ゼオライト—水系ヒートポンプによる排熱利用*

溝 田 忠 人**

Use of Waste Heat with Zeolite-Water Heat Pump System

Tadato MIZOTA

Zeolite-water heat pump system has been discussed on the merit for effective use of low temperature waste heat. Zeolite and water combination at around room temperature provides a special state of water molecules as “zeolitic water”, the entropy of which was proved to be far lower than that of ice at 273 K by assuming water as an independent component. The low entropy state is synonymous with the very low temperature state usable as low temperature heat sources and necessary to improve the Carnot efficiency of a thermal engine. Although the basic mechanisms of the heat pump system had been proposed about 20 years ago, it has not become popular until now. The reasons why it has not used actually, are also discussed from both the basic and the practical stand points.

1. エネルギー事情

COP3 において、我が国は、温室ガス排出量の削減目標を、2012年までに90年レベルの6%減と設定したり。その後、既に1990年当時より約15%エネルギー消費が増加しており、目標として掲げた2012年までの残り11年間で20%に及ぶ排出削減を行わなければならない。先進国はそれでも、エネルギー消費の伸びは抑えてきているが、中国など発展途上国のエネルギー省費は、急上昇している²⁾。削減目標は地球的には達成が困難で、環境の悪化は深刻な事態になる可能性がある。

大方の努力にも拘わらず、我が国において、エネルギーの消費が増大する理由の1つは、従来の省エネルギー指向が「エネルギー利用効率を上げること」を主眼にして来たことによると思われる。熱機関の理論的エネルギー効率は、言うまでもなく、カルノー効率 η_c によって規定される。

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

ここに、 T_1 は高温熱源の温度、 T_2 は低温熱源（排熱）の温度である。一般に、後者は、室温（最終的には

海水温度）で規定されるので、(1) 式で示される効率を上げるためには T_1 を大きくする必要がある。実際、各種の炉においては、操業温度を高くして効率を上げようと努力されてきた。セラミックエンジンも同じ発想である。しかし、高温を発生させるためには、石油、石炭、天然ガス、電力などの良質なエネルギーを多く使用しなければならない。逆に言えば、大量消費に裏付けられて、高効率が達成されるという日本など先進国の図式が見えてくる。開発途上国も同様な発展を指向すれば、省エネルギー大量消費世界が出来上ってしまう。これでは、温暖化防止などの目的には、逆行する。このジレンマ³⁾を解決するには、いずれにせよ、3つしか道はない。第1は、生産力を落として、世界の成長を過去に引き戻すこと。これができないことが分かっているから問題が深刻なのである。第2は、化石燃料を用いない自然エネルギー等を利用する技術開発を行うことである。そのため太陽光・熱、風力、温度差発電、核融合、原子力利用など種々の試みが追求されている。第3は、熱の有効利用である。これは、さらに2つに分類できる。3-1 は、蓄熱によるエネルギーの有効利用である。言い換えると、エネルギー利用に時間差を作り有効に利用する技術である。これは、種々試みられているが、いずれにせよ、低温排熱を利用できる場合に、特に有効であろう。3-2 は、カルノー効率の向上で、前述の理由で、ここでは、高温の利用による効率の向上を議論の対象から外すと、より低

* 平成11年11月11日本会第103回例会において発表

** 山口大学工学部機能材料工学科

平成11年8月30日受領

い T_2 を利用し、(1) 式の効率を上げることが最後に残る。この観点は、海洋温度差発電、液体 LPG の利用等の少数の例を除いて積極的には取り組まれていない。なぜなら、氷のような室温以下の温度の物質を地球上で見つけることはできても、高温熱源と遠く隔たった場所にあるので、有効利用できず、また、室温以下の温度のエネルギーは、一般にエネルギー密度が小さいので、大きな規模の有効利用が元々難しいからである。

2. ゼオライト水の位置づけ

従来、前述の 3-2 の最後の観点に関しては、低い T_2 を探すことが追求されて来た。地下水、河川水、海水等の利用は、温度がさほど低くないので、大量に使うことによってエネルギーの量を稼いできた。より温度の低い天然の氷は、固体であり、前述のように、存在場所が、利用場所と距離的に離れていたり、冬期と夏季のように時間的に隔たっていて、利用は限られる。

