

## 《 解 説 》

## AIPOゼオライトの水蒸気吸着特性とその応用

武脇隆彦

株式会社三菱化学科学技術研究センター

近年、地球温暖化などの環境問題解決の方法の一つとして、100℃以下の低温廃熱の有効利用が望まれている。我々は、低温廃熱を利用した吸着ヒートポンプ（AHP）、あるいはデシカントシステム用の水蒸気吸着材としてAIPO型のゼオライトに着目した。種々の検討の結果、AIPO型ゼオライトは、構造、ヘテロ原子の種類、量、組み合わせにより、様々な吸着等温線が得られ、またシリカゲルやアルミノシリケートのゼオライトなどの従来の吸着材には見られない大きな吸着等温線の温度依存性があることを見出した。これらの特異な性質を利用することにより、これまで不可能であったような条件でも作動するAHPや従来に比べて非常にコンパクトなAHPの実現が可能になると考えられる。

## 1. はじめに

京都議定書がついに2005年2月16日に発効した。1997年12月京都で開催された第3回気候変動枠組条約締結国会議（COP3）において京都議定書が採択されてから6年余りが経過し、途中アメリカの離脱などがあったが、ロシアが批准して、やっと国際法として発効するに至った。これにより、これまで以上のエネルギー消費量の削減が必要となるのは明白である。また、都市においてはヒートアイランド現象（都市の熱大気汚染現象）による環境の悪化が進んでいる。電力や石油等のエネルギーは最終的にはその多くが都市において消費されており、消費されたエネルギーは最終的に熱に変換され都市の大気中に放出され、都市域の地上気温が周辺域よりも高くなるヒートアイランド現象を引き起こしている。

このような状況でエネルギーの有効な利用は今後ますます重要となり、新しいエネルギー利用体系を構築することが必要となる。それができれば、単に省エネルギーができるにとどまらず、新しい経済活動分野創出にもつながるのではないかと期待できる。

そのような観点の一つとして、廃熱や温熱の有効利用が種々検討されている。各種工場のシステム廃熱、コジェネレーション機器、燃料電池、自動車エンジンの冷却水、太陽熱などによって得られる100℃以下の低温の廃熱は現在ほとんど利用されることなく廃棄されている。この低温熱源を有効に利用することができれば、省エネルギー、エネルギー有効利用とつながると考えられる。その一つの利用形態として、この低温熱源を吸着ヒートポンプ（Adsorption Heat Pump: AHP）、あるいはデシカント空調システム等に利用して冷房、除湿などの空調に用いることが考えられている。これらは、100℃以下の低温熱源のみで駆動が可能という他の熱利用技術にはない特徴を有することから、低温熱源有効利用のキーテクノロジーとなることが期待されている。

本稿では、筆者らが着目したAIPO型のゼオライトの水蒸気吸着特性について述べ、これを用いることによる低温廃熱を利用した高効率でコンパクトな吸着ヒートポンプ（AHP）の実現の可能性について解説する。

## 2. 吸着ヒートポンプの原理と望まれる吸着特性

ヒートポンプとは、廃熱などの質的に低い温度の熱をより高温（昇温）、あるいは低温（冷熱）に変換することにより、熱の利用価値を高めるシステムである。吸着ヒートポンプはシリカゲルなどの吸着材

受理日：2005年9月30日

〒227-8502 横浜市青葉区鴨志田町1000番

(株) 三菱化学科学技術研究センター

e-mail: 2005890@cc.m-kagaku.co.jp

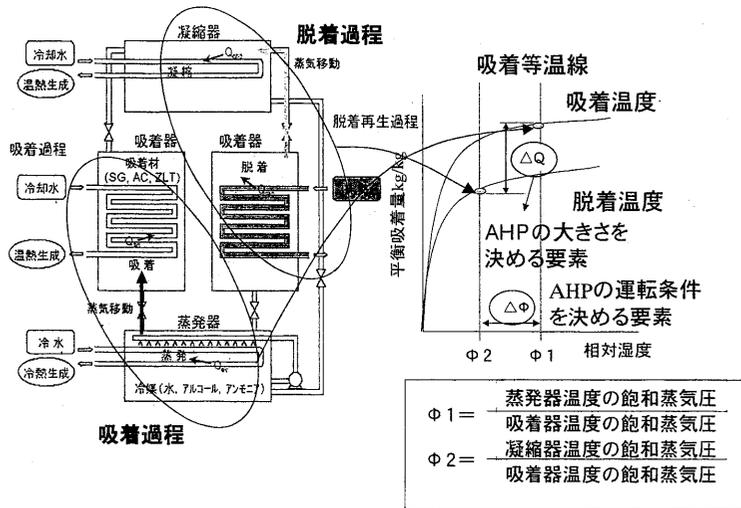


図1 吸着ヒートポンプの作動原理 (金沢大学：汲田幹夫先生の資料<sup>9)</sup>を参照)

