

## ゼオライト—特に蓄熱およびヒートポンプへの応用—

Zeolites —with Special Relation to Applications for Heat-Storage and Heat-Pump—

溝 田 忠 人\*

Tadato Mizota

## 1. はじめに

ゼオライトの特定の性質を引き出し、触媒、分子ふるい等に用いる場合や、限りなく白色でなければならぬ洗剤ビルダーなどには、化学組成の均質な合成ゼオライトが使われる。一方、土壌改良剤や吸着剤として農業・漁業・畜産など大量・安価に用いる必要がある場合には、不純ではあっても、天然のゼオライト(しばしば、ゼオライト岩と呼ばれる)、もしくは、その陽イオン交換体などが用いられる。「人工」という場合、試薬、火山ガラス、フライアッシュなどを原料に完全に人工的に水熱合成されたものを意味する場合が多いが、陽イオン交換処理によって天然のものを「改質」したのも一種の人工鉱物といえる。ゼオライトに関しては原伸宜・高橋浩共編(1975)<sup>1)</sup>、富永博夫編(1987)<sup>2)</sup>による、すばらしい解説書があり、英語の解説書も多数ある<sup>3-7)</sup>。最近では、1996年8月韓国で開催の国際ゼオライト会議の事前夏の学校の講演がまとめて刊行され<sup>8)</sup>、その中の12の総説と、「学校」で配布された2つの総説<sup>9,10)</sup>に、研究の最前線を見ることができる。天然のゼオライトの利用に関しては、L.B. Sand and F.A. Mumpton, eds. (1978)<sup>11)</sup>に最も良く書かれている。これらの解説があるので、ここでは、簡単にゼオライトの合成と諸性質について触れ、主に文献の少ないゼオライトの熱交換材等の利用に焦点を当てて紹介する。

## 2. ゼオライトの化学組成と構造

ゼオライトとは、ギリシャ語の「沸騰する石」の意(平凡社、新版地学事典)で、粉状のゼオライトを加熱すると粒子が水分を吹き出し踊り、まるで水が沸騰するように見えることによる。ゼオライトとはファミ

リー名で、含水アルミノけい酸塩であるが、天然では地表近くの低圧の水熱作用により生成する。成分はアルカリまたはアルカリ土類イオン、Al, Si, Oからなり、同時に水を含む。水分子(場合によってはアンモニアや各種の有機分子)は、それ自身独立した分子なので、ゲスト分子と呼ばれる。合成物では、SiO<sub>4</sub>を燐酸基で置き換えたもの、AlまたはSiを置換してGa, B, Fe, Cr, Ge, Tiなどを含むものもある<sup>2)</sup>。

ゼオライトは、構成イオンが水熱下の水和錯体からできる関係で、けい酸塩の骨格の間に水分子を収容可能な空隙を持つ「ゼオライト構造」となる。その構造の例として、合成ゼオライトLTA (Linde type A : A型ゼオライト)の骨格の一部を図-1に示す。立方体の線は立体の認識を容易にするための補助線、その他の各線分は全て隣のSi (またはAl) 原子位置を結んだものである。従って酸素は各線分の中点付近にある。構造式単位Na<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>・27H<sub>2</sub>Oの1つが1辺約12 Åの立方体に入る。これをα-cageと呼び、大きな空隙を形成する。図にはこれが、(Si, Al)-Oの8員環

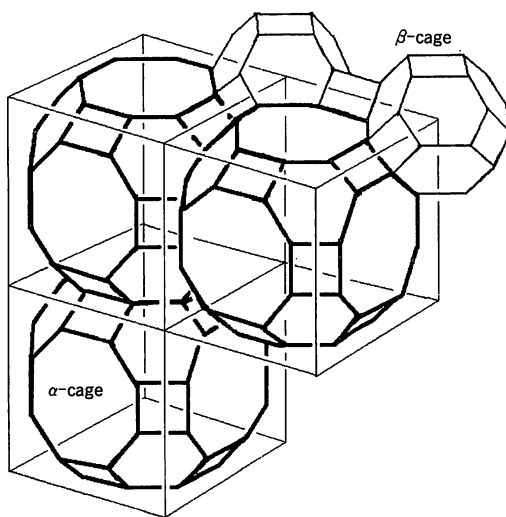


図-1 LTA (A型ゼオライト) の骨格構造

\* 山口大学工学部機能材料工学科教授  
〒755 宇部市常盤台2557

の窓を共有して、3つ結合した様子を示した。実際の単位格子は8つの $\alpha$ -cageにより、格子定数約24 Åの立方晶系を形成する。一方、見方を変えて、立方体の角を中心に含む(Si, Al)-Oがつくる空隙を考えると、図の右上部に細い線で示すように、六角形と正方形で囲まれた隙間をとることが出来る。これを $\beta$ -cage (またはsodalite cage) という。 $\beta$ -cageは(Si, Al)-Oの形成する4角柱によって互いに連結する。交換性陽イオンや、水分子はこれらの空隙の中または、互いの境界に配置している。

