.11 の実験で示された PNIPAM ゲルの優位性は同条件の静的解析の結果より拡大している。このことは、伝熱面から離れた位置にある吸着材は温度上昇が遅れ、低い温度で脱着するため、Fig.11 に見る特性から PNIPAM ゲルの優位性が強まったと考えることで、定性的に説明できる。

以上から、本研究で基準としたサイクル時間では、吸着床は熱的平衡に至っておらず、特に脱着工程ではヒーターで急激に加熱する半面、伝熱面が下面のみとなるため、熱的非平衡の度合いが吸着工程より強まっていると考えられる。そこで、次節では脱着時間を長くすることで、冷凍効果が向上するか調べることにした。

5.4 脱着時間が冷凍性能に及ぼす影響

前述のように、本実験装置では、吸着・脱着工程が十分に進行する前に次工程へ移行している可能性があり、特に片面のみを加熱する脱着工程では、熱的平衡に近づく前に工程時間が終了している可能性がある。そこで、脱着時間を変化させた場合の冷凍性能を評価した。

脱着時間を段階的に延長した際の蒸発器の温度低下を Fig.12 に示す。その結果、脱着時間を 10 分まで延長することで温度低下は増加したが、それ以上延長しても顕著な改善は見られなかった。このことから、本実験装置においては脱着時間 10 分程度が最適条件であると判断した。

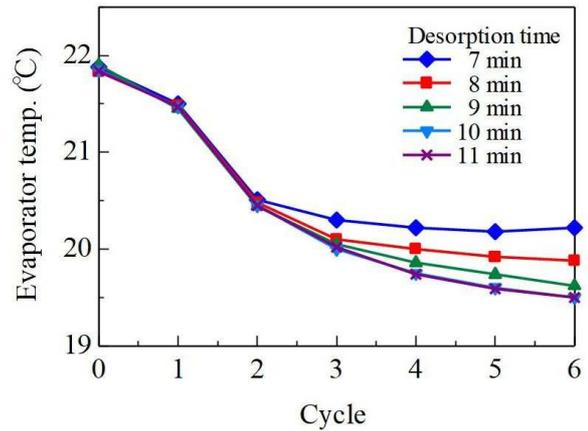


Fig.12 Difference in Cooling performance by desorption time

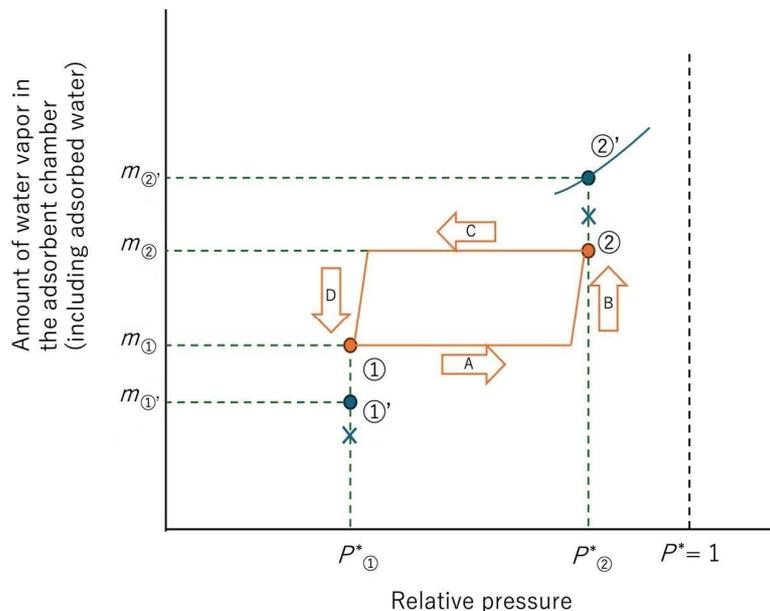


Fig.13 State change of water in each stage

5.5 考察

本実験では、吸着器内部に充填された吸着材の温度を、それぞれ代表点1点において測定した。吸着材内部では、加熱および冷却に伴って温度分布が生じている可能性があることは否定できない。一方で、本研究の目的は、吸着材内部の詳細な温度分布や伝熱挙動を解析することではなく、同一装置および同一運転条件下において、吸着材の違いが冷凍性能に及ぼす影響を相対的に比較することである。そのため、測定位置および測定方法を全試験で統一することにより、吸着材間の性能差を評価する上では十分な妥当性を有すると判断した。

