

【レビュー】

吸着式冷凍機の技術動向の調査研究

内田 浩基・馬場 大輔・谷野 正幸

Research and Study of Technological Trends of Adsorption Refrigerators

Hiroki Uchida・Daisuke Baba・Masayuki Tanino

2050 年のカーボンニュートラルに向けて、産業分野においては脱炭素化のハードルが高く、熱のカスケード利用、コージェネレーション利用、未利用熱利用、排熱・廃熱利用などによるサーマルマネジメントがこれまで以上に重要になると考えられる。産業分野で現在捨てられている低温の廃熱（200℃以下）を民生部門のビル空調システムや IT 機器の冷却に積極的に利用することを考えた場合、廃熱から需要の高い冷水を作り出すことが可能な熱駆動冷凍技術はキーテクノロジーになると考えられる。熱駆動冷凍技術の中でも、より低温な廃熱（100℃以下）で駆動可能な吸着式冷凍方式が有望視され、性能向上や高効率化のための研究開発が盛んに行われている。カーボンニュートラルをにらんだ社会全体の省エネ化のため、これらの技術の社会実装と早期の普及拡大が期待されている。本報では、はじめに熱駆動冷凍機の開発経緯として吸収式冷凍機と吸着式冷凍機を概観した。また、低温廃熱で駆動可能な吸着式冷凍機の開発と商品化について説明した。さらに、大学や企業などの研究機関における吸着材料や吸脱着装置に関する最新の研究開発の動向を調査したので報告する。

1. はじめに

2050 年のカーボンニュートラルに向けて、電力部門以外では電化が中心となり、熱需要には水素化や CO₂ 回収で対応する社会の実現が描かれている¹⁾。産業分野においては脱炭素化のハードルが高く、熱のカスケード利用²⁾、コージェネレーション利用³⁾、未利用熱 *unused heat*・排熱 *exhaust heat*・廃熱 *waste heat*⁴⁻⁶⁾ 利用などによる、サーマルマネジメントが今まで以上に重要になると考えられる。

空調システムは環境温度に近い冷熱／温熱の熱利用のサブシステムであるため、空調システム系外からの熱を大量導入し利用することができれば、空調システムの電力消費やガス消費を限りなくゼロに近づけられる可能性がある。そこで、産業分野の未利用熱や廃熱を民生部門の空調システムに利用することで、カーボンニュートラルに向け、部門や分野を超えた大幅なエネルギー消費の削減が可能になる。大量の熱を時間的／空間的に有効利用するためには、多くの与条件が整う必要があり、これら導入・普及を経済的に成立させるためには、導入設備の稼働率を高めることが重要である。そこで、広義の蓄熱式ヒートポンプシステムの研究開発が、我々の最重要の研究開発課題の 1 つと考えている^{7,8)}。

熱を時間的／空間的に有効利用するために、多くの蓄熱技術やオフライン熱輸送技術の研究開発が行われている。近年の蓄熱技術の開発状況については、当社が開発してきた低温廃熱を利用する吸着材蓄熱システム^{9, 10)}も含めて、多くの参考文献¹¹⁾を参照されたい。空調システムでの熱利用を目的に蓄熱やオフライン熱輸送の設備稼働率を向上させるためには、暖房や給湯用途の熱利用だけでなく、除湿や冷却の冷房運転に対する熱利用が重要であり、空調システムの熱源機器として熱駆動冷凍機や熱駆動ヒートポンプがキーテクノロジーになると考えられる。現在まで、熱駆動冷凍機としては臭化リチウム／水系の吸収式冷凍機が広く導入・普及されており^{12,13)}、吸収式冷凍機が普及されて

いることが我が国の空調分野の熱源機の特長として、海外からも認識されているようである。以前は電力や電力会社との競争のために、ガス会社が吸収式冷凍機などのガス利用機器を導入・普及を推進していたが、今後は真にナチュラチラー¹⁴⁾として、吸収式冷凍機や吸収式ヒートポンプによる熱利用を拡大するようなサーマルマネージメントを行うことが、2050年のカーボンニュートラルの実現に必要となるであろう。

本報では、熱駆動冷凍機の概要として、まず、吸収式冷凍機と吸着式冷凍機を概観する。その後、吸着式冷凍機の開発とその商品化について説明する。最後に、大学や企業の研究機関などの研究機関における吸着式冷凍機に関する最近の研究内容を説明する。

2. 熱駆動冷凍機の概要

様々な熱駆動サイクルの方式や熱駆動冷凍機を概観した上で、ひと昔までの吸収式冷凍機と吸着式冷凍機の歴史を紹介することで、熱駆動冷凍機の概要を説明する。

2.1 熱駆動冷凍機の概観

日本冷凍空調学会の講座「熱駆動の基礎・応用技術の解説」¹⁵⁻³⁹⁾の全25回の記事によって、熱駆動サイクル技術の研究開発の状況を整理して熱駆動冷凍機を概観した。第1回の記事¹⁵⁾では熱駆動ヒートポンプ、除湿、蓄熱に関する概要が横断的に解説され、第2回以降の記事では「デシカント」「吸着」「吸収」「ケミカル」などを複数のキーワードによって掲載された。図1のように、記事数は「デシカント」で8件、「吸着」で10件、「吸収」で8件、「ケミカル」で8件であった。本講座を企画した日本冷凍空調学会のデシカント・吸着・吸収・化学系技術委員会には、デシカント空調システム、吸着式冷凍機、吸収式冷凍機、化学蓄熱の4分野の研究者や技術者が参画していたため、各々のキーワードの記事は、ほぼ同数であった。

筆者は延べ56名であり、企業に所属する筆者は21名だった。図1での企業に所属する筆者の記事は「デシカント」で5件（全数8件の63%）、「吸着」で3件（30%）、「吸収」で4件（50%）、また「ケミカル」で1件（13%）であった。このようにデシカント空調システムや吸収式冷凍機は導入・普及段階にあるため、企業に所属する筆者の記事が多い傾向になっている。一方、吸着式冷凍機は開発段階であり、化学蓄熱は研究段階であるため、大学や国研などの研究機関の筆者が多い傾向にある。

本講座での「吸着」に関連する記事において、キーワードの詳細は「吸着」「吸着冷凍機」「吸着冷凍サイクル」「吸着材」「吸着／収着材」「吸着ヒートポンプ」「吸着ヒートポンプ」「吸着冷凍サイクル」「吸着熱交換器」であった。とくに、第24回「吸着冷凍機・ヒートポンプの研究動向」³⁸⁾のように、一層の高性能化や高効率化の開発成果が待たれる。

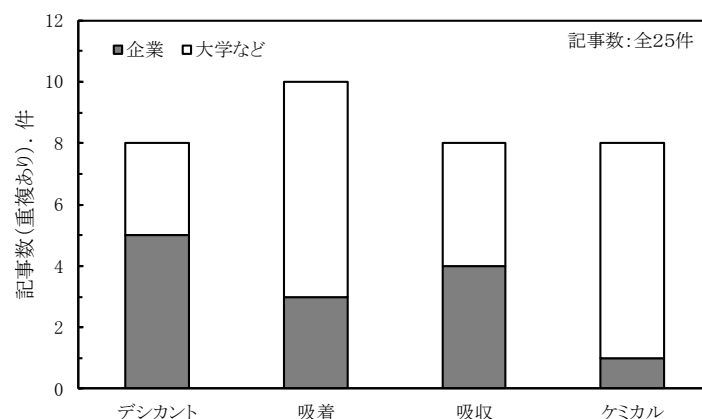


図1 講座¹⁵⁻³⁹⁾のキーワードに対応する記事数

空調史や冷凍史の書籍^{12,13)}では冷凍機分野において、レシプロやターボの蒸気圧縮式冷凍機の記載が主流であり、吸収式冷凍機や吸着式冷凍機は特殊機器として記載されている。しかし、実用的な最初の冷凍機（製氷機）は、1859年にカッレ（Ferdinand Carré）が開発したアンモニア吸収式冷凍機とされている。

なお、我が国での吸収式冷凍機の研究開発については「炎で冷やした半世紀」などの、多くの書籍に譲ることにする^{12,13,43)}。

我が国では、1982 年に西淀空調機により工場廃熱を利用したシリカゲル／水系による吸着式冷凍機が開発され、1986 年に 5 Rt 機が商品化され、更に 1987 年に COP が 0.6 と性能向上が図られた。前川製作所では、混合冷媒を用いた圧縮式ヒートポンプと吸着式冷凍機を組み合わせた高効率複合式ヒートポンプの開発を目的に、駆動エンジンの廃熱と冷凍機の高凝縮顕熱を熱源とする低温廃熱利用のシリカゲル／水系の吸着式冷凍機の開発が 1990 年に開始され、更に吸着剤の吸着性能の改善と吸着熱交換の開発により、性能向上が図られて、1995 年に実用化された。1998 年において商品化された吸着式冷凍機は、西淀空調機（最大 200 Rt）、前川製作所（最大 100 Rt）の他、米国ゼオパワ一社のゼオライト／水系の吸着式冷凍機（30 Rt）の機種があり、表 1 に主な吸着系と開発主体を示す¹³⁾。

(ここでは、原著に従って、英文記載とする)

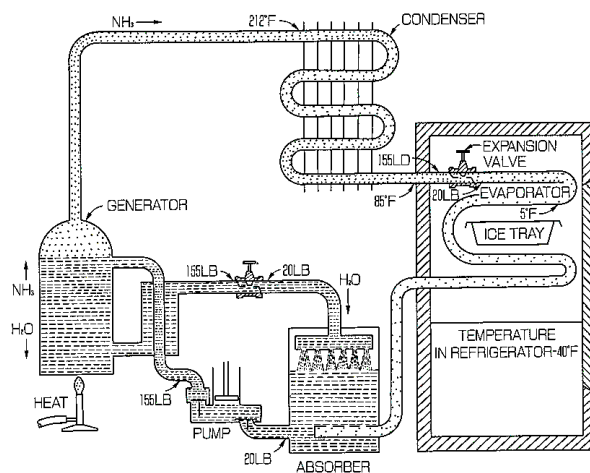


図 2 カツレが開発したアンモニア吸収式冷凍機⁴⁰⁾

表 1 吸着式冷凍機の主な吸着系と開発主体¹³⁾

作動媒体	吸着物質	開発主体		規模	備考
	各種ゼオライト	日本	化学技術研究所	基礎	排熱(100℃), 昇温(170~190℃)
		米国	Zeopower	商業化	暖冷房
				20kW	ガス焚き(200℃)COPc=1.2, COPh=1.8
		フランス	Orsay(CNRS) Cltergaz BLM	プロトタイプ 実証	太陽熱冷凍, H.P. 冷凍, コンテナ, 貯蔵庫
				325kW 実証	H.P., ボイラー焚き(260℃)温水(60℃) COPh=1.45
		ドイツ	München工大	20kW 実証	H.P., 昇温, 蓄熱(250kWh)COPh=1.4
	シリカゲル	日本	西淀空調機 前川製作所 東大生研	商業化	工場排熱(65~85℃), 冷凍(7℃)
				350kW	COPc=0.6
		米国	JGT	プロトタイプ 実証	太陽熱, 冷凍 太陽熱, 冷凍
	新吸着剤	日本	化学技術研究所	基礎	排熱(100℃), 昇温(170~190℃)
		フランス	Burugogne大	基礎	排熱, 冷凍
メタノール	活性炭	フランス	BLM Orsay(CNRS)	商業化 プロトタイプ	太陽熱, 冷凍(-10℃), COPc=0.08~0.12 排熱(120℃), 冷凍(-20~-30℃)
					COPc=0.49
アンモニア	活性炭	米国	W.A.C	実証	サーマル・ウェーブ方式, ガス焚き(255℃)
			GRI	10kW	冷凍(5℃), COPc=0.7

