

実験ノート

ゼオライトの水和熱測定のための2つの装置 および平衡水蒸気圧測定装置

溝田忠人, 中山則昭

(受取日: 1998年5月6日, 受理日: 1998年6月15日)

Two Types of Adiabatic Hydration Calorimeters and An Instrument for Measuring Equilibrium Vapor Pressure for Zeolites

Tadato Mizota and Noriaki Nakayama

(Received May 6; Accepted June 15, 1998)

Three instruments, such as an adiabatic vapor-hydration calorimeter, an adiabatic water-hydration calorimeter, and an instrument for measuring equilibrium vapor pressure, have been made in order to clarify zeolite characters for the development of a zeolite-water heat pump systems. Structural details for these three instruments were shown with handling procedures for sample zeolites. It is emphasized that precise description on states of a zeolite, especially on the water content, is needed to obtain useful data for investigating the zeolite-water system.

1. はじめに

ゼオライト-水系ヒートポンプの固体吸着材としてゼオライトを用いるために、その性質を明らかにする必要から「水和熱」の測定を行っている、そのための2つの断熱型熱量計と、平衡水蒸気圧の温度変化の測定装置を作製した。それらの装置の構造と測定方法等について述べる。

ゼオライト水: アルミノケイ酸塩の3次元骨格構造に取り囲まれた、分子レベルの大きさの空隙に存在する「ゼオライト水」は、 H_2O 分子のせいぜい10数個の集団(クラスター)であり、いわゆる結晶水、自由水、氷等とは異なる特殊な状態にある。ゼオライト水を形成する水分子は、電荷が閉じているという意味では独立な分子であるが、水分子特有の水素結合により、周囲の水分子やケイ酸塩骨格の

酸素など陰イオンとの相互作用が強い。また水分子は分極性から陽イオンにも配位する。ゼオライトの空隙はまさに、その小さな空間に、これらの結合要素の生じる環境を持っており、水分子クラスターを引き付けている。ゼオライトの水和熱、水蒸気圧の研究は多いが、この「水」の性質について、常温付近の状態でさえ、必ずしも十分に分かってはいない。研究上の多くの混乱にそのことが現れている。

1.1 水和熱測定法の種類

水和熱の測定には、幾つかの方法が考えられる。それぞれ問題点とともに列記すると、

- 1) DTA, DSCなどのピークから脱水の熱を測定し、水和熱と可逆関係とし、脱水量はTGにより求めて算出する。しかし、脱水は、ある温度範囲で徐々に生じ、それに伴う空隙内に残った水や交換性陽イオンの位置の変化

〒755-8611 宇部市常盤台2557, 山口大学工学部機能材料工学科

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611, Japan

© 1998 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

- もあり、動的測定では可逆的かどうかの判定が難しく、バックグラウンドの評価も難しい。
- 2) 水蒸気圧の温度変化から Clapeyron-Clausius の関係を用いて求める方法もあるが、常温付近では、前項と同様な問題点とともに、水蒸気の装置内壁への吸着の問題があり、実験には十分な注意が必要である。
 - 3) 等温壁型の熱量計による方法。
 - 4) 断熱型熱量計による方法。

以上の方法のいずれも、その温度における水和エネルギーの値に関するのみならず、ゼオライトの含水量（脱水量、水和量）の正確な測定に工夫が要る。水和エンタルピー測定誤差の大部分を水の量の測定が背負うからである。

1.2 ゼオライトの利用とゼオライト水

周知のように、ゼオライトは広い分野で使われており、特に、触媒、イオン交換、吸着等の応用にその物理化学的な性質が利用されている。しかし、ゼオライトの主成分である水分子の利用に関しては、昔から乾燥剤として使われている程度である。ゼオライトと水の特殊な関係を利用すると、工場排熱、太陽熱等の有効利用が可能となる¹⁻⁴⁾。具体的には100℃以下の低温熱源を使って氷を効率よく作ることができる。

以下に述べる装置・部品等のメーカー、機種等については、互換できるものも多いが、我々が現在、実際に用いているものを示した。

2. ゼオライトの特性と水和熱

2.1 断熱型の熱量計で水和熱を測定する場合

ゼオライトの特殊性から、まず「水和熱」を定義しておく必要がある。ここでは、高温のある温度で脱水したゼオライトを、25℃（室温）に冷やし水蒸気から吸水（水和）させたときの熱量を、25℃における水和熱として、2種類の断熱型熱量計により、直接水和熱を測定する方法を以下に述べる。「積分水和エンタルピー」を算出する際に水の含有量を正確に求めることが大切で、データの一般性を保つためには、実験過程の脱水と水和の量を明確にすることが不可欠である。