を蓄熱材としたシステムで、シリカゲルを吸着材とした冷熱生成システムは一部実用化されている。

吸着ヒートポンプ (AHP) は吸着, 脱着現象において生じる熱の汲み上げを行うシステムである。図1にその概念図を示した。AHPは吸着器と蒸発器, 凝縮器から構成され, 吸着過程において冷熱が生成され (放熱), 脱着過程において再生される (蓄熱)。簡略化して述べると, 吸着質が蒸発して吸着材に吸着し, この蒸発の際に, 蒸発潜熱を奪いながら蒸発するために冷熱が生成される。AHPの汲み上げ熱量は有効吸着量と吸着質の蒸発潜熱の積で表される。そのため, 吸着質としては, 蒸発潜熱が大きく, 安全安価である水が通常用いられる。吸着質を吸着した吸着材は, 低温熱源を加えることにより, 脱着が起こり, 脱着した吸着質蒸気が凝縮器に移動して凝縮する。このサイクルが繰り返され, 連続的に冷水が得られるシステムである。

吸着ヒートポンプの運転条件は図1に示したように作動相対湿度 ( $\phi 1, \phi 2$ ) で表すことができる。この作動相対湿度は蒸発器の温度である冷水温度 ( $T1$ ), 通常は吸着過程における吸着材の温度であり, 脱着過程における凝縮器の温度である環境温度 ( $Tm$ ), 及び再生時の温度である再生温度 ( $Th$ ) の3種類の温度条件から原理的に算出される。また, この運転条件における有効吸着量がAHPの大きさを決める重要な要素となる。ここで, 低温熱源を利用しようとする場合を考える。吸着時の相対湿度 (図1の $\phi 1$ )

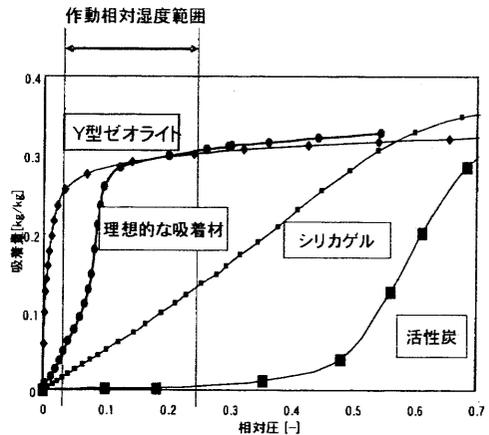


図2 種々の水蒸気吸着材の吸着等温線 (25℃)

は冷水の温度が低くなるほど小さくなる。これに対して脱着時の相対湿度 (図1の $\phi 2$ ) は再生熱源が低温になるほど大きくなる。すなわち, より低温の熱源を利用してより低い冷熱を得ようとするほど, 吸着と脱着の相対湿度の差 $\Delta\phi$ は小さくなるのがわかる。これまでAHPの吸着材として, シリカゲル<sup>1)</sup>, アルミノシリケートゼオライト<sup>2)</sup>, 活性炭<sup>3)</sup>などが知られている。図2にこれら従来の吸着材である, シリカゲルや, Y型ゼオライト, 活性炭などの吸着等温線と, 低温熱源を利用する場合のおおよその作動相対湿度範囲を示した。これからわかるように, いずれの吸着材も有効吸着量 (吸脱着量差) が小さいということがわかる。そのため, 現在一部実用化