「アルミノけい酸塩骨格、アルカリ/アルカリ土類イオン、水分子」の3つを基本的構成要素として持つゼオライトは、これらの組み合わせにより多様な構造をとる。この結果、天然および合成を合わせると約100種類に及ぶゼオライトファミリーが知られている<sup>11)</sup>。ゼオライトの合成には、水和錯イオンを利用するばかりではなく、例えばtetrapropyl ammoniumのような大きな有機分子イオンを用いて、それを包み込むようにけい酸塩骨格を形成させ、ゼオライトの骨組みを合成(この場合ZSM-5)した後、熱分解により有機物を除き、新しい細孔のゼオライトを得ることも行われている<sup>2)</sup>。有機物をこのような「テンプレート」とする場合Alを含まないものが合成でき、SiO<sub>2</sub>のみから成るゼオライトをシリカライトという。

Charnell(1971)はtriethanolamineをAl, Siなどの緩衝剤・マスキング剤として用い、結晶核の発生を抑えて、少ない核からゆっくり大きく成長させ、LTAの100  $\mu$ m程度の大きな結晶を合成し<sup>12)</sup>、単結晶によるX線構造解析に供せられている<sup>13)</sup>。この方法は、合成ゼオライトの大きな結晶を得ることが難しいゼオライトの研究にとって重要である。

ゼオライトの特質は、分子レベルの細孔の存在により発現するので、ゼオライト以外の細孔・空隙を持つ物質には同様な応用が期待できる。例えば、粘土鉱物の層状構造が脱水によって層間が潰れないように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などで柱を立てた構造の粘土(pillared clay)<sup>14)</sup>、トンネルを持つセピオライトーパリゴルスカイト系の鉱物<sup>15)</sup>、マンガンをチタン酸化物の多くのトンネル構造物質<sup>16)</sup>、有機化合物、炭素化合物のカーボンナノチューブ、フラーレンなどの研究も同様の発想で行われている。

最初は鉱物から出発したゼオライトの研究が応用分野の発展、中でも合成により多数のゼオライトができた結果、鉱物の命名法では、不便となり、従来使われ

ている代表的鉱物名等の英語綴りの最初の3文字を略号として骨格構造の種類で統一した略称<sup>17)</sup>が普及している。表1に、本解説の目的の一つである水を多く含むゼオライトを例に、これらの略称記号の例を示す。

### 3. ゼオライトの性質と、その応用の分類

ゼオライトの3つの基本構成要素: 1) アルミノけい酸塩骨格, 2) アルカリ/アルカリ土類イオン, 3) 水分子の存在; が、ゼオライトの特異な構造“micropore”を形成し、その性質を生み、多様な応用につながっている。この3つは、互いに切り離すことができず、1つでも欠けるとゼオライトでなくなるともいえる。これらの性質が複合して特定の性質を引き出すことの方が多いが、ここではゼオライトの利用を分類するために、敢えて切り離して説明を試みる。

#### 3.1 アルミノけい酸塩骨格

ゼオライトの結晶構造の屋台骨なので構造的分類の基本について、多数の解説がある<sup>3-7)</sup>。骨格の役割は、脱水後の空隙やチャンネルの大きさと形を支えることにある。ゲスト分子の出入り口の「窓径」と呼ばれる概念は特に重要で(表1)、Meier et al.(1996)により、各ゼオライトのこれらの値および、結晶構造がステレオ図付きで大変良くまとめられている。これは、また「分子ふるい」性と吸着の「選択性」を持つことの基本で、分子の大きさ、異性体の形状による分離も可能であり、触媒作用と組み合わせると反応の選択性も得られる。高分子膜と組み合わせると、炭酸ガスの分離などガス分離機能性膜の開発も行われている<sup>17)</sup>。骨格の対称性も重要である。対称性は形態を規定し、例えば、針状のエリオン沸石(六方晶系)はトルコのキャバドキア地方の奇岩を呈する地域に広く分布するが、針状故に発癌性が疑われアスベストよりむしろ危険とも言われている<sup>18)</sup>。立方晶系のLTAは粒子が立方体や正八面体などの形をとり「転回性」が良いので、各種充填材・添加材として都合が良い。また、これは数 $\mu$ mレベルの小さな結晶であり、人体に無害なので、歯磨きペースト等に混ぜて、一種の研磨材として利用する。加熱脱水した場合に構造的につぶれ易いかどうかは、ゼオライトの高温下の利用に関して重要であり、骨組みの強さは、組成と共に構造の対称性にも依存する。

