

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7176202号
(P7176202)

(45)発行日 令和4年11月22日(2022.11.22)

(24)登録日 令和4年11月14日(2022.11.14)

(51)国際特許分類		F I			
C 0 9 K	5/06 (2006.01)	C 0 9 K	5/06	A	
F 2 8 D	20/02 (2006.01)	F 2 8 D	20/02	D	

請求項の数 11 (全11頁)

(21)出願番号 特願2018-37070(P2018-37070) (22)出願日 平成30年3月2日(2018.3.2) (65)公開番号 特開2019-151720(P2019-151720 A) (43)公開日 令和1年9月12日(2019.9.12) 審査請求日 令和3年2月10日(2021.2.10) (出願人による申告)平成29年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、S I P (戦略的イノベーション創出プログラム)、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願 前置審査	(73)特許権者 000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地 (72)発明者 新井 一喜 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東 ソー株式会社 東京研究センター内 審査官 林 建二
---	---

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 組成物、製造方法及びその用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

NaCl、KCl、MgCl₂及びZnCl₂を含み、以下の組成を有する溶融物からなる熱媒体。

NaCl : 1.5mol%以上3.8mol%以下
 KCl : 1.5mol%以上47.5mol%以下
 MgCl₂ : 2.2.5mol%以上47.5mol%以下
 ZnCl₂ : 5mol%以上25mol%以下

【請求項2】

ZnCl₂を10mol%以上25mol%以下含む溶融物からなる、請求項1に記載の熱媒体。 10

【請求項3】

以下の組成を有する溶融物からなる請求項1又は2に記載の熱媒体。

NaCl : 20mol%以上35mol%以下
 KCl : 1.5mol%以上27mol%以下
 MgCl₂ : 2.2.5mol%以上42mol%以下
 ZnCl₂ : 18mol%以上25mol%以下

【請求項4】

以下の組成を有する溶融物からなる請求項1乃至3のいずれか一項に記載の熱媒体。

NaCl : 20mol%以上27mol%以下 20

K C l : 1.5 mol % 以上 2.0 mol % 以下

M g C l₂ : 3.5 mol % 以上 4.2 mol % 以下

Z n C l₂ : 1.8 mol % 以上 2.5 mol % 以下

【請求項 5】

Na、K、Mg、Zn及びClを含む原料を混合する混合工程を有する請求項 1 乃至 4 いずれか一項に記載の溶融物からなる熱媒体の製造方法。

【請求項 6】

混合工程で得られた混合物を 550 以上 750 以下の温度で溶融する溶融工程を有する、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の熱媒体を用いた熱移送システム。

10

【請求項 8】

NaCl、KCl、MgCl₂及びZnCl₂を含み、以下の組成を有する溶融物からなる蓄熱体。

NaCl : 1.5 mol % 以上 3.8 mol % 以下

KCl : 1.5 mol % 以上 4.7.5 mol % 以下

MgCl₂ : 2.2.5 mol % 以上 4.7.5 mol % 以下

ZnCl₂ : 5 mol % 以上 2.5 mol % 以下

【請求項 9】

請求項 8 に記載の蓄熱体を用いた蓄熱システム。

20

【請求項 10】

請求項 7 に記載の熱移送システム、または請求項 9 に記載の蓄熱システムの少なくともいずれかを備えた再生可能エネルギープラント。

【請求項 11】

請求項 7 に記載の熱移送システム、または請求項 9 に記載の蓄熱システムの少なくともいずれかを備えた化学プラント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はNaCl、KCl、MgCl₂及びZnCl₂を含む組成物に関するものである。またその組成物を用いた熱媒体及び蓄熱材に関するものである。さらには、太陽熱などの再生可能エネルギーの輸送・貯蔵技術等に利用可能な、低凝固温度かつ高耐熱の熱媒体及び蓄熱材に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

太陽光などの再生可能エネルギーを利用したプラントは、化石燃料を利用したプラントに代わる次世代のエネルギープラントとして注目されている。化石燃料を利用した火力発電は、資源の枯渇、地球温暖化の原因となる温室効果ガスの排出等の問題があり、再生可能エネルギーへの転換が喫緊の課題と成っている。

【0003】

40

近年、大型のミラー等で太陽光を集め、集光部で熱に変換し、当該集光部に熱媒体を通過させ、その熱媒体によりボイラー/タービンで発電を行う集光型太陽熱発電所の導入が進んでいる。この際に熱媒体として耐熱性の高い物質を用いると500 以上の昇温が可能となる。ボイラー/タービン発電に於いては、一般に、より高温で運転する事により発電効率が高まるため、前述の高温環境下でも劣化しない、高い耐熱性を有する熱媒体の開発が求められている。