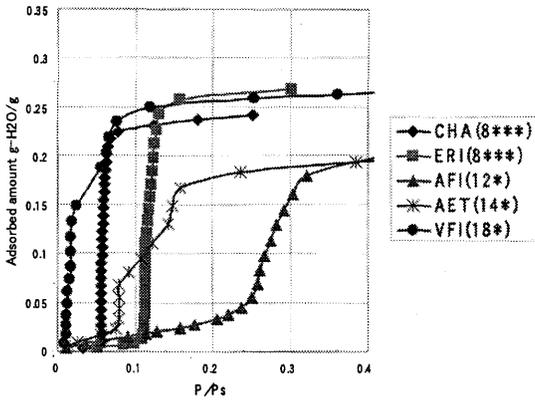


図3 種々の構造のAIPOの水蒸気吸着等温線 (25℃)

しているAHPは、成績係数 (COP) が小さく、また装置の巨大化を招いてしまっている。これがAHPの普及が進んでいない理由の一つであると考えられる。

このような観点から、低温熱源を利用する場合のコンパクトなAHPを実現するのに望ましい吸着材の吸着性能は、図2に示したような、低湿度ではほとんど吸着せずに、ある相対湿度 (但し、比較的低い相対湿度) で急激に吸着するような特性であると考えられる。そこで、我々は、AIPO型のゼオライトに着目し、種々のAIPOゼオライトを合成し、その水蒸気吸着特性を調べ、AHPへの適用可能性について検討した。

### 3. AIPO型ゼオライトの水蒸気吸着特性

#### 3.1 AIPO型ゼオライト

AIPO型のゼオライトはFlanigenらにより種々の構造、組成のものが合成された<sup>4)</sup>。しかし、現在、これらのうち、工業的に実用化されているものはアルミノシリケートのゼオライトに比べても極めてわずかである。これは、AIPO型のゼオライトをアルミノシリケートのゼオライトと同様の酸触媒反応に用いる場合に、Siなどを導入したSAPOを用いたとしても酸強度が弱い、高温における水熱安定性が低いなどの問題点があるためである。このように触媒としては十分利用されないまま、約20年が経ってしまった。しかし、AIPO型のゼオライトは、アルミノシリケートのゼオライトと同じ構造のもの他に独自の構造のものもあり、またアルミノシリケート

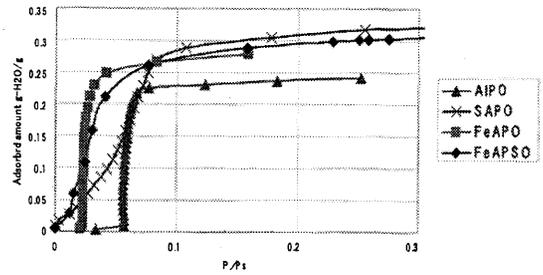


図4 水蒸気吸着等温線 (25℃)。CHA構造のAIPOのヘテロ原子の影響

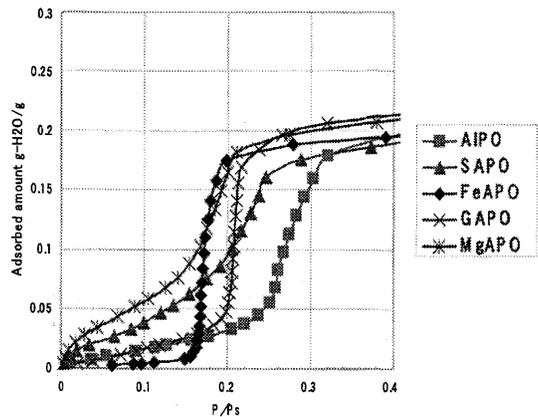


図5 水蒸気吸着等温線 (25℃)。AFI構造のAIPOのヘテロ原子の影響

に比べて、より多くの種類のヘテロ原子の骨格置換が容易であるという特徴を持っている。我々は、この点に着目し、AIPO型ゼオライトの種類によって、異なる吸着性能のものが得られるのではないかと考え、水蒸気吸着材としての用途の可能性に期待した。

#### 3.2 構造、ヘテロ原子の吸着特性にあたる影響

AIPO型ゼオライトは1次元から3次元、また細孔径もsmall-poreの8員環からextra-large-poreの12員環より大きいものまで多くの構造のものがある。これらの中から代表的な構造のAIPOの水蒸気吸着等温線を図3に示した。いずれも、比較的相対湿度領域の、ある相対圧から急激に吸着が始まっている。しかし、構造により異なる等温線が得られていることがわかる。例えば1次元のAFI, AET, VFIで比べた場合、細孔径が大きくなるほど急激な吸着が始まる相対湿度が小さくなっている。このような傾向はメソポーラスシリカなどに見られるような細孔径が

