

低温排熱有効利用を目指した多孔質材料の研究

吉 田 智*1
伊 藤 雪 夫*1
小 川 宏*1

Study of Porous Materials toward Effective Utilization of Low-temperature Exhaust Heat

Satoshi YOSHIDA
Yukio ITO
Hiroshi OGAWA

Seven ALPO zeolites (ALPO-5,12TAMU,17,18,20,34,36), whose framework elements are Al and P, were studied for the basic adsorption properties as the adsorbents for an adsorption heat pump or desiccant air conditioner. Adsorption of water on every ALPO zeolite at 25°C showed the type V isotherm by IUPAC classification. The saturated amount of adsorbed water increased with a decrease in framework densities of ALPO structures. The thresholds of vapor pressure, which corresponds to the sharp increase of the adsorbed amounts, were dependent on the pore sizes of ALPO. ALPO have much more effective adsorption amounts than aluminosilicate zeolites as the adsorbents for an adsorption heat pump or desiccant air conditioner for low-temperature exhaust heat.

1. はじめに

省エネルギーの観点などから、低温排熱（50～150°C程度）を用いて冷房・冷蔵等を行う吸着式ヒートポンプ、除湿を行うデシカント空調が注目されている。

吸着式ヒートポンプは、Fig. 1のように、吸着剤を用いて冷媒を蒸発させることにより冷熱を得て、その冷熱を冷房・冷蔵等に用いるシステムである。低温排熱は、吸着した冷媒を脱着させるために利用される。冷媒は、価格、安全性、蒸発潜熱の大きさなどから、一般には水が用いられる。一方、デシカント空調は、Fig. 2のように、吸着剤（乾燥剤；デシカント）を塗布した円柱状のローターを用いて、除湿を行う空調システムである。吸着した水分は、低温排熱により脱着される。

吸着式ヒートポンプ、デシカント空調の何れもシリ

カゲルを用いたシステムが実用化されているが、1回のサイクルで吸着できる水の量が小さいため、装置が大きくなってしまふことが課題となっている。また、排熱の温度が低い場合には、効率が大きく低下することも普及の妨げになっている。

吸着式ヒートポンプ、デシカント空調用吸着剤の基礎吸着特性は、水の吸着等温線から簡易評価すること

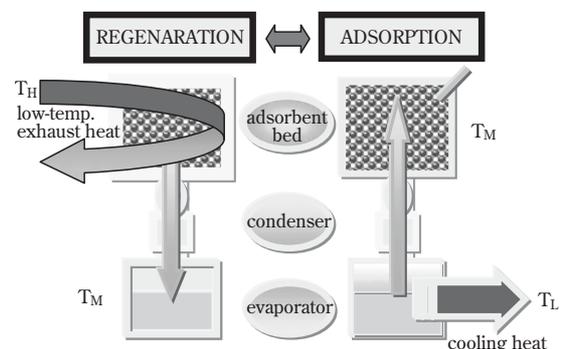


Fig. 1 Schematic diagram of adsorption heat pump

*1 南陽研究所

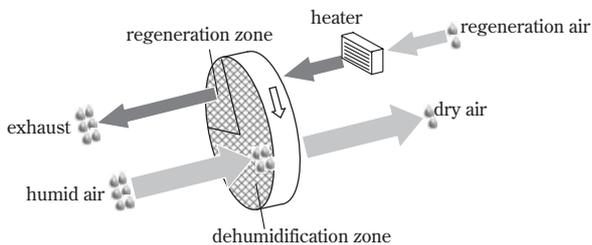


Fig. 2 Schematic diagram of desiccant air conditioner

ができる。即ち、吸着工程における蒸気圧での吸着量と脱着工程における蒸気圧での吸着量の差が大きいほど、つまり有効吸着量 (Δq) が大きいほど、良好な基礎吸着特性を示すと判断できる。有効吸着量は、正確には、吸着時の温度での吸着等温線と脱着時の脱着等温線から求めるが、簡便には、ある温度での吸着等温線のみからも概算することができる。