本節では、5.2 節で定義した工程 A～工程 D に基づく吸着冷凍サイクルを前提として、冷凍性能の変化要因について考察する。Fig.11 および Fig.12 に示した冷凍サイクル実験結果では、初期の数サイクルにおいて大きな温度低下が生じ、その後は温度変化が徐々に小さくなる傾向が確認された。この挙動は、蒸発器への外部からの熱侵入と、吸着器内の蒸気圧低下の双方によって説明できる。蒸発器は断熱材で覆われているものの、完全に外部からの熱侵入を防ぐことはできず、蒸発器温度が低下するにつれて、冷凍機による吸熱量と侵入熱量が釣り合う方向に向かうため、温度低下が緩やかになる。

Fig.13 は、吸着器内に存在する水の量と相対蒸気圧の関係を模式的に示したものである。図の縦軸は吸着器内に存在する水の量(水蒸気+吸着水)、横軸は相対蒸気圧である。静的解析では、再生および吸着が十分な時間行われた場合、状態はそれぞれ①'および②'に到達すると仮定している。一方、実際の冷凍サイクルでは、工程時間の制約により、再生および吸着は平衡状態に到達する前に切り替えられるため、状態は①および②で終了する。このため、実際にサイクルに寄与する水蒸気量($m_{2'} - m_{1'}$)は静的解析で想定される量($m_{2'} - m_{1'}$)よりも小さくなり、実験で得られる冷凍効果は理論的な上限値よりも低下する。

さらに、Fig.14 に示すように、蒸発器温度が低下すると、吸着器に対する相対蒸気圧は大きく低下する。冷凍サイクルの実験開始時には、吸着器と蒸発器の温度差はほとんどないので、1 サイクル目の吸着工程(工程 B)の相対蒸気圧 $P_{2'}^*$ は1に極めて近くなっている。この後サイクルを重ねて蒸発器の温度が低下すると、 $P_{2'}^*$ は小さくなり、相対蒸気圧の低下は吸着量の減少を引き起こすため、冷凍効果が低下する要因となる。このことも、サイクルを重ねるほど温度変化が小さくなる一因と考えられる。

次に、吸着器の死容積の影響について考察する。Fig.13 において×で示した点は平衡状態において吸着器内の吸着材が吸着する水蒸気量である。この量が $m_{1'}$ 、 $m_{2'}$ に近いほど吸着器内で動作に関与しない水蒸気が減り、冷凍効果は向上する。これに対し、今回の実験では 4.4 節で述べたように、吸着材の伝熱制約から吸着材の充填量を少なくしており、この点も性能低下の要因になっている。蒸発器の温度低下に伴う熱侵入と蒸気圧低下は避けられない現象であるが、使用する吸着材の量に合わせて吸着器のサイズを決めることは可能であり、死容積を減らすことは設計上重要なポイントと言える。

以上のように、実験で得られた冷凍効果が静的解析の結果を下回ることは、装置の構造的制約および運転条件に起因するものであり、吸着材そのものの性能低下によるものではないといえる。一方で、Fig.11 に示したように、同一装置および同一条件下において、PNIPAM ゲルはシリカゲルよりも大きな温度低下を示した。これは、PNIPAM ゲルが低温再生条件においても有効吸着量を確保できる特性を有しているためであると考えられる。

特に、本装置のように伝熱制約の影響が強く表れる条件下では、再生温度が低くても性能を維持できる吸着材が有利となる。本研究の結果は、PNIPAM ゲルが低温駆動の吸着式冷凍機に適した吸着材として有望であることを示唆しており、装置構成や伝熱性能を最適化することで、さらなる性能向上が期待できる。

6 結言

本研究では、低温で動作する吸着冷凍サイクルの実験装置を製作し、吸着材としてシリカゲルおよび温度応答性ゲルである PNIPAM ゲルを用いた場合の冷凍サイクル性能を測定した。特に、低温再生条件下における吸着材の違いが冷凍性能に及ぼす影響に着目し、静的解析および冷凍サイクル実験の両面から比較評価を行った。

まず、予備試験として、装置の真空保持性能、吸着器・再生器の温度応答特性、ならびに蒸発器に対する外部環境の影響を評価した。その結果、本研究で製作した吸着冷凍システム実験装置は、吸着冷凍サイクル実験を行う上で十分な気密性を有しており、また、加熱・冷却に要する時間を把握することで、各工程時間を合理的に設定できることが確認された。これにより、以降の冷凍性能評価において、運転条件を統一した比較が可能となった。

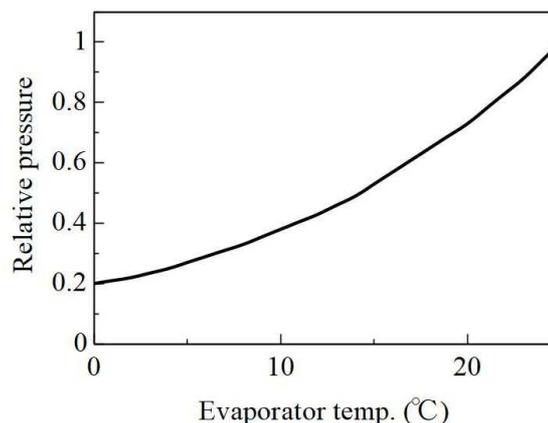


Fig.14 Relative Pressure between Eva. and Ads.