小さくなるほど低湿度から吸着が開始されるという Kelvin の式では説明ができない。

Si, Fe などのヘテロ原子の骨格導入の効果について, CHA 構造において導入した場合について図4に, AFI 構造において導入した場合について図5に示した。ヘテロ原子導入による微妙な骨格の極性の変化により, 吸着開始相対圧, 吸着等温線の形状が変化していることがわかる。複数のヘテロ原子を導入した場合は, それぞれのヘテロ原子の特性が重ねあわされていることがわかる。また, ヘテロ原子の導入量による影響を調べるため, CHA 構造の SAPO (SAPO-34) において, Si 含有量を変化させた場合の結果を図6に示した。Si 含有量が多くなるにしたがい, 低い相対湿度から吸着が始まるようになり, Si 含有量が 10 mol % 以上になると, 吸着等温線の形状は S 字型ではなく, Y 型ゼオライトのような上に

凸な形状となる。このようにヘテロ原子導入量を変化させることによっても等温線が変化することがわかる。

実際の AHP においては, 個々の AHP において様々な運転条件が考えられ, それぞれの運転条件に適した S 字型吸着等温線を持つ吸着材が必要となる。これに対して, AIPO 型ゼオライトは, ゼオライト構造, ヘテロ原子の種類, 量, 組み合わせなどを好適に選ぶことにより最適な吸着等温線に制御することが可能である。その点においても AIPO 型ゼオライトは AHP 用の有望な吸着材と考えられる。

### 3.3 吸着等温線の温度依存性

AIPO 型のゼオライトの吸着等温線の温度依存性について, SAPO-34 と NaY で温度を変化させた場合について図7に示した。アルミノシリケートである NaY がシリカゲルや活性炭と同様に吸着等温線においてほとんど温度依存性が無いのに対して, SAPO-34 の吸着等温線は大きな温度依存性を示していることがわかる。後述するように, AIPO 型のゼオライトは, 大きな温度依存性を持つことにより, 従来の吸着材に比べて, 狭い湿度範囲において大きな吸着量差を得ることが可能となる。この点でも, AIPO 型のゼオライトは AHP 材料としてこれまでに無い有利な特性を持っていると言える。

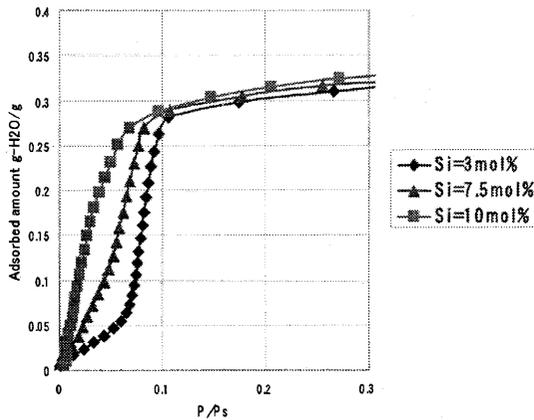


図6 水蒸気吸着等温線 (25℃)。CHA 構造の SAPO の Si 量の影響

### 4. 平衡論における AIPO ゼオライトの AHP 組み込み可能性<sup>5-7)</sup>

次に, いくつかの場合について AIPO 型のゼオライトの AHP 材料としての可能性について, 平衡論的に考察する。まず, 固体高分子燃料電池の冷却水や太陽温水器などで得られる 60℃ の温水を利用して

