

## 《 解 説 》

## ゼオライト水の水和熱と状態

## — ゼオライト熱交換剤としての応用を目指して —

溝田忠人

山口大学 工学部 機能材料工学科

最近、ゼオライト水の水和熱交換能力が、注目されている。太陽熱や廃熱のような低温熱源の有効利用のために、ある種のゼオライトの大きな熱交換能力を用いてゼオライト-水系ヒートポンプシステムの構築が可能である。この能力の熱力学的な背景が、ゼオライト水の極めて低いエントロピー状態にあることが明らかにされた。このゼオライト水の状態は、将来の省エネルギーに必要な、任意の熱機関の効率の改善を可能にする低温熱源の生成と同価であることが議論されている。

## 1. ゼオライトの熱交換能力

ゼオライトを熱交換に応用しようという発想は、直接的にはTchernev (1978, 1980) が、太陽熱エアコン、冷蔵庫が実現できる<sup>1,2)</sup>、としたことに始まる。これらの論文には、電気など他のエネルギーを全く使わず、太陽熱を用いて氷を作ったり、空調ができるという夢のような話が示されている。この論文を最初に読んだ当時、アルミ製錬廃液を使ってゼオライトの合成を行い<sup>3)</sup>、手作りの断熱型熱量計を用いて合成および天然のゼオライトの水和熱を測定<sup>4)</sup>していたので、大変興味を引かれた。なぜなら、Na-A型(LTA)の水蒸気水和水和熱の測定値から、熱交換能力を計算してみると、天然ゼオライトよりはるかに大きな熱交換能力があることが分かったからである。ゼオライトの熱交換能力が、含水量の関数である事から、含水量を増すために、多価の陽イオンでNa<sup>+</sup>をイオン交換すればよいと考え、種々のイオン交換を行った。その結果、Mg<sup>2+</sup>交換により、良い結果が得られることが判明した<sup>5)</sup>。

水和水和熱の詳細を解明するためには、ゼオライトを種々のレベルに脱水した場合の水分子のエネルギー

の状態を知る必要がある。この場合、各含水状態における微分水和エンタルピーを求めなくてはならない。使用していた断熱型熱量計を用いて、ステップ状に少しずつ水和水和させて、水和水和エンタルピーを測定しようとしたが、熱量は精度よく測定できるが、微小な水和水量の測定誤差が大きくて、良い結果が得られなかった。一方、いわゆるClausius-Clapeyron法により常温付近で水蒸気圧を測定して水和水量を求めようとすると、装置内の全ての点で露点に至らないような配慮が必要で、この実現が結構難しく、当時は、ゼオライト水の水和水蒸気圧が本当に測れているのかどうか疑わしくなるデータしか取れなかった。仕方なく、脱水した試料に水和水レベルを変えて段階的に水和水させた時の積分水和水和熱を測定し、その水和水和-水和水量曲線の近似曲線を作り、これを微分して微分水和水和熱を求める方法をとった<sup>5)</sup>。これにより、Na-A型ゼオライトの微分水和水和熱は、脱水状態から水和水状態に至る段階で、比較的微分水和水和エンタルピーがフラットな領域が有ることが分かった<sup>5)</sup>。ここで、Mg50-A型(Na-A型の電荷の50%をMg<sup>2+</sup>で交換したもの)ゼオライトの熱交換能力を例示しよう。100℃で1時間真空加熱を行うと、約15%の脱水がある。この脱水ゼオライトを25℃に冷却して、同温度の水蒸気を吸着させた時の発熱量を断熱型熱量計により測定した。水和水量は、水和水前後の試料フラ

