

ゼオライトの水和熱とそのヒートポンプ・蓄熱への応用

溝田忠人

(平成9年12月9日受理)

Hydration Heat of Zeolites, and Application for Heat Storage and Heat Pump

Tadato Mizota

(Received December 9, 1996)

Researches on hydration/dehydration calorimetry of zeolites and on zeolite heat pump systems have been reviewed. Hydration heat of zeolites can be used for heat exchange in a heat pump system without any fuels or electricity. Reversible heat exchange or heat storage of the zeolite/water system have been tested extensively so as to use zeolites as heat exchange absorbents and water as an absorbate. The simple but physicochemically unique combination of zeolite and water of the system is attractive for environmental safety, and for effective use of low temperature heat sources such as solar energy and waste heat from factories. However, hydration mechanisms of zeolitic water are so complicated that some confusions are found even in basic researches which are thus necessary to explore optimum zeolites suitable for the heat pump system.

1. はじめに

天然ゼオライトは豊富に産出し、土質改良、養魚場や水槽の水質改善、ペットの糞尿の臭い消し、空気中の窒素と酸素の分離など多様に使用されている。合成ゼオライトは磷酸塩の代替として洗剤ビルダーに大量に使われる他、石油化学反応等の反応触媒や乾燥剤・吸着剤等として、幅広く使われている。これらはゼオライト特有の、アルミノケイ酸塩フレームワークの作る分子レベルの大きさの空隙における吸着、強い電場勾配、空隙サイズ、分子ふるい性、交換性陽イオンの存在などの性質を利用している。また、硬さや粒子形状を利用して歯磨きペースト等への添加剤などの利用もある。ここでは、もう一つ別の用途「吸・脱着熱の直

接利用」を取り上げる。物質の相互作用には必ず熱が伴う。ゼオライトについても、吸着や反応のメカニズムや合成条件の解析等の熱力学的・速度論的解析のために熱分析が広く利用されるが、熱を直接利用する目的の研究は少なく、その装置としてのヒートポンプの研究の方がはるかに多い。ゼオライトの蓄熱材としての利用には、① 水の特異な物理化学的性質とゼオライトの組み合わせが最も効率の良いヒートポンプを構成できる可能性を秘めている¹⁾、② ゼオライトと水の何れも無公害物質として環境対策的に有利、③ 100℃程度の低温熱源も利用可能²⁾、など、魅力的な点がある。ここでは、ゼオライトへの水蒸気または水の吸着（水和）に絞った従来の研究とヒートポンプそのものに関する研究を紹介し、いくつかの問題点を指摘したい。

山口大学工学部機能材料工学科：〒755 宇部市常盤台2557

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University,
Ube 755, Japan

2. ゼオライトヒートポンプサイクルの原理

まずヒートポンプの原理を Maier-Laxhuber *et al.* (1983)²⁾ および Candra and Patwardhan (1990)³⁾ を参考に説明する。Fig. 1 (a) は固体吸着熱交換装置の最も単純な原理図である。ゼオライト吸着材ベッド(以下ベッドと略す)、脱着した水蒸気の凝縮器、水溜め兼蒸発器よりなる。このベッドの状態は $\ln P - 1/T$ のプロットで表わすことがで

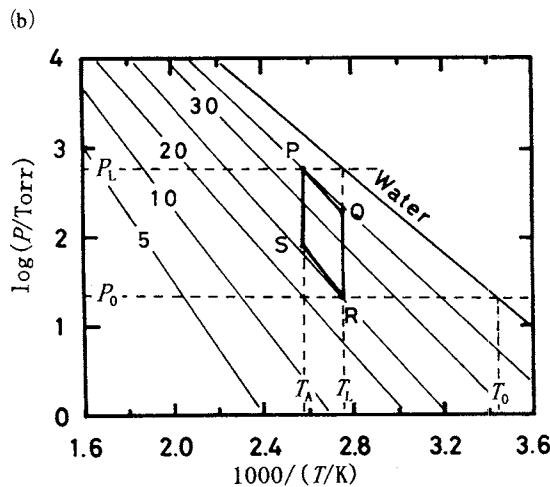
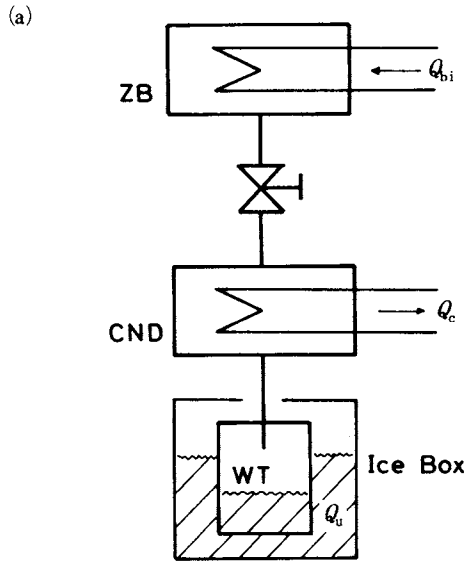


Fig. 1 a: Simplified heat pump, ZB: zeolite bed, CND: condenser, Q_{bi} : heat input in ZB, Q_c : heat evacuated from CND, Q_u : used heat for refrigeration. b: $\log P - T$ relations for zeolite heat pump^{2, 3)}. Water contents W in percentage are shown on lines.

きる (Fig. 1 (b))。

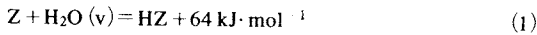
最初、ベッドの状態はP点(温度 T_A 、水蒸気圧 P_L)にある。温度 T_0 の凝縮器-水溜めと結合すると、水蒸気は凝縮器内で水になり、ベッド内では水蒸気が脱着し温度が下がり始める。Q点に至ると温度定常状態となり、以後温度一定で脱着が進行する。R点に達し脱着が終わる。次にベッドを冷えた水溜めと結合する(もしくは、水溜めの水を別の機構で凝縮器に吹き込む(この場合凝縮器は蒸発器でもある)と水は蒸発し水溜め(蒸発器)は冷却され、水蒸気はベッドに吸着し吸着熱が発生、温度と蒸気圧が上昇する。S点に至って定常状態が達成され、以後は温度 T_A で吸着が進行し、蒸気圧が元の P_L に戻った所で1サイクルが完了する。この間に水溜め(蒸発器)から取り出された熱 Q_u (利用する熱)と、ベッドに導入された熱 Q_{bi} (太陽熱など)によってこのヒートポンプの成績係数(COP: coefficient of performance)を、 $COP = Q_u / Q_{bi}$ のように表わす。この他にCNDを冷やすための熱 Q_c 、再生のためベッドからの放熱 Q_{bo} 、装置自身の冷却・加熱の熱容量も関係する。

3. 蓄熱材としてのゼオライトの条件とヒートポンプの熱収支

太陽熱の場合、日本では集光装置無しにはベッド温度100℃の達成は厳しいが、簡単のため、このヒートポンプは高温部が100℃で低温部が0℃になるとする。ゼオライトは特に断らない限り最も性能が良いとされたMg交換A型ゼオライト $Na_{0.5}Mg_{0.25}AlSi_3O_7 \cdot nH_2O$ (以下NaMg-Aと略す)⁴⁾とする。昼間、ZBの温度が100℃となると、水蒸気圧が1気圧近くまで上昇し、重量比で約15%脱水する⁴⁾(Fig. 1(a))。脱水した水蒸気はCNDに導かれ、水になる。この時水の凝縮熱が発生するのでその熱を奪う必要がある。十分脱水したところで、コックを閉じ、昼の操作を終える。夜、ZBは25℃程度になり、水蒸気圧は1 Torr以下と極めて低くなる。WTは25℃程度なので、蒸気圧は約24 Torrである。コックを開けると蒸発が起こり蒸発熱が奪われ、WTの温度および蒸気圧が下がるが、吸着容量が十分大きいと、蒸発が続き、ついには氷ができる。実際の場合には、例えば、WTの溶液は塩溶液として氷点を幾分下げ、周囲のIce Boxの水を凍らせる。一方ZBの吸着熱は夜空に放熱する。水を作り続けるには、吸水が進行してもZBの蒸気圧が4.75 Torr (0℃の水の蒸気圧) 以下を持続する必要がある。

