

終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「高温太陽熱供給システム」

H26 年度～H29 年度

研究責任者：東京工業大学
教授 加藤之貴

目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究実施体制	1
3. 研究成果	2
3-1. 高温集光集熱システムの開発	
3-2. 化学蓄熱の開発	
3-3. 熱媒体の開発	
3-4. まとめ	
3-5. 今後の課題	
4. 外部発表実績	4
5. 特許出願実績	4
6. 参考文献	5

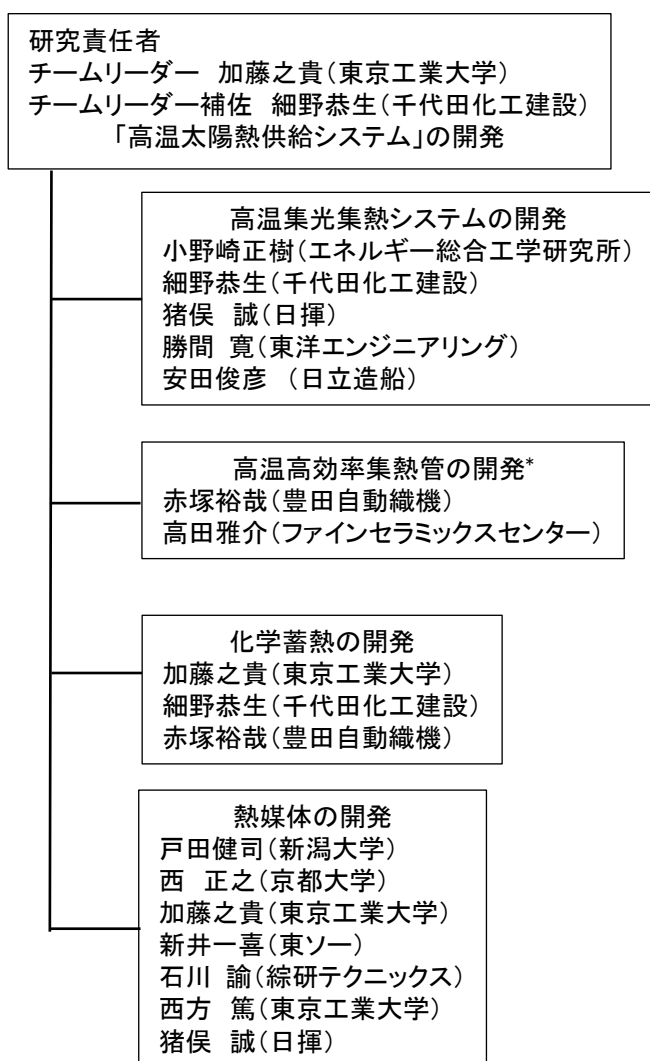
別添：各研究機関終了報告書

- ・東京工業大学（加藤）
- ・千代田化工建設株式会社
- ・日揮株式会社
- ・東洋エンジニアリング株式会社
- ・京都大学
- ・新潟大学
- ・東ソー株式会社
- ・東京工業大学（西方）
- ・綜研テクニクス株式会社
- ・(一財) エネルギー総合工学研究所
- ・日立造船株式会社

1. 本研究の目的

太陽光を高効率で集光する装置、スチール系材料の耐熱温度(650°C)程度まで集熱する装置の開発、受熱し高温に耐える蓄熱材、熱媒体、及びこれらを組み合わせた集熱・蓄熱システムを開発する。集光方式、熱媒体材料の選定を行い、効率の高い集光装置、集熱管、光学選択膜、蓄熱材、熱媒体の新規開発、集熱システムのシミュレーションを開発しその設計を行う。

2. 研究実施体制



*高温高効率集熱管の開発については平成 30 年度に実証試験実施の予定のため、別途報告を行う。

3. 研究成果

3-1. 高温集光集熱システムの開発

アンモニア 2000t/day に相当する水素製造に必要な熱および電力を供給できる 650°C 高温集光集熱システムの検討をトラフ型、フレネル型、タワー型、クロスリニア型の各集光システムについて行った。