2.2 ゼオライトの標準状態

ゼオライトは含水量が変化しやすいので基準となる標準状態を明確にする必要がある。飽和塩化アンモニウム水溶液を入れたシャーレー等の中に置いた密閉容器を25℃の一定温度に保ち（水溶液自由表面の存在により相対湿度79.3%、水蒸気分圧18.7 Torrで一定）、ゼオライトをその水溶液の上方に置き、時間をおいて秤量を繰り返し、重量が一定（平衡状態）となったことを確認し、分取して実験に供する。このような処理を行ったゼオライトは最大の含水量となっている。

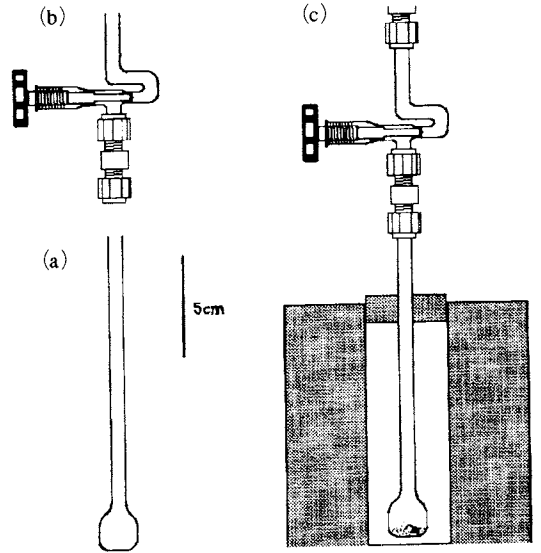


Fig.1 Sample flask (a) with zeolite powder and a needle valve (b) are connected to evacuate the sample. The assembly (c) in evacuation is set in an electric furnace to dehydrate the zeolite-sample.

3. 断熱型水蒸気吸着熱測定

3.1 試料の脱水処理と脱水量

試料は、熱量計のガラス製試料フラスコ (Fig.1(a)) 中に、約0.25 gを精秤し、グリスレスジョイント（以下ジョイントと略す）により真空ニードルバルブ (b) と接続し、精秤する。油回転真空ポンプによる排気システムにジョイントにより接続し、試料の飛散に注意して排気し試料部を電気炉に挿入 (c) する。あらかじめ設定したプログラムにより温度を上げ脱水する。時間経過後、バルブを閉じ、電気炉から取り出し、冷却、秤量する。取り扱いには手袋を用い物質の付着による秤量誤差を少なくするなど、細心の注意を払う。秤量対象は、コック付きの長物となるので、セミマイクロ天秤の、秤量皿のフックにナイロン糸などで吊り下げて秤量する。このようにしないと、秤量ごとの重心が変化し、秤量誤差が出る。真空排気された空気重さ（あらかじめ測定）を考慮して、試料の脱水量が算出される。

3.2 試料フラスコの熱量計への装着と水和熱測定

試料フラスコ等は、熱量計 (Fig. 2) にジョイントにより装着し、真空排気する。同時に水溜 (W.R.) 部も排気して、水に溶解したガスを除いておく。熱量計の中心部は、試料フラスコ (S)、マンガニン線基準熱ヒータ (Ht.)、サーミスター (Th.: NIKKISO-YSI 44005) および攪拌子 (Imp.)

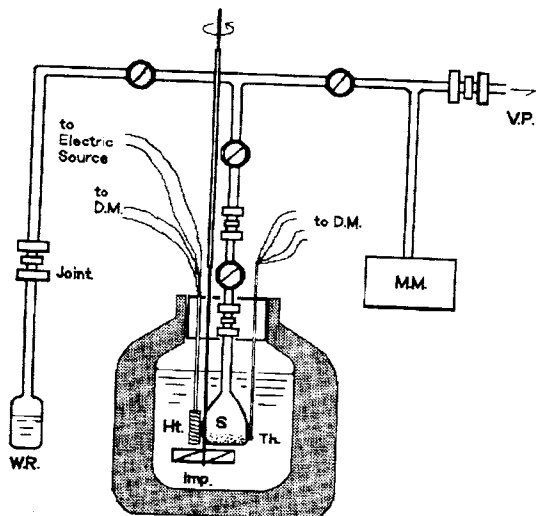


Fig.2 Adiabatic vapor-hydration calorimeter. W.R.: water reservoir; Ht.: heater; Imp.: Impeller; Th.: thermistor; S: sample powder, M.M.: manometer, V.P.: vacuum pump; D.M.: digital multi-meter.