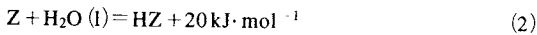
ゼオライトへの水の吸着熱の断熱法による水和熱測定の値^{4, 5)}を参考に、この作用のままかな熱収支を以下に示す。数値は特に示さない限り実験を行った25℃における値である。水和熱は、NaMg-A型ゼオライト0.25gを100℃真空排気により予め脱水した試料への水蒸気の吸着熱として求めた。吸水量は試料を入れたコック付きフラスコの水和前

後の重さを直接秤量して求めた。水和反応式は、

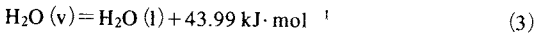


ここに、Zは脱水ゼオライトを示し、HZは水和した状態を示す。ただし、100℃、1h真空排気ではゼオライト水の50%程度が脱水しているに過ぎない。

液体の水の水和熱は、2mlのガラスアンプル中で100℃真空排気により試料を脱水後封入し熱量計の水の中で割り発熱量を測定した。脱水量は、脱水封入したアンプルの重さを切り離れた部分とともに秤り、空気の重さを補正して求めた。結果は、



(1)と(2)の差は水の蒸発熱(可逆的には凝縮熱)なので、化学便覧より、



(1), (2), (3)により $64 - 20 = 44$ が成立していることが分かる。

以上のデータを基にゼオライトヒートポンプのエネルギー能力を概算してみる。日照のエネルギー(太陽定数)は、地表の太陽光線に垂直な面では $1.38 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ (平凡社地学事典)である。ベッドの厚さを5cm以下と仮定し、 3 m^2 で100kgとする。昼間の6時間に照射されるエネルギーは、 $1.38 (\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}) \times 3 (\text{m}^2) \times 6 \times 3600 (\text{s}) = 89,424 \text{ kJ}$ 。一方、ゼオライトの15%が脱水量(15kg)であるから、脱水に要するエネルギーは、(1)より、 $64 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 100000 (\text{g}) \times 0.15 (\%) / 18 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 53,333 \text{ kJ}$ 。60%の効率があれば脱水は完了する。日照の傾き、反射、ベッド自体の熱容量などの損失で、このような高い効率は得られないと思うが、このヒートポンプの特徴はコックさえ閉じておけば、次の日も脱水を継続できることである。2日も経てば脱水は完了するだろう。夜のサイクルでは、結局、水溜めから15kgの水が蒸発する。蒸発熱を平均 $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (H_2O)として、 $44 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 15 \times 1000 (\text{g}) / 18 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 36,667 \text{ kJ}$ 。

これは25℃の水の約5.6kgを氷にするエネルギーに相当する。断熱技術は良いので50%の効率としても2.8kgの氷を作ることができる。15m²で500kg、上の計算の5倍の面積のベッドをつくと、少なくとも14kgの水ができる。この程度あれば真夏に家庭の冷蔵庫を何とか維持できそうである。以上の概算から、太陽熱の場合は日本などでは余り画期的なシステムとしては用いられないだろう。しかし昼夜の温度差の大きい砂漠や日照の強い国で、パネルの面積がとれる場合には実用的な意味を持つ。また、工場排熱、温泉水、地熱発電排水の熱など、日本でも低温熱源候補は多い。

4. ゼオライトとその水のカロリメトリー

蓄熱材としてのゼオライトの基本的な性質を知るには、ゼオライト水の熱力学的性質を知る必要がある。以下にゼオライトのカロリメトリーについて、特に水との関係を中心に、従来の研究を概観する。断片的にはゼオライトの熱データは出されてきた⁶⁾が、Van Recuwijk (1974)は多くの天然ゼオライトの脱水について、Dupont 850 DSCセルを用いて巧妙に水蒸気圧を制御して得た蒸気圧下の脱水のP-T関係から、Clausius-Clapeyron法により、脱水エンタルピーを求め、80頁にわたる論文で検討している⁷⁾。脱水エンタルピーが水の蒸発熱以上であること、脱水の研究には蒸気圧制御が極めて重要で従来の脱水エンタルピーの値の不一致の原因は蒸気圧制御の不十分さにあると指摘した。この論文は以後の研究に大きな影響を与えたが、論文中のゼオライト水のエンタルピーの値には検討の余地がある^{注1)}。

近年、主として米国で地球科学的にゼオライトの生成条件を明らかにする目的と、おそらく放射性廃棄物の地下貯蔵に関する基礎研究を視野に入れて、各種の天然ゼオライトの熱測定が行われている。本格的に、このカロリメトリーを開始したのはArgonne国立研究所のJohnson *et al.* (1982)の方沸石(analcime, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)からである⁸⁾。彼らは方沸石とその脱水物の両方について、低温断熱型熱量計による熱容量測定、フッ酸中への溶解熱測定および方沸石の高温の銅ブロック中への落下カロリメトリー等を用いて、脱水のエンタルピーおよびゼオライト水のエンタルピー(S_{wz})を得ている(**Table 1**)。ゼオライト水のエンタルピーは方沸石とその脱水物のエンタルピーの差から求めた。同様な実験が針状の沸石のソーダ沸石(natrolite, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、スコレス沸石(scolecite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、メソ沸石(前二者の中間組成)について行われた⁹⁾。これらは脱水により構造の破壊が起こりやすいので、脱水物の直接の熱測定は行わず、脱水ゼオライトの組成を含む反応の熱化学計算から脱水物のデータを得て、ゼオライト水のエンタルピーを推定した。この結果ソーダ沸石およびスコレス沸石の水について $32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、輝沸石(heulandite) $50.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得て¹⁰⁾、スコレス沸石の水の値が氷のエンタルピー $38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^{注2)}に近く、その他のものは氷と水のエンタルピー $70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ の間に入ると指摘した(**Table 1**)。Hemingway and Robie (1984)はフィリップス沸石(phillipsite, $(\text{Na}, \text{K})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とクリノタイロライト(clinoptilolite, $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_{29}\text{O}_{72} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$)の断熱型熱量計およびDSCによる熱測定を行った¹¹⁾。同時に、ゼオライト水の状態が極めて変化に富んだもので脱水による陽イオンの移動、フレームワークの変化、水分子が吸着量によってその結合様式を

Table 1 Entropies of zeolitic water, water and ice.