しかし、全く別の観点から、これは、今後、有望になる。それがゼオライトの利用である。結論的に言えば、低温の物質ではなく、「低温と同価の状態」の物質を利用するのである。一般に「温度」即ち「状態」と考えがちであるが、必ずしもそうではない。ゼオライトの中に存在する水、すなわち「ゼオライト水」が正にそれ「低温の状態」と同価なのである³⁾。この「状態」を手に入れば、我々は、あたかも T_2 の低いものを入手したと同じように、(1) 式により機関のカルノー効率を高めることができ、低温の熱源を有効に利用する可能性が生まれる。また、ゼオライトを蓄熱に用いることもできるので、3-1 の観点との融合でもある。ゼオライト水は、水蒸気、水、氷、超臨界水の 4 態に加えて、「第 5 の水の状態」と考えることもできる³⁾。この事を納得するためには、ゼオライト水の熱力学的性質を理解する必要がある。

3. ゼオライト水の熱力学

ゼオライト水は、一般に結晶水と自由水の中間の「状態」と考えられてきた⁴⁾。これには理由があり、比較的低い温度（室温～300°C 程度）で容易に脱水し、脱水した後温度を下げると空気中の水分を吸って復水する。一般には、結晶水のようにしっかりした結晶学的な位置をとらず、従って、液体の水と結晶水の中間の構造と思われる。ところが、どういう間違いか、「結晶水」が「結晶した水」即ち「氷」とすり替わって議論されるようになってしまった。確かに、氷は結晶状態であるから、水分子の結晶学的位置は明確であるが、ゼオライト水には、構造的に乱れがあるので、エネルギー的にも氷より高い状態と考えられてしまった。実際には、(a) 水

和したゼオライトと脱水したゼオライトの熱容量を絶対零度から測定しその差を取ることで「ゼオライト水の熱容量」が算出できると考えられた⁵⁻⁹⁾。こうすると、ゼオライト等の相転移が無いと仮定して、温度 T における水和ゼオライトと脱水ゼオライトのエントロピーの差 $S_{DW}(T)$ は、

$$S_{DW}(T) = \int_0^T \frac{C_p^h(T)}{T} dT - \int_0^T \frac{C_p^d(T)}{T} dT \quad (2)$$

ここに、 $C_p^h(T)$ は、水和ゼオライトの熱容量、 $C_p^d(T)$ は脱水ゼオライトの熱容量である。

(2) 式に基づいて、測定がなされ、ゼオライト水のエントロピーが算出され³⁻⁹⁾、氷と水の中間の値のものが数多く報告された³⁻⁹⁾。しかし、この方法は、ゼオライトと水の相互作用を無視できると仮定した極めて荒い近似にすぎないのである。ゼオライトのフレームワークや陽イオンと水分子の相互作用が脱水過程で現れるエネルギーなので、単に脱水物と水和物の熱容量の差をとったのでは、この相互作用が評価されおらず、(2) 式によっては、ゼオライト水のエントロピーが求められないのである。

他方、(b) ゼオライトからの水の脱水エネルギーや、それと可逆と考えられる水和エネルギーを測定すると、水や水蒸気の状態は明確に分かっているので、ゼオライト水のエントロピーが求まる。室温 (298 K) におけるゼオライト水のエントロピー $S_{ZW}(298)$ は、

$$S_{ZW}(198) = S_V^\circ - R \ln \frac{P}{P_0} - \frac{\Delta H_h^P}{298.15} \quad (3)$$

ここに、 S_V° は、統計熱力学的に求められた標準状態 (0.101325 MPa, 298.15 K) における水蒸気のエントロピーで、 $188.825 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。 ΔH_h^P は温度 298 K、平衡圧 P における水和エンタルピー、絶対温度で割ると水によるエントロピー変化となる。ただし、298 K においては、平衡水蒸気圧が P なので、標準圧 (0.101325

MPa) から圧 P に可逆膨張する可逆仕事 $W_\alpha = RT \ln \frac{P}{P_0}$

が考慮されなければならない。このため系に可逆的に熱 $Q = -W_\alpha$ が導入されエントロピーが $Q/298.15$ だけ増加する。(3) 式では、原理的に正しいエントロピーを算出することができる¹¹⁾。しかし、先駆的な研究¹⁰⁾の中に、水蒸気のエントロピーの値の扱いや、ゼオライトと平衡に共存する水蒸気の状態の扱い等に問題があり⁴⁾不幸にも、たまたま、水と氷の中間程度のエントロピーが出されて、以後の研究に影響したようである。

4. ゼオライト水のエントロピー

(3) 式の各項をゼオライトの水和に関して求めると、標準状態の水蒸気の可逆膨張の仕事 $W_{\alpha} = RT \ln \frac{P}{P_0}$ より、この膨張に伴う水蒸気のエントロピー変化：

$$\Delta S_{\alpha} = -\frac{W}{T} = -8.31441 \times \ln \frac{3167.47}{101325} \\ = 28.8217 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