【0004】

また、このことは風力熱発電でも同様である。すなわち、風力熱発電は、風車による回転力を熱に変え、この熱を利用して発電を行う。この用途に於いても、より高温で運転する事で発電効率や蓄熱効率が向上するため、高い耐熱性を有する熱媒体の開発が求められ

50

ている。

【0005】

さらに、集光型太陽熱発電等により得られた電気を用いて、水電解により水素を製造する技術も開発されている。特に高温水蒸気電解技術に於いては、固体電解質の開発による低温運転技術が検討されてはいるが、それでも600～700程度の高温運転が必要とされている。

【0006】

また、太陽熱をそのまま熱化学反応に利用し、化学的に水素を製造する技術も開発されている。本熱化学反応についても、触媒の改良により反応温度の低減が図られているが、600以上の高温が必要とされている。

10

【0007】

現在、一般に用いられている有機系熱媒体としては、ピフェニルとジフェニルオキサイドの共晶混合物〔例えばダウケミカル社のダウサーモA（登録商標）〕などが知られている。さらに、より高い温度域で利用可能な無機系熱媒体として、硝酸カリウムと硝酸ナトリウムの混合物（例えばソーラーソルト：非特許文献1）などの硝酸塩系熱媒体が知られている。さらに、硝酸塩に塩化物を添加することで融点を下げ、より広い温度範囲で利用可能な熱媒体（特許文献1）なども開示されている。近年では、より高温で利用可能な無機系熱媒体として、Li-Na-K-Cs-Sr-Clの塩化物系の無機組成物が開示されている（特許文献2）。

【0008】

また、低融点の無機系熱媒体としては、NaCl-KCl-ZnCl₂系の共晶組成物である、7.5NaCl-23.9KCl-68.6ZnCl₂〔wt%〕が、低コストの無機系熱媒体としては、KCl-MgCl₂の共晶組成物である、62.5KCl-37.5MgCl₂〔wt%〕が開示されている（非特許文献2）。

20

【0009】

また、NaCl-KCl-ZnCl₂系熱媒体については、組成と融点の関係が特許文献3に開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】特開2015-67670
US2013/0180520 A1
US2015/0010875 A1

30

【非特許文献】

【0011】

【文献】N. Boerema, G. Morrison, R. Taylor, G. Rosengarten, Solar Energy, 86 (2012) (2294頁)
M. Mehos, C. Turchi, J. Vidal, M. Wagner, Z. Ma, C. Ho, W. Kolb, C. Andraka, A. Kruiuzenga, NREL Technical Report (NREL/TP-5500-67464) (2017) (25頁)

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、有機系熱媒体は高温では分解、発火等の危険が有り、使用可能な上限温度は400程度に制限される。より耐熱性が高い硝酸塩系熱媒体であっても、温度の上昇と共に硝酸塩の熱分解反応が進行する事から、使用可能な上限温度は580程度に制限されている。

【0013】

一方、特許文献2の塩化物系熱媒体は、熱分解温度が比較的高い塩化物を利用している

50

為耐熱性は高い。しかしながら、資源的な制約が有りかつ高価なLiやCs, Srを含有する為、コストが高いと言う課題があった。

【0014】

非特許文献2に記載のNaCl-KCl-ZnCl₂共晶組成物も、融点が204と低く低温域での利用が可能であるが、高価なZnCl₂を68.6wt%(52.9mol%)と多量に含むため、コストが高いと言う課題があった。また、ZnCl₂は揮発性が高い為、高温域での熱媒体の揮発量が大きいという課題も有った。

【0015】

特許文献3に記載のNaCl-KCl-ZnCl₂系熱媒体については、ZnCl₂含有量が28.9mol%以上の組成域のみ融点が開示されている。

10

【0016】

非特許文献2に記載のKCl-MgCl₂共晶組成物は、比較的安価なKClとMgCl₂を使用する為、コスト的には有利なもの、融点が430である為、熔融状態を保持する為に多大なエネルギーを必要とし、太陽熱プラント等の再生可能エネルギープラントに用いられる熱媒体としては不適切であった。

【0017】

本発明の目的は、耐熱性が高く、低コストかつ融点の低い熱媒体を提供することにある。また、これらの熔融塩を用いた熱移送システムや蓄熱システム、更には、これらを備えた再生可能エネルギープラントや化学プラントを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0018】