#### 3.2 イオン交換

交換性陽イオンは、その大きさと電荷の2つの面でゼオライトの物性に大きな影響を与える。天然のゼオ

表1 水の多いゼオライト, 水の含有量の大きい順に, ゼオライトの英語名, 略号, 化学組成, フレームワークの酸素数を48に規格化して比較した水分子数, 空隙を形成するフレームワークのチャンネル環とその窓径を示した. 天然ゼオライトとして重要なmordeniteも示した.

ゼオライト	略号	単位格子中の化学構造式	水分子数	チャンネル環単位 (窓径/Å)
gismondine	GIS	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	34.9	8(3.1×4.5, 2.8×4.8)
Na0.5Mg 0.25-A	NaMg -LTA	$\text{Na}_{48}\text{Mg}_{24}[\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}] \cdot 256\text{H}_2\text{O}$	32.	8(～5)*
faujasite	FAU	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}] \cdot 240\text{H}_2\text{O}$	30.	12(7.4)
Linde Type A	LTA	$\text{Na}_{96}[\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{348}] \cdot 216\text{H}_2\text{O}$	27.	8(4.1)
chabazite	CHA	$\text{Ca}_6[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	26.7	8(3.8×3.8)
paulingite	PAU	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_{76}[\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344}] \cdot \sim 700\text{H}_2\text{O}$	25.	8(3.8)
ZK-5	KFI	$\text{Na}_{30}[\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}] \cdot 98\text{H}_2\text{O}$	24.5	8(3.8)
gmelinite	GME	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	24.	12(7.0), 8(3.6×3.9)
levyne	LEV	$\text{Ca}_9[\text{Al}_{18}\text{Si}_{36}\text{O}_{108}] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$	22.2	8(3.6×4.8)
Rho	RHO	$(\text{Na}, \text{Cs})_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}\text{O}_{96}] \cdot 44\text{H}_2\text{O}$	22.	8(3.6)
ZSM-18	MFI	$\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{34-n}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	19.8	12(6.9), 7(3.2×3.5)
edingtonite	EDI	$\text{Ba}_7[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	19.2	8(2.8×3.8), 8(variable)
offretite	OFF	$(\text{Ca}, \text{Mg})_{15}\text{K}[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	18.7	12(6.7), 8(3.6×4.9)
stilbite	STI	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[\text{Al}_{20}\text{Si}_{32}\text{O}_{144}] \cdot 56\text{H}_2\text{O}$	18.7	10(4.9×6.1), 8(2.7×5.6)
boggsite	BOG	$\text{Na}_4\text{Ca}_7[\text{Al}_{16}\text{Si}_{28}\text{O}_{192}] \cdot 74\text{H}_2\text{O}$	18.5	12(7.0×7.0), 10(5.2×5.8)
merlinoite	MER	$\text{K}_3\text{Ca}_2[\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	18.	8(3.1×3.1), 8(2.7×3.6) 8(3.4×5.1), 8(3.3×3.3)
phillipsite	PHI	$\text{K}_2(\text{Ca}, \text{Na}_2)_2[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	18.	8(3.6), 8(3.0×4.3), 8(3.2×3.3)
erionite	ERI	$(\text{Na}_2, \text{Ca} \dots)_{35}\text{K}_2[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	18.	8(3.6×5.1)
epistilbite	EPI	$\text{Ca}_3[\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	16.	10(3.4×5.6), 8(3.7×5.2)
heulandite	HEU	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	16.	8(2.6×4.7), 10(3.0×7.6)+8(3.3×4.6)
laumontite	LAU	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	16.	10(4.0×5.3)
brewsterite	BRE	$(\text{Sr}, \text{Ba})_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	15.	8(2.3×5.0), 8(2.8×4.1)
goosecreekite	GOO	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	15.	8(2.8×4.0), 8(2.7×4.1), 8(2.9×4.7)
thomsonite	THO	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	14.4	8(2.3×3.9), 8(2.2×4.0), 8(variable)
mordenite	MOR	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	12.	12(6.5×7.1), 8(2.6×5.7)

\* "Atlas of Zeolite Structure Types", by W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher (1996) : Zeolites, Special Issue, 17, 1-230.<sup>10)</sup> より引用再構成.

\* 溝田(1997)<sup>20)</sup> からの引用, 窓径は推定値.