吸着式ヒートポンプでは、低温排熱温度 T_H での飽和蒸気圧を P_H 、環境温度 T_M での飽和蒸気圧を P_M 、生成冷熱温度 T_L での飽和蒸気圧を P_L とすると、吸着等温線上の相対蒸気圧 $\phi_{des} (=P_M/P_H)$ と $\phi_{ads} (=P_L/P_M)$ の間で脱着・吸着操作が行われる。例えば、低温排熱温度 $T_H=110^\circ\text{C}$ ($\rightarrow P_H=1075\text{mmHg}$)、環境温度 $T_M=30^\circ\text{C}$ ($\rightarrow P_M=31.8\text{mmHg}$)において、生成冷熱温度 $T_L=5^\circ\text{C}$ ($\rightarrow P_L=6.54\text{mmHg}$)の冷熱を取り出す場合

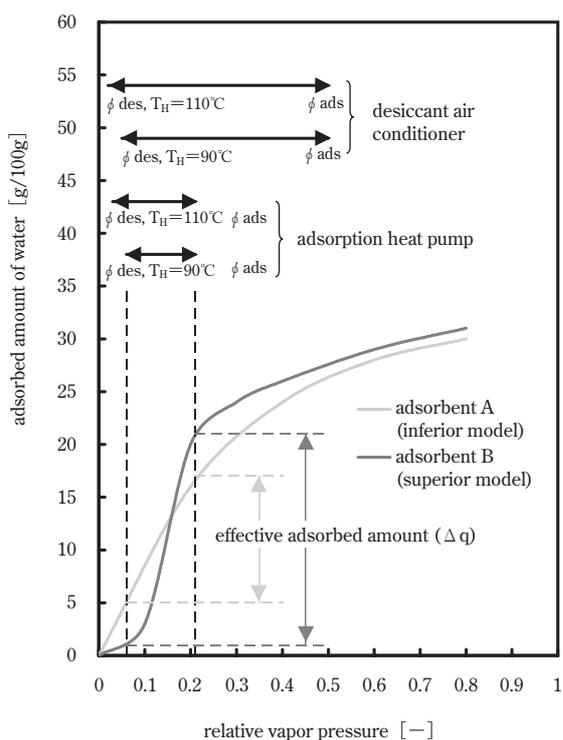


Fig. 3 Model of adsorption isotherms and ranges of adsorption heat pump or desiccant air conditioner

には、脱着時の相対蒸気圧 $\phi_{des}=0.03$ 、吸着時の相対蒸気圧 $\phi_{ads}=0.21$ となる。低温排熱温度が $T_H=90^\circ\text{C}$ ($\rightarrow P_H=526\text{mmHg}$)と低いときには、脱着時の相対蒸気圧 $\phi_{des}=0.06$ となり、有効吸着量を大きくするには不利になる (Fig. 3のadsorption heat pumpが示す範囲を参照)。

一方、デシカント空調では、外気の絶対湿度を 21g/kg と仮定し、低温排熱温度 $T_H=110^\circ\text{C}$ を用いて外気を加熱して脱着する場合には、脱着時の相対蒸気圧 $\phi_{des}=0.02$ となる。低温排熱温度が $T_H=90^\circ\text{C}$ と低いときには、脱着時の相対蒸気圧 $\phi_{des}=0.05$ となる。また、吸着される室内空気の湿度、つまり吸着時の相対蒸気圧 $\phi_{ads}=0.50$ 程度が想定される (Fig. 3のdesiccant air conditionerが示す範囲を参照)。

Fig. 3には、2つの仮想吸着剤AとBの等温線と $\phi_{des}=0.06$ 、 $\phi_{ads}=0.21$ のときの有効吸着量 (Δq)を模式的に記している。吸着剤AとBでは、 Δq の大きい吸着剤Bの方が、良好な基礎吸着特性であることが分かる。

以前、我々のグループでは、アルミノシリケートゼオライトの親疎水性を制御することにより、 100°C 以上の排熱に有効なHPAやC-5を開発してきた¹⁾。しかし、等温線をFig. 4、有効吸着量をTable 1に示すように、 100°C 以下の排熱には有効な吸着剤とは言い難