本課題を解決する為、筆者らが鋭意検討したところによれば、NaCl、KCl、MgCl₂及びZnCl₂を含む組成物が、450以上800以下の温度下で熱媒体として利用可能であり、熱媒体として好適に使用可能であることを見出した。

【0019】

すなわち、本発明はNaCl、KCl、MgCl₂及びZnCl₂を含む組成物を提供することをその要旨とする。

【0020】

以下、本発明の組成物について説明する。

【0021】

本発明は、NaCl、KCl、MgCl₂及びZnCl₂を含む組成物(以下、「本発明の組成物」という。)である。これにより耐熱性に優れ、広い温度範囲における熱媒体として好適に使用できる。

30

【0022】

また、好ましくは本発明の組成物は以下の組成を有する。

NaCl : 10mol%以上40mol%以下

KCl : 10mol%以上50mol%

MgCl₂ : 20mol%以上50mol%以下

ZnCl₂ : 3mol%以上30mol%以下

これにより、本組成物の凝固温度を概ね420以下に抑える事が出来る。

40

【0023】

さらには、本発明の組成物はZnCl₂を10mol%以上25mol%以下含む。これにより、本組成物の凝固温度を概ね400以下に抑える事が出来る。

【0024】

またさらに好ましくは、本発明の組成物は以下の組成を有する。

NaCl : 20mol%以上35mol%以下

KCl : 12mol%以上27mol%

MgCl₂ : 20mol%以上42mol%以下

ZnCl₂ : 12mol%以上25mol%以下

これにより、本組成物の凝固温度を350以下に抑える事が出来る。

50

【0025】

とくに好ましくは、本発明の組成物は以下の組成を有する。

NaCl : 20mol%以上27mol%以下

KCl : 12mol%以上20mol%

MgCl₂ : 35mol%以上42mol%以下

ZnCl₂ : 18mol%以上25mol%以下

これにより、本組成物の凝固温度を概ね300以下に抑える事が出来る。

【0026】

本発明の組成物は、NaCl、KCl、MgCl₂及びZnCl₂以外の元素を含む事が出来るが、その結果、耐熱性が低下する、凝固温度が上昇する、腐食速度が増大するなどの好ましくない影響が有る場合については、不可避免的な不純物の含有量を低く抑える事が好ましい。不可避免的な不純物の量は0.1mol%以下であることが好ましい。

10

【0027】

本発明の組成物の凝固温度は、当該組成物に対して示差熱(DTA)分析を行う際の冷却過程において、熱出力のピーク端部における、出力が急激に変化する点をいう。より詳細には、DTA曲線において、平坦部から低温側に接線を求め、また、平坦部から急激に熱出力が発熱側に変化する部分における近似的な接線を求めて、これら2つの接線の交点直下の温度の値を読み取った点とする。

【0028】

本発明の組成物は、熱媒体として使用することができる。前記熱媒体は、熱移送システムにおいて好適に用いることができる。

20

【0029】

本発明の組成物は、蓄熱体として使用することができる。前記蓄熱体は、蓄熱システムにおいて好適に用いることができる。

【0030】

本発明の組成物を利用した熱移送・蓄熱システムの例を図1に示す。

【0031】

前記熱移送システム、または前記蓄熱システムの少なくともいずれかを備える再生可能エネルギープラントは、エネルギー使用効率に優れる。

【0032】

前記熱移送システム、または前記蓄熱システムの少なくともいずれかを備える化学プラントは、エネルギー使用効率に優れる。

30

【0033】

より詳細には、本発明の組成物は、熱を移送・貯蔵する種々の用途に利用可能であるが、特に再生可能エネルギープラント用や化学プラント用の熱媒体や蓄熱材として好適に利用する事が出来る。再生可能エネルギープラントとしては、太陽熱発電プラント、太陽熱化学水素製造プラント、風力熱発電プラント、風力熱水素製造プラント等に好適に利用する事が出来る。

【0034】

本発明の組成物は高耐熱性で有る為、例えば発電プラントに利用した場合は、より高温の蒸気を利用する事が出来る為、タービンの効率が向上し、より効率的な発電を行う事が出来る。また、水素製造プラントや化学プラントに利用した場合には、反応温度を高める事が出来る為、反応速度の向上や反応収率の向上などが期待できる。

40

【0035】

本発明の組成物は凝固温度が低い為、特に太陽熱プラントなどで夜間に温度が下がった場合に、熱媒体の凝固防止の為にヒーターの電力を抑える事が出来る、また熱媒体の溶融立上げ時のヒーター電力を抑える事が出来る、あるいは粘性率の低減によるポンプ動力の削減による、エネルギー消費を低減できる等、多くの利点を有する。