式冷凍機は先進的な熱源機器であり、非常に高価であった。また、当時の西淀空調機の吸着式冷凍機のリーフレットには、納入実績として高砂熱学の本社が記載されていた。

日本冷凍空調学会の講座「熱駆動の基礎・応用技術の解説」の第 25 回「化学反応を用いたケミカルヒートポンプの研究動向」において、我が国で実用化・研究開発がなされている反応系について、蓄熱温度（再生温度）と放熱温度の関係が図 3 のように纏められた。図中では、放熱温度 $T_{放熱}$ が蓄熱温度 $T_{蓄熱}$ に比べて高温の場合を昇温モード、 $T_{蓄熱}$ が $T_{放熱}$ の方が低温か同等温度の場合を蓄熱モードと分類され、 $T_{放熱}$ が環境温度 $T_{環境}$ よりも低温である場合が冷凍モードとされている。また、吸収式冷凍機・ヒートポンプと吸着式冷凍機・ヒートポンプの各技術の位置づけが纏められた。以下の表に、吸収式冷凍機と吸着式冷凍機の説明を抜粋する³⁹⁾。

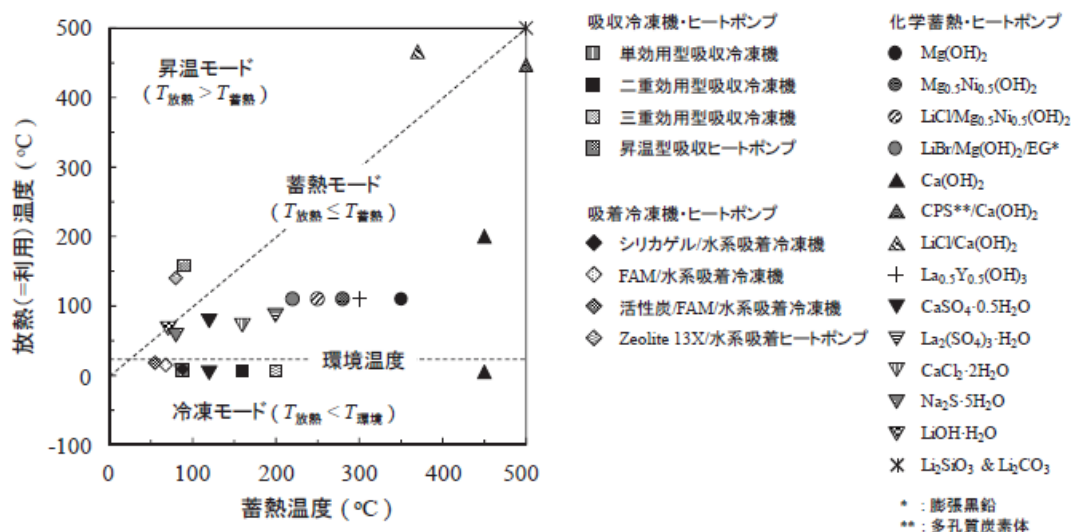


図 3 日本で実用化・研究開発がなされている熱駆動ヒートポンプ³⁹⁾

表 2 吸収式冷凍機・ヒートポンプと吸着式冷凍機・ヒートポンプの各技術の位置づけ ³⁹⁾

(ここでは、原著に従って記載する)

吸収式冷凍機・ヒートポンプの位置づけ
吸収冷凍機・ヒートポンプは臭化リチウム／水溶液を用いた系が古くから実用化されており、地域冷暖房システムなどに大規模導入されてきた。空調冷房用途としてはCOPの向上を目指して再生器の数を変化させた単効用～三重効用型までが実用化された。このうち、低温排熱回収用の単効用型では 80 ～ 90 ℃、吸収冷凍機的主流である二重効用型では 0.8 MPa の蒸気 (飽和温度 170 ℃) を駆動熱源としている。また、吸収剤が流動性、伝熱性能の高い液体であるためスケールアップが容易であり、17.6 kW (5 USRT) ～17 600 kW (5000 USRT) と非常に幅広い冷凍能力を有する製品が市販されている。
吸着式冷凍機・ヒートポンプの位置づけ
吸着冷凍機・ヒートポンプについては、シリカゲル／水系あるいは FAM (Functional Adsorbent Material) ／水系を用いた空調冷房向けの冷凍機が実用化されている。吸着式冷凍機は使用する吸着材により駆動熱源温度が異なるが、シリカゲルを用いる場合は 80～90 ℃、FAM の場合は 60～80℃の低温熱源で駆動する。単効用型吸収冷凍機の駆動下限温度は 70℃付近とされている。この点から、FAM を用いた吸着式冷凍機は、吸収式冷凍機に比べてより低温の作動温度域をターゲットとすることで、競合技術である吸収冷凍機との差別化を図っている。吸着式冷凍機は、吸着現象が気固反応であるため吸着器内の伝熱性が低く、かつバッチ運転にならざるを得ないため単機としてのスケールアップには限界があり、実機では 499 kW (141 USRT) が最大である。

3. 吸着式冷凍機の開発と商品化

吸着式冷凍機は、吸収式冷凍機に比べてより低温の作動温度域をターゲットにしており、低温廃熱を利用しやすい特徴がある。特に 100℃以下のより低温である未利用熱や廃熱を利用するため、吸着式冷凍機・ヒートポンプの開発が期待されている。本章では吸着式冷凍機に焦点をあて、装置の仕組みを説明した上で吸着材の開発の状況とそれを用いた各社の製品、さらに吸着式冷凍機の今後の展望を説明する。

3.1 吸着式冷凍機の仕組み

図 4 に吸着式冷凍機の動作原理図を示す ⁴⁶⁾。装置は、底部の蒸発器、上部の凝縮器、および蒸発器と凝縮器に挟まれた 2 つの冷媒吸脱着器から構成される。作動サイクルは図 4 の(a)と(b)の 2 工程であり、5 分程度の間隔で切り替わる。2 つの吸脱着器は一方が吸着器として作動しているときは、もう一方は脱着器として作動する。内部の冷媒は、水やエタノール、アンモニアなど環境負荷が少ないものを用いることができる。近年は、後述するゼオライトなど親水性の吸着材の開発が進み、水を冷媒として用いた装置が主流となっている。大気圧における単位重量あたりの蒸発潜熱量は、水が 2,257 kJ/kg と他の冷媒 (例えば、アンモニア : 1,372 kJ/kg、エタノール : 838 kJ/kg) に比べて大きく、吸着式冷凍機の冷媒として最適と考えられる。装置内部は冷媒が蒸発しやすいように減圧され、(冷媒が水の場合は) 水の飽和蒸気圧に保たれる。図 4 中の装置底部の蒸発器において、冷媒が冷水製造ラインの表面に供給され、冷水製造ラインから気化熱を奪って蒸発する。蒸発器内部は飽和蒸気圧に保たれているため、例えば冷水製造ラインの表面温度が 18℃の場合、約 2.1 kPa の水蒸気を発生する。蒸発器で発生した水蒸気は蒸発器上部に設置・連通した吸着器 (図 4 (a)の場合、左側) の表面に吸着される。後述する改良ゼオライト (例えば、AQSOA-Z02) の場合、以下の(1)式で計算される相対蒸気圧が 0.1 以上 (吸着材温度 60℃以下、吸着材温度での飽和蒸気圧 20 kPa 以下) で吸着材表面に水分が吸着する。

吸着材周囲の水の飽和蒸気圧

相対蒸気圧＝

吸着材(バルク)温度での水の飽和蒸気圧

・・・ (1)

吸着器に水分が吸着すると吸着熱を発生するため吸着材温度が上昇し水分を吸着しにくくなる。このため、写真 1 のように熱交換器に吸着材を塗布して、水蒸気との接触面積を増加すると同時に冷却水により吸着材を冷却する方法が考案されている ^{47,57)}。凝縮反応に比べて吸着反応はゆっくり進むため、吸着材が十分に水を吸着するのに 5 分程度を要する。