をいつも同じ位置になるように装着し、デュアー瓶中に 400 cm³の水とともにセットする。攪拌を開始する。コンピュータプログラムにより、基準熱を入れるタイミング、回数、入力電力の大きさ、平衡時間等をセットし、測定を開始する。

3.3 測定

測定時の時間と温度の関係の一例を Fig.3 に示す。基準熱および温度測定回路を Fig.4 に示す。1Ω標準抵抗(横川 2792), 6.5桁デジタルマルチメータ(DMM)を用いた。1回基準熱の測定が終わって、ベースラインが安定した所で、ニードルバルブを開き、水蒸気を導入しゼオライトを水和させる。5分から15分の水和時間経過後バルブを閉じる。水和による温度上昇は Fig.3 の2段目(Hydration)に示されている。続いて2回目, 3回目の基準熱の入力が行われ、温度平衡を得た時点で測定が終わる。時刻と温度のデータは、例えば20秒おきにフロッピーディスク等に記録される。バルブを閉じてフラスコ部を取り外して直ちに秤量し、吸水量を求める。

3.4 熱量計の校正

温度計は、あらかじめ、石英温度計(東京電波, DMT-610, 確度50 mK, 精度1 mK)とともに、各温度の水に浸して抵抗値-温度の関係を求め、十分な多項式で近似曲線式を得ておく。このサーミスターでは、温度分解能は0.1 mKより良かった。ヒーター電力の校正は、後述のアン

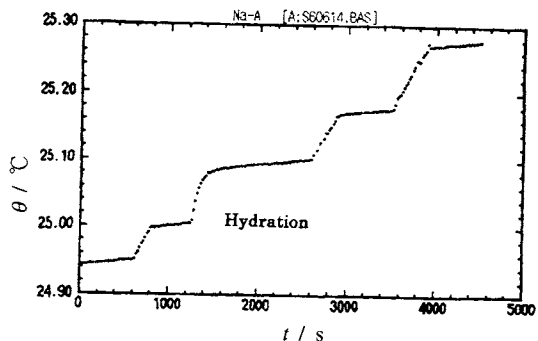


Fig.3 A trace of temperature-time relations for a measurement by means of the adiabatic vapor-hydration calorimeter. The second step indicated as "Hydration" is that by vapor-hydration, and other three steps are those from electric inputs for calibrating heat values.

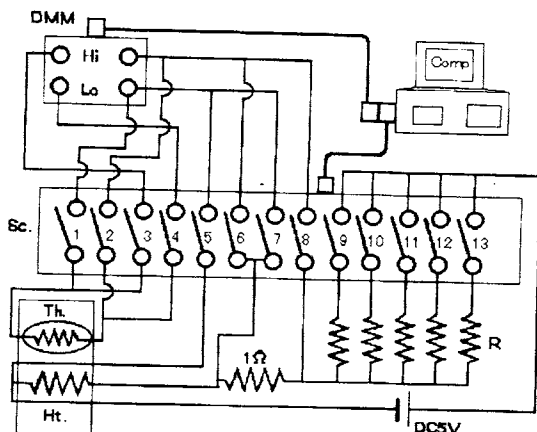


Fig.4 The data acquisition system for adiabatic calorimeters. DMM: a digital multi-meter for measuring input heat values and resistance of the thermistor (Th.); Sc.: the scanner for selecting data for temperature or for input heat values under the control of the micro-computer. DC 5V: the electric source (DC, 5V) to input calibration heat to the heater (Ht.); 1Ω: the precision standard resistor of 1Ω for measuring the absolute power of the heater. R: resistor arrays for adjusting to appropriate input-heat-values.