【0036】

さらに、最高使用温度と最低使用温度の差である T を大きく取る事が出来る事から、

50

同じ体積の熱媒体で比べた場合、より多くの熱量を移送・貯蔵する事が出来る為、好ましい。再生可能エネルギーにおける電力の平準化は、再生可能エネルギー導入における大きな課題の一つであり、より多くの熱量を貯蔵できるという事は、より少量の蓄熱材で平準化が行える、あるいはより長時間の平準化が行える事を意味する。

【0037】

また、本発明の組成物は、資源制約が少なく比較的安価な元素で構成されている事から、特にトラフ型の太陽熱プラントなど、集熱部分の配管が非常に長く、さらには夜間運転を実現する為に大型の蓄熱タンクを備えるプラント用などの、大量の熱媒体を使用する用途に好適に用いる事が出来る。

【0038】

なお、本発明の組成物は吸湿性が高く、取り扱い・保管・運搬等は湿度の低い環境で行う事が望ましい。また熔融して熱媒体として使用する前に、200 程度の温度で予備加熱を行い、十分脱水してから使用する事も可能である。

【0039】

以下、本発明の組成物の製造方法を説明する。

【0040】

本発明の組成物の製造方法は、Na、K、Mg、Zn及びClを含む原料を混合する混合工程を有する。

【0041】

本発明の組成物の原料は、所望の組成を達成できるものであれば特に制限は無く、構成金属の塩化物が利用可能である。具体的には、NaCl、KCl、MgCl₂、ZnCl₂などが利用可能である。

【0042】

これらの塩化物は、構成金属の水酸化物を塩酸で中和した後、濃縮乾燥することでも得る事が出来る。また、構成金属をそのまま塩酸と反応させて塩化物を得ることも出来る。

【0043】

原料の形態についても特に制限は無く、粉末、チャンク、塊状原料、融体など様々な形態が利用可能である。粉末の場合はそのまま、チャンクや塊状原料の場合はそのまま若しくは粉碎した物を、所望の組成比となる様に秤量した後、磁性乳鉢、ブレンダー、ボールミル、などの混合手段で混合すれば十分である。

【0044】

本発明の組成物は、前述の混合物を、るつぼ等の耐熱容器に投入したものを500 ~ 600 程度の温度で熔融し、再凝固させてもよい。すなわち、本発明の組成物の製造方法は、混合工程得られた混合物を550 以上750 以下の温度で熔融する熔融工程を有することが好ましい。この場合、当該熔融物を解砕してもよい。

【0045】

また、前記熔融工程では、耐熱容器に上述原料を所望の組成比となる様に秤量した物を投入し、550 以上750 以下の温度で加熱熔融し、プロペラ等の攪拌機構により混合する事でも同様に組成物を得る事が出来る。このとき、加熱熔融した液体をポンプ等により配管内を循環させる事によっても混合効果が得られ、同様に組成物を得る事が出来る。

【発明の効果】

【0046】

本発明により、450 以上800 以下の温度下で熱媒体として利用可能であり、かつ、当該温度域における鉄系材料に対する腐食性も低いことから、再生エネルギープラント又は化学プラントにおける熱媒体として好適に利用できる組成物を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】本発明の組成物を利用した熱移送・蓄熱システムの例である。

【実施例】

【0048】

10

20

30

40

50

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。しかし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0049】

なお、実施例、比較例における各測定方法は以下の通りである。

【0050】

実施例1～40

NaCl、KCl、MgCl₂、ZnCl₂（全て和光純薬製特級グレード）の各試薬を、表1に示す組成比となる様に所定量を計り取り、乳鉢で混合した後、磁製のつぼに投入し、200℃で10時間脱水処理を施したのち、大気中500℃～600℃で1時間溶融した。得られた溶融物をるつぼから取出し、乳鉢で解砕し評価用の試料とした。

10

【0051】

（凝固温度の測定）

試料を白金製サンプルパンに秤取り、リガク製TG-DTA装置TG8120、もしくは日立ハイテクノロジー製TG-DTA装置STA7200RVを用いて、流量200ml/分の不活性ガス（ArもしくはN₂）中で、10℃/分の速度で600℃まで昇温し、30分間保持した後、10℃/分の速度で降温した際に現れる最初のピーク（初晶ピーク）について、ピークの高温側より計測した外挿温度を凝固温度とした。