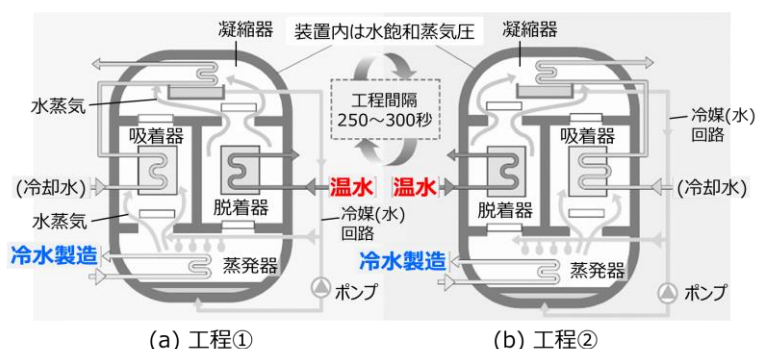


図 4 吸着式冷凍機の作動原理図

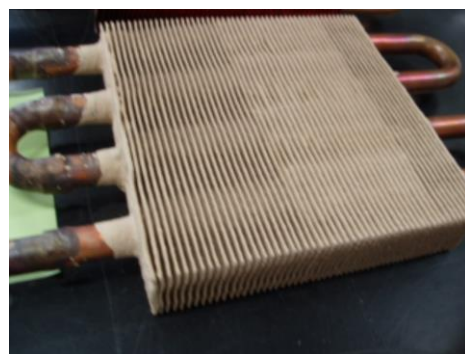


写真 1 吸着材(AQSOA)を塗布した熱交換器

次工程（図 4 (b)）において、図 4 (a)の吸着器は水分を脱着する脱着器として機能する。吸着器では吸着熱を除去するため冷却水を導通したが、脱着器では吸着材から水分を取り除くため写真 1 の熱交換器に温水を導通して加熱する。脱着器の表面は（例えば吸着材が AQSOA の場合）相対蒸気圧が 0 に近いほど水分が脱着しやすい。利用する温水が高温であり吸着材温度での水の飽和蒸気圧が高く、かつ吸着材周囲の水蒸気圧が低い場合に水分を脱着しやすい。吸着材周囲の水の飽和蒸気圧は、脱着器の上部に設けられ連通する凝縮器表面の温度に依存する。温水ラインに 80℃の温水を流した場合、吸着材温度での水の飽和蒸気圧は約 48 kPa である。凝縮器の表面温度が 20℃程度の場合、吸着材周囲の水の飽和蒸気圧は約 2.3 kPa、相対蒸気圧は 0.05 程度が得られ、吸着材への水の吸着量は 0.1 kg/kg 以下となる（図 5 参照）。図 4(a)の前工程において、吸着器(左側)に 0.25 kg/kg の水分が吸着している場合、図 4 (b)の脱着器(左側)から温水ラインの熱により 0.15 kg/kg の水分を取り出すことができる。脱着器から取り出した水蒸気は脱着器の上部に設置され連通した凝縮器に流れて凝縮する。水蒸気が凝縮管表面で凝縮する際には凝縮熱を発生するため冷却水ライン（図 4 (b)では吸着器の下流に位置）で冷却する必要がある。凝縮器で凝縮した水は蒸発器に還流しポンプにより冷水ラインの表面に再び供給される仕組みである。図 4 (a)と(b)を一定時間間隔で交互に繰り返すことで連続した冷水の生成が可能である。

3.2 吸着材の開発

吸着式冷凍機に求められる吸着材の性能は、最大吸着量が大きく、かつ小さい相対蒸気圧の範囲で冷媒の脱着が行われるのが理想的と考えられる。図 5 に一般ゼオライトや活性炭、シリカゲルなどの従来吸着材と三菱樹脂が新規に開発した改良型ゼオライト（商品名：AQSOA）各種吸着材の相対蒸気圧に対する水分吸着量の関係を比較した⁴⁶⁾。縦軸の吸着量は乾燥重量 1kg あたりの吸着材が吸着可能な水分量である。横軸の相対蒸気圧は前述の(1)式で計算される。

各温度における水の飽和蒸気圧を図 6 に示す⁴⁸⁾。水の飽和蒸気圧は温度に依存して水蒸気の温度が高いほど飽和蒸気圧も高くなる。図 5 の各吸着材は相対蒸気圧の変化に対する吸着量の変化の様子に大きな差があるが、いずれの吸着材も相対蒸気圧が高いほど吸着量が増加する傾向がある。このことから、吸着材に水分を吸着させる工程を考えた場合、吸着材周囲の水蒸気温度が高く（飽和蒸気圧が高く）、吸着材温度が低い（吸着材温度での飽和蒸気圧が低い）ほど、吸着材に水分が吸着されやすい。逆に、吸着材から水分を脱着する工程を考えた場合、吸着材周囲の水蒸気温度が低く（飽和蒸気圧が低く）、吸着材温度が高い（吸着材温度での飽和蒸気圧が高い）ほど、吸着材から水分を除去しやすい。このような理由から、吸着材の温度を図 4 の(a)と(b)の 2 工程間で切り替える必要があり、2 工程間の温度差は小さいほど、吸着器の熱容量によるヒステリシスの影響を小さくでき吸着式冷凍機をスムーズに運転できると考えられる。また AQSOA-Z02 のように Z05 や Z01 に比べて小さい相対蒸気圧で吸着量が変動する場合、吸着材から水分を脱着するためには吸着材をより小さい相対蒸気圧下で使用する必要があり、AQSOA-Z05 や Z01 に比べて AQSOA-Z02 はより高温の温水の利用が必要となる。

デューリング線図は熱駆動冷凍サイクルの熱力学的特性を表現するためによく利用される⁵⁴⁾。図 7 にシリカゲルと AQSOA(Z01)を吸着材として用いた場合のデューリング線図を比較した。両吸着材を用いて同量の水分の吸脱着量

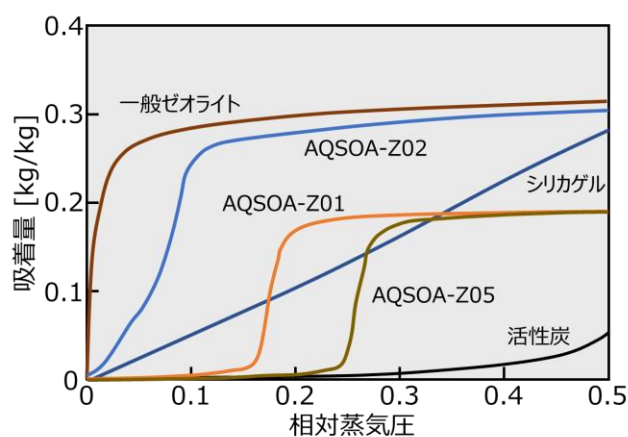


図 5 各種吸着材及び AQSOA の吸着等温線

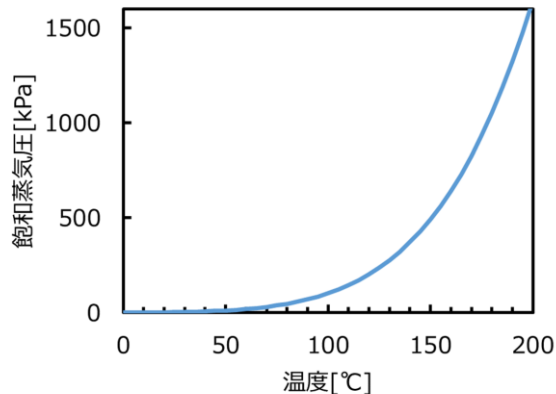


図 6 各温度における水の飽和蒸気圧

($0.18 \text{ kg/kg} - 0.01 \text{ kg/kg} = 0.17 \text{ kg/kg}$)の冷凍サイクルを考えた場合の線図であり、図中の Q_e 、 Q_c 、 Q_a 、 Q_d はそれぞれ蒸発熱、凝縮熱、吸着熱、脱着熱である。10℃で水蒸気が蒸発した場合、シリカゲルが 0.18 kg/kg の水分を吸着するには吸着器を 28℃まで冷却する必要があるのに対して、AQSOA の場合は 34℃まで冷却すればよい。水分を脱着して吸着量を 0.01 kg/kg とするためには、シリカゲルの場合は 128℃まで加熱する必要があるが、AQSOA の場合 78℃まで加熱すればよい。シリカゲルの温度の変化量が 28～128℃と 100℃であるのに対して、AQSOA の場合は 34～78℃と 44℃の変化量であり、AQSOA と同量の水分吸脱着をシリカゲルで得るには AQSOA の 2 倍以上の温度変化量が必要となる。

これらのことから、吸着式冷凍機に使用する吸着材としてはなるべく高い相対蒸気圧において狭い相対蒸気圧の範囲で、かつ水分の吸着量が大きく変化する材料が好ましいと考えられる⁶³⁾。図 5 中の一般ゼオライトは、最大吸着量が 0.3 kg/kg 以上と最も大きい相対蒸気圧を 0 近傍で大きく変化させるため、高温の温水が必要となる。シリカゲルや活性炭の場合、吸着量を大きく変化させるためには、相対蒸気圧を大きく変化させる必要があり、このためには吸着材の温度を大きく変化させる必要がある。三菱樹脂が開発した AQSOA-Z01、Z05 は最大吸着量が約 0.2 kg/kg と一般ゼオライトと比べて小さいものの、狭い相対蒸気圧の範囲でステップ状に大きく吸着量に変化し、吸着式冷凍機に

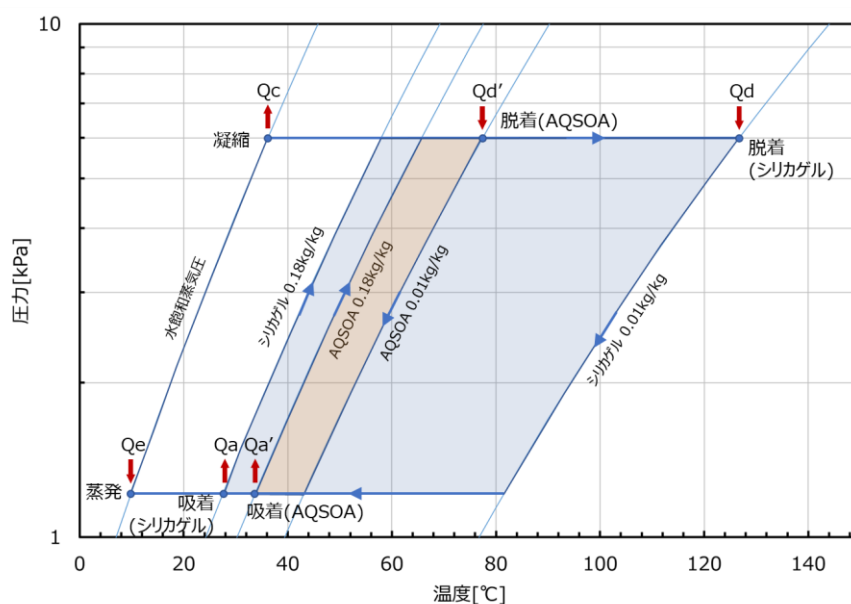


図 7 吸着式冷凍サイクルのデュリング線図

使用する吸着材として理想的な特性と考えられる^{61, 62)}。また AQSOA-Z02 は相対蒸気圧が 0 付近の吸着量は一般ゼオライトほど急激に立ち上がらず、最大吸着量は一般ゼオライトとほぼ同等であり AQSOA-Z01 や Z05 と比較して 1.5 倍以上の最大吸着量が得られる。AQSOA-Z02 は冷却性能あたりの吸脱着器を小型化でき、コンパクトな吸着式冷凍機が実現できると考えられる^{60, 62)}。