T/K	$S_{wz}^{\circ}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	Material
569.0	85.8 ± 0.9	analcime ⁸⁾
660.0	97.2 ± 0.9	analcime ⁸⁾
298.15	55.1 ± 0.5	analcime ⁸⁾
298.15	57	clinoptilolite ^{11,10)}
298.15	32	scolecite ⁹⁾
		natrolite ⁹⁾
298.15	50.5	heulandite ¹⁰⁾
298.15	69.9	water*
273.15	41.5	ice**

* from Kagakubinran Kisoheh II

** calculated based on the data from Kagakubinran Kisoheh II

変えること等を多くの文献を引用して議論した。脱水前後の熱測定之差から単純にゼオライト水の評価をするのは危険と考へて、むしろ無水物の反応式から計算した熱容量が、脱水ゼオライトの熱容量と±3%程度の差で求めるとして、差し引いてゼオライト水の熱容量を算出した。この結果フィリップス沸石は175 Kに明らかなガラス転移を示したと述べた。かれらは、ゼオライトの熱力学的安定性の検討の難しさから、放射性イオンの閉じこめにゼオライトを用いることへの注意を促している。彼らのデータに基づくJohnsonらの計算によるとクリノタイロライトのゼオライト水のエンタルピーは57 J·K⁻¹·mol⁻¹である¹⁰⁾。東沸石(stilbite)のカロリメトリーにおいても同様なデータが出されている¹²⁾。

ゼオライトではないがCarey and Navrotsky (1992)は堇青石(cordierite, Mg₂A₁₄Si₅O₁₈·nH₂O, n = 0 ~ 0.84)をCalvet型の温度倒置落下型熱量計(transposed temperature drop calorimeter以後TTDCと略す)等で研究し¹³⁾、脱水エンタルピーとして25℃, 1気圧の水蒸気からの値として41.8 ± 1.6 kJ·mol⁻¹を得て、この値は水の蒸発エンタルピー40.9 kJ·mol⁻¹(注3)と誤差の範囲内で等しく、ゼオライトの脱水エンタルピー(61 ~ 84 kJ·mol⁻¹)に比べて小さいと言っている。従来の脱水エンタルピーの値をTable 2に示す。

彼らは脱水エンタルピーとゼオライト中のNaイオンと含有水分子数の比に相関がありNa/H₂Oの最も大きい方沸石(Na/H₂O = 1) ΔH_{dhydr} = 84.5 kJ·mol⁻¹から、最も小さい堇青石(Na/H₂O = 0) ΔH_{dhydr} = 41.8 kJ·mol⁻¹の両極端の間に普通のゼオライトが位置することを指摘した。これはBarrer and Cram (1971)のゼオライトのアルカリとアルミニウムを酸溶脱する過程の組成と脱水エンタルピーの関

Table 2 Enthalpy changes of vapor condensation and that of vapor to zeolitic water at 25℃.

Absorbent	Enthalpy of hydration - ΔH/kJ·mol ⁻¹	References
water	43.991	condensation*
cordierite	41.8	13)
analcime	84.9	8)
	30	Barany (1961) ⁸⁾
mordenite	73.8	Johnson <i>et al.</i> (1986) ¹³⁾
clinoptilolite	67.4	Johnson <i>et al.</i> (1991) ¹³⁾
Na-mordenite	70.3	14)
H-mordenite	58.7	14)
Na-clinoptilolite	66.1	14)
H-clinoptilolite	55.6	14)
Na-chabazite	70.0	14)
Na-ferrierite	61.3	14)
Na-X	68.7	14)
Na-Y	61.6	14)
Na-A	69.9	14)
Na _{0.5} Mg _{0.25} -A	64	5)
leonhardite	30	16)
Ca-leonhardite	40	16)
yugawaralite	37.5	15)

* from Kagakubinran Kisoheh II

係¹⁴⁾とも対応していると述べた。Navrotskyのグループは最近も濁沸石(laumontite), レオンハルダイト(leonhardite), ワイラク沸石(wairakite), 湯河原沸石(yugawaralite)の熱測定を行っている^{15, 16)}。CaレオンハルダイトのDSCでは298 ~ 863 Kに3つの脱水があり39.7 kJ·mol⁻¹(H₂O)の脱水エンタルピーを得た(TTDCでは40.9 kJ·mol⁻¹)。ここで、原論文では脱水エンタルピーが沸石1 molあたり示されているので、水1 molに変更した。第1の脱水は弱い結合のゼオライト水によるもので6 ~ 7%の熱的寄与、第2はフレームワークの酸素またはCaに束縛された水で全熱の20%の寄与で、これら2つの脱水は10 ~ 20 kJ·mol⁻¹程度の脱水エンタルピーを持つ。最も高温の第3の脱水はCa配位球からの脱水で準安定なフレームワーク構造への変化を伴うもので70 ~ 80%の熱的寄与、脱水エンタルピーは70 ~ 80 kJ·mol⁻¹である。湯河原沸石についても同様で、全モル脱水エンタルピーは37.5 kJ·mol⁻¹。第1の脱水: 5 ~ 20 kJ·mol⁻¹, 寄与10 ~ 15%; 第2脱水: 10 ~ 20 kJ·mol⁻¹, 15 ~ 20%; 第3脱水70 kJ·mol⁻¹, 70%, とされた¹⁵⁾。

Barrer and Cram (1971) は種々の脱水したゼオライトの水への浸漬熱 (heat of immersion) を差動型熱量計 (differential calorimeter) を用いて測定し、ゼオライトと水の相互作用を研究した¹⁴⁾。論文の冒頭で、ゼオライトの水和熱はゼオライト水の評価に重要であるが、3種の測定方法には難点もあると述べた：① 平衡水蒸気圧の温度変化を測定する場合は吸着等温線を求めるが、脱水状態で200℃以上などの高温では格子が破壊する。② 熱量計による測定では結晶中または試料ベッド内で水分子の非平衡ないし不均質分布が生じ、室温以下などの温度では均質吸着を達成するためには膨大な時間が必要である。③ DTAなどの動的測定は定量精度度が不十分である。このようにゼオライト水の熱的な評価は難しく、研究者間のデータの不一致が多い。この論文の討論でも Barrer and Cram の得た吸着熱は値が大き過ぎることを Dubinin が指摘し、例えば Na-A 型の水蒸気微分吸着熱は50% 水和で $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (H_2O) としているが Tian-Calvet 型の熱量計を用いた Dubinin の測定では、 $65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ あり、 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程の差、20% 水和付近ではその差は広がって $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程にもなる。他の研究者のデータは Dubinin の測定とそれほどの差はなく50% 水和で $\pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、吸着量の小さい領域では $\pm 6 \sim 7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度の差である。Dubinin の方法は平衡時間が数百時間に取れるので、不均質吸着の問題は十分配慮されている。Barrer らの測定も、ガラスアンブル中で脱水封入した試料を100℃で36h保ち、脱水プロセスによる不均質を除き、水中でアンブルを割る水和なので吸着の不均質の問題もない。問題となるのは水和水量測定の確度であるが、2個のアンブル内の試料を同時に加熱・封入し一方を熱測定に、他方を水分分析し、含水率を同じとみなして算出した。それぞれの研究者が工夫をするところであるが、直接水分量を測定の方が良い。また、積分吸着熱から微分吸着熱を算出する場合には微妙なデータ処理 (スムージングや境界条件など端のデータの処理) に注意が必要である。

Dzhigit *et al.* (1971) は、X型のゼオライトの種々のアルカリイオン交換体への水蒸気水和熱測定を等温定熱交換熱量計 (isothermal constant heat-exchange calorimeter) を用い、イオン種、脱水レベルとの相関を研究した¹⁷⁾。試料は400℃で100h脱水まで行い、その後温度制御された容器内に水と共に置き、水の増減を校正された細管のメニスカスで読み取り、ゼオライト6gの含水量を $1 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ まで測定した。この方法で各含水量における水蒸気の微分吸着エンタルピーを極めて詳細に求めた。Li, Na では含水量に対して吸着エンタルピーはなだらかであるが、K, Rb, Cs などでは、大きく変化した。空隙内では、大きな陽イオンによって壁の酸素との水素結合の生成が妨げられる結果、水の特定の充填率の所で吸着エンタルピーが小さくなると説明