ライトの交換性陽イオンは主にアルカリおよびアルカリ土類イオンであるが, 1価と2価のイオンはその量はともあれ, どのようなイオンでも交換する. 3価以上のイオンは通常交換性陽イオンになり難い. 水溶液中の陽イオンと簡単に交換すると考えられているが, それほど自由に交換できる訳でもない. 例えば, Na-LTAの場合, MgCl溶液中中でイオン交換を行うと, 電荷の半分はMg<sup>2+</sup>で容易に交換するが, それ以上は難しい. Co<sup>2+</sup>は60%を超さない. Ni<sup>2+</sup>は30%程度しか置換しない<sup>19)</sup>. 空隙の中の微妙な構造, 水分子や, 骨格のAl<sup>3+</sup>位置, 水和錯体の安定度・大きさの影響等は確かだが, 統一した理由の説明はされていない. 陽イオン交換選択性は, 一般論では, 径と価数の大き

なイオンは入ったら出にくいので吸着選択性が高い. Sr, Ce等の元素の吸着選択性も高く, 放射性核種の閉じ込めにゼオライトの利用が注目されている<sup>20)</sup>.

大きな交換性陽イオンは空隙を占有するので, 窓径をイオン交換によって, 微妙に調整し, 分子ふるい性や触媒の反応選択性を調整するために利用される. この調整には, 他にSiH<sub>4</sub>(シラン)などSiを含む有機化合物も使われる.

輝沸石(HEU)とクリノタイロライトは, ほぼ同じ構造であるが後者が極めて熱安定性が高い. その理由は, これらの層状的な構造の層間を後者においては, Ca<sup>2+</sup>の2倍の数のNa<sup>+</sup>イオンが支え, 構造破壊に抵抗するためである. 他のゼオライトも, 一般に2価の

イオンを1価のイオンで置換すると含水量は減り、熱安定性は高くなる。その逆も成り立つ。

触媒作用の活性点については、例えば、 $\text{NH}_4^+$ 交換したゼオライトから高温で $\text{NH}_3$ を脱着するとプロトン( $\text{H}^+$ )が空隙内に残る。この点は、骨格の+電荷の不足した位置に近い。このような $\text{H}^+$ を持つゼオライトは狭い空隙の中の強い電場勾配とあいまって強力な「固体酸」を形成し、ガソリン製造のクラッキング反応のような、強い触媒作用を示す基となる。触媒反応は一般に高温で行うので、ゼオライトは当然脱水された状態で用いる。従って熱安定性は重要である。

LTAのNa交換型は洗剤ビルダーとして、洗剤の界面活性剤の敵である水中の $\text{Ca}^{2+}$ の除去に用いられる。以前は、水の軟化剤として磷酸塩が用いられていたが、河川の富栄養化の原因となるので、無毒・無公害のゼオライトに置き換えられた。安全性は元々ゼオライトの多くが地表近くで普通にある元素を含み、生物と共存できる環境に順応した鉱物であることによる。

養豚場や養鶏場の脱臭は有機物の吸着が必要であるが、アンモニアの除去によっても大きな効果がある。この場合は、 $\text{NH}_3$ が水分子と交換、 $\text{NH}_4^+$ 陽イオン交換の両方の機能の組み合わせと思われる。牛などの動物の飼料に混ぜて補食させると、胃腸の中の有害成分を吸収し異常発酵を抑える効果がある。養魚場の魚の排泄物からの有毒物質の除去には、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NH}_3$ の吸着選択性が高いのでクリノタイロライトを主成分とする凝灰岩が有効である。猫などのペットの用便のための砂場などにも利用され、脱臭に効果がある。銀イオン交換し「防かび剤」として、塗料に混合する。 $\text{NH}_4^+$ などの肥料成分を担持させて、芝生のために用いると、砂と同じような性状なので雨水で流出が抑えられ、持続的・緩やかに肥料成分を供給できる。この場合は先のアンモニア吸着剤としての応用と共に、 $\text{NH}_4^+$ の交換であれば、陽イオン交換に関する性質であるが、 $\text{NH}_3$ 吸着であれば、水分子を交換するので次のゲスト分子の機能に分類される。

### 3.3 ゲスト分子

ゼオライトの結晶成長過程では、アルカリイオンと水和した水分子が、骨格の縮合過程で取り込まれ、空隙内に配置する。外部と通じている窓径は水分子より大きいので、温度上昇により容易に脱水する。このような比較的弱く結合した水を「ゼオライト水」と呼び、水を含む物質の強く結合した結晶水と、弱く結合をした物理吸着水や液体の水との中間的な結合状態にある