3.3 各社の製品

2012～2013 年にかけて、三菱樹脂が開発した新規吸着材 AQSOA を用いた吸着式冷凍機がユニオン産業、前川製作所、InvenSor 社(インベンソー社、独)からそれぞれ商品化された⁴⁹⁻⁵¹⁾。表 3 に各社の吸着式冷凍機の概要を示す。最も初期に販売開始されたユニオン産業の吸着式冷凍機は AQSOA の型式 (Z01～Z05) を限定せず用途に応じたカスタマイズが可能である。以降、前川製作所から AdRef-Noa-L (アドレフ・ノア・エル) が販売され、吸着材としては AQSOA-Z05 の使用を前提とし、50～60℃のより低温の温水で駆動可能としているが、用途に応じて AQSOA-Z01 や Z02 への変更も検討されている^{50, 56)}。また最も後発のインベンソー社の LTC シリーズは AQSOA-Z02 を使用しており、駆動には前川製作所の吸着式冷凍機よりも高温である 60℃以上の温水が必要であるが、よりコンパクトなサイズの吸着式冷凍機を商品化している。駆動に必要な温水の温度や装置サイズ、最大冷却能力は、使用する吸着材に大きく依存する。前述の図 5 において、相対蒸気圧 0.25 付近で水分の吸着量が大きく立ち上がる AQSOA-Z05 を用いた前川製作所製の装置はインベンソー社より低温の温水が利用可能である。一方、相対蒸気圧 0～0.1 付近で吸着量が増加する AQSOA-Z02 を用いたインベンソー社の装置は、前川製作所製に比べて高温の温水が必要であるが、吸着器をより小型化できコンパクトな吸着式冷凍機を実現したと考えられる。

高砂熱学イノベーションセンター (つくばみらい市、2020 年 1 月竣工) においても、オフィス空調に使用する冷水を製造する目的で吸着式冷凍機を導入している。熱源として、木質バイオマス発電機や木質ペレットボイラで発生する廃熱から 80℃前後の温水を利用できるため、省スペースなインベンソー社製の吸着式冷凍機「LTC 30 e plus」を選定し、最大 35kW の冷却を可能としている。

3.4 今後の展望

一般的な家庭で使用される冷房時のエアコンのエネルギーの消費効率 (COP : Coefficient Of Performance、消費電力に対する冷房能力の割合) は 5 程度であり、1kW の電力で 5kW の冷房能力が得られる。これに対して吸着式冷凍機の COP 値は、利用する温水の熱量に対する製造できる冷水の熱量の割合であり、インベンソー社が公開している値は最大でも 0.7 程度と小さい。吸着式冷凍機の最大のメリットは、ごみ焼却施設などからの捨てられる廃熱を熱源として利用できることであるが、吸着式冷凍機をより広く普及させるためには、更に効率よく冷水が製造できることが望ましい。このために、上述した改良型ゼオライト (AQSOA) など吸着式冷凍機に適した吸着材が開発され、低コス

表 3 各社の吸着式冷凍機

	ユニオン産業	前川製作所	InvenSor(独)	InvenSor(独)
商品名	ユニウェーブ・ミニ Mタイプ	AdRef-Noa-L	LTC 10 e plus	LTC 30 e plus
吸着材	AQSOA	AQSOA-Z05	AQSOA-Z02	AQSOA-Z02
冷却能力	10 kW	80 kW	10 kW	35 kW
温水温度	50～80℃	50～60℃	60～70℃	60～99℃
製造冷水温度	---	12～20℃	7～25℃	10～25℃
販売時期	2012年1月	2012年4月	2013年7月	2015年2月
寸法[m] L x H x W	2.3 x 2.4 x 1.0	3.9 x 2.4 x 2.1	1.1 x 1.4 x 0.7	1.6 x 1.8 x 0.8
外観				

ト化も進んでいる。

前述の通り、AQSOA は吸着式冷凍機に使用する吸着材として理想的な特性をもつが、AQSOA-Z02 は収率（化学プロセスにおいて理論収量に対する実際に得られる物質量の割合）が低いため高コストである問題があった。このため、AQSOA 開発元の三菱樹脂では、製造時に発生する未反応原料の回収・再使用技術を新規に開発することにより、市販の一般ゼオライトと同等の製造コストを実現している^{47,52)}。また AQSOA-Z05 についても、製造プロセスの見直しにより収率を改善し大量生産による製造コストの低減が試みられている⁴⁷⁾。

吸着式冷凍機の小型・軽量化への取り組みは、デンソー^{53, 55)}やカルソニックカンセイ⁵³⁾など輸送機器関連メーカーで熱心に取り組まれている。カルソニックカンセイにおいては、自動車エンジンやモーターからの排熱を冷熱に変換し冷房することで燃費を向上させる吸着式冷凍機を開発中である。従来は、客室用エアコンを作動するためエンジンの車軸からコンプレッサの動力を取り出しており燃費悪化の要因になっていた。車載向けのコンパクトな吸着式冷凍機を開発することで、エンジンやモーターから棄てられる排熱を有効に利用できるため、輸送機器の省エネルギー化に寄与すると考えられる。

吸着式冷凍機の製品展開として、60℃以下のより低温の廃熱を利用できるよう適用先を拡大しようとしている。例えば、IT 分野ではデータセンターの消費電力が増大している問題があり、吸着式冷凍機を用いてコンピュータからの廃熱をデータセンターの空調に利用することが考えられている^{58, 59)}。コンピュータからの廃熱は自動車などの輸送機器やごみ焼却施設からの廃熱（100℃以上）に比べて低温（60℃以下）であるため、従来の吸着材を用いた場合は冷熱製造能力が不十分なことや装置が大型化するなどの問題があった。三菱樹脂製の AQSOA-Z01 や Z05 など低温の温水を有効活用できる新規吸着材やこれらを用いた前川製作所やインペゾー社の装置が開発されており、IT 分野においても吸着式冷凍機を活用した省エネ化やコンピュータ冷却に要する電力削減による低コスト化が期待される。

4. 吸着式冷凍機の研究

現在大量に廃棄されている 100℃以下の低温未利用廃熱の有効利用は、脱炭素技術の確立に不可欠である。冒頭の解説の通り、低温熱エネルギーの利用システムとして、導入実績のある吸収式冷凍機がよく知られているが、近年では多孔質固体（吸着材）を用いた吸着式冷凍機が注目を集めている。その理由として、吸着式冷凍機は吸収式冷凍機に比べて再生温度の低下に伴う性能低下が小さいからである。また近年では、低温再生型の吸着式冷凍機の導入は、熱源空調システムの多様化につながり、ZEB を実現する熱源構成要素として有効であると報告されている⁶⁴⁾。本章では、吸着式冷凍機の要となる吸着材および吸着器の研究開発状況について概説し、次に今後の研究の方向性について述べる。

4.1 吸着材に関する研究

吸着式冷凍機の吸着材に求められる研究課題は、以下の 4 項目に大別される^{66, 67)}。

- 1) システム動作内における大きな吸着量（単位重量・単位体積当たり）
- 2) 高い吸・脱着速度と伝熱速度
- 3) 吸・脱着サイクルに対する高可逆性・耐久性
- 4) 低温熱源に対する十分な脱着性能

吸着式冷凍機は、吸着分子（吸着質）に主に水が用いられており、吸着材にはシリカゲル、ゼオライト、活性炭などが用いられている。前章で説明した通り、吸着材に対する要求性能としては、システムの作動相対湿度間で大きな最大吸着量を持つことが重要である。表 4 に各種吸着材の作動範囲における吸着量を示す⁶⁷⁾。具体的な条件として、相対湿度 9～29%（発生冷熱温度：10℃、環境温度：30℃、再生熱源温度：80℃）を仮定している。表 4 より、ゼオライト系機能性吸着材である AQSOA やシリカゲルが大きな有効吸着量を有しているのが分かる。以下にシリカゲル、ゼオライト、活性炭についての研究状況についてまとめる。

表 4 各種吸着材の作動範囲における吸着量⁶⁷⁾

吸着材	吸着冷凍機		
	吸着量	充填密度	吸着量
	$\Delta q[\text{kg/kg}]$	$[\text{kg/m}^3]$	$\Delta q[\text{kg/m}^3]$
シリカゲル			
A型シリカゲル	0.12	730	87.6
B型シリカゲル	0.05	500	25.0
ゼオライト系			
ゼオライト NaX	0.02	650 ^{*)}	117.0
機能性吸着材 (AQSOA-FAM-Z01)	0.18	650 ^{*)}	156.0
(AQSOA-FAM-Z02)	0.24	650 ^{*)}	6.5
(AQSOA-FAM-Z05)	0.01	650 ^{*)}	52.0
メソポーラスシリカ (TMPS-1.5)	0.08	650 ^{*)}	32.5
低温再生型ゼオライト (HPA)	0.05	650 ^{*)}	
その他			
ハスクレイ	0.11	650 ^{*)}	71.5
稚内層珪質頁岩	0.02	650 ^{*)}	13.0
高分子吸着材	0.14	-	-
メソポーラスシリカ-CaCl ₂ 複合体	0.13	650 ^{*)}	84.5

*)推定値

4.1.1 シリカゲルに関する研究⁷¹⁻⁷⁵⁾

シリカゲルは、①物理的・化学的に安定している、②極性分子の吸着量が多い、③比較的值段が安いという特長を有している。その特性により、吸着式冷凍システムの吸着剤として多数研究⁶⁹⁾がなされており、水を冷媒としたシステムは既に実用化されている。また近年、均一な細孔を有するメソポーラスシリカが開発され、従来のシリカゲルの問題点であった特定の相対圧域での有効吸着量の少なさが改善されている。この他、メソポーラスシリカの吸着特性をさらに向上させる試みとして、他の材料との複合化も検討されている。Tokarev ら⁷⁰⁾は、メソポーラスシリカ MCM-41 と CaCl₂ の複合材料を合成し、その水蒸気吸着特性から吸着式冷凍機の COP が 0.71 まで向上すると報告している。この複合材料は、まだ基礎的検討段階であるが、今後も更なる機能向上の有力な手法として開発が進められると考えられる。

4.1.2 ゼオライトに関する研究^{76-78, 113,117)}

ゼオライトは、親水性が強く、細孔が小さいため、低温での再生温度には適していないが、細孔径や組成、交換カチオン種などを調整することにより、再生温度の低温化を実現するものが報告されている。シリカゲルと同様に吸着式冷凍システムの吸着剤として現在活発な研究がなされており、近年では機能性吸着材 AQSOA を代表とする水を冷媒としたシステムが商用化されている。

垣内ら⁷⁶⁾は、再生温度 60℃ で運転可能なゼオライト系吸着剤 (FAM-Z01) を開発し、相対圧 0.15~0.19 における水蒸気の有効吸着量が 0.16 kg/kg であることを示した。また、彼ら⁷⁷⁾は、再生温度 90℃ での運転を想定したゼオライト系吸着剤 (FAM-Z02) も開発した。図 8 は FAM-Z02、Y 型ゼオライト、シリカゲルの 313K の水蒸気吸着等温線と 363K の水蒸気脱着等温線を示しており、FAM-Z02 は相対圧 0.11~0.17 における水蒸気の有効吸着量が 0.19 kg/kg であることを示した。図 9 は 328K で吸着、373K で脱着を繰り返して FAM-Z02 の吸・脱着耐久試験を行った結果である。図より、10 万回以上の吸着/脱着サイクル試験を経ても劣化が起きないことを実証している。なお、この試験で使用された吸着材は、三菱樹脂株式会社より機能性吸着材 AQSOA として商用化されているものである。