スコの重さを直接秤量して求める方法をとった<sup>4)</sup>。

結果は、 $-64 \text{ kJ mol}^{-1}$ の積分水和エンタルピーが得られた。したがって、水和ゼオライト1 kgの熱交換能力 $Q$ は、

$$Q = 64 \times \frac{1000 \times 0.15}{18} = 533 \text{ kJ kg}^{-1}$$

となる。この $533 \text{ kJ kg}^{-1}$ を氷蓄熱と比べる。0℃の氷の持っている能力を、0℃の氷が融けて25℃の水になるまでの熱量 $Q_{\text{ice}}$ と考え、

$$\begin{aligned} Q_{\text{ice}} &= (6.01 \times 10^3 + 0.0752 \times 25) / 18 \\ &= 438 \text{ kJ kg}^{-1} \end{aligned}$$

となり、同じ重さあたり、1.2倍以上ゼオライトの方が熱交換能力が大きい。ここで、氷の融解エンタルピーを $6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、水の平均の熱容量を $75.2 \text{ J mol}^{-1}$ とした。しかも、ゼオライトは、15%しか脱水しておらず、まだ10%近くゼオライト水を持っているので、脱水温度を上げると更にこの能力は大きくなる。

各種のゼオライトで測定した100℃真空脱水処理における熱交換能力 $Q$ の値は、天然ゼオライトのモルデナイトやクリノタイロライトでは $200 \sim 280 \text{ kJ kg}^{-1}$ 、Na-Aでは $490 \text{ kJ kg}^{-1}$ 、Mg50-Aでは $530 \text{ kJ kg}^{-1}$ 程度である<sup>5)</sup>。

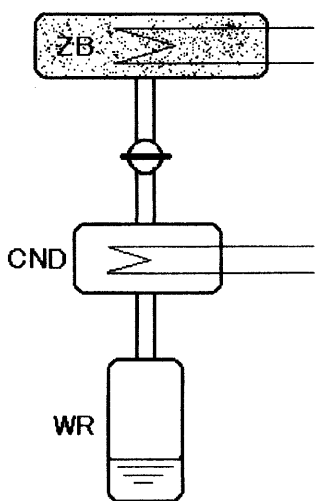


図1 ゼオライトー水系ヒートポンプの概念図

ZB: ゼオライトベッド, CND: 凝縮器, WR: 水溜

## 2. ヒートポンプシステム

この熱交換能力の利用のために考え出されたのが、ゼオライトー水系ヒートポンプ(図1)である。ゼオライトベッド(ZB)のゼオライトに熱源から熱が供給され温度が上昇し脱水が起こる。水蒸気は凝縮器(CND)で冷却され水になって、水溜(WR)にたまる(脱水過程)。次にコックを閉めて、水蒸気の移動を止めZBを室温に冷やす。これによりZB内部は、極めて水蒸気圧の低い状態になる。コックを開けるとWRから蒸発が起こり蒸発熱で冷却される断熱しておく氷ができる。冷熱は、氷の製造や、冷房に使う。一方ZBの方は水蒸気を吸収して発熱する。この熱を温熱源として使うこともできる(水和過程)。勿論、ZBは放熱して冷やしてやらないと、水和が十分行えない。

## 3. ゼオライトヒートポンプ方式の利点と欠点

ゼオライトの吸着剤として良い点は、

1) 結晶性でありゼオライト水のエネルギー状態が、比較的均質であるので、脱水・吸水が比較的狭い温度範囲で起こり、効率よく熱の利用ができることである<sup>6)</sup>。言い換えると、他のアモルファス系の吸着剤に比べて、高温で吸着可能なことである。すなわち、水蒸気の凝縮過程のCNDの温度もZBの吸着時の放熱温度も室温かそれより少し高い温度でよい。

2) 蓄熱が水を絶つ(断水)ことで行われ、特に断熱装置が不要なことである。これは、温水蓄熱、氷蓄熱等との大きな違いである。したがって長期間、容易にロス無く蓄熱できる。

3) ゼオライトは比較的安定な結晶質であるから、吸・脱水による膨張・収縮が殆どなく、装置への物理的影響が少ない。そのため繰り返し使用によっても、装置の劣化が起こりにくいと考えられる。これは、シリカゲルなどのアモルファス系ないし、粘土などの層状構造の固体吸着材と比べて大きな利点である。