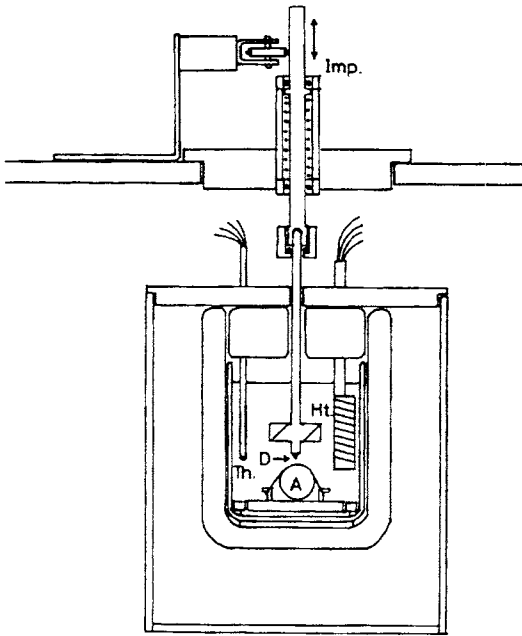


Fig.5 The adiabatic water-hydration calorimeter of ampoule-breaking type. Imp.: agitation mechanism; D: diamond bit; A: ampoule; Ht.: heater; Th.: thermistor.

プル破壊型の水和熱量計を用い、KClの溶解熱測定によった。入力電力に対する系統誤差の補正量は4%以下である。

3.5 データの解析

3回の基準熱量とそれによる上昇温度から検量線を描く、400 cm³の水を用い全体の温度上昇が、0.4 K程度 (Fig.3)の時には、十分良い直線近似ができる。これを用いて水和時の温度上昇より水和熱量が求まる。実際には、生データをフロッピーディスクに格納し、データ解析プログラムを用いてこの処理を行う⁵⁾。積分水とエンタルピーの値を求めるときは、脱水温度・時間、脱水量、水和量等を明確に示しておく必要がある。

4. アンフル破壊型の「水」水和熱量計

水中でアンフルを破壊し水和させるタイプの熱量計の構造を Fig. 5 に示す。試料アンフルの準備は Fig. 6 にしたがって説明する。2 cm³の市販のガラスアンフルは、ダイヤモンドビット (D) の当たる部分 (下向き矢印の位置) を前もって加熱し、凹ませる；ロートを用いて試料約0.1 gを精秤しアンフルに入れる；試料を加熱しないように濡れたガーゼで冷やししながら、首の部分加熱、キャピラリー状に引く；小型電気炉中に試料部分を挿入し、真空引き；加熱・脱水；上向き矢印の位置で溶断し、残りと共に秤量；

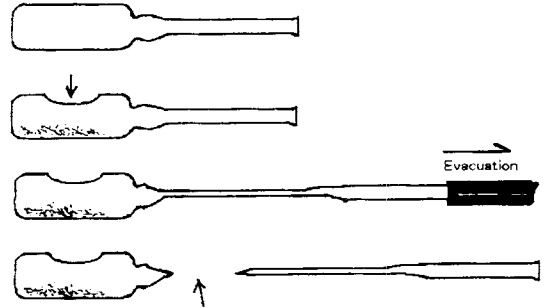


Fig.6 The preparation method of an ampoule with sample-powder for the adiabatic water-hydration calorimeter.

排気された空気の重さを考慮して、脱水量を求める。以下に、熱量計 (Fig. 5) への装着と、測定手順を示す。準備したアンフル (A) を80 cm³の水の入ったデュアービンの底にセットし；攪拌機構、サーミスター (Th.)、ヒーター (Ht.) を装着し；攪拌後一定時間放置し、温度平衡を得た後；先端にダイヤモンドビット (D) を持つインペラー (Imp.) を押し下げて、アンフルを破壊し試料を水和させる。アンフルを小さなエネルギーで確実に割るためには、このダイヤモンド (径1 mm程度の大きさの8面体結晶) のビットは極めて有効である。基準熱の入力、その他の操作、データ解析法等は、前述の水蒸気水和熱量計と同じである。水中で水和するので水和が完結したとみなすことができる。未脱水のゼオライトを用いるブランクテストの場合、試料アンフルの真空処理は、液体窒素温度等で行い、試料の脱水を抑える配慮が必要である。理論的には、この装置により測定した水の水和熱に、その温度における水蒸気の水への凝縮熱を加えると、水蒸気からゼオライトへの水和熱に等しいので、互いに測定の信頼性を確かめることができる⁵⁾。この装置は、また前述の水蒸気水和熱量計のヒーターの熱量を校正するために、ヒーターを移し替えて、アンフルにKClなどの溶解熱の標準物質を封入し、溶解熱量計として用いることもできる。