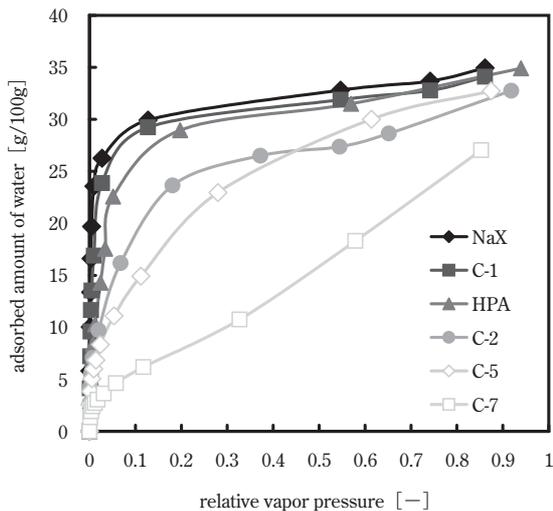


Fig. 4 Adsorption isotherms of aluminosilicate zeolites

Table 1 Effective adsorbed amount (Δq) of aluminosilicate zeolites

adsorbent	$\Delta q(T_H=110^\circ\text{C})^a$	$\Delta q(T_H=90^\circ\text{C})^b$
HPA	13	6
C-5	11	9

^a $T_H=110^\circ\text{C}$, $T_M=30^\circ\text{C}$, $T_L=5^\circ\text{C}$ $\rightarrow \phi_{des}=0.03$, $\phi_{ads}=0.21$

^b $T_H=90^\circ\text{C}$, $T_M=30^\circ\text{C}$, $T_L=5^\circ\text{C}$ $\rightarrow \phi_{des}=0.06$, $\phi_{ads}=0.21$

いものであった。

そこで、各種吸着剤において、水の吸着等温線がS字カーブを示す報告例があるALPO系²⁻⁵⁾、メソポーラスシリカ系⁶⁾、活性炭系⁷⁾の中で、アルミノシリケートゼオライト類似のALPO系について着目した。

ALPOは、 Al^{3+} と P^{5+} と O^{2-} からなるゼオライトであり、アルミノシリケートゼオライトと同様に結晶構造に基づくÅオーダーの均一細孔を有する。構造は、国際ゼオライト協会に承認されているものだけで60種(2001年時点)⁸⁾になる。アルミノシリケートゼオライトと同一の構造の他、ALPO独自の構造もある。

本発表では、数あるALPOの中から、細孔容積が大きいこと、合成添加時の有機指向剤(テンプレート)の汎用性が高いことなどから7種(ALPO-5,12TAMU, 17,18,20,34,36)を選定し、基礎吸着特性を評価した。以下に報告する。

2. 実験方法

[1] 合 成

(1) ALPO-5,12TAMU,17,18,34,36

ALPO-5 (IZAの構造コードAFI)はトリエチルアミンをテンプレートとしたIZA記載の合成方法⁹⁾、ALPO-12TAMU (同ATT)はテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いた文献の合成方法¹⁰⁾、ALPO-17 (同ERI)とALPO-18 (同AEI)はシクロヘキシルアミン、またはテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを用いた特許の合成方法¹¹⁾、ALPO-34 (同CHA)はモルホリンを用いた文献の合成方法¹²⁾、ALPO-36 (同ATS)はトリ-n-プロピルアミンを用いた文献の合成方法¹³⁾を参考に合成した。

Al源は擬ペーサイトまたはアルミニウムイソプロポキシド、P源はリン酸を用いて合成した。所定の温度・時間で結晶化後、ろ過洗浄、乾燥、焼成処理を行い、各種評価用の試料とした。

(2) ALPO-20

ALPO-20 (同SOD)は、文献を参考にした2つの方法、および本検討により見出した新規な方法で調製した。

結晶系が立方晶のALPO-20 (TMA)は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いた文献の合成方法^{11, 14)}を参考に調製した。また、結晶系が三方晶のALPO-20 (DMF)は、ジメチルホルムアミドを用いた文献の合成方法¹⁵⁾を参考に調製した。