4) ゼオライトと水は共に環境的に安全な物質である。これはフロンなどを用いるコンプレッサー式のヒートポンプに比べて大変な魅力である。

良いところばかりではなく、ヒートポンプを組んだ場合に欠点もある。それらを以下に列挙する。

1) ゼオライトはけい酸塩であり、熱伝導性が低く、熱交換に時間がかかる。したがって、素早いサイクルで運転し難い。

2) かさばる。熱交換能力が高いとはいえ、素早いサイクルで運転できないので、交換能力を高めるためには、大量のゼオライトを使用することになる。

3) 真空の保持。水蒸気圧の低いところで、ヒートポンプを維持する必要がある、少なくとも10Pa程度の低圧を維持できる長期真空環境が必要である。これは、一般の化学装置の圧力保持能力が700Pa程度といわれているのに比べると、加速器や宇宙航空産業などのレベルほどではないが、かなり厳しい条件である。バルブやジョイントシステムの良いものが必要である。

欠点は、特徴の裏返しであり、このような欠点を克服もしくは「許容」しなければ、新しい省エネルギー技術の普及は不可能であろう。

#### 4. ゼオライト水の熱力学的性質

ゼオライト-水系ヒートポンプシステムの能力の源泉が、ゼオライト水の性質にあることは明らかである。このため、ゼオライト水の熱力学的性質を明らかにする必要がある。

従来から、ゼオライト水の熱力学的性質には興味もたれ、多くの研究がなされてきた。その中でも、ゼオライト水のエン트로ピーを求めて、その状態を記述しようとする研究が重要である。ゼオライト水を水分子の独立成分と仮定して、「水蒸気-水-ゼオライト水-氷」の熱力学的関係より、ゼオライト水のエン트로ピーを推定した<sup>7,8)</sup>。まず、このH<sub>2</sub>Oの4態の間の転移エンタルピーを整理してみると、図2のようになる。これらのエンタルピー変化の値からエン트로ピー変化を求めることができるが、水蒸気関与する場合、平衡蒸気圧に関して、可逆的な体積仕事を考慮する必要がある。しかし、水蒸気水和が熱量計内で行われる場合、平衡水蒸気圧を同時に測定していないし、測定したとしても、平衡水上気圧は含水量に依存して変化するので、極めて面倒なことになる。したがって、水蒸気水和熱測定が、25℃において、自由水の平衡蒸気圧下で行われたので、第一近似として、その平衡蒸気圧をもって、ゼオライト水の平衡蒸気圧と仮定することとした。H<sub>2</sub>O独立成分と仮定して求めたゼオライト水のエン

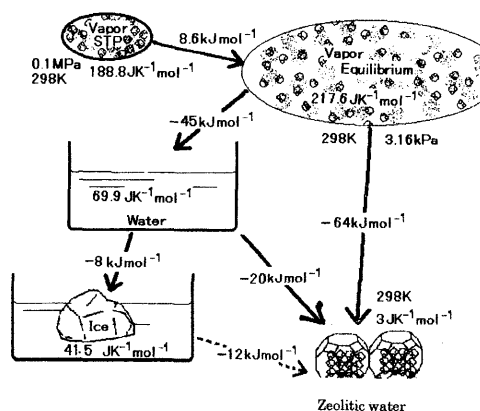


図2 H<sub>2</sub>Oの種々な状態の熱力学的関係。エン트로ピーの基準である標準状態 (STP: 298.15 K, 0.1013 MPa) の仮想的な水蒸気, 298 Kの水の蒸気圧下の水蒸気, 水, 273.15 Kの氷, 298 Kのゼオライト水のそれぞれの相変化のためのエンタルピーと、各状態のエン트로ピーを示す

トロピーは、 $3.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり (図2)、ほとんどゼロといっても良い値となった。これは、従来の結果と著しく異なる値である。