5. 平衡水蒸気圧測定と

Clausius-Clapeyron 法による水和熱測定装置

断熱法による水和熱測定結果を別の方法で確認する目的もあるが、ゼオライト-水系ヒートポンプの運転には、ゼオライトの含水量-水蒸気圧-温度 (C-P-T) のデータが是非とも必要である。ここでは、単純な Fig. 7 に示す装置によった。

含水量は、加熱真空処理により脱水した試料フラスコの重さを前述の3.における方法と同様に直接秤量して求めた。

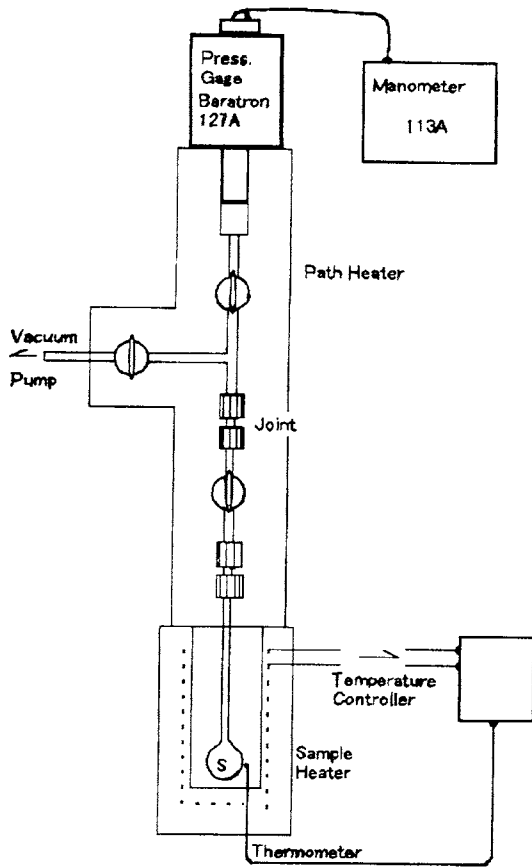


Fig.7 Apparatus for measuring relations between temperature and equilibrium vapor pressure for zeolite.

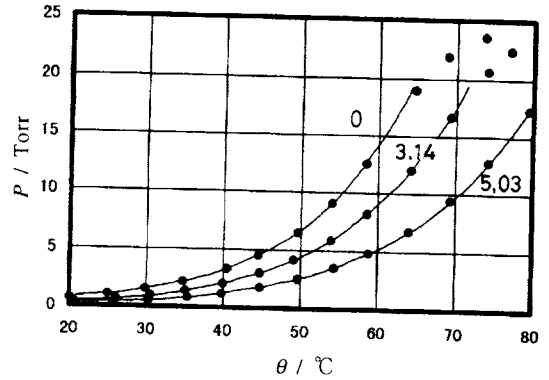


Fig.8 Vapor pressure-temperature relations of Na_{0.5}Mg_{0.25}-A zeolite samples, numerals indicated are dehydrated water percent (the whole zeolite-weight bases).

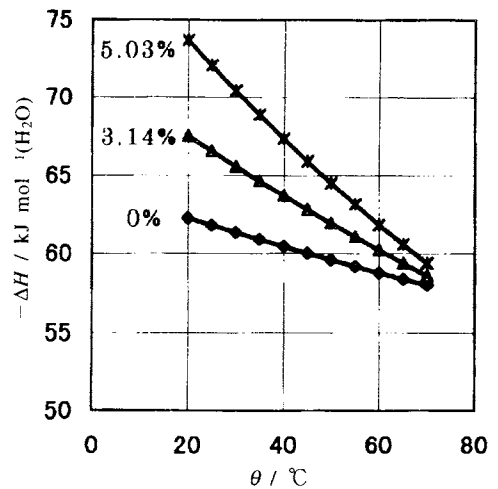


Fig.9 Hydration enthalpies obtained from vapor pressure-temperature relations based on the Clausius-Clapeyron method at 3-dehydrated levels indicated.