弘中ら¹¹⁵⁾は、再生温度 45~60℃ で運転可能な新型の AQSOA¹¹⁹⁾を用いた吸着式冷凍機の開発を行っている。冷熱出力は、冷却水温度が大きく影響を及ぼし、開発機において冷却水温度が 25℃ 時に、冷熱出力が 15.4kW および COP の最大値が 0.54 であったと報告している。低温再生用の新規吸着材としては最も展開が進んでおり、今後の大規模普及が期待される。

4.1.3 活性炭に関する研究⁷⁹⁻⁹¹⁾

活性炭は古くから吸着剤として用いられており、粉末状、粒状、円柱状、繊維状などの多様な形状に成形されたも

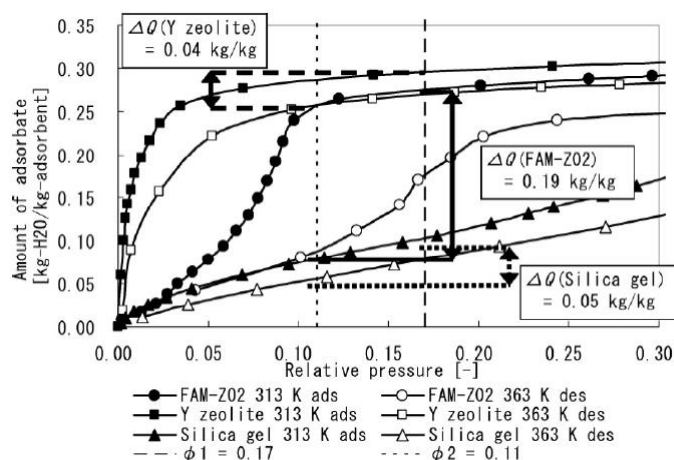


図8 水蒸気吸脱着等温線⁷⁷⁾

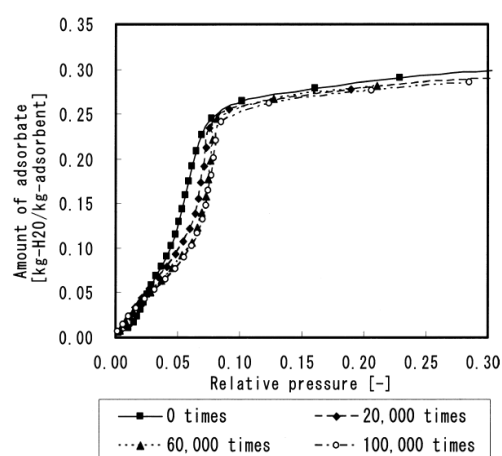


図9 吸・脱着耐久試験結果⁷⁷⁾

のが作られている。活性炭は疎水性であるため、吸着式冷凍システムの運転圧力域での水蒸気吸着量が小さい。その為、水以外の冷媒の検討や親水性処理が施された活性炭の開発がなされている。

Hamamoto ら⁸⁶⁾は、2種類の活性炭素繊維（FX-400、KF-1000）へのメタノール蒸気の吸着特性を測定し、FX-400 および KF-1000 の吸着量はそれぞれ 0.4 kg/kg および 0.28 kg/kg であることを示した。さらに彼ら⁸⁷⁾は、上記の2種類の活性炭素繊維／メタノールおよびシリカゲル／メタノールに関する熱力学的サイクル解析を行い、様々な温度条件の下で吸着剤単位質量当たりの冷凍効果および COP を算出した。そして、蒸発温度 -15 °C 以下において活性炭素繊維／メタノール系の COP はシリカゲル／メタノール系を上回ることを明らかにしている。

El-Sharkawy ら⁸⁹⁾は、活性炭素繊維（A-20）へのエタノール蒸気の吸着特性を測定し、Dubinin-Raduskevich 式で吸着等温線を作成するとともに、最大吸着量は 0.797 kg/kg であることを示した。また、彼ら⁹⁰⁾は、2種類の活性炭（Maxsorb III、HC-20C）へのメタノール蒸気の吸着特性を測定し、吸着温度 20 °C および蒸発温度 15 °C のときメタノール蒸気吸着量がそれぞれ 1.16 kg/kg および 0.6 kg/kg となることを示した。さらに、彼らは2種類の活性炭／メタノールの吸着等温線を Dubinin-Raduskevich 式で近似して、熱力学的サイクル解析によって再生温度 80 °C、冷却温度 30 °C、蒸発温度 7 °C での冷凍効果および COP は、Maxsorb III／メタノール系でそれぞれ 640 kJ/kg および 0.78、HC-20C／メタノール系でそれぞれ 371 kJ/kg および 0.76 であることを明らかにしている。

4.1.4 その他の吸着剤に関する研究⁹²⁻⁹⁵⁾

近年では、金属イオンおよび有機架橋から構成される多孔性配位高分子（PCPs）や有機金属構造体（MOFs）といった多孔性物質が注目されている。これらの吸着剤は、表面積および細孔容積の大きさおよび配合の制御の容易性から、様々な用途への応用が期待されている⁹¹⁾。Ehrenmann ら⁹²⁾は、MOFs 系吸着剤（MIL-101）の水蒸気吸着量を測定し、その吸着等温線は相対圧 0.3~0.6 で S 字曲線を描き、1.01 kg/kg の吸着量を有することを明らかにしている。

Henninger ら⁹³⁾は、テレフタル酸クロム（III）を添加した MIL-101 の水蒸気吸着特性を評価しており、水蒸気吸着量が 1.43 kg/kg であることを示した。また吸着等温線は相対圧 0.35~0.6 で急激に変化することを明らかにしている。Akiyama ら⁹⁴⁾は、3種類の MOFs 系吸着剤（MIL-100）の水蒸気吸着特性を測定し、いずれの吸着剤においても I 型の吸着等温線を有することを明らかにした。また、フッ化水素基を有する吸着剤は、相対圧 0.22~0.58 の範囲で 0.5 kg/kg の水蒸気吸着量を有することを示し、3種類の吸着剤の中で吸着式冷凍システムの吸着剤として最も適していると報告している。

4.2 吸着剤に関する研究⁹⁶⁻¹¹³⁾

これまでの、吸着材が持つ平衡論的（静的）特性について述べた。しかし、実用上は冷熱出力が重要であり、シス

テムの速度論的（動的）特性が重要となる。大きな水蒸気吸着量を有する吸着材の場合、吸着に伴うエネルギー量は冷却水による冷却能力に対して2～3倍にもなる。その熱の迅速な供給・除去が実現されなければ、吸着材本来の性能を発揮できなくなるため、吸着器の熱・物質移動速度は非常に重要な因子となる。吸着現象に限らず発熱を伴う固気系の反応を扱う装置の場合には、概ね固体吸着材充填層の伝熱速度が律速となる。従って、吸着材充填層の有効熱伝導率の向上と吸着材―伝熱面の接触抵抗の低減を図ることが吸着式ヒートポンプの熱出力性能向上と装置の小型化にとって最大の課題となる。現状では吸着材の熱交換器表面への塗布やメタルフォーム上への吸着材への直接合成⁹⁶⁾による熱・物質移動促進などが試みられており、塗布厚みやバインダの最適化、伝熱面の工夫などの研究展開が考えられる。以下に吸着器の熱・物質移動促進についての研究状況についてまとめる。

本間ら⁹⁷⁾は、シリカゲル／水系について、酢酸ビニル樹脂をバインダとしてシリカゲル粒子をフィンチューブに塗布したフィンチューブ型吸着器のフィンピッチが吸着量に及ぼす影響を実験的に評価した。その結果、吸着量が極大値を示すフィンピッチが存在し、フィンピッチが最適値より小さい場合は充填量の減少により、最適値より大きい場合は熱移動特性の低下により、いずれも吸着量が低下することを明らかにした。また、彼ら⁹⁸⁾はフィン高さが吸着器見かけ体積単位時間当たり吸着量に及ぼす影響も実験的に評価しており、フィンが高いほど低圧域での物質移動抵抗の影響が大きく、低いほどシリカゲル充填量が少ないことによる影響が大きいことを明らかにした。さらに、伝熱管径12.7 mm、フィンピッチ4 mmのフィンチューブではフィン高さは8 mmの場合が最も効率が優れていると結論付けた。

渡辺ら⁹⁹⁾は、シリカゲル／水系について、吸着剤とフィン付伝熱管を一体にした伝熱管一体構造型熱交換吸着（FST）モジュールの熱および物質伝達に関する実験および解析を行い、フィンピッチおよびフィン高さの最適値がそれぞれ1.0～2.0 mm および11～14 mmであることを示した。また、彼らは最適化されたフィン付熱交換器を用いて連続運転試験を行い、再生温度75℃、冷却温度30℃、蒸発温度15℃での吸着器単位見かけ体積当たりの冷凍能力が107 kW/m³であり、市販品の約2倍であることを示した。

間宮と二階¹⁰⁵⁾は、吸着剤充填層の伝熱機構と吸着剤の粒径との関係に着目し、水蒸気の吸脱着実験および有効熱伝導率をパラメータとした吸着器に関する数値解析を行った。計算結果と実験結果との比較により、吸着式冷凍システムに適した吸着剤の粒径は0.1 mmであり、その有効熱伝導率は約0.15 W/(m・K)であることを示した（図10）。また、彼ら¹⁰⁶⁾は、伝熱実験より得られた有効熱伝導率を用いて、熱交換器形状および吸着剤充填量がシステム性能に及ぼす影響を評価した。図11はCOP、1回の吸着過程に必要な時間 τ 、1冷凍トンの冷熱出力を得るのに必要な吸・脱着反応器の伝熱面積 A を吸着材層厚さとフィンピッチの相関を示している。計算条件は、加熱水温度100℃、冷却水温度30℃、冷水温度10℃であり、バッチに伴う凝縮器から蒸発器へ変更する際の冷却水温度レベルから冷水温度レベルへシフトするのに要する顕熱を考慮に入れている。その計算によると、フィンピッチ5 mm、吸着剤充填層の厚さ10 mm、伝熱面積5 m²の吸着器を有するシステムは、再生温度100℃、冷却温度30℃、蒸発温度10℃で、COPが0.4～0.45、