例えばJohnsonの研究グループ<sup>9-11)</sup>, Hemingway *et al.*<sup>12)</sup>は、断熱型熱量計を使って、絶対零度から室温程度までの、水和したゼオライトと脱水したゼオライトの両方の熱容量を測定もしくは推定し、その差をゼオライト水の熱容量としてエン트로ピーを算出している。これらの研究では、全てゼオライト水のエン트로ピーは、氷と自由水の間値となっている (表1)<sup>8)</sup>。一方、ゼオライト水の脱水エンタルピーを測定して、エン트로ピーを評価した論文<sup>13)</sup>もあるが、この値も、水のエン트로ピー値と大差ないものとなっている。前者は、方法が、水とゼオライトフレームワークの相互作用 (水和・脱水過程) を無視しており、相互作用が無いとの過程と同じであり厳密ではない。後者は、標準状態の水蒸気のエン트로ピー (25℃, 1気圧で  $188.825 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) を100℃の値と誤って導出し、したがって、平衡水蒸気圧を考慮していないなど、導出の過程に疑問がある<sup>14)</sup>。これらの値は、ゼオライト水が氷と水の間値の性質を持つべきであるという先入観に基づいて、方法や理論的検討が不十分なまま出された可能性がある。

厳密にゼオライト水のエン트로ピーを求めるには、

表1 ゼオライト中の水と関連物質のエントロピー<sup>8)</sup>

T/K	$S^{\circ}_{zw}/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	物質	T/K	$S^{\circ}_{zw}/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	物質
569.0	85.8	analcime	373.15	58.6	stilbite
660.0	97.2	analcime	373.15	59.8	laumontite
298.15	55.1	analcime	373.15	58.7	phillipsite
569	38.2	heulandite	373.15	62.3	gmelinite
298.15	57	clinoptilolite	373.15	62.4	chabazite
373.15	62.3	clinoptilolite	373.15	60.7	erionite
298.15	32	scolecite*	373.15	60.2	nordenite
298.15	50.5	heulandite	373.15	61.1	faujasite
373.15	59.0	heulandite	298.15	69.9	water
			273.15	41.5	ice**

\* natrolite と同じ値

\*\* 化学便覧のデータから計算

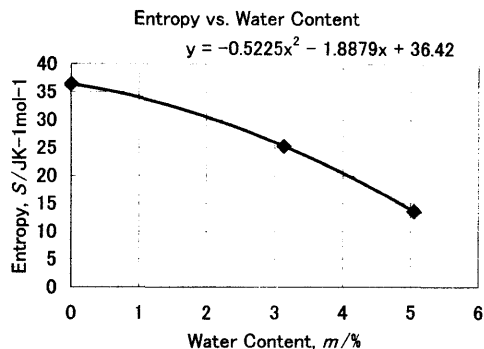


図3 Clausius-Clapeyron法で求められた、298 KにおけるMg50A型のゼオライト水のエンタロピー。横軸は水の含水量(重量%)を示す

その温度の平衡水蒸気圧を求め、その時の微分エンタルピーを用いて算出する必要がある。前述のように、装置に常温を含む低温領域で水蒸気圧の測定をすることは結構困難があるが、あえて、これを行うと、図3のようになる。Mg50-A型ゼオライトの重量比5%脱水レベルで、 $13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となった。 $3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ よりは大きい、さらに脱水が進むとエンタロピーが低下する傾向を示している。

ゼオライトのフレームワークないしポイド内の水分子との相互作用が、エンタロピー低下の主原因であることは間違いない、なぜなら、この一連の実験の脱水操作では、ポイド中の全水分子の40%以上は残っており、陽イオンへの水の配位は、その残った水分子で十分行われていると考えるのが自然であ

り、その上に水和を行ったからである。そうすると、相互作用の大半は水素結合ということになる。勿論エンタロピーの低下の原因には、ポイド内およびポイド間の配位の規則性も寄与するであろう。これらの詳細は、なお検討課題である。