更に新規な方法として、ALPO-17 (同ERI)の焼成

品を水の吸脱着サイクルさせることによりALPO-20に相転移させるALPO-20 (17trans.)を調製した。

なお、何れのALPO-20も、原材料、結晶化後の評価用の試料の調製は(1)と同じである。

[2] キャラクターゼーション

粉末X線回折はマックサイエンス社製のMXP3を用いて測定し、走査型電子顕微鏡観察は日本電子製JSM-T220Aを用いた。水の吸着等温線は、日本ベル製の磁気浮遊式天秤を用いた吸着装置で測定した。試料を350°C×2時間、真空活性化し、25°Cにて水の吸着等温線を測定した。

3. 結果と考察

[1] 調製結果

(1) ALPO-5,12TAMU,17,18,34,36

各結晶が調製できていることは、粉末X線回折、電子顕微鏡観察、組成分析から確認した。また、焼成処理により有機指向剤を除去した後も結晶性が保持されていることを粉末X線回折から確認した。

(2) ALPO-20

3種の方法で調製したALPO-20およびALPO-20 (17trans.)の基剤ALPO-17の走査型電子顕微鏡写真をFig. 5に、焼成水和品の粉末X線回折パターンをFig. 6に示す。また、ALPO-20に相当するSODの結晶構造((a) cubic SOD¹⁶⁾, (b) trigonal SOD¹⁷⁾, (c) tetragonal SOD¹⁸⁾、およびALPO-17に相当するERIの結晶構造¹⁹⁾の模式図をFig. 7に示す。

ALPO-20 (TMA)は球状粒子であり、X線回折ピー

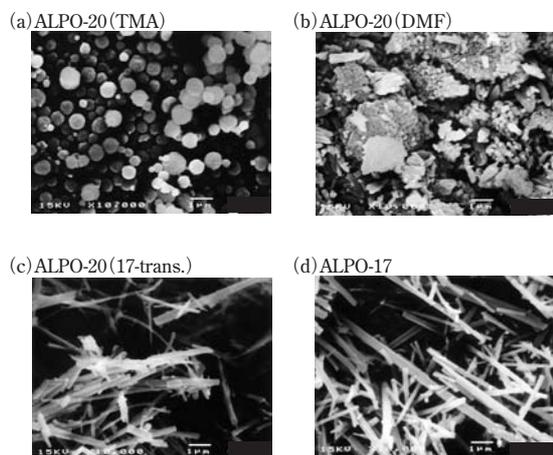


Fig. 5 SEM micrograph of (a) ALPO-20(TMA), (b) ALPO-20 (DMF), (c) ALPO-20(17-trans.) and (d) ALPO-17

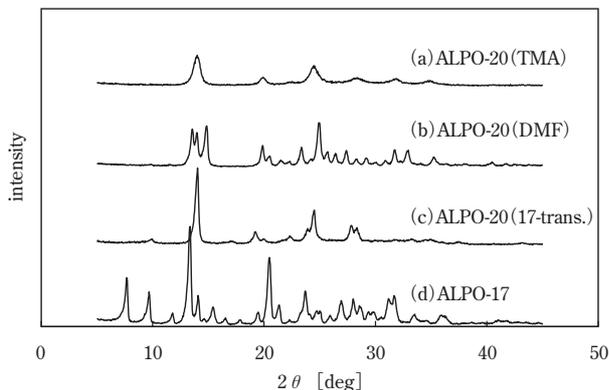


Fig. 6 XRD diffraction patterns of calcined-hydrated (a)ALPO-20(TMA), (b)ALPO-20(DMF), (c)ALPO-20(17-trans.) and (d)ALPO-17

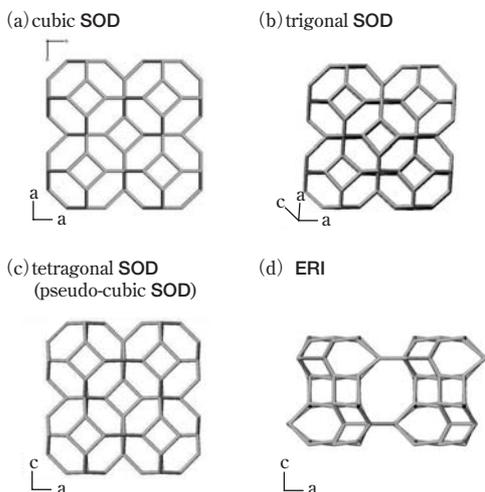


Fig. 7 Drawings of the framework of (a)cubic SOD, (b)trigonal SOD, (c)tetragonal SOD and (d)ERI