した。陽イオンの種類によりゼオライト水の水和エネルギーが大きく影響を受けるとしたのである。

Simonot-Grange (1979) は、水蒸気圧コントローラをつけた MacBain 型の熱天秤で天然の沸石の $P-T-\theta$ (θ : 水分子充填率) の関係を求め、Dubinin が発展させた細孔内の吸着分子に関する解析を応用し、沸石の特性曲線、すなわち、吸着のギブスエネルギー変化と吸着分子の体積 ($RT \ln(P/P_0) - av^*$; P : 平衡圧, P_0 : 飽和水蒸気圧, a : 吸着モル数, v^* : 吸着分子のモル体積) プロットが温度にかかわらず直線に近似できること¹⁸⁾を示し¹⁹⁾、蒸気圧変化により東沸石からメタ東沸石に変わる様子が鮮明に表現された。すなわち、東沸石の水は構造水 (structural water) で、 $7.64\text{H}_2\text{O}$ と $3.00\text{H}_2\text{O}$ の水分含量を持つ2相の共存により、この間の見かけの含水組成が説明された。輝沸石の水は $6.51 \sim 3.20\text{H}_2\text{O}$ と連続的に変化する典型的なゼオライト水であるとされた。

アルカリイオンおよび2価イオン置換したA型およびX型ゼオライトについて Perkin-Elmer DSC-B1 を用いて、色々な含水レベルの脱水エンタルピーを求め、同時に排出ガス分析を行った研究²⁰⁻²²⁾では、価数の等しいイオン間では、脱水エンタルピーは交換イオン種にあまり関係なく、含水量に依存するとされた。脱水過程は、交換イオン種に関係なく同一の脱水メカニズムで説明すべきであるとされた。

Barrer and Bratt (1959) もフォージャ沸石 (faujasite) のイオン交換種と吸着熱の間に相関がないと言った。極めて脱水された状態を除いて交換性陽イオンの脱水エンタルピーへの影響は小さく、僅かの水分子で陽イオン電場はシールドされ、大部分の水分子はアルミノシリケートの骨格と水素結合して安定化すると考えたのである²³⁾。これは、前述の Dzhigit *et al.* (1971) などの結論¹⁷⁾とは矛盾する。A型ゼオライトのLi, Na, K 交換したものについて、同様の実験を行い脱水ピークを3つに分離し、脱水メカニズムが議論されている。370~392Kの脱水は、陽イオン溶液の溶媒モデル、420~431Kの脱水は、フレームワークの酸素との水素結合の切断、578~637Kの脱水は (ゼオライト空隙内) 表面の水酸基の切断の機構で説明された²²⁾。

5. ゼオライト含水量一蒸気圧の非線形性

Maier-Laxhuber *et al.* (1983) は、「1920年代に、固体吸着ベッド方式の原理は不連続運転の冷蔵庫に用いられていたが、不連続という不便のためコンプレッサーを持った連続運転式に淘汰された」ことを Plank, R. (1959) ("Handbuch der Kältetechnik" Bd.VII, Berlin) から引用している²⁾。話題を復活させたのは、米国の Tchernev (1978, 1980) で、エネルギー問題と環境問題がとり沙汰されるようになって、ゼオライト-水系ヒートポンプに着目し冷暖

房空調機を試作し²⁴⁾、小型の太陽熱冷蔵庫を作った¹⁾との魅力的な発表を行った。従来の吸収式冷凍機サイクルでは、アンモニア-水、水蒸気-LiBr等の組み合わせが使われている。これらは100~200℃の熱源があり、低温部に25℃程度の冷水などが利用できる時は70~80%の稼働効率が得られるが、太陽熱利用の空冷式を考えた場合、日中には、低温部がすぐに50℃程度になり効率が極端に落ちて停止状態になりかねない。しかし、ゼオライトはその特異な性質：蒸気圧(含水量)-温度の関係における極端な非線形性から、この困難を解決できる可能性を秘めている。各種水溶液やシリカゲルなどの非晶質物質では水蒸気吸着等温線は蒸気圧-吸着量曲線がほぼ比例関係にある。ゼオライト、シリカゲルなどの含水量-蒸気圧曲線(Fig. 2)に、このことが良く現れている²⁵⁾。

充填率 θ (ゲスト分子の細孔または溶媒への吸着量と飽和吸着量との比)は、 $\theta = \exp[-(-\Delta G/E)^n]$ 、(E, n :定数)と表わすことができる。一般に非晶質物質では n が2程度であるが、ゼオライト-水系では、 $n=3\sim 5$ である²⁶⁾。言い換えると、ゼオライトの蒸気圧は高温で脱水して充填率がある程度下がっても蒸気圧が高く、逆に低温で充填率がある程度上がっても蒸気圧がより低いという、ヒートポンプに打ってつけの性質を示すことになる。

Simonot-Grange *et al.*(1980)は、13X型ゼオライトによるメタノール、エタノール、水吸着による液体-気体-ゼオライト定常状態と吸着サイクルの研究を行った²⁷⁾。液-気共存を温度 T_0 で実現し、同時にその気体と温度 $T(T > T_0)$ で接触させたゼオライトを共存させる。ゼオライト中の気体成分(例えば水分子)の充填率 θ が調整されると液-

気-ゼオライト3者の一種の定常状態が実現される。測定には石英スプリングで吊ったゼオライトを液の上方に置き、温度 T, T_0 を制御して重さの変化より θ を求める。この装置の利点は蒸気圧が自動的に一定となることである。ゼオライトの部分では吸・脱着が、液面では蒸発・凝縮が起こるので、ヒートポンプの解析のためのデータが得られる。結果として、13X-水の系は比較的高温でエネルギー量の大きな空調システムなどで有効であり、13X-メタノール系はより低温だが小規模エネルギー用に有効とされた。

6. ゼオライトベッド式ヒートポンプ

吸着ベッドにゼオライト(場合によりシリカゲルなど)を用いた固体ベッド式ヒートポンプそのものの研究は、主に機械工学および化学工学分野によって活発に研究され、基本的メカニズムや構成等については解決済みであろう。最近の主な興味は、ベッドなどの熱伝導特性を調べ高効率な装置を設計することにある。なぜなら、固体粉末ないしペレット状粒子からなるベッドを用いる場合、熱伝達、熱拡散率が金属や液体に比較して極端に小さいからである。ここでは、いくつかの論文にしたがってヒートポンプの理解のために興味ある論議を紹介する。

Alefeld *et al.*(1981)は、17 kgのゼオライトを用いて、冷却能力5 kWを得て、ゼオライトが水の吸着によって体積膨張をしないことが、水素吸着合金や水-シリカゲル系に比べて大きな利点であると述べた²⁸⁾。Völkl(1982)はベッドの熱伝導について、ゼオライトNa-Yの円柱状試料の中心にヒータ線を配置して、温度(64~216℃)、水蒸気圧(1,400~86,700 Pa)、含水量(3.4~33%)の関係を測定した。熱伝導率は $0.132\sim 0.198 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ で、同じ蒸気圧の水蒸気より7倍大きく、ステンレスの100分の1程度であった。含水量、蒸気圧が増すと熱伝導率が大きくなる。見掛けの熱容量について、例えば64℃、7,800 Paにおいては含水量が28.5%で、 $2.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ (乾燥ゼオライトの $1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ と吸着水の熱容量の和)であるが、吸着水を考慮すると、見掛けの比熱容量は $10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 程度にもなる。この結果、熱拡散率は吸着熱を伴うとした含水ゼオライトの $1.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ に対して、乾燥ゼオライトでは、 $1.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ と、ほぼ1桁大きな値になる。これは、含水ゼオライトの熱交換において時定数がそれだけ大きくなることを示し、現実のゼオライトヒートポンプの設計に重要なファクターとなる²⁹⁾。Asahina *et al.*(1982)は20 kgの4A型(Na-A型)ゼオライトを用いて、ヒートポンプを作ったが、ゼオライトの熱データの不足により解析が十分に出来なかった、しかしゼオライトの断熱走査熱量計による熱容量の測定を行い、真空中と空气中で主たる脱水ピークが100℃から200℃に変ることを示している³⁰⁾。報告のあ