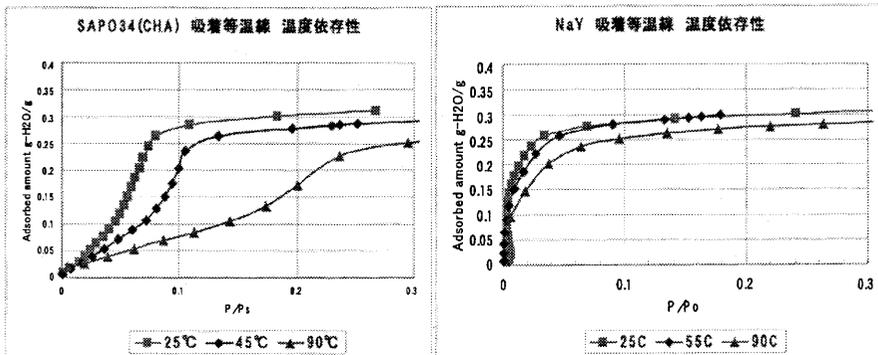


図7 吸着等温線の温度依存性の相違

10℃の冷水を得る場合を想定する。Tl/Tm/Th = 10/30/60℃を前提とすると、作動相対圧は $\phi_1 = 0.29$ ,  $\phi_2 = 0.21$ と設定される。吸着材としてFe含有のAFI構造のゼオライトであるFAPO-5を用いた場合を、A型シリカゲルの場合と比較して、吸着等温線を用いて有効吸着量の違いを平衡論的に考察する。図8にFAPO-5、A型シリカゲルの30℃の吸着等温線とFAPO-5の60℃の脱着等温線を示す。A型シリカゲルは吸着等温線の温度依存性が無いので、一つの吸着等温線を用いることにより、 $\phi_1$ と $\phi_2$ の相対圧間での吸着量差が有効吸着量となる。これに対して、温度依存性の大きいAIPO系のゼオライトの場合の有効吸着量は、吸着等温線における $\phi_1$ の値と、再生温度の脱着の等温線における $\phi_2$ の値の差とな

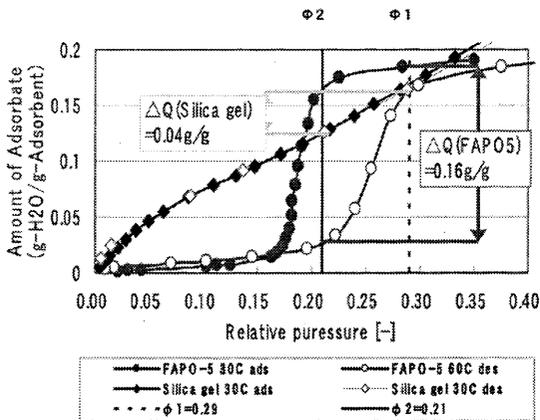


図8 FAPO5のAHPへの平衡論による組み込み可能性

る。図8から吸着等温線の温度依存性が大きいFAPO-5の有効吸着量は0.16 g/gであり、シリカゲルの0.04 g/gの約4倍であることがわかる。これから、平衡論的には、FAPO-5を用いた場合は、従来のAHP材料であるシリカゲルを用いた場合に比べて、約1/4の吸着材の量で同出力が得られることとなり、AHPのコンパクト化が可能となる。

次に、ガスエンジンコージェネレーションの冷却水や自動車の冷却水を用いた場合を想定した場合について考える。この場合のそれぞれの設定温度をTl/Tm/Th = 10/40/90℃とすると、作動相対圧は $\phi_1 = 0.17$ ,  $\phi_2 = 0.11$ と非常に狭くなる。吸着材として、Si含有のCHA構造であるSAPO-34を用いた場合を、同様にA型シリカゲルと比較して、平衡論的に考察する。図9にSAPO-34、A型シリカゲルの40℃の吸着等温線とSAPO-34の90℃の脱着等温線を示す。図9から、SAPO-34の有効吸着量は0.19 g/gであるのに対して、シリカゲルは0.03 g/gしかないことがわかる。このような条件においては、シリカゲルを用いた場合に比べて、約1/6の吸着材の量で同出力が得られることになり、従来の吸着材では現実的な吸着量差が得られないために不可能であった用途、あるいは装置が大きすぎて実用化できなかった用途への適用が期待できる。

これらの考察は平衡論的な特性に基づくものであり、さらに動的特性について検討を進めていく必要がある。この場合には、AIPO型ゼオライトの吸着特性を最大限に引き出すための最適粒子径、熱交換