## 5. カルノー効率を上げる方法としてのゼオライト水の利用

ゼオライト水のエントロピーが極めて低いことが分かってきた。それでは、これをどのように利用できるのだろうか。

一般に、機関の理想効率はカルノー効率で示される。

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1)$$

$T_1$ ,  $T_2$ はそれぞれ、高温熱源、低温熱源の温度である。いかなる機関もこの簡単な式によって規定される効率を越えることはできない、また、 $T_2$ は、排熱温度と考えられるので、排熱する場所すなわち地球表面の常温付近と固定される。すなわち、 $25^\circ\text{C}$ 付近である。したがって、効率を上げうる唯一のパラメータは $T_1$ であり、 $T_1$ を上昇させることに、全ての技術が努力を集中してきたと言ってよい。しかし、高温を得るためには、上質なエネルギー源を沢山使う結果を生み、日本などの先進国は高効率大量エネルギー消費国にならざるを得なかった。

カルノー効率を上げるためには、 $T_2$ をより低温に

することも有効なはずである。しかし、低温の物質は地球上の資源としては、極地の氷、深層海水など限られており、利用する場所から遠く隔たって存在するため、実際上利用できない。また、低温においては、物質は固体となり、蒸気圧も低くなるので、エネルギーを引き出すことが困難となる。何よりも、低温を作り出すためにエネルギーを大量に消費しなければならないのでは元も子もない。

このジレンマに対して、ゼオライト水は、1つの回答を与える。ゼオライトヒートポンプ(図1)のWRに接して、作業理想気体がカルノーサイクルの排熱過程を行うと考えれば、理解しやすい。低温の水または氷と平衡にある室温のゼオライト水の蒸気圧が、極めて低い事を意味し、その蒸気圧が温度 $T_2$ を決めていると考える。理論はともあれ、我々の実験によれば、簡単に $-18\text{ }^\circ\text{C}$ が達成できた<sup>15)</sup>ので、機関の廃熱温度をこの温度まで下げる事は容易である。

もうひとつ重要な点は、このようにエントロピーの低い状態が、水蒸気との平衡により、実際に利用できる点である。エントロピーが低い場合、極低温を想定しがちであるが、一般の物質では、極低温では、蒸気圧が極めて低く、固体であって、エネルギーを引き出すのは容易でないと想像される。しかるに、ゼオライトでは、常温であり、水蒸気を平衡させる事を介して、エネルギーを取り出すことが容易にできる。また、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下に加熱・脱水し、室温に冷却するという単純な操作により、ゼオライト水の状態を簡単に再生することができるのである。ということは、逆に見ると $25\text{ }^\circ\text{C}$ から $200\text{ }^\circ\text{C}$ 程度までの狭い温度域で、ゼオライト水がドラスティックな変化を受けるということである。

## 6. まとめ

ゼオライトを熱交換剤(材)の主役に抜擢する可能性について、論じてきた。現在幾つかのヒートポンプを試作し、次第に大型のものへと開発を進めている。その過程で、何故20年前に提案され、現在まで実用化が進まなかったのかを問われ、自分でも不思議に思ってきた。しかし、試行を重ねた結果、やっとその理由が明らかになってきた。Mg50-A型の熱交換能力が、従来の天然ゼオライト等に比べて2倍近いことを見つけたことも大きいですが、そのMg50-A型を用いても、装置がサイクル運転できなくなって

しまうことがある。この場合、装置内の蒸気圧、温度を丁寧に解析してみると、必ず、空気が進入し、水より前に、ゼオライトボイドを閉塞し、吸着を妨げたり、脱水過程で凝縮器やそこに至るパイプに先回りして、脱水した水蒸気の搬出を塞いでいたりしていることが分かった。要するにこの装置は、水-水蒸気-ゼオライト水のみで運転可能なのであり、余計な空気などの存在は、邪魔どころか死活問題なのである。ゼオライトの研究者はこの事をよく理解できるはずであるが、ヒートポンプの開発者には中々理解しがたい点である。ゼオライト-水系ヒートポンプを空気中で運転しようという試みが嘗々と行われてきたが、ゼオライトと水の性質を理解していない最たるものと断言できる。シリカゲルなどのアモルファス系においても、同じ事が言えるのであるが、真空を保つのは結構大変な技術であり、 $700\text{ Pa}$ 程度で満足していた技術を $10\text{ Pa}$ にせよというのは、かなり技術的なギャップがあるのであろう。したがって、バルブおよびジョイントシステムを、ゼオライトヒートポンプ用に最適なものにする開発が必要である。このことに関しては、ゼオライトの研究者は、全くの素人であろう。このように、ゼオライト-水系ヒートポンプの開発は、ゼオライトと機械装置の両分野の間で、つき詰めることなく取り残されてきたのであろう。