蒸気圧測定は圧力ゲージ (MKS Baratron Type 127A) と圧力計・電源装置 (Type 113A) により直接測定した。分解能は100 Torrまで0.01 Torrである。この圧力ゲージは常に45℃に保たれているので、装置全体を加温すれば、45℃の水の水蒸気圧まで測定可能であるが、ここでは、装置全体は室温 (25℃) 下で測定した結果を示す。試料の加熱は、フラスコ下部をデュアー瓶中に温水を入れてたものに挿入して行った。温度は、前述の石英温度計を温水中に差し込んで測定した。装置の内容積は、試料フラスコ部からニードルバルブまでに純水を満たして秤量し、体積を求めた後、空気を用いて、その他の部分の体積を求め、合計して25.60 cm³を得た。内容積が小さいため、ゼオライト0.5gを用いた場合、水蒸気の蒸発量は極めて少なく、試料の温度上昇によりフラスコや、室温の装置内へ脱水する量は無視できる。

Fig.8にMgで電荷の半分交換したNa_{0.5}Mg_{0.25}-A型ゼオ

ライトについて測定の一例を示す。試料の加熱に伴う蒸気圧の上昇に関して、測定の最高値は、室温における純水の蒸気圧付近 (25 Torr程度) までとした。これより、 $\ln P - 1/T$ 関係を求め、高次式に近似し、微分することによって、各温度における「微分水和エンタルピー」が算出できる。結果を、3水準の脱水レベルについて、水和エンタルピーと温度との関係でしめす (Fig.9)。脱水が進むと低温側で、急激に水和エンタルピーの絶対値が大きくなることを示している。ゼオライトの状態が測定中に可逆的であるという保

証はないが、ここでは、昇温過程について測定を行った。

6. おわりに

「ゼオライト-水という、ありふれた組み合わせが、排熱利用に使えるということが、信じられない」というのが、最初の頃の我々の実感であった。しかし、本方法は水蒸気とゼオライトという、ありふれているが、物理化学的な性質としては、他の物質では得ることのできない極めて特異な組み合わせ（水和熱の大きさ、脱水温度範囲の狭さ、水蒸気圧-温度の極めて非線型的な関係等）の応用であり、原理的に極めて単純・ユニークで、それゆえ低温熱源の有効利用には、環境問題的に見ても、これしかない^{3,4)}、と考えられる。これを旨く組み込めば、他の既存の熱交換装置の効率を必ず上げることができる。

断熱型水蒸気吸着熱測定装置は、脱水したゼオライトを室温付近で水蒸気水和させることにより、水和エンタルピーを精度±2.7%以下で決定できた⁶⁾。アンプル破壊型の「水」水和熱量計は、水和熱の測定ばかりでなく、KClなどの溶解熱標準物質を用いて基準熱ヒータの校正を行う目的でも用いている。また、水蒸気吸着熱量計のデータの信頼性を、水の凝縮熱を介して検証する目的でも併用した。水蒸気水和と異なり、完全に水和する仮定が成り立つ便利さもある。水蒸気圧測定装置は、ゼオライトをヒートポンプ吸着材として用いるために、ゼオライトの水蒸気圧の温度変化を求める必要があるために用いているが、Clausius-

Clapeyron法により、水和エンタルピーの温度変化を求め、断熱法とデータを比較することができた。

文 献

- 1) 溝田忠人, 熱測定 **24** (2), 79 (1997).
- 2) D. I. Tchernev, Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite, Rees, L.V.C. ed., p.788 (1980).
- 3) 溝田忠人, エネルギー・資源 **18** [5], 427 (1997).
- 4) 溝田忠人, 資源と素材 **114**, 1-5 (1998).
- 5) T. Kasai, T. Mizota and K. Takahashi, *Mineral. J.* **17**, 170 (1994).
- 6) T. Mizota, K. Matsui, T. Kasai and N. Nakayama, *Thermochim. Acta* **266**, 331 (1995).

要 旨

ゼオライト-水ヒートポンプシステムの開発の目的で、ゼオライトの性質を明らかにするために、3つの装置：断熱型「水蒸気」水和熱量計、断熱型「水」水和熱量計、および平衡水蒸気圧測定装置を作製した。これらの装置の構造の詳細を試料ゼオライトの処理方法とともに述べた。ゼオライトの状態、特に水の含有量の詳細な記述が、ゼオライト-水システムの研究にとって有用なデータを得るために必要であることが強調されている。