水蒸気水合熱と脱水熱が可逆的と仮定して、水合熱の測定^{11,12)}により、

$$\Delta H_d = -\Delta H_h^p = 64 \text{ kJmol}^{-1} \text{ とする。}$$

$$\Delta S_h = -\frac{\Delta H_h^p}{T} = -\frac{64 \times 10^3}{298.15} = -214.657 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$S_{ZW} = S_v^o + \Delta S_{\alpha} + \Delta S_h = 188.825 + 28.8217 - 214.657 \\ = 2.98 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

ただし、上の計算においては、ゼオライトの平衡水蒸気圧は、298 K における水の水蒸気圧と同じと仮定した。この仮定は、水合熱を測定した際、水の平衡圧 (3167 Pa) 下で行ったことによる^{11,12)}。このことは、水和エンタルピーの絶対値が、かなり水和した状態では、余り大きく変化しない¹¹⁾ ことにより妥当と考えられるが、直接測定値が無いので、この仮定を修正し、脱水エンタルピーは同じで、平衡圧を 273 K の水の水蒸気圧 610 Pa とすると、

$$\Delta S_{\alpha} = -\frac{W}{T} = -8.31441 \times \ln \frac{610}{101325} \\ = 42.508 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$S_{ZW} = S_v^o + \Delta S_{\alpha} + \Delta S_h = 188.825 - 42.508 - 214.657 = 16.67$$

注 1) このことは、標準状態の水蒸気のエントロピーから、水のエントロピーを求めることによって容易に確かめることができる。298 K の水の平衡水蒸気圧は、3167.47 Pa、水蒸気の蒸発エンタルピーは、43.991 kJmol⁻¹、とし、(3) 式にこれらのデータを当てはめると、

$$S_{ZW}^o(298) = 188.825 - 8.31441 \times \ln \frac{3167.47}{101325} \\ - \frac{43.991 \times 10^3}{298.15} = 70.09 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

これは、化学便覧基礎編Ⅱによる値、69.91 JK⁻¹mol⁻¹ と 0.26% の差である。

JK⁻¹mol⁻¹ と少し大きな値になる。同様に、我々の行ったゼオライトヒートポンプの最低到達温度、255 K¹³⁾ における水の蒸気圧 106.7 Pa を平衡圧として、 $S_{ZW} = 31.2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を得る。実際には、脱水が進むと脱水エンタルピーの絶対値も大きくなるので¹¹⁾、この値は、少し大きすぎると言えるが、いずれにせよ、298 K の水のエントロピー、69.91 JK⁻¹mol⁻¹、および 273 K の水のエントロピー、41.5 JK⁻¹mol⁻¹、に比べると、遙かに小さい値である。また、重要なのは、これらの計算は、あくまでも H₂O が独立成分と仮定して求めたということである。ゼオライト水のエントロピーは、各含水状態において、平衡水蒸気圧と微分水和エンタルピー（または平衡水蒸気圧の温度変化）を測定し評価するのが正しいが、信頼性の高いこの種の実験は未だ系統的には行われていない。

5. ゼオライト水の利用

このようにゼオライト水のエントロピーが、273 K の水よりも、極めて低いことが分かったが、この状態が実際に使用できることが重要である。即ち、ゼオライト水に現実アクセス出来なければ、陳列ケースの中のダイヤモンドと同じで、何の役にも立たない。ゼオライトの脱水状態、即ち陽イオンを含んだフレームワークを容器に例えると、中に入っている「エントロピーの低い水」を出したり入れたりして使えるかどうかである。実際上は、水蒸気を介してそれが可能である。即ち、ゼオライト—水蒸気—水の三者の平衡を扱うことが簡単にできるのである。

次に重要なのが、ゼオライトの水和状態と脱水状態が容易に変換できるという点である。これは、従来からゼオライト水は、室温～300°C 程度の温度で容易に脱水する事が知られており、同時に、この様な温度域は、従来排熱等として、利用されなかった低温の領域なのである。更に実用上重要な点は、脱水後もゼオライト構造が安定で、水分子の「容器」としてのフレームワークをしっかり保っている事である。従って物性が変わらず、繰り返し脱水・吸水ができることである。

6. ゼオライトヒートポンプの普及を妨げた原因

ゼオライトとヒートポンプの研究の狭間：Tchernev が、十分魅力的な、太陽熱ゼオライトヒートポンプを20年も前に提唱し^{14,15)}、また、当時興味を持った人が多かったにもかかわらず。このシステムが実用化されなかった理由を明らかにする必要がある。恐らく、ゼオライトの研究者とヒートポンプの研究者の意志疎通の悪さが1つ大きな原因であった^{3,13)}。