ゼオライトの側でも、「最適なゼオライトの探索」、「ヒートポンプ吸着剤用のゼオライトの設計と合成」、「天然ゼオライトのこの分野への利用」などは大きな課題である。

最後に、このシステムは、広範な熱交換システムとして利用できるばかりでなく、脱水能力を利用する、低温・凍結乾燥機などとしても、省エネルギー的に寄与できるはずであり<sup>7,16)</sup>、多くの方々の協力で一日も早い実用化を見たいものである。

謝辞：この研究は、平成11年度から3年間で行われるNEDOの新エネルギー・産業技術創造型提案公募事業プロジェクトとして進められている。同時に平成11・12年度(財)中国技術振興センタープロジェクトとして研究会が組織され、援助されている。また(財)日本鉱業振興会から平成11年から3年間の研究助成により主として天然ゼオライトの利用に関して研究会を行っている。このような支援の下に、

本研究が行われ、研究会に参加されている多くの企業、行政機関、研究所、大学の方々の励ましや、援助に負う所が大きい、合わせて感謝する。

## 文 献

- 1) D. I. Tchernev, Natural Zeolites, L. B. Sand, and F. A. Mumpton (eds.), Pergamon, Oxford, 479 (1978).
- 2) D. I. Tchernev, Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite, Rees, L.V.C. (ed.), 788 (1980).
- 3) T. Kasai *et al.*, *Mineral. J.* **17**[4], 170 (1994).
- 4) 溝田忠人, 中山則昭, 熱測定 **25**[3], 67-72 (1998).
- 5) T. Mizota *et al.*, *Thermochim. Acta* **266**, 331 (1995).
- 6) 溝田忠人, 応用鉱物学の新分野, 鉱物学雑誌 **28**[2], 47 (1999).
- 7) 溝田忠人, 資源処理技術 **46**[4], 225 (1999).
- 8) T. Mizota *et al.*, Proc. 13th IPCWS, Physical Chemistry of Aqueous Systems: Meeting the Needs of Industry (1999) (in press)
- 9) G. K. Johnson *et al.*, *Am. Mineral.* **67**, 736 (1982).
- 10) G. K. Johnson *et al.*, *Am. Mineral.* **68**, 1134 (1983).
- 11) G. K. Johnson *et al.*, *Am. Mineral.* **70**, 1065 (1985).
- 12) A. Howell *et al.* **10**, 525 (1990).
- 13) B. S. Hemingway and R. A. Robie, *Am. Mineral.* **69**, 692 (1984).
- 14) L. P. Van Reeuwijk, Mededelingen Landbouwhogeschool Wageningen, Nederland, 74 (1974).
- 15) 溝田忠人, 資源と素材 **115**, 195 (1999).

## Hydration Heat and States of Zeolitic Water

— Aiming at the application of zeolites as a heat exchangers —

Tadato Mizota

Department of Advanced Materials Science and Engineering,  
Faculty of Engineering, Yamaguchi University

Heat exchange ability of zeolitic water is now interested in many workers. The big total hydration heat of some zeolites enables potential applications as the zeolite-water heat pump system for effective use of low temperature heat sources such as waste heats and the solar energy. The thermodynamic background of the ability has been clarified in view of the low entropy state of the zeolitic water. The state of zeolitic water is discussed to be analogous to the states of materials at very low temperature which contributes to improve the Carnot efficiency of any thermal engines.

Keywords: Zeolite, Zeolitic water, Entropy, Enthalpy, Hydration, Heat pump, Carnot efficiency