

LiBr-H₂O-1, 4-dioxane 系吸収式熱機関用高溶解性混合媒体の開発と基本性能評価に関する研究

工 藤 雅 成

要 旨

本論文は、吸収式冷凍機やヒートポンプ等の吸収式熱機関の小型化、高性能化を実現すべく、それらに共通に用いられている作動媒体の開発に着手し、ついに新高性能作動媒体-LiBr-H₂O-1, 4-dioxane 系吸収媒体の開発に成功し、ここに報告するものである。新作動媒体は、溶解度、沸点温度、蒸発潜熱においてこれまでの吸収媒体にはない高い性能を示している。そこで、その基本性能評価に関して、新吸収冷凍機サイクルの概念図を作成し、検討を行った。また、他の化合物への応用を期待し、LiBr-H₂O-1, 4-dioxane 系吸収媒体においての LiBr の水への溶解メカニズムについて、1, 4-dioxane のプロトンの受容作用に注目し、溶媒である水の構造化という従来にはないまったく新たな分子モデルを提案し、熱力学的実験データとの比較により新分子モデルの有効性を実証した。

21 世紀を迎え、環境保護が科学技術の研究開発動向にますます大きな影響を与えるようになった今日、オゾン層破壊の原因とされるフロン系冷媒を用いない熱駆動型の吸収式冷凍機は排熱や自然エネルギーを有効に利用できるなど、地球環境保全に貢献できる空調・冷凍システムとして注目されている。前述のように、本論文では、LiBr-H₂O-1, 4-dioxane 系吸収媒体の基本性能評価に関して検討を行い、他の化合物への応用的観点からは、溶解メカニズムについて熱力学的に実証した。

本論文の構成は全 7 章からなり、第 1 章は、吸収熱機関と吸収冷凍機、吸収媒体についての概要と課題を、第 2 章は、LiBr 水溶液の性質について過去の文献を調査し、検討した。第 7 章は、結論、総括とした。第 3 章～第 6 章については以下に記述する。

第 3 章では、示差熱量分析法を用い、1, 4-dioxane の適正添加量を確認した。これは、LiBr-H₂O-1, 4-dioxane 系溶液の溶解度を測定するにあたり最適添加量を確認するとともに、1, 4-dioxane を添加した場合の水の液体構造の影響を確認するためである。

水と LiBr 水溶液を作動媒体とする吸収式冷凍機の小型・高性能化には LiBr の水への溶解度の増大が必要で、これに関するいくつかの研究がすでに行われている。小関らは、LiBr の水溶性の向上には共有化による水分子の効果的活用の重要性を示し、水溶液に CaCl₂ を添加することによりそれを実現した。同様な考えで、CaCl₂ の代わりに LiI, LiCl, LiNO₃ を添加することにより LiBr の水溶性の向上を検討した報告もある。また、LiBr 水溶液にエチレングリコールを添加し、蒸気圧差の増大と晶析の防止等を検討した報告もある。

著者らは、1, 4-dioxane 水溶液中では水（第一成分）と 1, 4-dioxane（第二成分）は互いに独立して混合し、水の液体構造はモル分率によって変化することを ¹⁷O-NMR 化学シフト法により明らか

学位記番号と学位：第 11 号，博士（工学）

授与年月日：平成 14 年 3 月 20 日

授与時の所属：大学院工学研究科機械システム工学専攻博士後期課程

にした。特に、モル分率 0.825 付近における水素結合の切断の急速な進行は液中の五員体構造水を増加させるから、LiBr 水溶液に 1, 4-dioxane 添加すれば、LiBr の水溶性が向上すると考えられる。このアイディアが確認されると、水の液体構造を、応用的観点から検証できるものと期待できる。

本章では、1, 4-dioxane 水溶液中における $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水反応を中心に、示差熱量分析法によって検討し、以下の諸点を明らかにした。

1. LiBr 溶解過程における水の液体構造と LiBr の溶解性の相関
2. 1, 4-dioxane 添加による LiBr の水溶性の向上

水に 1, 4-dioxane を添加すると水素結合が切断され、液体構造が変化し単分子状態の水が生成される。LiBr の水溶性の増大の可能性を明らかにするために、LiBr 飽和水溶液に 1, 4-dioxane を添加し、水の液体構造制御法の $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の脱水所要エネルギーへの効果を示差熱量分析法で検討した。

LiBr 濃度は、実操業濃度である 60 wt% より高い 62~70 wt%，1, 4-dioxane 濃度は、 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶水和水に対し 1, 4-dioxane 濃度が、1, 4-dioxane 水溶液の研究より既に得られた水素結合が切断され水の液体構造が急激に小型化する下限値である、 $X_c=0.88$ となる混合モル分率 $X_c=0.92 \sim 0.97$ （第一成分は水）で実験し、次の結果を得た。