として区別される。脱水後のゼオライトは、ある程度の温度まで、骨格が壊れず空隙構造を保つが、歪み、陽イオンと残った水分子位置はシフトする<sup>13)</sup>。温度を下げて、水蒸気圧下に置くと、覆水して元の含水ゼオライトに戻る。より高温まで加熱脱水した場合は骨格が潰れ、この場合は覆水できないことが多い。脱水されたゼオライトは、極めて強力な乾燥剤となる。ゼオライト水の脱着エンタルピーは液体の水の蒸発エンタルピーより一般に10~20kJ/mol大きく<sup>21,22)</sup>、ある温度を境に水蒸気圧が、非線型的に変わる<sup>23)</sup>。これに対して、シリカゲル・アルミナゲルなどの非晶質物質は、温度と水蒸気圧の関係が比例関係にある<sup>24)</sup>。すなわちゼオライト乾燥剤は比較的高い温度でも乾燥能力が低下しないので、脱水効率が良いものがある。このことは、後述のように熱交換材としての魅力的な性質を生む。ドライフラワーアートや食品の乾燥剤としても広く利用されているものと思われる。脱水ゼオライトに、空気を導入すると、窒素ガスが優先吸着するが、酸素に比べて窒素分子が四極子相互作用を持つためと説明されている。吸着した窒素は真空ポンプで容易に脱着する。これを利用した酸素-窒素分離法をプレッシャー・スイング法といい、これにより濃縮した酸素を金属製鍊用等に用いる。水分吸着により失活するので、再活性化のため、加熱脱水が必要である。

## 4. 熱交換材への応用

前節の分類のゲスト分子の性質を利用した「ゼオライト・ヒートポンプ」による太陽熱利用製氷機やエアコンディショナーはTchernev (1980, 1978)により報告され<sup>25,26)</sup>、ゼオライトヒートポンプとゼオライト水の熱力学的性質については溝田(1997)の解説<sup>26)</sup>がある。また、他のヒートポンプシステムとともに、ゼオライト蓄熱の紹介もある<sup>27)</sup>。

### 4.1 蓄熱能力

$\text{Mg}^{2+}$ で電荷の半分をイオン交換したLTAの25°Cにおける水の脱着エンタルピーは約64kJ/molである<sup>21)</sup>。脱水率は100°Cで約15%、かさ密度1kg/dm<sup>3</sup>とすると1m<sup>3</sup>の体積あたりの脱水エネルギーは542MJとなる。より高温にして最大30%脱水すると、この2倍の1GJ以上の蓄熱密度が達成できる。400Kの脱水で4GJ/m<sup>3</sup>の報告もある<sup>28)</sup>。この蓄熱密度は、直接比較するには問題があるとしても、数値的にはアルカリ電池などのエネルギー密度<sup>29)</sup>以上である。

4.2 水の製造

ゼオライト・ヒートポンプは種々考案されているが<sup>30)</sup>、図-2に、100℃に近い温泉水と谷川の水を利用し水を作るシステムの概念図を示す。「ゼオライトベッド/コンデンサー/水タンク/配管」系内の空気は抜き、気相としては水蒸気のみが存在し、完全閉鎖系である。ベッドは温泉水または谷川の水と接触するために、バルブを切り替える。閉鎖系内は完全に可逆サイクルで、何回でも再利用可能である。

先ず熱水によりゼオライトベッドを加熱し、脱水した水蒸気が、バルブDを通して冷水に漬けたコンデンサーで冷やされ水となり、下の水タンクに落ちる。この脱水熱で、仮に100 tの100℃の水が80℃となったとした場合、奪った熱は約8.4GJで、前節の値を適用すると、ゼオライト量は、15.5m<sup>3</sup>、脱水量は約2.3 tである(脱水エンタルピーは簡単のため64kJ/molとした<sup>21)</sup>)。十分脱水した後に、バルブ(D)を閉じ、ベッドを谷川の冷水(25℃程度で十分)で冷却すると、水蒸気圧の低い状態となる。冷えたところでバルブ(D)を開くと水タンクから水の蒸発が起こり、ベッドは水蒸気を吸着する。ゼオライトによる水の吸脱着過程は可逆なので、結局2.3 tの水が蒸発する。蒸発のエンタルピーは、ほぼ44kJ/mol(H<sub>2</sub>O)なので、2.81GJの熱が奪われる。水タンク中は氷点を下げるために塩溶液となっている。ベッドの脱水エネルギーの33%である。2.81GJは25℃の水356kgを水に変えるエネルギーに相当する。30%程度の効率でも100kg以上の水ができる。冷房に使うと5 kWhの空調6台を24時間つけっぱなしにできる。加えて、この場合、最初の条件に示したように、100℃の温泉水100 tを水で薄めることなく80℃にまで冷やしたので、そのエネル