【0052】

20

30

40

50

【表 1】

実施例	組成 [mol %]				凝固温度 [°C]
	NaCl	KCl	MgCl ₂	ZnCl ₂	
実施例 1	19	28.5	47.5	5	401
実施例 2	18	27	45	10	374
実施例 3	17	25.5	42.5	15	379
実施例 4	16	24	40	20	382
実施例 5	15	22.5	37.5	25	388
実施例 6	19	38	38	5	394
実施例 7	18	36	36	10	374
実施例 8	17	34	34	15	385
実施例 9	16	32	32	20	383
実施例 10	15	30	30	25	386
実施例 11	19	47.5	28.5	5	415
実施例 12	18	45	27	10	391
実施例 13	17	42.5	25.5	15	391
実施例 14	16	40	24	20	389
実施例 15	15	37.5	22.5	25	373
実施例 16	28.5	19	47.5	5	390
実施例 17	27	18	45	10	359
実施例 18	25.5	17	42.5	15	371
実施例 19	24	16	40	20	260
実施例 20	22.5	15	37.5	25	247
実施例 21	28.5	28.5	38	5	403
実施例 22	27	27	36	10	359
実施例 23	25.5	25.5	34	15	378
実施例 24	24	24	32	20	376
実施例 25	22.5	22.5	30	25	306
実施例 26	28.5	38	28.5	5	394
実施例 27	27	36	27	10	358
実施例 28	25.5	34	25.5	15	376
実施例 29	24	32	24	20	378
実施例 30	22.5	30	22.5	25	387
実施例 31	38	19	38	5	362
実施例 32	36	18	36	10	360
実施例 33	34	17	34	15	339
実施例 34	32	16	32	20	365
実施例 35	30	15	30	25	382
実施例 36	38	28.5	28.5	5	404
実施例 37	36	27	27	10	373
実施例 38	34	25.5	25.5	15	370
実施例 39	32	24	24	20	337
実施例 40	30	22.5	22.5	25	390

【0053】

実施例 1 ~ 40 の凝固温度を表 1 に示す。全ての組成に於いて凝固温度は 420 以下であった。さらに、ZnCl₂ の含有量が 10 mol % 以上の組成については、全て 400 未満の凝固温度を示した。

【0054】

比較例 1 ~ 8

NaCl、KCl、MgCl₂ (全て和光純薬製特級グレード) の各試薬を表 2 に示す組成比となる様に、実施例 1 ~ 40 と同様の手順で調合し、組成物を作製した。つぎに実施例 1 ~ 40 と同様の手順で組成物の凝固温度を求めた。ここで「-」は添加していないことを示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

【表 2】

比較例	組成 [mol %]				凝固温度 [°C]
	NaCl	KCl	MgCl ₂	ZnCl ₂	
比較例 1	20	30	50	—	463
比較例 2	20	40	40	—	459
比較例 3	20	50	30	—	452
比較例 4	30	20	50	—	454
比較例 5	30	30	40	—	447
比較例 6	30	40	30	—	457
比較例 7	40	20	40	—	439
比較例 8	40	30	30	—	447

10

【 0 0 5 6 】

比較例 1 ~ 8 の凝固温度を表 2 に示す。いずれの組成物においても、430 以上の凝固温度であった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 7 】

本発明の組成物は、再生可能エネルギープラントや化学プラントの、熱媒体や蓄熱材として利用できる。

20

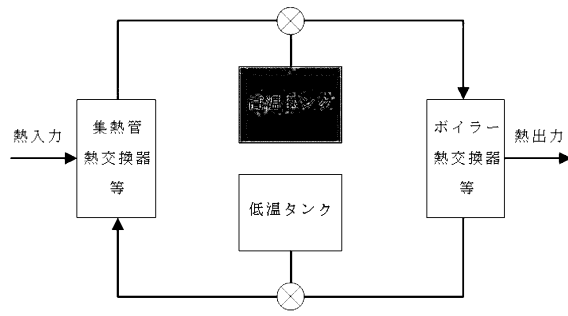
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 中国特許出願公開第102746830(CN,A)
特開平03-138389(JP,A)
特開平04-180592(JP,A)
特開平05-214544(JP,A)
特開平06-033263(JP,A)
特開平08-013193(JP,A)
特開2015-045088(JP,A)
特開2015-045090(JP,A)
中国特許出願公開第103938142(CN,A)
中国特許出願公開第104946209(CN,A)
特開2001-064635(JP,A)
特開2004-205153(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09K 5/06
F28D 17/00 - 21/00
Caplus/REGISTRY(STN)