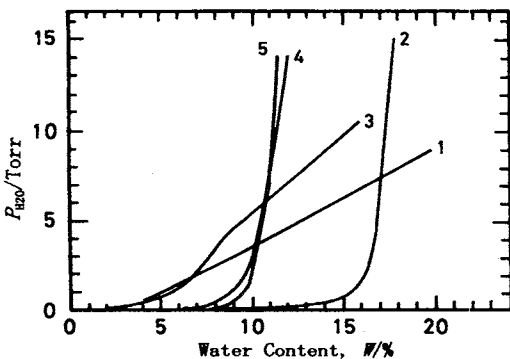


Fig. 2 Relations between equilibrium vapor pressure and water content of zeolitic tuffs and related materials by Torii *et al.* (1971)²⁵⁾. 1: silica gel, 2: Na-A, 3: activated alumina, 4: clinoptilolite tuff from Futatsui, 5: mordenite tuff from Shirasawa.

の中で最大規模のMaier-Laxhuber *et al.* (1983)の実験は、ゼオライト800 kgを用い蓄熱容量900 MJ (250 kWh)、では最低到達温度 -5°C 、最高到達温度 96°C 、ゼオライトの脱着操作のために要した入力電力26 kWの時、出力エネルギーは10 kWであった²⁾。また、電力の余る時間帯の蓄熱に有効であることを指摘した²⁾。シリカゲル-水、太陽熱システムのモデル実験と理論解析により、例えば3.5 kW、8 hの代表的な冷房においては、7%の水吸着で、570 kgの吸着材が必要である³¹⁾。Meunier (1985)は、固体吸着型ヒートポンプを複数カスケード連結したシステムの第2法則解析による理論効率が、無限接続の場合理論カルノー効率の68%であることを示した。効率の低下は、接続ユニット内の温度差による非可逆性に起因するエントロピーの内部生成によるものである³²⁾。Jung *et al.* (1985)は、水蒸気の自己輸送ではなく、空気をキャリアとした、システムを研究し $\text{AB} = \text{A} + \text{B}$ なる反応を用いる太陽蓄熱には次のような利点があるとした。① AおよびBを長期間安全に分離貯蔵可能。② 貯蔵エネルギー密度が高い。③ エネルギーの貯蔵・放出における温度レベルの柔軟性。④ 多種の熱源に対応可能。Aが固体、Bが気体とすると、反応に伴うエントロピー変化は一般に大きく $\Delta S = R \ln(V_g/V_s) = 10 \sim 12R$ と考えられる。したがって400 Kでは $\Delta H = 400 \cdot 12 \cdot R = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、 $\Delta H/V_g = 4 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ のエネルギー貯蔵密度である³³⁾。Candra and Patwardhan (1990)は、水タンクとベッドの2槽式、水タンクが高温と低温の2つになった3槽式、さらにベッドを2つに分離した4槽式の3つについて、水- AlPO_4-5 の例では、熱源と冷却水の温度差が70 Kで温度上昇が50 Kの時、COPがそれぞれ0.453, 0.475, 0.526の値を得ている³⁾。なお AlPO_4-5 は、 24°C の低温でも、減圧により容易に総ての水を脱着できるタイプの蓄熱材である。したがって 70°C よりかなり低い温度でも動作可能であろうが、シリカゲルと変わらないとも言える。固体吸着式ヒートポンプの現在の最大の弱点は、吸着材層の熱伝導率が小さいために、大きな伝熱面積を必要とすることである。シリカゲルを吸着材にしたヒートポンプシステムの伝熱特性が研究され、対向する2つのパネルを持ち交互に吸脱着を行って連続運転を行う工夫をした。この装置の有効熱伝導率は $0.20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であった³⁴⁾。同様に、熱伝導率に重要な因子である粒子径などについて詳細な実験を行い、粒子径 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 、相当熱伝導率 $0.15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (含水率0.04~0.12)を得て、実用化されている吸収式ヒートポンプとほぼ同じ大きさ出来ることを明らかにした³⁵⁻³⁷⁾。吸着材としてのシリカゲルは吸着過程で特に粒子径が大きい場合、見掛け密度が変化し、フィンとの接触が不安定になるので設計に工夫がある。また劣化が生じることが問題としている³⁴⁾。この点ではゼオライトは体積変化がなく、安定

で有利であろう。

7. 合成A型ゼオライトの熱交換材としての能力と天然ゼオライトとの比較

Tchernev (1980)は天然のクリノタイロライト、菱沸石等を用いてテストを行い^{1, 24)}、効率について論じたが、我々は合成A型、クリノタイロライト、モルデン沸石を用いて熱交換材としての性能の比較をゼオライト1 kg当たりの全水和熱(熱交換可能量) Q として表わし比較を行った⁴⁾。水和のエンタルピーを ΔH_h 、ゼオライト1 kgの水和モル数を Δm_h とすると、 $Q = -\Delta H_h \cdot \Delta m_h$ である。熱交換剤として重要な因子は① 脱水温度領域で十分安定な構造を持つこと、② 吸着エンタルピーが大きいこと、③ 吸脱着水分量が多いこと、にまとめられよう。今 100°C 程度の低温では①は問題ない。②については測定した上述のゼオライトとその各種イオン交換体においては10%程度の差しかない。したがって最も性能に関係するのは③である。用いたゼオライトの含水量を構造式中の酸素数を48に規格化して示すとTable 3のようになる。NaMg-Aの有利なことが組成だけでも推定できる。

Table 4は水蒸気を 25°C で水和させた時の発熱量の断熱型熱量計による測定の結果である⁵⁾。Na-Aの 120°C 脱水試料は十分復水できていない。また、天然ゼオライトは復水し難い。微分水和熱から、モルデン沸石はA型ゼオライトより飽和水和に近いところで、エンタルピーの絶対値が $5 \sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 小さく、したがって平衡蒸気圧が高いのはモルデン沸石の空隙の窓径が大きいことに起因する⁵⁾。

A型ゼオライトの微分吸着熱は飽和まで $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を保っている。ゼオライト水のうち、脱着が使用熱源による脱水温度以下で、かつできるだけ高温で大量に生じる場合に Q 値が大きい。NaMg-Aは Q 値が $531 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ と最大で

Table 3 Chemical compositions of two natural zeolites and synthetic A-type zeolites. Formula of natural zeolites are re-calculated as 48 oxygens for comparison of water content.

Zeolite	Chemical Formula	Z
clinoptilolite	$(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 【 $(\text{Na}, \text{K})_4(\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}) \cdot 13.3\text{H}_2\text{O}$ 】	1
mordenite	$\text{Na}_3\text{KCa}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ 【 $\text{Na}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{Ca}(\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 】	1
Synthetic A		
Na-A	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	8
$\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{-A}$	$\text{Na}_6\text{Mg}_3\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	8

Z: numbers of chemical formula per unit cell

Table 4 Relations among dehydration amount (W_{dehyd}) at temperature t_d , hydration amount (W_{hydr}), hydration enthalpy (ΔH_h) and total hydration heat (Q) of several zeolites⁵⁾ at 25 °C and $P_{\text{H}_2\text{O}} = 24.75$ Torr.