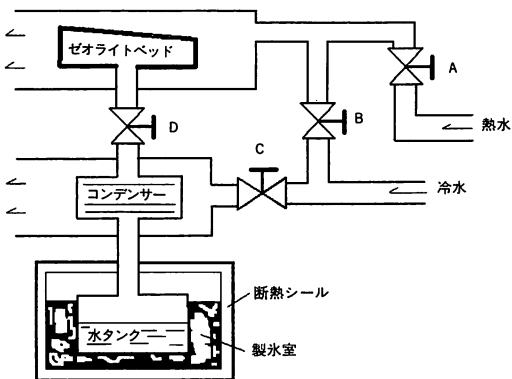


図-2 温泉水利用ゼオライト・ヒート・ポンプ・システムの概念図

ギーも有効である。以上示した例は、熱源と条件次第では、実用化の可能性がある。このような応用は、砂漠地帯の夜と昼の寒暖の差、深夜電力、地熱発電所廃熱、電気炉・焼却炉など廃熱の利用など種々のものが考えられる<sup>26, 30)</sup>。ゼオライトの種類にもよるが、80~200℃程度の低温熱源の利用が可能な点に特徴があり、脱・吸水を繰り返すので、1セットでは連続運転は出来ないが、2つ以上を設置し吸・脱着を交互に行えば、連続運転もできる<sup>31)</sup>。

工場廃熱の利用では、熱源からゼオライトへのエネルギー移送が必要で、その媒体としては水蒸気あるいは熱水を用いるであろう。図-3にはベッド3組の連続運転工場廃熱利用ヒート・ポンプの概念図を示す。水を作ってそれを、工場内の冷房に使うという設定である。放熱場所を熱源から遠くに置き、集熱パネルを熱遮蔽に用いると工場内の温度環境改善になる。コンデンサーの冷却および脱水後のゼオライトベッドの冷却には、空冷も可能であるが、河川水などを用いることが出来れば、極めて効率が良くなる。

熱伝導等を考慮したシリカゲルなどの固体吸着剤ヒートポンプの基本的な設計は、多くの研究者によって行われている<sup>26)</sup>が、ゼオライトを積極的に用いた研究<sup>28, 32)</sup>はさほど多くない。ゼオライトを用いるメリットは、温度-水蒸気圧の非線形性<sup>23, 25)</sup>から、ゼオライトを適当に選べば、使用温度領域で極めて効率の良いシステムが組める可能性のあることである。

5. ヒートポンプ用蓄熱材としてのゼオライトの性質

ゼオライト蓄熱材の評価に関する、我々のいくつかの実験<sup>21, 22)</sup>により、蓄熱材としての評価の指針が明らかになりつつある。以下に、経済的側面を除いて、蓄

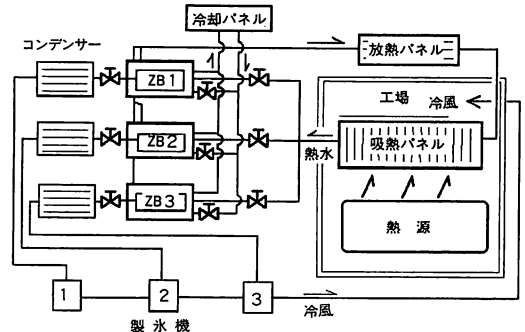


図-3 工場廃熱利用ゼオライト冷房システム  
ZB:ゼオライトベッド

熱材として、有用な性質をまとめると、1) 含水量が多い。2) 使用熱源の温度領域で脱水量が多く、構造が破壊しない。3) 復水(水和)温度領域では、水蒸気圧が低い。言い換えると、その温度域における脱水エンタルピーが大きいこと。4) 吸水・復水サイクルが安定であること。このような指針に基づいて、ゼオライトの種類・構造との関係を論じてみる。

1) との関係では、含水量の大きい順にゼオライトを並べると表1のようになる。Alの多いゼオライトが一般に含水量が大きく、かつ、多価の、イオン半径の小さい交換性陽イオンを含むと空隙内の「すきま」が大きくなるので、相対的に含水量が増す。空隙自体が大きくなれば含水量は増すが、耐熱性との関係で限度がある。有機分子等のテンプレートを用いた合成方法により空隙を大きくでき、50~80°C程度のより低温の熱を利用するシステムに適するゼオライトが合成できる可能性がある。現在のところ、最大の含水量はGISであるが、入手が困難なので、Mg置換したLTAで実験を行った。100°Cで脱水を行うと、重量比で約15% (全含水量の半分)の脱水が行われる<sup>22)</sup>。