ク本数が少ないことが特徴の立方晶 (Fig. 7 の (a) 参照) である。また、ピークがブロードであることから、結晶子が小さい、または欠陥が多く歪の多い結晶であることが分かる。

ALPO-20 (DMF) は不定形粒子であり、X線回折ピークが多数分裂した三方晶 (Fig. 7 の (b) 参照) である。ピークはシャープであり、結晶子が大きく歪の少ない結晶であることが分かる。

ALPO-20 (17trans.) は、針状のALPO-17の形態を保持したままALPO-20に相転移している。24~25°付近と28~29°付近などのピークの分裂の様子は、アルミノシリケート系SODの一つである正方晶tugtupite¹⁸⁾に類似している。ピークの分裂幅が小さいことを考慮すると、立方晶に近い正方晶と推定される。つまりc/aが1に近く、擬立方晶とみなせる (Fig. 7 の (c) 参照)。

また、ピークはシャープであるため、結晶子が大きく歪の少ない結晶であることが分かる。

なお、ALPO-17から20への相転移は、後述の水吸脱着によるAlの四面体構造 \leftrightarrow 八面体構造の変化が起因となって、高密度でより安定なALPO-20に相転移したと考えられる (Fig. 7 の (d) から (c))。

[2] 吸着特性

(1) ALPO-5,12TAMU,17,18,34,36

ALPO-5,12TAMU,17,18,34,36の25°Cでの水の吸着等温線をFig. 8に示す。吸着等温線は、横軸を水の相対蒸気圧、縦軸を水の吸着量で示している。

何れのALPOも、ある蒸気圧から急激に吸着量が大きくなるIUPACのV型の吸着等温線²⁰⁾、いわゆるS字カーブの形状の等温線である。

ALPO-5がS字カーブの等温線を示す機構については、過去、弱い親水性に起因²⁾、毛管凝縮に起因^{3, 21)}などと提唱されている。また、水の吸着前後でAlの四面体構造 \leftrightarrow 八面体構造の変化が可逆的に起こることが、NMRによる研究から明らかにされている²²⁾。S字カーブの閾値についての考察は、(4)で述べる。

(2) ALPO-20

3種のALPO-20の吸着等温線をFig. 9に示す。ALPO-20 (TMA) の等温線は、他の2種と異なり、S字カーブが鋭敏でなく、なだらかになっている。これは、ALPO-5における過去の報告²¹⁾のように、ALPO-20 (TMA) 中の格子欠陥量が多いため、欠陥が吸着サイトとして機能してしまっているからと考えられる。