Sample	t_d	W_{dehyd}	W_{hydr}	$-\Delta H_h$	Q
	/°C	/%	/%	/kJ·mol ⁻¹	/kJ·kg ⁻¹
Na-A	100	13.71	13.95	63.0	487
	120	17.77	13.56	64.5	486
NaMg-A	100	16.83	14.71	65.1	531
	120	16.03	12.06	67.1	449
Ca-A	100	9.25	9.41	66.2	364
	120	14.02	11.32	70.8	444
mordenite					
Chikalong	100	10.04	6.31	63.4	222
Koromogawa	100	—	7.17	58.4	233
clinoptilolite					
Bogor	100	10.51	5.82	61.1	197

Chikalong and Bogor: Indonesia
Kolomogawa: Iwate Prefecture, Japan

あった。NaMg-Aの性能はNa-AとのDTA-TG-DTG曲線の比較において最も良く現れている。TG測定は大気中で行ったので、100 °C真空中の脱水量は大気中では、ほぼ200 °Cの脱水量に相当する。NaMg-Aではピークが200 °C以下ではっきりと2つに分裂し、エネルギー的に2種の水分子サイトに別れたことを示している³⁷⁾。そして相対的には高温側にピークが移っている。この事はX線による構造解析においても、空隙内の明らかな変化として現れている³⁸⁾。100 °C脱水レベルではNaMg-Aはモルデン沸石、クリノタイロライトの2倍のQ値すなわち、熱交換能力を持っている。一方、天然のゼオライトには熱安定性の高いものがあるので、工場排熱などさらに高温の熱源が得られる場合には有効に利用できる³⁹⁾。

8. 水の吸脱着熱データの扱い

Kiseleva *et al.* (1996) の議論した脱水エンタルピー¹⁵⁾のうち最も低い温度(高くとも200 °C程度)の脱水エンタルピーが5 ~ 20 kJ·mol⁻¹とされているのには疑問が残る。なぜなら純水の100 °Cの蒸発エンタルピーが40.66 kJ·mol⁻¹であり、吸・脱着が可逆的だとすれば、少なくとも水の蒸発エンタルピーよりも、ゼオライト水の脱着エンタルピーの方が大きいと考えるのが常識的であろう⁷⁾。ゼオライトの脱水エンタルピーが、その温度・蒸気圧における水の蒸発エンタルピーより小さい^{13, 15, 16)}と、水は構造中に入らず、

表面で自由水に近い状態で留まる方が自然である。100 °C、外圧1気圧の定圧下で1 molの水蒸気を液体の水の体積(18 cm³とする)にするに要する仕事は約34 kJ·mol⁻¹である。100 °C以上でも、ゼオライトの脱水エンタルピーは、その温度における、この仕事以上でなければならない。

同じ様に、気になる論文が幾つかある。Pope (1986)は、ゼオライトの平衡蒸気圧を含水量の関数として測定し、吸着のエンタルピーをClausius-Clapeyronの関係により算出し ΔG , ΔS を求めている⁴⁰⁾。脱水の ΔH は、グラフの値からも正しいが、ギブスエネルギー変化は $\Delta G = RT \ln(P/P_0)$ として求められている。Pはゼオライトの平衡蒸気圧、P₀は、323.16 Kにおける水の平衡蒸気圧を使っている(ゼオライトの水が飽和近くで $\Delta G \rightarrow 0$ になっている)。求めた ΔG は純水の平衡蒸気圧からゼオライト水の平衡蒸気圧にもたす ΔG である。したがって、 $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ による ΔS は、圧P₀の水蒸気をゼオライト水にもたすエントロピー変化を求めたことになる。議論の中で、さらにゼオライト水への「エントロピー変化 ΔS 」とゼオライト水の「配置」エントロピー S_{zw} を混同し、「 $S = 135 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ のような)大きなエントロピーを持つ水はケイ酸塩表面で大きな移動度を持つ」としている。ゼオライト水のエントロピー S_{zw} (configurational entrophyに対応)を求める時には、注1に示したように、この場合323.16 Kでゼオライトと平衡な温度・圧にある水蒸気のエントロピーを求め、水和エントロピー変化 $\Delta H/T$ を加えるべきである。平衡にある水蒸気からゼオライト水へのギブスエネルギー変化は零である。平衡蒸気圧が論文から読み取れないので、大まかな議論しかできないが、 $\Delta H = -70 \sim -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ より $\Delta S_{\text{hydr}} = -217 \sim -142 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、仮に323.16 Kで10 Torrとし、水蒸気の熱容量を $33.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ の一定とする。 $\Delta H = -70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ のときは、 $S_{zw} = 188.825 + 33.6 \ln(323.16/273.15) - R \ln(10/760) - 217 = 13.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ のときは $S_{zw} = 88.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。したがって、この「ゼオライト水」のエントロピーは、純水の $S_w(323.16 \text{ K}) = 69.9 + 75.291 \ln(323.16/273.15) = 82.55 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ と比較して(ここで水の熱容量として25 °Cの値 $75.291 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ を用いた)、決して説明できないほど大きくはなく、グラフに示された大部分の所は小さい値となる。後者の値は水より少し大きいので異常であろうが、誤差の程度とも言える。

試みに我々の水和熱測定データ⁵⁾から同様にして、25 °Cのゼオライト水のエントロピーを導く。理想気体から23.75 Torr(25 °Cのゼオライトと共存した純水の蒸気圧)に減圧するためのエントロピー変化は $\Delta S_{\text{ex}} = -W/T = -R \ln(23.75/760) = 28.8155 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1)式より $\Delta S_{\text{hydr}} = -64,000/298.15 = -214.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $S_{zw} = 188.825 +$

28.8155 - 214.65 = 2.99 J·K⁻¹·mol⁻¹。この値は、 $S_w = 69.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (化学便覧基礎編II) および、0℃の水のエントロピー約41.3 J·K⁻¹·mol⁻¹ に比べて極めて小さい。この例のゼオライト水は、もはや水ではなく、ゼオライト空隙のケイ酸塩の壁や、交換性陽イオンとの化合物といったほうが適当な状態にあるといえる。このように「ゼオライト水の仮想的エントロピー」を出してみると、よりはっきりその性質を理解できる。強調すべきは、この例では脱水が、せいぜい50%程度であったことである。すなわち、比較的弱く結合したゼオライト水さえ自由水とは遠く隔たっていると云える。

日本にも多く産し、利用に関して開発が望まれているクリノタイロライトの水の性質について、Knowlton *et al.* (1981) はTG, DSCおよび真空重量分析 (vacuum gravimetry) によって研究した⁴¹⁾。75 ± 10℃における水和エンタルピー - 59.2 ± 5.9 kJ·mol⁻¹ (H₂O), -171 ± 2℃における - 58.7 ± 6.1 kJ·mol⁻¹, 271 ± 4℃における - 78.7 ± 7.0 kJ·mol⁻¹ の3種の水を区別し、それぞれ、外部 (external) 水、弱結合水、強結合水と呼んだ。後二者は結晶構造解析における水の席⁴²⁾と照合できるとしている。この論文では何故か水蒸気のエントロピー $S^\circ(298) = 188.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ を100℃の値と書いている (Van Reeuwijk⁷⁾ のTable 5.2の間違いが伝染したものと思われる)。また、大気圧でDSC実験を行ったので脱水蒸気圧は1気圧であったとしたことは良いとしても、脱水のエンタルピーが温度変化しないと仮定して、温度75, 171, 271℃などにおいてDSCから得たエントロピー変化をそのまま $188.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ から引いて求めている。この扱ひも、Van Reeuwijkと同様⁷⁾である。脱水エンタルピーの温度変化がないと仮定するより、水蒸気の熱容量は既知なので、エントロピーをその温度で比較すべきであろう。水蒸気の平均熱容量として25℃の値 $33.58 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ を代用すると、例えば、65℃におけるゼオライト水のエントロピーは $S_w^*(338.15\text{K}) = 188.724 + 33.58 \ln(338.15/298.15) - 57400/338.15 = 23.20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ となる。彼らのTable 3の値は $19.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。彼らの値にも負のエントロピーが出ており、これを説明不可能としているが、「ゼオライト水」のエントロピーを算出するのは、あくまでもゼオライト水が独立成分と仮定してのことである、水や氷のエントロピーとむやみに比較するのは意味がない。一方、この論文で求められた外部水と弱結合水の脱水エンタルピーは $59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度で同じである。なぜこれらの脱水エンタルピーは脱水温度が75℃および171℃と100Kも異なるのに同程度の値を持つのであろうか。我々の結果も脱水温度は真空中100℃であり、脱着でなく吸着 (水和) 熱の測定であるが、モルデン沸石の比較的弱い結合の部分の微分エンタルピーは - 46