2) に関係する性質は、ゼオライトの空隙内の各水分子の水和エネルギーが均質、すなわち、脱水温度幅が狭いことである。このためには、水を含む空隙が結晶学的に単純で、できれば1種類であることが望ましい。立方晶系のLTAのように対称が高いと、単位格子内の水分子の同価位置が多く、有利である。熱安定性が高いことは、1) と矛盾し、空隙が大きいと破壊温度が低くなり、また交換性陽イオンの数が減ると構造的には弱くなる。しかし、他の条件が同じなら、等方的なゼオライトは相対的には丈夫であろう。

3) の概念は、脱水エンタルピーの大きさに議論できる。これまで測定した脱水エンタルピーは、合成・天然を問わず60~65kJ/mol(H<sub>2</sub>O)であり大差ない<sup>21, 22)</sup>。しかし、含水鉱物などの脱水エンタルピーの値は40~80kJ/molの幅のあることが報告されており<sup>26)</sup>、この点は、他の物性との関係も含めて、陽イオン交換によって、利用条件に適したゼオライトを探索するという、今後の興味深いテーマでもある。一般的には、窓系が大きい場合、水分子の脱水エンタルピーは小さく、従って、同一温度では蒸気圧が高い<sup>22)</sup>。そして、水和エネルギーの大きなイオンを含むゼオライトが脱水エンタルピーは大きい。

4) の復水に関しては、微妙な問題がある。すなわち、ヒートポンプサイクルではゼオライトが高温で脱

水し、低温で復水する、しかし水分子や交換性陽イオンの動きや構造の復元過程の詳細は不明である<sup>22)</sup>。従来ゼオライトの水和熱の測定において、異常なデータが度々出され、議論になってきた<sup>23, 33)</sup>。混乱の原因の1つが、時間の因子を入れた空隙内の変化の詳細が不明なことによる。すなわち脱水・水和に関するカINETIKSの研究は今後の大きな課題である。

## 6. おわりに

益々深刻になる地球規模のエネルギー・環境問題に直面し、工場廃熱などの低温熱源、砂漠地帯の太陽熱等の有効利用が重要になろう。ゼオライトの利用はエネルギー貯蔵密度が高く、運転中は炭酸ガスや有害物質を排出せず、環境的に安全な物質で作られ、主要部分は、ほとんどメンテナンス・フリーで、運転コストも安い。また、昼夜の温度差など、時間差のある熱源を利用できる点にも特徴がある。すなわち、脱水した後では、水分を絶っておけば、いつまでも蓄熱状態を保持できる。これは、氷蓄熱のように、断熱状態を保つ必要のあるものに比べると大きなメリットである。問題点は、ゼオライトは固体であり、金属よりは軽いのが、かさばり、移動を伴うシステムには向かない。熱伝導が悪いので、熱交換に時間がかかる。定期的な脱気などの管理は必要である。ゼオライト蓄熱材・ゼオライトヒートポンプシステムの利用は低温熱源利用の、数少ない有力候補の1つであり、早急な実用化が望まれる。

謝辞：本稿の執筆を助めて下さった、名城大学若松貴英教授に感謝します。また、この研究の一部は文部省科学研究費基盤(B)(2)07454133によって行われた、記して感謝します。

## 引用文献

- 1) 原伸宜・高橋浩共編；ゼオライトー基礎と応用，講談社サイエンティフィック(1975)。
- 2) 富永博夫編；ゼオライトの科学と応用，講談社サイエンティフィック(1987)。
- 3) W. A. Deer, R. A. Howie, R. A. and J. Zussman ; Rock Forming Minerals, Vol. 4, Framework Silicates, Longmans/London, (1963)。
- 4) L. B. Sand and F. A. Mumpton(eds) ; Natural Zeolites -Occurrence, Properties, Use-, Pregamon /Oxford, (1978)。
- 5) F. R. Ribero et al. (eds) ; Zeolites : Science and Technology, Martinus Nijhoff Rub./The Hague etc. (1978)。