- 1) 1, 4-dioxane 添加による水の液体構造制御は LiBr の水溶性の増大に有効である。
- 2) $X_c=0.93 \sim 0.95$ の 1, 4-dioxane 添加により二水塩脱水エネルギーは約 $16 \text{ kJ}/\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol}$ 、無添加時の約 1/2 に低減される。
- 3) 1, 4-dioxane 添加法による水の液体構造に関する既知見がその応用を通して再確認された。

第 4 章では、晶析法を用いて $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -1, 4-dioxane 系溶液の溶解度を測定し三元系溶解度曲線を完成させた。また、水の構造モデルを提案し、溶解メカニズムを溶解度曲線より熱力学的に実証した。

高濃度 LiBr 水溶液に 1, 4-dioxane を添加すると LiBr の水に対する溶解度が向上する。本章では $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -1, 4-dioxane 系溶液における LiBr の水への溶解度を冷却法による晶析温度を用いて測定し、 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -1, 4-dioxane 系溶液の三元系状態図を完成させた。また、1, 4-dioxane を添加したことによって生じる LiBr の水に対する溶解性の増大メカニズムを、 Li^+ イオンとその周りに配位する構造化された水分子のモデルを用いて考察し、熱力学量の測定を試みた。

本章では、LiBr 濃度 17.3~52.5 mol/kg (60~82.0 wt%)、1, 4-dioxane の混合モル分率 $X_c=0.90 \sim 0.97$ （第一成分は水）で実験し、次の結果を得た。

- 1) 高濃度 LiBr 水溶液に 1, 4-dioxane を添加することにより広範囲の温度領域にわたり水に対する LiBr の溶解性が増大した。
- 2) $X_c=0.97$ で Li^+ イオン周りの水分子の構造化がもっとも促進され溶解度が向上する。水単体に対し得られたエントロピー効果量は $0.99 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ である。
- 3) Li^+ イオン周りの水分子の構造化モデル (7: 10 モデル) の安定化エネルギー量、 -23900 [J/mol] と、実測値より得られた五員体構造化エンタルピー量、 $\text{H}^{\text{hy}} = -21200 \text{ [J/mol]}$ は近い値を示し LiBr の水溶性増大のメカニズムを表す有力なモデルと考えられる。
- 4) $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -1, 4-dioxane の三元系状態図を完成させた。

第 5 章では、 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -1, 4-dioxane 系溶液の沸点温度を測定し吸収冷凍機的设计に重要な Duhring chart を作成した。また、温度-圧力線図より蒸発潜熱を計算した。

Duhring chart は吸収冷凍機的设计に必要不可欠なものである。本章の目的は、前章までの水の液

体構造の研究成果を踏まえて、LiBr-H₂O-1,4-dioxane 系溶液の Duhring chart を完成させることである。高濃度の LiBr 水溶液に 1,4-dioxane を加えることで LiBr の水に対する溶解度向上することは既に述べた。このときのもっとも適正な 1,4-dioxane 添加量は水を 1 とした場合のモル分率で 0.95 であった。これらの結果に基づいて、LiBr-H₂O-1,4-dioxane 系溶液の沸点を測定し Duhring chart を作成した。その結果、1,4-dioxane を添加することによって同濃度の LiBr 水溶液と比較して LiBr-H₂O-1,4-dioxane 系溶液の方が蒸発潜熱が増加し、沸点温度が下降することが分かった。

- 1) LiBr-H₂O-1,4-dioxane 系溶液の沸点は、大気圧化においては、同濃度の LiBr 水溶液と比べて 50 degrees 低くなった。同様に 65 wt% では 35 degrees, 60 wt% では 23 °C 低くなり、1,4-dioxane の添加により沸点の減少が確認された。
- 2) LiBr-H₂O-1,4-dioxane 系溶液の LiBr 水溶液と比較した潜熱の増加の割合は 70 wt% で LiBr-H₂O-1,4-dioxane 系溶液の約 18 %, 60 と 65 wt% では約 9 % であった。高濃度ほどその割合が高くなることが証明された。

第 6 章では、前章までの結果を踏まえて、LiBr-H₂O-1,4-dioxane 系溶液を用いて吸収冷凍機のサイクル概念図を作成した。その結果、以下の有効性が示された。