~ - 50 kJ·mol⁻¹程度で余り変化しない³⁾。このことから、脱水にともなって、陽イオンおよび残った水分子の構造が再配置して、変って行く結果、DSCなどで脱水エンタルピーを調べたり、脱水試料の水和による熱測定では、再配置済みの構造からの脱水や水和を測定することになる。Barrer and Cram およびDubininが論じている不均質¹⁴⁾ やヒステリシスもこの事を指している。したがって、脱水に伴う詳細な構造変化のカイネティクス研究が必要である。脱水型の熱容量を含水型の熱容量から差し引いて水の熱容量を算出する方法^{8, 11, 13)} も、ゼオライト等の骨格構造や陽イオンの脱水過程における変化と同時に起こる、水と骨格構造の反応のエンタルピーを評価することが難しいので、同様に解釈に注意を要する。

大気圧下のDSC測定のように、ガスを伴う激しい反応においては、噴出ガスの動的な挙動により、再現性はあっても真の脱水エネルギーより系統的に小さな値が出てしまう、すなわち、噴出ガスがエネルギーを持ち出し、パンの冷却に寄与しない可能性がある。また、ピーク積分に際して、温度幅の広いピークはそのベースラインのとり方で大きい影響を受けるだろう。ゼオライトが加熱・脱水に至る仮定では、空隙の中の状態が温度に従って変化し水も陽イオンもかなり動くと思われる。これらに要した「熱容量」はベースラインの下に吸収されかねない。

原理的には試料を常温ないし低温に保持する Transposed 型の落下熱量計のデータの併用には、真のゼオライト水の状態の解明の可能性がある。なぜなら、そのデータはゼオライトの常温の自然状態から、再配置・脱水を含めた無水化合物への変化の全過程エネルギーを含んでいるからである。Navrotskyのグループは、蒸発成分を含む鉱物などの熱測定のために、この型の応用を勢力的に研究している^{43, 44)}。この場合も水蒸気の噴出は大きな問題であろう。また、Van Reeuwijkらの水蒸気圧下のP-T関係から脱水エンタルピーを求める方法⁷⁾ は準平衡実験という意味でも意義があり、脱水などガスの放出を伴う大きなエンタルピーの測定の標準的方法となるべき優れた方法であろう。

9. おわりに

ゼオライトという明らかに結晶といえる物質の中で、陽イオンや水分子が温度に伴って自在に状態を変える。このように複雑な系を理解することが本当にできるのだろうか。ここで、連想するのは、氷の水素原子のdisorderと残余エントロピーの教訓である。これもPaulingの洞察⁴⁵⁾ や秩序氷の合成⁴⁶⁾ の以前は同様に難物だった。ゼオライトの空隙の中の水の熱力学、カイネティクスを含む研究は、まだまだ不十分である。このような段階で、任意性のあるデータが出た場合、議論が以前の論文に影響されることは良くある。

ゼオライト水のエン트로ピーを議論する時には、十分前提を肝に銘じて行う必要がある。また、常温付近で変化するという特性もあるので、大変困難ではあるが、ゼオライトの前処理条件、測定に至るまでの放置時間・温度・水蒸気圧(相対湿度)などサンプルの前歴を熱測定の際の諸条件とともに明確にする必要がある。特に、ゼオライトの初期状態を何処に置くのか、再現性のある基準状態が何処かをより明確にする必要があるように思う。脱水や水和エンタルピーは、その測定を行った平衡蒸気圧・温度下の値として示されるべきである。困難な場合には、測定条件を詳細に示すべきである。また、熱化学計算などを併用する場合、標準圧と平衡圧が混同され易いので注意したい。

ゼオライトの「熱」を直接利用するヒートポンプの開発は、低温熱源の利用という意味で、省エネルギー、環境問題上大変魅力のある課題である。また、理論的には、ゼオライトは固体吸着型ヒートポンプの将来の熱交換のエースと考えられるので、そのためにもゼオライト-水の熱測定はなお重要であり、課題は多い。

謝辞：本稿の執筆を勤めて下さった、東京工業大学応用セラミックス研究所、阿竹徹教授に感謝する。この研究には文部省科学研究費、基盤研究(B)課題番号07454133の援助の下に行われた、ここに記して感謝する。

注1：Van Reeuwijk (1974)⁷⁾のTable 5.2においてゼオライト水のエン트로ピーは単に式： $S_{zw}^{\circ}=188.825-\Delta H^{\circ}/T_d$ で求められており(T_d は脱水温度)、意味が良く分からないものとなっている。水蒸気の標準状態におけるエン트로ピー($188.825\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)から差し引いたということは脱水エンタルピー $-\Delta H^{\circ}$ も25℃の値と考えざるを得ないが、 ΔS は ΔH° を脱水温度(T_d)で割って求められている。温度 T_d におけるゼオライト水のエン트로ピーを求めるためには、水蒸気のエン트로ピー $S_v^{\circ}(T_d)=188.825+\int(C_p^{\circ}v(T)/T)dT$ を求めた後、 $S_{zw}^{\circ}(T_d)=S_v^{\circ}(T_d)-\Delta H^{\circ}/T_d$ により計算すべきであろう。ここに、 S_v° 、 $C_p^{\circ}v$ は水蒸気のエン트로ピーと熱容量であり、既知である。論文のClausius-Clapeyron法によるプロットから見ると圧1 atmは内挿の範囲にあるが、温度を25℃に外挿するのは論理的に無理であろう。脱水は T_d で起こる現象である。脱水エンタルピーから求めた「ゼオライト水のエン트로ピー」も当然その脱水温度・圧における値として求められるべきであろう。Van Reeuwijkが標準状態の値にこだわった理由は、Fisher and Zen (1971)の含水鉱物の熱力学的取扱⁴⁷⁾に基づいて考察を行った結果であろう。しかし、彼らは、はるかに高圧の状態を想定した熱化学計算のための基準として、標準状態の値を利用するほうが便利であったが、ゼオライトの脱水は、相転移と同様に温度と蒸気圧

がほぼ特定できる状態(1次相転移のように明確ではないが)で起こり、また、測定もその条件下で行われたのであるから、標準状態に戻して表現する必要はないし、共存するゼオライト固相の状態を標準状態に戻す合理的な方法も一般的には無い。

一方、今興味のある蓄熱材としてのゼオライトでは高温で脱水した後、低温(例えば25℃)にして、水蒸気吸着を行っているのであるから、25℃の値を求める意味がある。水和および脱水エンタルピーは、実験を行っている温度・蒸気圧条件下で可逆的なのである。例えば、Van Reeuwijkの方法で300℃、760 Torrで可逆的に脱水エンタルピーを求め、その脱水した試料を吸水させずに25℃まで温度を下げ、そこでまた可逆的に水和エンタルピーを求めることができる。これらは冷却過程の固相の変化を正確に記述できなければ相互比較は難しい。逆に考えると、隔たった温度(圧)状態における固相内部の変化を脱水ないし水和エンタルピーの差が伝えてくれる可能性があるのではなからうか。