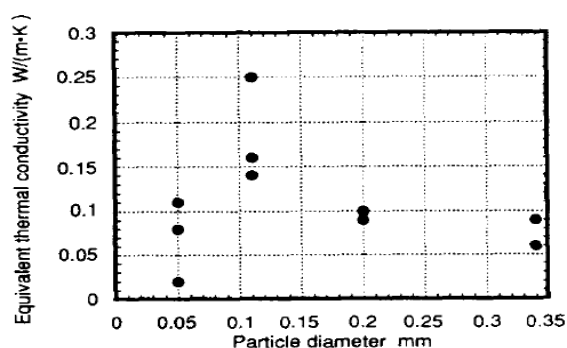


図10 等価熱伝導率と吸着材粒径の関係¹⁰⁵⁾

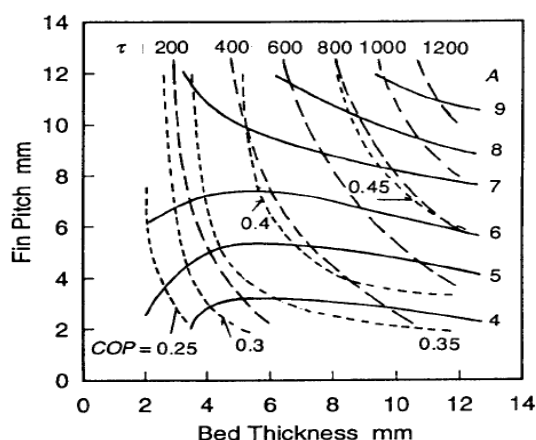


図11 COPに及ぼす各因子の影響¹⁰⁶⁾

冷凍出力が1冷凍トン(3.86kW)となることを明らかにした。

仮屋ら¹⁰⁷⁾は、活性炭素繊維／エタノール系に着目し、フィンチューブ型吸着器に関する数値解析を行った。彼らは、熱交換器形状が冷凍能力および吸着時間に及ぼす影響を評価し、フィンピッチおよびフィン高さが冷凍能力に影響を与えることを明らかにした。また、熱交換器の材質も評価しており、熱伝導率が100 W/(m・K)を超える素材であれば、冷凍能力および最適吸着時間はほぼ同じであることも明らかにした。さらに、彼ら¹⁰⁸⁾は、同系について熱交換器形状がシステム性能に与える影響も評価しており、システム性能は伝熱管外径に最も影響されることを示した。

4.3 今後の研究開発動向

研究開発の方向性として、システムが作動する温度範囲内でより低温で再生可能であり大きな有効吸着量を持つ吸着材の開発、高い吸・脱着速度と伝熱速度の実現が可能な吸着器の開発が挙げられる。また、吸着材の再生温度の低温化および運転条件内で最大の有効吸着量ができるシステム運転制御なども今後の研究開発テーマとして挙げられる。吸着式冷凍機は熱と物質の同時移動が生じる機器であり、吸着材とそれを構成する機器とのマッチングによる高冷熱出力が鍵となってくると考えられる。

5. おわりに

2050年のカーボンニュートラルに向けて、廃熱などの未利用熱を徹底的に利用しなければならない。その熱源機器としては熱駆動冷凍機・ヒートポンプ、特に、低温の廃熱駆動が可能な吸着式冷凍機・ヒートポンプが有望であると考えられる。本報では吸着式冷凍機の開発とその商品化と、吸着式冷凍機に関連する最新の研究動向を概観し、以下の知見を得た。

- 1) 吸着式冷凍機に適した吸着材が開発されてきた。吸着式冷凍機の更なる高性能化、高効率化、低コスト化を目指して、新規吸着材の探索や高い吸・脱着速度を実現する吸着器の開発など継続した検討が必要である。また吸着材と構成機器の最適なマッチングや吸着式冷凍機の最適制御方法などの研究開発が期待される。
- 2) これまでの大学や企業などの研究開発の成果を元に、廃熱などの未利用熱を有効利用したZEBや民生部門の空調システム、データセンターなど社会基盤への実装を推し進め、実証実験を通して吸着式冷凍機の有効性を明らかにしてゆく必要がある。

カーボンニュートラル社会の実現において、エンジニアリング企業である高砂熱学が担う役割は大きい。熱のカスケード利用、コージェネレーション利用、未利用熱利用、廃熱利用などによるサーマルマネジメント技術や、当社が得意とするシステム設計技術、施工技術などを通して、社会に貢献してゆく。今後も吸着式冷凍機・ヒートポンプの開発・商品化の状況や新規の高効率・高性能な吸着材の研究開発に継続して注目したい。

文 献

- 1) 経済産業省「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」：
<https://www.meti.go.jp/press/2020/12/20201225012/20201225012.html>
- 2) 矢部彰ほか、「ハンドブック 次世代技術と熱」, 日本機械学会, 技報堂出版(1993).
- 3) 柏木孝夫, 「コージェネ革命」, 日経BPコンサルティング, 日経BPマーケティング(2015).
- 4) 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合 技術開発センター, 産業分野の排熱実態調査報告書, (accessed Apr. 30th 2020), <https://thermatdb.secsite.jp/HainetsuChousa/HainetsuReport.pdf>
- 5) 平野聡: 産業分野の排熱実態調査の紹介, 動力エネルギーシステム部門ニュースレター, 日本機械学会(2020).
- 6) 平野聡: 工場における未利用熱の排出・活用状況, クリーンエネルギー, 日本工業出版(2020).
- 7) 谷野正幸, 増田正夫, 加藤敦史, 川上理亮, 大山孝政, 鎌田美志, 鈴木美穂: エネルギー貯蔵技術の開発, 高砂熱学工業技術研究所報, 30, pp.5-24(2016).
- 8) 谷野正幸, 増田正夫, 加藤敦史, 川上理亮, 大山孝政, 鎌田美志, 鈴木美穂: ヒートポンプ技術の開発, 高砂熱学工業

技術研究所報, 30, pp.25-41(2016).

- 9) 川上理亮, 鈴木美穂, 宮原英隆, 鈴木正哉, 谷野正幸, 低温廃熱を利用する吸着材蓄熱システムの開発(第4報) 産業プロセスに対する定置型蓄熱槽の蓄放熱特性の実証試験, 2020年度空気調和衛生工学会大会(2020).
- 10) 鎌田美志, 中田拓司, 松永克也, 名和博之, 山内一正, 松田聡, 谷野正幸, 低温廃熱を利用する吸着材蓄熱システムの開発(第5報)トレーラー型蓄熱槽によるオフライン蓄放熱特性の実証試験, 2020年度空気調和衛生工学会大会(2020).
- 11) 「潜熱蓄熱・化学蓄熱・潜熱輸送の最前線」, 鈴木洋, シーエムシー出版(2016).
- 12) 「空気調和・衛生設備技術史」, 空調調和・衛生工学会編集, 丸善, pp.10,29(1991).
- 13) 「日本冷凍史」, 日本冷凍空調学会編, 興英文化社, pp.381(1998).
- 14) ガス吸収冷温水機(ナチュラチラー) ; <https://eee.tokyo-gas.co.jp/product/naturalchiller/index.html>
- 15) 秋澤淳: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第1回: 熱駆動サイクル(総論), 冷凍, 92, 1074, pp.294-299(2017).
- 16) 児玉昭雄: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第2回: 吸着の基礎とエネルギープロセスへの応用, 冷凍, 92, 1075, pp.384-388(2017).
- 17) 宮崎隆彦: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第3回: デューリング線図とサイクル設計, 冷凍, 92, 1076, pp.433-436(2017).
- 18) 加藤之貴: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第4回: 化学反応を用いた熱エネルギー貯蔵の基礎と応用, 冷凍, 92, 1077, pp.519-523(2017).
- 19) 山口誠一, 齋藤潔: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第5回: 液体への熱・物質移動ー吸収システムにおける吸収溶液と冷媒蒸気を例にー, 冷凍, 92, 1078, pp.578-581(2017).
- 20) 山口誠一, 辻口拓也: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第6回: デシカントシステムー動作原理と基本構成ー, 冷凍, 92, 1079, pp.623-627(2017).
- 21) 齋藤潔, 山口誠一: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第7回: 吸収式サイクルの基本動作原理, サイクルの基本構成, 冷凍, 92, 1080, pp.704-708(2017).
- 22) 濱本芳徳: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第8回: 吸着冷凍機/ヒートポンプの動作原理, サイクルの基本構成, 冷凍, 92, 1081, pp.766-772(2017).
- 23) 窪田光宏: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第9回: 化学反応を用いたケミカルヒートポンプの動作原理, 冷凍, 92, 1082, pp.827-831(2017).
- 24) 岡野浩志, 西田良祐, 長野克則, 鈴木正哉: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第10回: デシカントシステムー水蒸気吸着材ー, 冷凍, 93, 1083, pp.38-46(2018).
- 25) 武田伸之, 藤居達郎: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第11回: 吸収ヒートポンプと低温駆動サイクルの応用事例, 冷凍, 93, 1084, pp.107-113(2017).
- 26) 小嶋満夫, 伊藤陸弘, 武脇隆彦, 堀部明彦: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第12回: 材料の特性とサイクルの性能(吸着), 冷凍, 93, 1085, pp.160-165(2018).
- 27) 劉醇一, 汲田幹夫: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第13回: 化学蓄熱材料, 冷凍, 93, 1086, pp.234-240(2018).
- 28) 児玉昭雄, 松本翔馬, 長野克則, 吉本周平, 堀部明彦: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第14回: デシカント空調機・空調ユニット, 冷凍, 93, 1087, pp.314-319(2018).
- 29) 百瀬信仁: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第15回: 吸収式の廃熱利用と応用事例, 冷凍, 93, 1088, pp.368-373(2018).
- 30) 赤平亮, 秋澤淳, 江崎丈裕, 小林敬幸, ビデュット バラン シャハ, 宮崎隆彦: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第16回: 吸着冷凍サイクルの高性能化, 冷凍, 93, 1089, pp.471-478(2018).
- 31) 小倉裕直, 小林敬幸: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第17回: 化学蓄熱・ヒートポンプシステムの高性能化, 冷凍, 93, 1090, pp.543-549(2018).
- 32) 松井伸樹, 長谷川巖, 小松富士夫: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第18回: デシカント空調ユニット・システム・導入事例, 冷凍, 93, 1091, pp.616-623(2018).
- 33) 野副哲司: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第19回: 吸収冷温水機の再生可能エネルギー利用と応用事例(太陽熱), 冷凍, 93, 1092, pp.688-693(2018).
- 34) 前多信之介, 河井秀介, 丸山智弘, 宮崎隆彦, 宮脇仁: 熱駆動サイクルの基礎と応用, 第20回: 自動車における吸着蓄熱技術の紹介, 冷凍, 93, 1093, pp.768-773(2018).