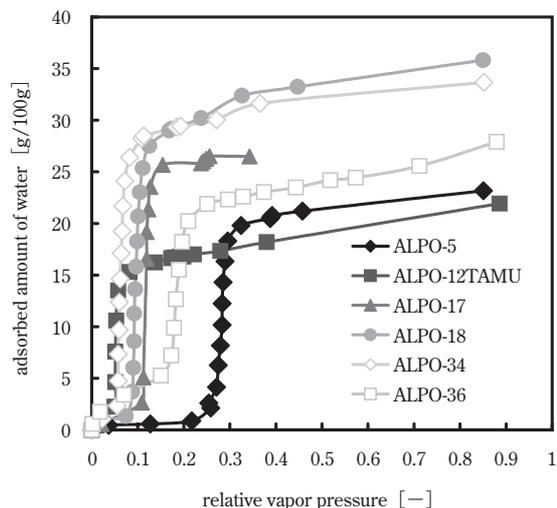


Fig. 8 Adsorption isotherms of water on ALPO-5, 12TAMU, 17, 18, 34 and 36

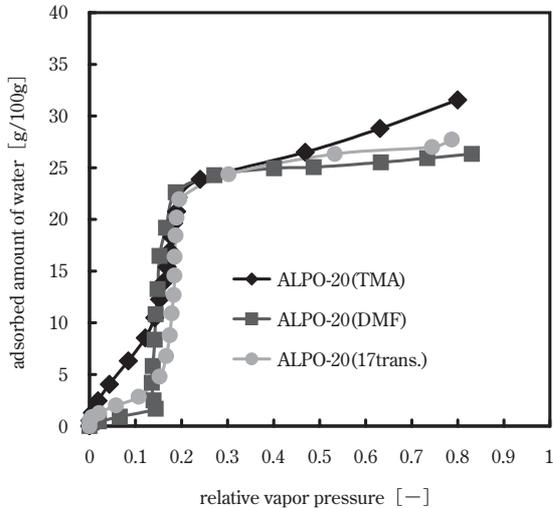


Fig. 9 Adsorption isotherms of water on various ALPO-20

(3) 飽和吸着量

各種ALPOの吸着等温線は、その結晶構造に由来していると考えられるため、まず飽和吸着量について、結晶構造パラメータとの比較考察を行った。

骨格密度 (1000 Å³当たりの骨格原子の数) と飽和吸着量 (相対蒸気圧=0.8の吸着量; 但しALPO-17は相対蒸気圧=0.34の吸着量) の関係をFig. 10に示す。なお、ALPO-20は、擬立方晶のALPO-20 (17trans.) をプロットしている。

Fig. 10から明らかのように、骨格密度が小さいほど、つまり空隙が大きいほど、飽和吸着量が大きいたことが分かる。吸着量を大きくするには、骨格密度の小さい構造のALPOを選択することがポイントとなる。

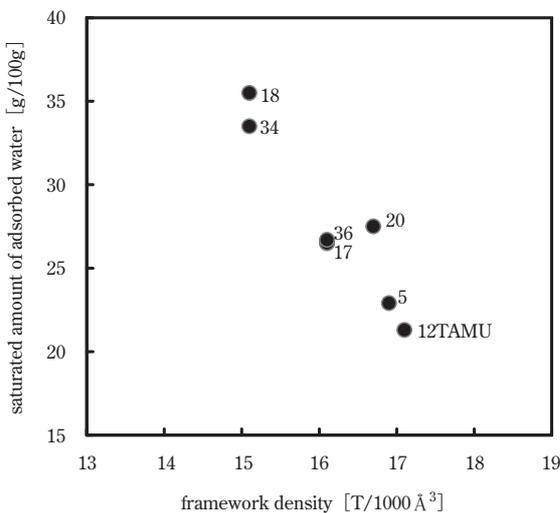


Fig.10 Relationship between framework density and saturated amount of adsorbed water

(4) 蒸気圧閾値

次に、蒸気圧の閾値 (急激に吸着量が大きくなり始める蒸気圧)と結晶構造パラメータとの相関を考える。

関連する過去の報告には、2段のS字カーブを示す18員環のVPI-5 (構造コードVFI) なども含めて考察し、ALPOの吸着等温線は毛管凝縮理論のケルビン式では説明できない、と結論付けられているものもある²³⁾。また一方、ALPO-5については、毛管凝縮理論が成り立つとの報告^{3, 21)} もあり、統一的な見解には至っていない。

本検討で得られた細孔径と閾値の関係をFig. 11に示す。横軸の細孔径は、長径と短径の平均で示している。2次元細孔であり、2種の細孔の径が異なるALPO-12TAMU (構造コードATT) は、2種の細孔の長径と短径の4つの径のうち、最大径と最小径の平均としている。

またALPO-20は、閾値が明瞭な擬立方晶のALPO-20 (17trans.) と三方晶のALPO-20 (DMF) について、それぞれ2つのプロットをしている。1つは、細孔の入口径に当たる6員環の径を△□印で、もう1つは、細孔の入口径に相当する6員環と最大径に相当する12員環の平均を▲■印でしている (Fig. 12参照)。三方晶のALPO-20 (DMF) の径は、Fig. 7の (b) と (c) から分かるように、擬立方晶のALPO-20 (17trans.) の径より小さい。