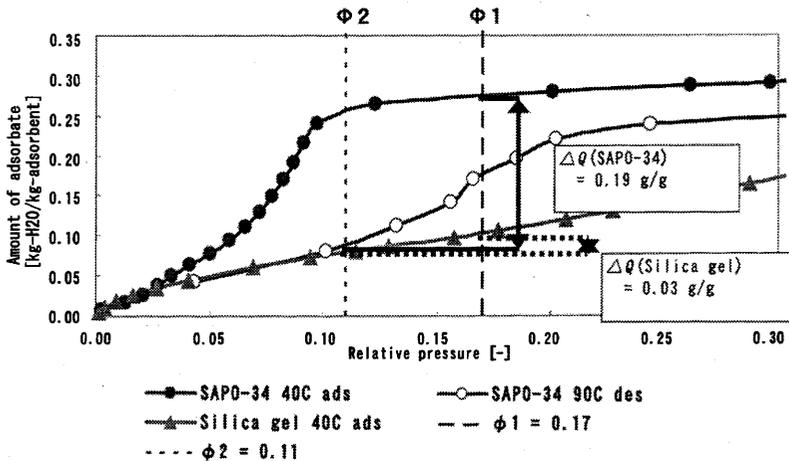


図9 SAPO34のAHPへの平衡論による組み込み可能性

器のフィンピッチサイズ、サイクル切り替え時間などの検討を行う必要がある。これらの動的な特性についての検討の例として、例えば窪田らが平板型のモジュールを用いて行っており、動的にもAHPにおける高出力化の可能性があると結果が出ている<sup>8)</sup>。

##### 5. おわりに

これまで、示してきたように、AIPO型のゼオライトは、構造、組成等を制御することにより、これまで廃棄されてきた低温の廃熱を利用することにより、非常にコンパクトなAHPの実現の可能性が有る。このAIPO型のゼオライトを用いることにより、これまで現実的に吸着量差が得られないために不可能であった領域のAHPも実現の可能性が出てくると思われる。また、除湿などに用いられるデシカントシステムにおいても、同様に低温廃熱の利用、装置の小型化が望まれているので、この分野においても、AIPO型のゼオライトは有望な材料であると言える。我々は、このようなAIPO型のゼオライトの触媒以外の潜在的な能力を引き出し、環境問題解決のための材料として役立たせることを実現させていきたい

と考えている。

##### 文 献

- 1) F. Watanabe, A. Kozuka, M. Kumita, and M. Hasatani, 化学工学論文集, **19**, 1165 (1993).
- 2) M. Kanamori, M. Hiramatsu, T. Shibata, F. Matsuda, and M. Hasatani, 化学工学論文集, **24**, 244 (1998).
- 3) H. Kakiuchi, M. Yamazaki, E. Yamamoto, H. Hidaka, T. Ikehata, and E. Akashige, *SCEJ Proc. Energy Eng. Symp.*, **3**, 11 (2003).
- 4) S. T. Wilson, B. M. Lok, and E. M. Flanigen, USP 4310444 (1982).
- 5) 垣内博行, 下岡里美, 岩出美紀, 大島一典, 山崎正典, 寺田 秀, 渡邊 展, 武脇隆彦, 化学工学論文集, **31**, 273 (2005).
- 6) 垣内博行, 武脇隆彦, 藤井 克, 山崎正典, 特開2002-372332.
- 7) 武脇隆彦, 山崎正典, 渡邊 展, 垣内博行, 山本英里, 特開2004-136269.
- 8) 窪田光弘, 市川真朗, 岡田和浩, 渡辺藤雄, 小林敬幸, 架谷昌信, 垣内博行, 武脇隆彦, 2004年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集.
- 9) 化学工学会エネルギー部会編, 骨太のエネルギーロードマップ (2005).

---

## Water Adsorption Studies of AIPOs and their Application

Takahiko Takewaki

Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, INC.

For the purpose of global warming prevention, the effective utilization of low temperature waste heats of lower than 100°C obtained from co-generation apparatus, solar energy, cooling water for automobile engines, etc. is strongly desired. We have studied AIPO zeolites as water adsorbents for Adsorption Heat Pump (AHP) or Desiccant system by use of low temperature waste heats. The adsorption isotherms of water vapor on AIPO zeolites are S-shape types and changed depending on their framework structures, and hetero atoms. The temperature dependency of their adsorption isotherms is very large. Such unique properties of AIPO zeolites result in high adsorption capacity in a very narrow operating relative pressure range in AHP and bring about both the compact AHP and the utilization of low temperature waste heats.

Keywords: AIPO, water adsorbent, adsorption isotherm, adsorption heat pump, desiccant system