- 35) 畑田直行, 志連陽平, 大塚泰弘:熱駆動サイクルの基礎と応用, 第 21 回:化学蓄熱・ヒートポンプシステムの実用化に向けて, 冷凍, 93, 1094, pp.843-841(2018).
- 36) 篠原正明, 山口雅弘:熱駆動サイクルの基礎と応用, 第 22 回:デシカント空調システムの導入事例, 課題と将来性, 冷凍, 94, 1095, pp.44-50(2019).
- 37) 檜山修:熱駆動サイクルの基礎と応用, 第 23 回:木質ペレット焚吸収冷温水機, 冷凍, 94, 1096, pp.111-115(2019).
- 38) 汲田幹夫, 宮崎隆彦:熱駆動サイクルの基礎と応用, 第 24 回:吸着冷凍機・ヒートポンプの研究動向, 冷凍, 94, 1097, pp.176-181(2019).
- 39) 窪田光宏:熱駆動サイクルの基礎と応用, 第 25 回:化学反応を用いたケミカルヒートポンプの研究動向, 冷凍, 94, 1098, pp.251-255, 2019.
- 40) 高橋惇:我が国の空気調和の父 柳町政之助氏の偉業, 高砂熱学工業技術研究所報, 33, pp.97-105(2019).
- 41) Handbuch Der Kältetechnik, 83-85(1954).
- 42) 「冷凍」, 日本空調冷凍学会, 50 (578), 982(1975).
- 43) 柏木孝夫ほか, 「炎で冷やした半世紀」, 日本冷凍空調学会編(2020).
- 44) 吉田善一, 「酒井佐保の熱学教科書」, 富山房インターナショナル, pp.66(2007).
- 45) 山口尚二, 栢原義孝, 米澤泰夫, 中野博樹, コージェネ排熱駆動型低温出区吸着式冷凍機の開発(その 1), 空気調和衛生工学会大会, 学術講演会論文集 E38(1997).
- 46) 窪川清一, 新吸着剤 AQSOA(アクソア)を適用した製品開発, Adsorption News Vol. 25 No. 4 (2011) .
- 47) 経済産業省製造産業局化学課, 三菱化学(株)他, 新規高性能吸着材の開発 評価資料, 第一回省エネルギー型化学技術創成研究開発等評価検討会 資料 12(2009).
- 48) Tetens, O., Über einige meteorologische Begriffe. Z. Geophys., 6, pp.297-309 (1930).
- 49) 三菱ケミカルホールディングスホームページ等参照, <https://www.mitsubishichem-hd.co.jp/innovation/achievement/>
- 50) 前川製作所ホームページ, 2012 年ニュースリリース等参照, <http://www.mayekawa.co.jp/ja/news/2012/0418.html>
- 51) InvenSor 社ホームページ等参照, <https://invenSor.com/en/products/>
- 52) 国立研究開発法人新エネルギー産業技術総合機構 (NEDO) ホームページ等参照, https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100735.html
- 53) 井上哲, 三枝弘, 吸着式冷凍機の小型化の研究, デンソーテクニカルレビュー vol.8, No.1, pp.14-19(2003).
- 54) 宮崎 隆彦, 講座 熱駆動サイクル技術の基礎と応用 第 3 回:デューリング線図とサイクル設計, 冷凍 2017 年 6 月号第 92 巻第 1076 号, pp.33-36(2017).
- 55) 井上 誠司, 井上 哲, 小林 敬幸, 自動車用吸着式冷凍機の小型吸着器仕様に関する研究, デンソーテクニカルレビュー Vol.11 No.1, pp.121-129(2006)
- 56) 小松 富士夫, 吸着冷凍機による低温排熱の利用, 日本食品工学会誌, vol. 15, No.3, pp.195-198(2014).
- 57) 江崎 丈裕, 水蒸気吸着・水和反応を用いる冷凍サイクルの高度化に関する研究(博士論文), 名古屋大学学術機関リポジトリ(2016).
- 58) 安曾 徳康, 吉田 宏章, 真鍋 敏夫, 近藤 正雄, IT 機器廃熱を利用した冷却技術, FUJITSU. 62, 5, pp.617-621(2011).
- 59) 江崎丈裕, 小林 敬幸, 低温廃熱で駆動する二段吸着式冷凍機の出力特性に関する研究, Journal of Japan Society of Energy and Resources, vol. 37, No. 1, pp.43-50(2015).
- 60) 垣内 博行, 下岡 里美, 岩出 美紀, 大島 一典, 山崎 正典, 寺田 秀, 渡辺 展, 武脇 隆彦, 水蒸気吸着材 FAM-Z02 の基礎特性評価および吸着ヒートポンプへの適応性検討, 化学工学論文集, 第 31 巻, 第 4 号, pp.273-277(2005).
- 61) 垣内 博行, 下岡 里美, 岩出 美紀, 大島 一典, 山崎 正典, 寺田 秀, 渡辺 展, 武脇 隆彦, 新規水蒸気吸着材 FAM-Z01 の基礎特性評価および吸着ヒートポンプへの適応性検討, 化学工学論文集, 第 31 巻, 第 5 号, pp.361-364(2005).
- 62) 下岡 里美, 大島 一典, 武脇 隆彦, 垣内 博行, 吸着ヒートポンプ用機能性吸着材の開発, 伝熱 vol.45, No. 190, pp.8-13(2006).
- 63) 汲田 幹夫, 吸着式冷凍機用吸着材料の高密度化, 伝熱 vol. 45, No. 192, pp.20-25(2006).

- 64) 松縄 堅, 加藤 信介, 湯澤 秀樹, 近藤 武士, 杉原 義文, 林 立也, 森川 泰成, 関根 賢太郎, 河野 仁志, 岩本 静男, 小金井 真, 樋山 恭介:業務用ビルを対象とする液冷空調システムの開発(第1報)液冷システムの導入の必要性, および開発課題, 空気調和・衛生工学会学術講演論文集, G-27, pp.17-20(2013).
- 65) 国立研究開発法人新エネルギー産業技術総合機構(NEDO)ホームページ等参照, <https://www.nedo.go.jp/content/100890920.pdf>
- 66) 亀山秀雄:骨太のエネルギーロードマップ, 化学工学社(2005).
- 67) 加藤之貴, 安永裕幸, 柏木孝夫:骨太のエネルギーロードマップ 2, 化学工学社(2010).
- 68) 宮崎 隆彦, 小山 繁:吸着技術を利用した冷凍・空調システムの研究・活用動向, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 50-4, pp.80-85(2015).
- 69) E. Boelman, B. Saha, 田中 愛治, 柏木 孝夫, シリカゲル・水系の吸着冷凍サイクルにおける駆動熱源低温化の可能性について(従来単段型及びアドバンス3段型の検討を中心に), 日本冷凍空調学会論文集, 11-3, pp.357-369(1994).
- 70) Tokarev, M., : International Journal of Thermal Science, 41, pp.470-474(2002).
- 71) K. C. Ng, A. Chakraborty, N. M. Oo, M. A. Othman, Adsorption Characteristics of Silica Gel + Water Systems, Journal Chemical Engineering Data, 47-5, pp.1177-1181(2002).
- 72) 遠藤 明, 小森 晃, 稲木 由紀, 藤崎 里子, 山本 拓司, 大森 隆夫, 中岩 勝, 低温再生型吸着剤としてのメソポーラスシリカの合成と水蒸気吸着特性, 日本冷凍空調学会論文集, 21-4, pp.329-335(2004).
- 73) 市橋 利夫, 中野 義夫, 感温性を有するメソポーラスシリカゲル／高分子ゲルの水蒸気吸脱着特性, 化学工学論文集, 第34巻, 第4号, pp.471-476(2008).
- 74) Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, G. Cacciola, G. Restuccia, Selevtive water sorbents for multiple applications, 1. CaCl₂ confined in mesopores of silica gel: Sorption properties, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 59-2, pp.325-333(1996).
- 75) Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, G. Cacciola, G. Restuccia, Selevtive water sorbents for multiple applications, 2. CaCl₂ confined in micropores of silica gel: Sorption properties, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 59-2, pp.335-342(1996).
- 76) 垣内 博行, 下岡 里美, 岩出 美紀, 大島 一典, 山崎 正典, 寺田 秀, 渡辺 展, 武脇 隆彦, 新規水蒸気吸着材 FAM-Z01 の基礎特性評価および吸着ヒートポンプへの適応性検討, 化学工学論文集, 31-5, pp.361-364(2005).
- 77) 垣内 博行, 下岡 里美, 岩出 美紀, 大島 一典, 山崎 正典, 寺田 秀, 渡辺 展, 武脇 隆彦, 水蒸気吸着材 FAM-Z02 の基礎特性評価および吸着ヒートポンプへの適応性検討, 化学工学論文集, 31-4, pp.273-277(2005).
- 78) L. Bonaccorsi, L. Clabresse, D. Di Pietro, E. Proverbio, A. Freni, G. Restuccia, Development of new hybrid materials based on zeolite SAPO and carbon supports for adsorption heat pump applications, Proceedings of International Sorption Heat Pump Conference 2011, pp.477-486(2011).
- 79) 小林 潤, 藤田 拓也, 杉山 征輝, 福田 宣弘, 小林 敬幸, 渡辺 藤雄, 架谷 昌信, 低KOH賦活法による吸着ヒートポンプ用活性炭の製造, 化学工学論文集, 29-4, pp.562-564(2003).
- 80) 下岡 里美, 山崎 一典, 武脇 隆彦, 赤繁 悦史, 池畑 登美代, 垣内 博行, 渡辺 藤雄, 窪田 光宏, 松田 仁樹, 高性能吸着ヒートポンプのための親水性活性炭の開発, 化学工学論文集, 32-6, pp.528-534(2006).
- 81) E. Yamamoto, J. Kobayashi, K. Kanamaru, T. Miura, F. Watanabe, N. Kobayashi, M. Hasatani, Hydrophilication of Activated Carbon by Impregnating Silica into Pores, Journal of Chemical Engineering of Japan, 36-3, pp.348-352(2003).
- 82) 渡辺 藤雄, 杉浦 敏史, 架谷 昌信, 構造状活性炭／水蒸気系吸着ヒートポンプの作動範囲, 化学工学論文集, 15-1, pp.38-43(1989).
- 83) 渡辺 藤雄, 小塚 淳, 汲田 幹夫, 架谷 昌信, シリカゲル・活性炭／水蒸気・エタノール系の吸着平衡および各吸着系のヒートポンプへの適用性の検討, 化学工学論文集, 19-6, pp.1165-1170(1993).
- 84) R. E. Critoph, Evaluation of Alternative Refrigerant- Adsorbent Pairs for Refrigeration Cycles, Applied Thermal Engineering, 16-11, pp.891-900(1996).
- 85) Y. Zhong, R. E. Critoph, R. Thorpe, Evaluation of the performance of solid sorption refrigeration systems using carbon dioxide as refrigerant, Applied Thermal Engineering, 26-16, pp.1807-1811(2006).
- 86) Z. Tamainot-Telto, S. J. Metcalf, R. E. Critoph, Y. Zhong, R. Thorpe, Carbon-ammonia for adsorption refrigeration applications: ice making, air conditioning and heat pumping, International Journal of Refrigeration, 32-6,

pp.1212-1229(2009).