更にFig. 11には、毛管凝縮理論のケルビン式 (下式) において、過去のALPO-5において報告²⁴⁾ のある $\theta = 62^\circ\text{C}$ での理論線も示している。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2V\gamma\cos\theta}{rRT}$$

ここで、 p : 圧力 [Pa]
 p_0 : 飽和蒸気圧 [Pa]
 V : 液体のモル体積 [m^3/mol]
 γ : 表面張力 [N/m]
 θ : 接触角 [deg]
 r : 毛管半径 [m]
 R : 気体定数 [J/K·mol]
 T : 温度 [K]

さてFig. 11を見ると、各種構造のALPOは、ケルビン式の理論線に従っていることが分かる。また、ALPO-20 (17trans.) は、細孔入口径の△□印でなく、細孔入口径と最大径の平均の▲■印がケルビン式の理論線にフィットしている。これは、直管に近い形状の細孔では細孔入口径と水の凝集が相関するが、凹凸のある細孔では細孔入口径だけでなく細孔最大径も水の凝縮に影響するからと考えられる。

本検討の結果は、ALPOへの水の吸着は毛管凝縮理

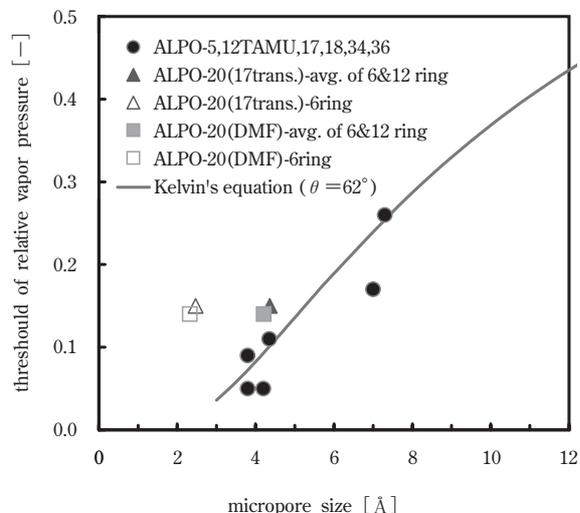


Fig.11 Relationship between micropore size and threshold of relative vapor pressure



Fig.12 Pore size of the framework of SOD

Table 2 Effective adsorbed amount (Δq) of ALPO zeolites

adsorbent	$\Delta q(T_H=110^\circ\text{C})^a$	$\Delta q(T_H=90^\circ\text{C})^b$
ALPO-5	0	0
ALPO-12TAMU	16	3
ALPO-17	25	24
ALPO-18	29	29
ALPO-20(TMA)	20	18
ALPO-20(DMF)	23	22
ALPO-20(17trans.)	21	20
ALPO-34	28	17
ALPO-36	18	17

^a $T_H=110^\circ\text{C}$, $T_M=30^\circ\text{C}$, $T_L=5^\circ\text{C} \rightarrow \phi_{\text{des}}=0.03$, $\phi_{\text{ads}}=0.21$

^b $T_H=90^\circ\text{C}$, $T_M=30^\circ\text{C}$, $T_L=5^\circ\text{C} \rightarrow \phi_{\text{des}}=0.06$, $\phi_{\text{ads}}=0.21$

論で説明できるという説を強く支持するものである。

(5) 有効吸着量

吸着式ヒートポンプを想定した2条件での有効吸着量をTable 2に示す。ALPO-5は閾値が大きいため、2条件とも有効吸着量が小さくなっている。また

ALPO-12TAMUは、閾値が小さいため $T_H=90^\circ\text{C}$ での有効吸着量が小さくなっている。

しかし他のALPOは、Table 1に示すアルミノシリケートゼオライトの有効吸着量よりも大きく、吸着式ヒートポンプとして有効な基礎吸着特性を持つ吸着剤であることが分かる。特に $T_H=90^\circ\text{C}$ の低い排熱において、ALPOは、アルミノシリケートゼオライトに対する優位性が大きい。

(3) (4) 項を含めて考えると、骨格密度と細孔径(凹凸のある細孔では細孔入口径だけでなく細孔の最大径も考慮)により、吸着式ヒートポンプおよびデシカント空調としての基礎吸着特性である有効吸着量を概ね予測できると考えられる。