水の状態の解明：原理的な理解に関しても、前述のよう

なゼオライト水のエントロピー状態が正しく議論されてこなかったことが、利用に関する確信を鈍らせ、開発の意欲を途中で挫折させてきたのではなからうか。

脱水挙動と空気存在: もう1点注意すべき点がある。それは、これも、ゼオライトの性質が十分理解されれば当然解決されることであるが、ゼオライトの脱水挙動についてである。例えば、空気中で脱水するのと、真空中で脱水するのでは、全く見かけの脱水温度が異なる。この場合空気は、ゼオライトの構成成分ではないので、当然のことながら、カイネティックな問題とされる。カイネティックな問題の解決の為に、高温にすることを誰しも考える。極端に高温にすると、ゼオライト自身が分解してしまう。もしくは低温排熱や太陽熱の利用温度から隔たってしまう。従って、ゼオライトの利用は魅力の無いものになってしまう。ゼオライトヒートポンプを空気存在下で構成しようという要求は当然であるが、そこに大きな落とし穴があったと思われる。

ゼオライトは高温にすれば空気中でも脱水する。しかし、脱水したゼオライトは、可逆的に水と平衡を保つ。即ち水蒸気圧が僅かに上がると吸水する。この場合、脱水した水が、空気存在下では、すぐ近くで凝縮し水になることが考えられる。その際凝縮熱により蒸発が誘導され蒸気圧が上がる。空気というこの系の相互作用に無関係な気体成分の存在下では、ゼオライトベッドのいたるところで、不均質に凝縮および蒸発熱、水和および脱水熱など正負の熱エネルギーが交錯し、空気存在のため、水蒸気のやり取りが妨げられ、ゼオライト水、水、水蒸気の3態が不均質に入り乱れる。結局脱水した H_2O が取り除かれない限り、全体としての平衡をずらすことができず、脱水が進行しない。即ち、ゼオライト粒子近傍の動き難い空気中の水蒸気の拡散によって脱水速度が支配される。

空気存在下で効率的に水を取り去るには、強制的に送風するしかない。だが、ゼオライトという細かい粉状物質もしくは、その固化体中に、くまなく送風することは容易ではない。もし、大気圧下で行うと空気は高温に加熱するエネルギーと送風のエネルギーの両方が必要である。脱水を旨くやるには、空気的水分含量(湿度)を低くする必要がある。送風量は増え、かなりのエネルギーロスになる。また、ゼオライトの吸水時には、ゼオライトから水和熱を奪ってやらなければならないが、空気の運ぶ熱も同時に奪う必要があり、冷却効率を下げることになる。いずれにしても、空気存在下で、ゼオライトヒートポンプを稼動することは、難しいことになる。

ゼオライトヒートポンプは脱気システムでゆっくりと: 一方真空脱気したシステムでは、システム内の蒸気圧差

によって水蒸気が移送されるので(常温付近の気体の水分子の速度は400~600 m/sと速い)、熱交換速度が律速となろう。ゼオライトベッドの中では決して液体の水を生じさせないような「ドライ運転」が重要である。しかし、ここでも、けい酸塩としてのゼオライト粉体の熱伝導度は小さいので設計にはこの特徴を生かした配慮が必要である。また、真空の保持も、既成技術より高いレベルが必要である¹⁶⁾。

発想の転換: 市販の固体吸着式ヒートポンプの装置のカタログを見ると、1時間で数回~10回程度の吸脱着を行うように設計されている。これは、電動コンプレッサー式の連続運転装置との競合を照準を置いているためであり、従来の電力を用いた熱機関の発想を踏襲したものである。これでは、固体吸着材、特にゼオライトヒートポンプの利点は生かせない。ゼオライトヒートポンプはゆっくりしたサイクル、例えば1日1サイクルの様な速度で、設計すべきである。建物の冷暖房、深夜電力の利用、太陽熱の利用などは、この方が原理的に合っているばかりでなく、熱交換速度の困難を克服することができる。当然かさばり大きくなることは覚悟しなければならない。しかし、ゼオライトヒートポンプの蓄熱容量は、水蓄熱に比較して大きく、決して他のシステムに遜色はない¹³⁾。

以上まとめると、ゼオライトー水系ヒートポンプは、脱気したクローズドシステムで運転することを基本とすべきである。また、ヒートサイクルは、熱伝導を考慮して、十分ゆっくりと平衡運転に近づけることによって、高い効率を得ることができる。

