

P104

金属塩添加水酸化マグネシウムの脱水反応特性

(東工大院理工) (学) 石飛 宏和
(東工大原子炉研)(正) 劉 醇一* (正) 加藤 之貴

1. 緒言 エネルギーの高効率利用のために、熱エネルギーを貯蔵・蓄熱する技術を確認することが社会的に要請されている。特にケミカルヒートポンプ (CHP) は長期熱貯蔵が可能、蓄熱密度が大きいという利点がある。当研究グループでは LiCl 修飾 MgO/H₂O 系ケミカルヒートポンプを提案している^[1,2]。

今回の報告では LiCl 修飾 Mg(OH)₂ の脱水反応特性について、脱水温度 (T_d) をパラメータにして実験的に検討を行った。

2. 実験 試料(LiCl/Mg(OH)₂)は LiCl の混合モル比(α)が 0.10 になるよう含浸法により調製した。 α は Eq. (1) のように定義した。

$$\alpha = \frac{\text{LiClの物質質量 [mol]}}{\text{Mg(OH)}_2\text{の物質質量 [mol]}} \quad (1)$$

試料の反応性評価は熱天秤 (TGD9600; Ulvac 社) を用いて行った。試料の物理吸着水を除去するため、測定直前に試料を 120°C で 30 分間維持した。次に、Ar 気流下において所定の温度 (LiCl/Mg(OH)₂: 200, 230, 250, 280, 300°C, Mg(OH)₂: 250, 280, 300, 350°C) を維持し、脱水反応による重量変化を測定した。

脱水反応の進行度は Mg 系化合物中の Mg(OH)₂ のモル分率から評価した。モル分率は Eq. (2) のように、試料の重量変化から求めた。完全に水和している状態が 100%、完全に脱水している状態が 0% である。

$$y = 1 + \frac{\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} W_{\text{hydroxide}}} \times 100 \quad [\%] \quad (2)$$

ここで、 $M_{\text{H}_2\text{O}}$; 水の分子量, $M_{\text{hydroxide}}$; Mg(OH)₂ の分子量, $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$; 水の重量変化量, $W_{\text{hydroxide}}$; 各サンプルの初期重量 である。

3. 結果と考察 脱水速度解析を積分法で行った。全域反応モデルを仮定し、脱水反応の次数を一次とした以下の速度式の適応性を検討した。

$$-dy/dt = ky \quad (3)$$

無修飾 Mg(OH)₂ は反応全期間で常に式(3)が適応できた。一方 LiCl/Mg(OH)₂ では、反応初期は試料中の Mg(OH)₂ モル分率に依存しないステップ(Step 1)があり、反応後期は式(3)が適応できるステップ(Step 2)となることがわかった。Fig. 1 に、無修飾 Mg(OH)₂ および LiCl/Mg(OH)₂ の式(3)に基づく Arrhenius プロットを示す。LiCl/Mg(OH)₂ は Step 1, Step 2 とともに Mg(OH)₂ よりも脱水速度が速いことがわかった。Fig. 1 の結果より

各サンプルの頻度因子(A)および活性化エネルギー(E_a)を算出した(Table 1)。Table 1 より LiCl/Mg(OH)₂ は Step 1, Step 2 とともに、Mg(OH)₂ よりも活性化エネルギーが低下していることが判明した。これは Mg(OH)₂ 表面に LiCl を修飾することにより反応場から速やかに H₂O が除去され、脱水反応が促進されたためだと考えられる。

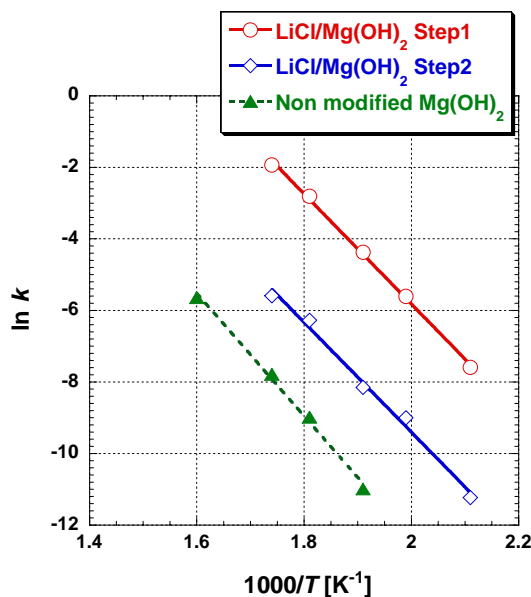


Figure 1 Mg(OH)₂ および LiCl/Mg(OH)₂ ($\alpha=0.10$)の脱水反応速度の式(3)に基づく Arrhenius プロット

Table 1 Mg(OH)₂ および $\alpha=0.10$ LiCl/Mg(OH)₂ の頻度因子(A)および活性化エネルギー(E_a)

	A [s ⁻¹]	E _a [kJ mol ⁻¹]
Non modified Mg(OH) ₂	3.27 × 10 ⁹	143
LiCl/Mg(OH) ₂ ($\alpha=0.10$) Step1	7.04 × 10 ¹⁰	128
LiCl/Mg(OH) ₂ ($\alpha=0.10$) Step2	1.75 × 10 ⁹	128

4. 結論 Mg(OH)₂ 表面を修飾した LiCl が Mg(OH)₂ の脱水反応に関する活性化エネルギーの低下に寄与し、反応が促進されていることが示唆された。

なお、本研究の一部は NEDO 産業技術研究助成事業の支援を受けて行われたものである。

[1] J. Ryu et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **40**, 1281–1286 (2007).

[2] J. Ryu et al., *Chem. Lett.*, **37**, 1140–1141 (2008).

*Tel&Fax :03-5734-2964, E-mail: cyliu@nr.titech.ac.jp