- 87) Y. Hamamoto, K. C. A. Alam, B. B. Saha, S. Koyama, A. Akisawa, T. Kashiwagi, Study on adsorption refrigeration cycle utilizing activated carbon fibers. Part 1. Adsorption characteristics, International Journal of Refrigeration, 29-2, pp.305-314(2006).
- 88) Y. Hamamoto, K. C. A. Alam, B. B. Saha, S. Koyama, A. Akisawa, T. Kashiwagi, Study on adsorption refrigeration cycle utilizing activated carbon fibers. Part 2. Cycle performance evaluation, International Journal of Refrigeration, 29-2, pp.315-327(2006).
- 89) S. K. Henninger, M. Schick Tanz, P. P. C. Hügenell, H. Sievers, H.-M. Henning, Evaluation of methanol adsorption on activated carbons for thermally driven chillers part I: Thermophysical characteristics, International Journal of Refrigeration, 35-3, pp.543-553(2012).
- 90) I. I. El-Sharkawy, K. Kuwahara, B. B. Saha, S. Koyama, K. C. Ng, Experimental investigation of activated carbon fibers/ethanol pairs for adsorption cooling system application, Applied Thermal Engineering, 26-8-9, pp.859-865(2006).
- 91) I. I. El-Sharkawy, M. Hassan, B. B. Saha, S. Koyama, M. M. Nasr, Study on adsorption of methanol onto carbon based adsorbents, International Journal of Refrigeration, 32-7, pp.1579-1586(2009).
- 92) S. K. Henninger, F. Jeremias, J. Ehrenmann, C. Janiak, The potential of PCPs/MOFs for the use in adsorption heat pump processes, Proceedings of International Sorption Heat Pump Conference 2011, pp.415-424(2011).
- 93) J. Ehrenmann, S. K. Henninger, C. Janiak, Water Adsorption Characteristics of MIL-101 for Heat-Transformation Applications of MOFs, European Journal of Inorganic Chemistry, 2011-4, pp.471-474(2011).
- 94) S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, MOFs for Use in Adsorption Heat Pump Processes, European Journal of Inorganic Chemistry, 2012-16, pp.2625-2634(2012).
- 95) G. Akiyama, R. Matsuda, S. Kitagawa, Highly Porous and Stable Coordination Polymers as Water Sorption Materials, Chemical Letters, 39-4, pp.360-361(2011).
- 96) Bonaccorsi, H., Journal of Chemical Engineering of Japan, 40-13, pp.1307-1312(2007).
- 97) 本間 寛己, 荒木 信幸, GHP 排熱を駆動熱源とするシリカゲル-水吸着サイクルによる冷房強化-吸着器モデルにおける熱および物質移動特性の最適化-, 日本冷凍空調学会論文集, 20-2, pp.143-154(2003).
- 98) 本間 寛己, 増田 鎮, 荒木 信幸, バインダで粒子を固定したシリカゲル-水吸着冷凍サイクル用フィンチューブ型充填層におけるフィン高さの最適化, 空気調和・衛生工学会論文集, 145, pp.21-28(2009).
- 99) 渡辺 藤雄, 窪田 光宏, 吸着ヒートポンプの吸着器内熱・物質移動現象, 伝熱, 45-190, pp.27-32(2006).
- 100) M. Kubota, T. Ueda, R. Fujisawa, J. Kobayashi, F. Watanabe, N. Kobayashi, M. Hasatani, Cooling output performance of a prototype adsorption heat pump with fin-type silica gel tube module, Applied Thermal Engineering, 28-2-3, pp.87-93(2008).
- 101) 廣田 靖樹, 小林 敬幸, 渡辺 藤雄, 架谷 昌信, 宇田 敏, 稲岡 宏弥, 高圧型 NH₃/AC 系吸着式冷凍機に適用する吸着器の開発, エネルギー・資源学会論文誌, 29-3, pp.35-41(2008).
- 102) M. Kanamori, M. Hiramatsu, K. Katsurayama, F. Watanabe, H. Matsuda, M. Hasatani, Production of cold heat energy by alcohol/activated carbon adsorption heat pump with a disk-module-type adsorber, Journal of Chemical Engineering of Japan, 30-3, pp.434-439(1997).
- 103) 金森 道人, 葛山 弘一, 渡辺 藤雄, 松田 仁樹, 架谷 昌信, 辻本 聡一郎, 栢原 義孝, 平板状スーパー活性炭/伝熱板一体型吸着器で構成されるエタノール系吸着ヒートポンプの冷熱生成特性, 化学工学論文集, 24-1, pp.131-133(1998).
- 104) 井上 誠司, 井上 哲, 小林 則幸, 自動車用吸着式冷凍機の小型吸着器仕様に関する研究, 日本器械学会論文集(B編), 72-716, pp.127-134(2006).
- 105) 間宮 尚, 二階 勲, プレート型吸着式ヒートポンプの伝熱解析 (吸着反応器における伝熱実験), 日本機械学会論文集(B編), 59-564, pp.176-181(1993).
- 106) 間宮 尚, 二階 勲, プレート型吸着式ヒートポンプの性能解析 (吸・脱着反応器の熱設計), 日本機械学会論文集(B編), 59-565, pp.96-101(1993).
- 107) 仮屋 圭史, 桑原 憲, 小山 繁, フィンチューブ型吸着器内の吸着特性に関する数値解析 -活性炭素繊維/エタノール

- 系の場合-, 日本冷凍空調学会論文集, 24-4, pp.485-494(2007).
- 108) 仮屋 圭史, 桑原 憲, 小山 繁, ACF/C₂H₅OH 系フィンチューブ式吸着器の最適設計に関する研究, 日本冷凍空調学会論文集, 26-3, 283-294(2009).
- 109) R. E. Critoph, S. J. Metcalf, Specific cooling power intensification limits in ammonia-carbon adsorption refrigeration systems, Applied Thermal Engineering, 24-5-6, pp.661-678(2004).
- 110) H. T. Chua, K. C. Ng, W. Wang, C. Yap, X. L. Wang, Transient modeling of a two-bed silica gel-water adsorption chiller, International Journal of Heat and Mass Transfer, 47-4, pp.659-669(2004).
- 111) S. D. Waszkiewicz, M. J. Tierney, H. Saidani Scott, Development of coated, annular fins for adsorption chillers, Applied Thermal Engineering, 29-11-12, pp.2222-2227(2009).
- 112) W.-S. Chang, C.-C. Wang, C.-C. Shieh, Experimental study of a solid adsorption cooling system using flat-tube heat exchangers as adsorption bed, Applied Thermal Engineering, 27-13, pp.2195-2199(2007).
- 113) A. Freni, L. Bonaccorsi, E. Proverbio, G. Maggio, G. Restuccia, Zeolite synthesised on copper foam for adsorption chillers: A mathematical model, Microporous and Mesoporous Materials, 120-3, pp.402-409(2009).
- 114) 森 英夫, 濱本 芳徳, 吉田 駿, 吸着剤充てん層の有効熱伝導率, 日本冷凍空調学会論文集, 17-2, pp.171-182(2000).
- 115) 弘中 完典, 小金井 真, 樋山 恭介, 山下 哲生, 湯澤 秀樹, 杉原 義文, 近藤 武士, 加藤 信介:低温再生型吸着材を用いた吸着式冷凍機の開発 第 1 報 試作機による基本性能の把握及び吸着材熱交換器増設の検討, 空気調和・衛生工学会論文集, 223, pp.45-53(2015).
- 116) 弘中 完典, 小金井 真, 樋山 恭介, 山下 哲生, 湯澤 秀樹, 杉原 義文, 近藤 武士, 加藤 信介:低温再生型吸着材を用いた吸着式冷凍機の開発 第 2 報 試作機による基本性能の把握及び吸着材熱交換器増設の検討, 空気調和・衛生工学会論文集, 223, pp.45-53(2015).
- 117) 樋山 恭介, 山下 哲生, 弘中 完典, 小金井 真, 湯澤 秀樹, 杉原 義文, 近藤 武士, 加藤 信介:低温再生型吸着材を用いた吸着式冷凍機の開発 第 3 報 冷却水流路の逆流による吸脱着速度の調整と機器性能の効率化の検討, 空気調和・衛生工学会論文集, 230, pp.21-25(2016).
- 118) 松田 祐貴, 小金井 真, 山下 哲生, 樋山 恭介, 近藤 武士, 加藤 信介:低温再生型吸着材を用いた吸着式冷凍機の開発 第 3 報 冷却水バイパス流路による冷水出口温度一定化の検討, 空気調和・衛生工学会論文集, 262, pp.15-21(2019).
- 119) 窪川 清一:低温水利用 AQSOA 吸着式冷凍機, 日本機械学会会誌, 113-1094, pp.56(2010).
- 120) 湯澤 秀樹, 杉原 義文, 近藤 武士, 林 立也, 関根 賢太郎, 河野 仁志, 松縄 堅, 加藤 信介:業務用ビルを対象とする液冷空調システムの開発(第 2 報)モデル建物とモデル空調システムの検討, 空気調和・衛生工学会学術講演論文集, G-28, pp.21-24(2013).
- 121) 弘中 完典, 小金井 真, 樋山 恭介, 山下 哲生, 湯澤 秀樹, 杉原 義文, 近藤 武士, 松縄 堅, 加藤 信介:業務用ビルを対象とする液冷空調システムの開発(第 19 報)回収熱利用吸着機の開発, 空気調和・衛生工学会学術講演論文集, I-65, pp.153-156(2014).

ABSTRACT

Toward carbon neutrality in 2050, decarbonization will be required in the industrial field, and then the thermal management through utilizations of heat cascade, cogeneration, unused heat, waste heat, exhaust heat, etc. will become more important. In order to utilize unused heat and waste heat in the industrial field for air conditioning systems in the consumer sector, we consider that the development of heat-driven refrigerators will be a key technology. This report gave an overview of absorption chillers and adsorption chillers as the history of heat-driven refrigerators. We also explained the development and commercialization of adsorption refrigerators. In addition, we stated recent research and development contents at institutes such as universities and companies. In the future, it is expected that the unused and waste heat-driven adsorption refrigerators will spread widely along with the improvements in performance, efficiency, and cost reduction.