7. ゼオライトー水系ヒートポンプのメリット

問題点はあるが、それを上回るメリットも多い、すなわち、1) 100~200°C 付近の低温の熱源と室温付近の熱源の2つのみで動く、2) 基本的に電力などの他の熱源が要らない、3) 蓄熱容量が大きい、4) ゼオライトと水という環境問題的に安全で安価な物質で構成できる、5) 蓄熱のための断熱装置が要らない。6) 吸着材として非晶質物質に比べて、熱膨張が無く、何度でも繰り返し使用でき、耐久性が高くメンテナンスが簡単である、7) 熱交換目的ばかりでなく、各種の物質の低温乾燥などにも使える¹⁷⁾。これらは、全てが必ずしも完全に証明されたメリットではない、例えば、5) に関して、A型ゼオライトが、ヒートポンプ稼動条件で、どのくらい耐久性があるかなどは、研究課題である。

以上のように、ゼオライトー水系ヒートポンプには、省エネルギー技術として、従来のシステムに無い魅力的な特徴があり、応用範囲も極めて広い¹³⁾ ので、実用機の開発と多くの分野への応用を期待したい。

謝 辞

ゼオライトヒートポンプの研究は、平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の新産業技術創造型提案公募事業のプロジェクトに採用され、研究が開始された。本報告は、これを視野にいれて、これまで行ってきた研究を整理し、特に理論的側面を明確にする目的でまとめたものである。この過程で、舩超高温研究所山口研究所、所長松村義一氏をはじめ、榎本弘毅、岡本晃、山本雅章の各氏はこのテーマについて論議していただき、有用な助言をいただいた。舩中国技術振興センター「ゼオライトヒートポンプシステム」研究会、平成11年 NEDO 研修会 (宇部) などの機会を与え、論議して下さった方々に感謝します。同時に、これらの会における多くの方々との討論に啓発されたことに感謝します。

引 用 文 献

- 1) 佐々木宣彦, 我が国のエネルギー政策について, エネルギー・資源, 20 (1), 18, 1999.
- 2) 西山 孝・劉捷, GDP とエネルギー消費動向から推測した中国のエネルギー需要見通し, エネルギー資源, 18 (4), 346, 1997.
- 3) T. Mizota, *et al.*, Zeolite-Water Heat-Pump System for Effective Use of Waste Heat, Proceedings of the 13th, Int. Conf. on Properties of Water and Steam (Toronto, Canada), 1999.
- 4) 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 (1), 79-89, 1997.
- 5) G. K. Johnson, *et al.*, Thermodynamic studies of zeolites: analcime and dehydrated analcime, Am. Mineral. 67, 736, 1982.
- 6) G. K. Johnson, *et al.*, Thermodynamic studies of zeolites: natrolite, mesolite and scolecite, Am. Mineral. 68, 1134, 1983.
- 7) G. K. Johnson, *et al.*, Thermodynamic studies of zeolites: heulandite, Am. Mineral. 70, 1065, 1985.
- 8) B. S. Hemingway and R. A. Robie, Thermodynamic properties of zeolites: low-temperature heat capacities and thermodynamic functions for phillipsite and clinoptilolite, Estimates of the thermochemical properties of zeolitic water at low temperature, Am. Mineral., 69, 692, 1984.
- 9) A. Howell, *et al.*, Thermodynamic properties of zeolite stilbite, Zeolites, 10, 525, 1990.
- 10) L. P. Van Reeuwijk, The thermal dehydration of natural zeolites, Mededelingen Landbouwhogeschool Wageningen, Nederland, 74, 1974.
- 11) T. Mizota, *et al.*, Hydration enthalpies of synthetic Na-A, cation-exchanged-A and some natural zeolites for evaluating as heat exchange absorbent. Thermochim. Acta, 266, 331, 1995.
- 12) 溝田忠人, 中山則昭, 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, 熱測定, 25 (3), 67, 1998.
- 13) 溝田忠人, ゼオライトー水系ヒートポンプ, 応用鉱物学の新分野, 鉱物学雑誌, 28 (2), 47, 1999.
- 14) D. I. Tchernev, Solar energy application of natural zeolites. Natural Zeolites, L. B. Sand and F. A. Mumpton eds., Pergamon, Oxford, 479, 1978.
- 15) D. I. Tchernev, The use of zeolites for solar cooling. Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite, Rees, L.V.C. ed., 788, 1980.
- 16) 溝田忠人, 石川征記, 佐藤隆介, 田中一成, ゼオライトヒートポンプの試作と継手, 熱測定, 26 (2), 35, 1999.
- 17) 溝田忠人, ゼオライトで水の製造, 資源と素材 115, 195, 1999.