次に、水蒸気吸着量に基づく静的解析を行い、PNIPAM ゲルとシリカゲルの理論的な冷凍効果を比較した。その結果、PNIPAM ゲルは脱着温度が 35～50 °C の低温領域において、シリカゲルよりも高い有効吸着量を有し、吸着材 1 kg 当たりの冷凍効果が大きくなる可能性が示された。この解析結果は、PNIPAM ゲルが低温駆動条件下で使用可能な吸着式冷凍機用吸着材として有利であることを示すものである。

さらに、製作した実験装置を用いて冷凍サイクル実験を行った結果、同一条件下において、PNIPAM ゲルはシリカゲルと比較して約 1.3 倍の冷凍効果を示した。静的解析で得られた冷凍効果と実験結果の比較から、装置の伝熱制約や工程時間の制限により、吸脱着が平衡状態に到達する前に工程が切り替えられていることが示唆された。このような制約条件下においても、PNIPAM ゲルがシリカゲルより高い冷凍性能を示したことは、低温再生条件における PNIPAM ゲルの有効性を裏付ける結果である。

また、脱着時間を変更した実験から、本装置においては脱着時間を 10 分程度とすることで冷凍効果が最大となることが分かった。この結果は、PNIPAM ゲルの冷凍性能が、吸着材の平衡特性だけでなく、吸脱着の進行速度にも影響されることを示しており、運転条件の設定が冷凍性能評価において重要であることを示している。

以上の結果から、本研究で製作した吸着冷凍システム実験装置において、PNIPAM ゲルはシリカゲルと比較して優れた冷凍性能を示し、低温排熱を利用する吸着式冷凍機用吸着材として有効であることが明らかとなった。今後は、吸着器の伝熱性能や吸着材配置が冷凍性能に及ぼす影響について検討を進めることで、本研究で得られた結果の妥当性をより詳細に評価することが課題である。

参考文献

- [1] 長岡順吉:改訂 冷凍工学、コロナ社、p.379-399、(1967)。
- [2] 源生一太郎:冷凍機の理論と性能、日本冷凍協会(1967)。
- [3] 宮崎隆彦:冷凍、92(6)、p.33-36(2017)。
- [4] 濱本芳徳:冷凍、92(11)、p.34-40 (2017)。
- [5] 弘中完典、ほか:空気調和・衛生工学会論文集、40(223)、45-53(2015)。
- [6] 汲田幹夫:伝熱、45(19)、p.21-25(2006)。
- [7] Saha, B.B., Boelman, E.C. & Kashiwagi, T.:Energy, 20, 983-994(1995)。
- [8] Saha, B.B., Akisawa, A. & Kashiwagi, T.:Energy, 22, 437-447(1997)。
- [9] Critoph, R.E: Applied Thermal Engineering, 18, 799-807 (1998)。
- [10] Wang, W., Zheng, X., Li, D., Cai, J. & Pan, Q.: Energy, 311, 133407 (2024)。
- [11] Kubota, M., Mochizuki, T., Yamashita, S., Kita, H. & Tokuyama, H.: Mater. Today Commun., 22, 100804 (2020)。
- [12] 加藤侑大:兵庫県立大学大学院 工学研究科 修士論文 (2023)。
- [13] Hirokawa, Y. & Tanaka, T.: Journal of Chemical Physics, 81, 6379-6380 (1984)。
- [14] Yıldız, B., Işık, B. & Kış, M.: Polymer, 42(6), 2521-2529 (2001)。
- [15] Cmarik, G.E., James C. K. & Timothy L. H.: Int. Conf. Environmental Systems. No. ICES-2018-2 (2018)。
- [16] Cherukupally, p., Hao, B., Zhang, Z. & Williams, D.: 10.33774/chemrxiv-2021-vmf6c (2021)。
- [17] Sakoda A. & Suzuki M.: J. Chem. Eng. Jpn., 17, 52-57 (1984)。
- [18] dos Santos, J. C., de Lima, J. A., Gurgel, J. M. & Marcondes, F.: J. Brazil. Soc. Mech. Sci. Eng., 43, 313 (2021)。

兵庫県立大学大学院工学研究科研究報告 No. 78

令和 8 年 3 月 18 日 発行

編集者 兵庫県立大学大学院工学研究科
〒671-2280 姫路市書写2167
電 話 (079) 266 - 1661

発行者 兵庫県公立大学法人 兵庫県立大学
〒651-2197 神戸市西区学園西町8-2-1
電 話 (078) 794 - 6580