注2：氷のエン트로ピーを $38\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ と記述した論文がある^{9,10)}。273.15 Kにおける氷のエン트로ピーは、化学便覧の値：水のエン트로ピー $69.9\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、水の熱容量平均値 $4.1969\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、氷の融解エンタルピー $6.010\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ から概算すると、 $41.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。この差 $3.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ は、氷のガラス状態からくる絶対零度における残余エン트로ピー(実際は $R\ln(3/2)=3.37\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)が補正されていないことを示すと思われる。

注3：正しくは25℃、1気圧の水蒸気への蒸発であれば ΔH (298.15K) $=43.991+298.15 R\ln(760/23.75)=35.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。ここに、25℃の水の蒸気圧23.75 Torrのとき蒸発エンタルピー $43.991\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。ただし100℃、1気圧なら $40.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。何れも数値データは化学便覧基礎編Ⅱより引用した。

文 献

- 1) D. I. Tchernev, Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite, Rees, L.V.C. ed. pp.788 (1980).
- 2) P. Maier-Laxhuber, M. Rothmeyer, and G. Alefeld, 2nd BHRA Fluid Engineering Int. Conf. on Energy Storage, 205 (1983).
- 3) I. Candra and V. S. Patwardhan, *Heat Recovery Systems & CHP* **10**, 527 (1990).
- 4) T. Kasai, H. Maeda, K. Matsui, D. F. Kurnia, N. Nakayama and T. Mizota, *Min. Jour.* **17**, 170 (1994).
- 5) T. Mizota, K. Matsui, T. Kasai and N. Nakayama, *Thermochim. Acta* **266**, 331 (1995).

- 6) L. B. Pankratz, U.S. Bureau of Mines Rept. of Inv., 7073 (1969).
- 7) L. P. Van Reeuwijk, *Meded. Landbouwhogeschool Wageningen* **74-9**, 1 (1974).
- 8) G. K. Johnson, H. E. Flotow, P. A. G. O'Hare and W. S. Wise, *Am. Mineral.* **67**, 736 (1982).
- 9) G. K. Johnson, H. E. Flotow, P. A. G. O'Hare and W. S. Wise, *Am. Mineral.* **68**, 1134 (1983).
- 10) G. K. Johnson, H. E. Flotow, P. A. G. O'Hare and W. S. Wise, *Am. Mineral.* **70**, 1065 (1985).
- 11) B. S. Hemingway and R. A. Robie, *Am. Mineral.* **69**, 692 (1984).
- 12) D. A. Howell, G. K. Johnson, I. R. Tasker, P. A. G. O'Hare and W. S. Wise, *Zeolites* **10**, 525 (1990).
- 13) J. W. Carey and A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **77**, 930 (1992).
- 14) R. M. Barrer and P. J. Cram, *Adv. Chem. Ser.* **102**, 105 (1971).
- 15) I. Kiseleva, A. Navrotsky, I. A. Beritsky and B. A. Furusenko, *Am. Mineral.* **81**, 658 (1996).
- 16) I. Kiseleva, A. Navrotsky, I. A. Beritsky and B. A. Furusenko, *Am. Mineral.* **81**, 668 (1996).
- 17) O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, K. N. Mikos, G. G. Muttik and T. A. Rahmanova, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **67**, 458 (1971).
- 18) M. M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 487 (1967).
- 19) M. H. Simonot-Grange, *Clays and Clay Min.* **27**, 423 (1979).
- 20) V. Vucelic, D. Vucelic and M. Sucic, *Thermochim. Acta* **8**, 465 (1974).
- 21) V. Vucelic, D. Vucelic, D. Karaulic and M. Sucic, *Thermochim. Acta* **7**, 77 (1973).
- 22) V. Vucelic, V. Dondur and P. Djurdjelic, *Thermochim. Acta* **14**, 341 (1976).
- 23) R. M. Barrer and G. C. Bratt, *J. Phy. Chem. Solids* **12**, 154 (1959).
- 24) D. I. Tchernev, in "Natural Zeolites - Occurrence, Properties, Use -", L. B. Sand and Mumpton, F.A. (eds), 479, Pergamon Press (1978).
- 25) 鳥居一雄, 堀田正巳, 小野寺嘉郎, 浅賀質, *工化誌* **74**, 2012 (1971).
- 26) M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, "Molecular Sieve Zeolites-II", American Chem. Soc., Washington, D.C., 69 (1971).
- 27) M. H. Simonot-Grange, J. J. Guilleminot and J. C. Setier, Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite, Rees, L.V. (ed), 832, Hyden, London (1980).
- 28) G. Alefeld, H. C. Bauer, P. Maier-Laxhuber and M. Rothmeyer, Int. Conf. on Energy Storage, 61, BHRA Fluid Engineering, UK (1981).
- 29) J. Völkl, Proc. 7th Int. Heat Transfer Conf., U. Grigull, E. Hahne, K. Stephan and J. Staub (eds), 105, Hemisphere Pub. Co., Washington, New York, London (1982).
- 30) T. Asahina, M. Kosaka, H. Taoda and K. Tajiri, The 3rd Japan Symp. on Thermophysical Properties, 49 (1982).
- 31) A. Sakoda and M. Suzuki, *J. Chem. Eng. Japan* **17**, 52 (1984).
- 32) F. Meunier, *Heat Recovery Systems.* **5**, 133 (1985).
- 33) D. Jung, N. Khelifa, E. Lävemann and R. Sizmann, "Zeolites", B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik (eds), Elsevir Sci. Pub. B. V., 555 (1985).
- 34) 二階 勳, 山崎晴彦, 斎藤孝基, 飛原英治, 間宮 尚, 佐藤隆裕, 第3回日本電熱シンポジウム, 74 (1995).
- 35) 間宮 尚, 二階 勳, 鹿島技術研究所年報 **40**, 279 (1992).
- 36) 間宮 尚, 二階 勳, 日本機械学会論文集 (B編) **59**, 176 (1993).
- 37) T. Mamiya and I. Nikai, *Am. Soc. Mech. Eng.* **425** (1994).
- 38) 藤原恵子, 松井晃介, 後根正浩, 溝田忠人, 中山則昭, 資源・素材 '96 (春季大会講演要旨集), 159 (1996).
- 39) 溝田忠人, 藤原恵子, 中山則昭, 日本鉱物学会1996年度年會講演要旨, 162 (1996).
- 40) C. G. Pope, *J. Colloid Interf. Sci.* **116**, 221 (1987).
- 41) G. D. Knowlton, T. R. White and H. L. McKague, *Clays and Clay Min.* **29**, 403 (1981).
- 42) K. Koyama and Y. Takeuchi, *Z. Kristallogr.* **145**, 216 (1977).
- 43) A. Navrotsky, *Phys. Chem. Miner.* **2**, 89 (1977).
- 44) A. Navrotsky, R. P. Rapp, E. Smelik, P. Burnley, S. Circone, L. Chai, K. Bose and H. R. Westrich, *Am. Mineral.* **79**, 1099 (1994).
- 45) 関 集三, 千原秀昭, 鈴木啓介, "水素結合", 第5章 氷と水, 岩波講座現代化学 (1956).
- 46) 菅 宏, 日本結晶学会誌 **28**, 16 (1986).
- 47) K. F. Fisher and E-An, *Zen. Am. J. Sci.* **270**, 297 (1971).