- 6) D. W. Breck ; Zeolite Molecular Sieves, R. E. Krieger Pub. Co./Malabar, Florida(1978).
- 7) G. Gottardi and E. Galli ; Natural Zeolites, Springer /Berlin etc. (1985).
- 8) H. Chon, S. I. Woo and S. -E. Park (eds.) ; Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology, Elsevier, (1996).
- 9) H. S. Sherry ; Modification of Zeolites, Supplementary Textbook for the 11th IZC Summer School, (1996), 1.
- 10) M. Bulow and A. Mücke ; Absorption and Diffusion on Zeolites, *ibid.*, (1996), 47.
- 11) W.M. Meier et al. ; Atlas of Zeolite Structure Types, Zeolites, Special Issue, 17, (1996)
- 12) J. F. Charnell ; Gel Growth of Large Crystals of Sodium A and Sodium X Zeolites, *J. Cryst. Growth*, 8, (1971), 291.
- 13) R. Y., Yanagida, A.A. Amano, and K. Seff ; A Redetermination of the Crystal Structure of Dehydrated Zeolite 4A, *J. Phys. Chem.*, 77[6], (1973), 805.
- 14) 山中昭司 ; 粘土鉱物の層間への“物質”のつめ込み, *日本結晶学会誌*, 30, (1996), 34.
- 15) A. Preisinger ; Sepiolite and Related Compounds : Its Stability and Application, *Clays and Clay Minerals, Proc. 10th Conf.*, Pergamon/Oxford, (1963), 365.
- 16) S. L. Suib ; Synthesis, Characterization and Catalysis with Microporous Ferrierites, Octahedral Molecular Sieves, and Layered Materials, 文献 8), 47.
- 17) M. J. den Exter et al. ; Zeolite-Based Membranes Preparation, Performance and Prospects, 文献 8), 413.
- 18) 神山宣彦 ; 繊維状鉱物の人体影響, -職業環境暴露から一般環境暴露まで-, *鉱物雑*, 18, (1987), 191.
- 19) 藤原恵子, 溝田忠人, 中山則昭 ; ゼオライトの原子吸光分析における問題点, 特に電価バランス, *資源・素材学会 1997年春季大会要旨集*(1997), 32.
- 20) F. A. Mumpton ; Natural Zeolites : A New Industrial Mineral Commodity, 文献 4), (1978), 3.
- 21) T. Kasai et al. ; Hydration Enthalpy for synthetic and cation exchanged A-type Zeolites with Special Reference to Zeolite Heat Pump Media, *Min. Jour.* 17, (1994), 170.
- 22) T. Mizota et al. ; Hydration Enthalpies of Synthetic Na-A, Cation-Exchanged-A and Some Natural Zeolites for Evaluating as Heat Exchange Absorbents, *Thermochim. Acta*, 266, (1995), 331.
- 23) D. I. Tchernev ; The Use of Zeolites for Solar Cooling, L. V. C. Rees (ed.), *Proc. 5th Int. Conf. On Zeolite, Heyden/London*, (1980).
- 24) 鳥居一雄 他 ; 含フッ石炭灰岩の脱水条件と吸着性との関係, *工化誌*, 74, (1971), 2012.
- 25) D. I. Tchernev ; Solar Energy Application of Natural Zeolites, in ref. 4), (1978), 479
- 26) 溝田忠人 ; ゼオライトの水和熱とそのヒートポンプ・蓄熱への応用, *熱測定*, 24[2], (1997), 79.
- 27) 関信弘 (編) ; *蓄熱工学 2, 応用編*, 森北出版 (1995)
- 28) D. Jung, N. Khelifa, E. Lävemann and R. Sizmman ; Energy Storage and Application to Heating and Air Conditioning, Zeolites, B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik(eds), Elsevir, (1985), 555.
- 29) 電池便覧編集委員会 (松田好晴, 竹原善一郎代表) ; *電池便覧*, 丸善, (1990), 165.
- 30) G. Alefeld et al. ; A Zeolite Heat pump, Heat Transformer and Heat Accumulator, *Int. Conf. on Energy Storage*, D1, (1981), 61.
- 31) 二階勲 他 ; 吸脱着パネルをもつ吸着式冷凍機の伝熱特性, 第3回日本伝熱シンポジウム, (1995), 74.
- 32) P. Maier-Laxhuber, M. Rothmeyer, and G. Alefeld ; Zeolite Heat Pump and Heat Storage, 2nd BHRA Fluid Engineering Int. Conf. on Energy Storage, (1983), 205.
- 33) R. M. Barrer and P. J. Cram ; Heats of Immersion of Outgassed Ion-Exchanged Zeolites, *Adv. Chem. Ser.* 102, (1971), 105.

協賛行事ごあんない

## 「超高温材料国際シンポジウム'97 in たじみ」

1. 日 時 平成 9 年 11 月 27 日 13 : 00 ~ 19 : 00  
11 月 28 日 9 : 30 ~ 12 : 10
2. 場 所 岐阜県多治見市新町 1-23  
多治見市産業文化センター
3. 参加費 8,000 円 (交流会費含む)

4. 問い合わせ先  
岐阜県多治見市東町 3-1-8  
株式会社超高温材料研究所 岐阜研究所  
TEL 0572-25-5380 FAX 0572-21-1045