- 1) 蒸発器内の温度と凝縮器内温度から算出される理論成績係数 [COP] th で新吸収媒体と LiBr-H₂O 系吸収媒体を比較したところ、前者は、[COP]thdio=9.1, 後者は、[COP]thLiBr=8.9 となり、僅かではあるが成績係数の向上が見られた。
- 2) 新吸収媒体では排熱利用範囲が 85 °C まで使用可能となり、LiBr-H₂O 系吸収媒体の 100 °C より拡大する。これにより、理論上は太陽熱を利用できるようになる。
- 3) 吸収器の冷却方法が従来型の水冷から空冷になるためシステムの簡単化、コストダウンができ、信頼性の向上も期待できる。
- 4) 凝縮器の圧力が大気圧化で稼動可能となるため装置の大幅なコストダウンと小型化が期待できる。
- 5) 凝縮器の冷却温度が 75 °C になるため温水としての利用が可能となり、一つの吸収冷凍機から冷水と温水を同時に取り出すことが可能となる。

主指導教員 高橋 燦吉

Development of LiBr-H₂O-1,4-dioxane systems for absorption refrigeration-heat pump systems

Masanari KUDOU

Abstract

The authors have succeeded in the development of LiBr-H₂O-1,4-dioxane solution systems to improve the performance of absorption refrigeration-heat pump systems. The new LiBr-H₂O-1,4-dioxane solution systems exhibit particularly high performance with respect to solubility, boiling point and latent heat attributable to the characteristics of the liquid structure. The authors show that water and 1,4-dioxane mix independently in a 1,4-dioxane aqueous solution, that water (the primary component) changes its liquid structure according to the mixing molar fraction, and that the solubility is improved when 1,4-dioxane is added to a high-density LiBr aqueous solution. The boiling point is reduced by the addition of 1,4-dioxane to the LiBr aqueous solution as estimated from the change in the hydrogen bonding state of water.

Conversely, an increase in latent heat is estimated from the structuralization of the tetra-coordinated structure of the LiBr aqueous solution. The high performance of this solution is indispensable for improving the performance and reducing the size of absorption refrigeration-heat pump systems. A system utilizing the new solution is evaluated using an appropriate cycle model and a molecular model is proposed and validated using experimentally obtained thermodynamics data.

The present report consists of seven chapters. Chapter 1 introduces the absorption refrigeration-heat pump system and the relevant absorption solutions and chapter 2 examines the characteristics of the LiBr water solution. Chapters 3 through 6 are described below.

In chapter 3, we determine the appropriate amount of 1,4-dioxane solution to be added using differential calorimetric analysis. Before measuring solubility, the addition of 1,4-dioxane and the effect of the liquid structure of water upon dissolution of LiBr are examined.

Several studies have examined the increase in water-solubility of LiBr required in the manufacture of small, high-performance absorption refrigerators, which employ water and aqueous LiBr solution as the working pair. Koseki et al. showed the importance of effective utilization of water molecules via co-hydration in improving the water-solubility of LiBr. This was realized by adding CaCl₂ to an aqueous solution. Similarly, Iyoki et al. reported an improvement in the water-solubility of LiBr obtained by adding LiI, LiCl and LiNO₃ rather than CaCl₂. In addition, Uemura et al. examined the increase in steam pressure difference between water and LiBr solution and prevention of crystallization obtained via the addition of ethylene glycol.

The present author shows that water and 1,4-dioxane mix independently in 1,4-dioxane

aqueous solution, and that water (the primary component) changes its liquid structure according to the mixing molar fraction. The water-solubility of LiBr appears to improve upon addition of 1, 4-dioxane to LiBr aqueous solution. Therefore, the cutting of hydrogen bonds progresses rapidly at mixing molar fractions beyond 0.825, thus increasing tetra-coordinated water in the solution. The confirmation of this mixing and molecular behavior of water, in conjunction with the known liquid structure of water, will allow an optimal mixing fraction for practical use to be identified.

Chapter 3 examines the correlation of the liquid structure of water in the LiBr dissolution process and the solubility of LiBr, and the improvement in water-solubility of LiBr by addition of 1, 4-dioxane through a number of experiments focusing on an analysis of LiBr · 2H₂O dehydration in the 1, 4-dioxane aqueous solution by differential calorie analysis.

In order to increase the water-solubility of LiBr, the effects of 1, 4-dioxane addition, which allows control of the liquid structure of water, on the dehydration energy of LiBr · 2H₂O in LiBr-saturated solution are examined by differential calorie analysis.

Measurements are performed at an LiBr-concentration of 62~70 wt% and a molar mixing ratio of 1, 4-dioxane: water of $X_c=0.92\sim0.97$. It is found that

- 1) Adding 1, 4-dioxane to LiBr saturated aqueous solution is effective for increasing the water-solubility of LiBr.
- 2) The dehydration energy of LiBr · 2H₂O can be decreased to 16 kJ/H₂O-mol, which is approximately half that obtainable without the addition of 1, 4-dioxane ($X_c=0.93\sim0.95$).
- 3) Control of the liquid structure of water by adding 1, 4-dioxane, to LiBr aqueous solution is confirmed.