4. まとめ

吸着式ヒートポンプ、デシカント空調用の吸着剤として、ALPO系の基礎吸着特性を評価した。数あるALPOの中から、細孔容積が大きいこと、合成添加時の有機指向剤(テンプレート)の汎用性が高いことなどから7種(ALPO-5, 12TAMU, 17, 18, 20, 34, 36)選定し、 25°C の水吸着等温線を評価した。飽和吸着量は、ALPO構造の骨格密度が小さいほど、大きい傾向を示した。また、吸着量が急激に大きくなる閾値は、細孔径(凹凸のある細孔では細孔入口径だけでなく細孔の最大径も考慮)により整理できた。

ALPO系ゼオライトは、アルミノシリケート系ゼオライトよりも低い排熱での吸着式ヒートポンプ、デシカント空調用の吸着剤として特に大きな有効吸着量を示した。

文 献

- 1) 佐藤公一, 伊藤雪夫, 原田雅志, 板橋慶治, 中野雅雄, 日本冷凍空調学会年次大会講演論文集(2004)
- 2) S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan and E.M. Fianing, 214, *ACS Symposium Series*, 79 (1983)
- 3) B.L. Newalkar, R.V. Jasra, V. Kamath, S.G.T. Bhat, *Microporous and Mesoporous Materials*, 20, 129 (1998)
- 4) 垣内博行, 下岡里美, 岩出美紀, 大島一典, 山崎正典, 寺田秀, 渡辺展, 武脇隆彦, 31, 化学工学論文集, 273 (2005)

- 5) 垣内博行, 下岡里美, 岩出美紀, 大島一典, 山崎正典, 寺田秀, 渡辺展, 武脇隆彦, 31, 化学工学論文集, 361 (2005)
- 6) S. Inagaki and Y. Fukushima, *Microporous and Mesoporous Materials*, 21, 667 (1998)
- 7) D. Mowla, D. D. Do and K. Kaneko, *Chemistry and Physics of Carbon*, 229 (2003)
- 8) Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types, 5th revised edition* (2001)
- 9) H. Robson and K.P. Lillerud, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (2001)
- 10) P. R. Rudolf, C. Saldarriaga-Molina, A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, 90, 6122 (1986)
- 11) U. S. Patent 4310440 (1982)
- 12) L. Marchese, A. Frache, E. Gianotti, G. Martra, M. Causa and S. Coluccia, *Microporous and Mesoporous Materials*, 30, 145 (1999)
- 13) M.H. Zahedi-Niaki, G. Xu, H. Meyer, C. A. Fyfe and S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials*, 32, 241 (1999)
- 14) H. Weyda and H. Lechert, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, 169 (1989)
- 15) L. Vidal, J. L. Paillaud, Z. Gabelica, *Microporous and Mesoporous Materials*, 24, 189 (1998)
- 16) IZA structure commission, SOD, Sodalite Octahydrate, $|\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_8| [\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]$
- 17) M. Roux, C. Marichal, J. Paillaud, C. Fernandez, C. Baerlocher, and J. Chezeau, *J. Phys. Chem. B*, 105, 9083 (2001)
- 18) IZA structure commission, SOD, Tugtupite, $|\text{Na}_8\text{Cl}_2| [\text{Si}_8\text{Al}_2\text{Be}_2\text{O}_{24}]$
- 19) IZA structure commission, ERI, Piperidine AlPO-17, $|\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}|_4(\text{H}_2\text{O})_4| [\text{Al}_{18}\text{P}_{18}\text{O}_{72}]$
- 20) IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603 (1985)
- 21) K. Tsutsumi, K. Mizoe and K. Chubashi, *Colloid and Polymer Science*, 277, 83 (1999)
- 22) I. Kustanovich and D. Goldfarb, *Journal of Physical Chemistry*, 95, 8818 (1991)
- 23) 武脇隆彦, ゼオライト, 22, 124 (2005)
- 24) A. Endoh, K. Mizoe, K. Tsutsumi and T. Takaishi, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 85, 1327 (1989)