In chapter 4, we measure the solubility of LiBr in H₂O-1, 4-dioxane solution by constructing a cooling curve and prepared a LiBr-H₂O-1, 4-dioxane ternary phase diagram. In addition, we develop a new molecular model that is then validated through comparison to experimentally obtained thermodynamics data.

The solubility of LiBr in water is improved by adding 1, 4-dioxane to a high-concentration aqueous LiBr solution, thus promoting the coordination of seven Li⁺ ions around two tetra-coordinated structures consisting of ten water molecules, termed a 7: 10 configuration. We measure the solubility of LiBr in water by constructing a cooling curve, and use the results to assess the effect of adding 1, 4-dioxane to the LiBr-water solution based on thermodynamics. Measurements are performed over a range of LiBr concentrations (17.3~52.5 mol/kg, 60.0~82.0 wt%) and a molar water fraction of 0.92~0.97. The following results were obtained:

- 1) The addition of 1, 4-dioxane to a high-concentration aqueous LiBr solution is effective for increasing the solubility of LiBr in water over a wide temperature range.
- 2) The formation of the 7: 10 conformation is promoted most at $X_c=0.97$, at which the solubility of LiBr in water is improved. The addition of 1, 4-dioxane to such a system affords a 0.99 J/(mol · K) increase in entropy.
- 3) The difference between in enthalpy of the system as measured before and after the

suggested formation of the 7:10 conformation (-21200 J/mol) is reasonably consistent with the theoretical stabilization energy of the 7:10 system (-23900 J/mol), providing further evidence of the actual formation of the 7:10 conformation.

- 4) We prepared a LiBr-H₂O-1,4-dioxane ternary phase diagram.

In chapter 5, we measure the boiling point of LiBr-H₂O-1,4-dioxane solutions, and prepared Duhring charts, which are important in the design of absorption refrigeration-heat pump systems. In addition, the latent heat of LiBr-H₂O-1,4-dioxane solutions is calculated based on a temperature-pressure diagram.

The objective of chapter 5 is to develop a Duhring chart for LiBr-H₂O-1,4-dioxane solutions at a mixing molar fraction of 0.95 (H₂O=1). Solubility is found to be improved when 1,4-dioxane is added to high-density LiBr aqueous solutions. A 1,4-dioxane dosage of molar fraction greater than 0.95 is appropriate for all quantities of water in saturated solutions. Based on these results, the boiling point of LiBr-H₂O-1,4-dioxane solution is measured, and a Duhring chart is prepared. The results show that the addition of 1,4-dioxane reduces the boiling point of LiBr-H₂O-1,4-dioxane solutions and increases the Latent heat at a given concentration.

- 1) LiBr-H₂O-1,4-dioxane solutions at a concentration of 70 wt% boil at 427 K under atmospheric pressure conditions, which is 50 K lower than the boiling point of an LiBr-H₂O solution at an identical concentration. Under similar conditions, the boiling point of LiBr-H₂O-1,4-dioxane solutions is 35 K lower at a concentration of 65 wt% and 23 K lower at a concentration of 60 wt%.
- 2) The rise in latent heat increases by approximately 9 % at concentrations of 60 and 65 wt%, and by 18 % at a concentration of 70 wt%. High concentrations are proven to promote structuralization of the tetra-coordinated structure of LiBr aqueous solution.

In chapter 6, we develop a cycle model for a new absorption refrigeration-heat pump system based on the newly proposed solution. The following validity results were obtained:

- 1) The theoretical coefficient of performance [COP]_{th} is calculated based on the temperature in the evaporator and the condenser. The theoretical coefficient of performance calculated based on LiBr-H₂O-1,4-dioxane solution systems, [COP]_{th,dio} is 9.1, and that for LiBr-H₂O solution systems [COP]_{th,LiBr} is 8.9. Thus, the performance of the LiBr-H₂O-1,4-dioxane solution systems is slightly better than that of the LiBr-H₂O solution systems.
- 2) The low temperature range of the evaporator in the LiBr-H₂O-1,4-dioxane solution system is 85 °C, wider than the 100 °C of the LiBr-H₂O solution systems, indicating that solar heating is available in theory.
- 3) The simplicity of the system, in that the absorber utilizes air rather than water for cooling, is expected to provide cost reductions and improved reliability.
- 4) Tremendous cost reduction as well as miniaturization are expected because the condenser functions at atmospheric pressure.
- 5) Both cold water and warm water can be removed from the newly proposed system

LiBr-H₂O-1,4-dioxane 系吸収式熱機関用高溶解性混合媒体の開発と基本性能評価に関する研究 (工藤)

simultaneously because the cooling temperature of the condenser is 75 °C.
Finally, chapter 7 presents conclusions and a summarization of the present report.

Professor (Chairperson) Sankichi TAKAHASHI