検討の結果、例えば、トラフ型においては、プラント規模 36848MWh/day、ミラー面積 7.6km²、土地面積 19.1km² の結果を得た。

新 IS プロセスおよび新水蒸気電解プロセスへの太陽熱インテグレーション検討を行った。新 IS プロセスの場合アンモニア 2000t/day に相当する水素製造に必要な熱および電気を供給するために必要な熱量は 1500MW で、熱媒体の入熱温度は 650°C、熱媒体の戻り温度は 350°C という結果となった。新水蒸気電解プロセスへのエネルギー供給に必要な熱量は 2000MW であった。

数値解析(光線追跡、熱伝達解析、応力解析)によって、集光集熱効率、伝熱管の温度、熱歪や熱応力等を計算し、集光集熱計算を行った。結果を基に経済性の検討(設備費)を実施し、既存の硝酸塩系熱媒体と比較して設備費が-11%となった。集光集熱設備の実証プラントの構成案を作成した。実証の候補地はスペイン・アンダルシア州アルメニア県にある PSA(太陽熱研究プラットフォーム)で集光設備は汎用フレネル式を採用し、集熱規模は約 3MW であった。

3-2. 化学蓄熱の開発

化学蓄熱材料として、オルトケイ酸リチウム/二酸化炭素(Li₄SiO₄/CO₂)系を選択した。Li₄SiO₄ と Zeolite を用いた化学蓄熱システムを提案した。本化学蓄熱システムでは 650°C 及び、700°C で熱を蓄熱可能であった。Li₄SiO₄ のエネルギー密度は 730 kJ L⁻¹ であった[1,2,3]。

低コスト蓄熱材料探索のため様々な金属について、その反応性および価格を調査した。Li 系では Fe₂O₃ および ZrO₂ を利用した反応が候補として挙げられた。材料コストが 30-40% 程度まで低コスト化が期待できた。考案した K プロセスによる化学蓄熱材料のタブレット化を行い、従来よりも高い低温反応活性、耐久性が確認された。量産型タブレット Km を外注によって試作した。オルトケイ酸リチウム充填層反応器(LPR)を開発し、量産した Km タブレットを改良型充填層反応器で評価し、化学蓄熱性能が確認された。並行してゼオライト充填層反応器(ZPR)を作成し、LPR と ZPR を接続し、化学蓄熱熱駆動運転の実証に世界で初めて成功した。

化学蓄熱を伴う高温集光集熱システムを検討し、開発品熱媒体で化学蓄熱を用いた場合、硝酸塩系の2タンク蓄熱システムと比べて建設費が-18.6%となり大幅なコストダウンが見込める結果となった。

温度波法の高温適用を、硝酸塩単独系の熱伝導率の測定による妥当性を評価したのち、開発中の新規な炭酸塩、塩化物の熱伝導率を 650 °C まで、不活性ガス置換下で測定した。高温用長波長小型顕微赤外線画像システムを開発し、二酸化炭素気流下の 700°C 以上の高温観察へ応用し、Li₄SiO₄/CO₂ 系の化学反応過程の熱の可視化を行い、化学蓄熱材における炭酸化、液化、脱炭酸に相当する熱画像を捉えた。

3-3. 熱媒体の開発

5元系炭酸塩の粘度降下を目的に固相線・液相線(相対値)の測定、微結晶除去方法の構築

を行った。炭酸塩を CO₂ 雰囲気とすることで、重量減少温度が高くなることを確認した。5 元系炭酸塩は 17.9 年間のライフであることを予測した。

ステンレス鋼基材表面に処理を施す方法を提案し安定な不働態皮膜の形成によりコーティング腐食速度 2 μ m/年以下を静止浴中で達成した[3,4]。また、気密性の高い動的腐食評価装置を作製し、炭酸塩系熱媒体の動的腐食評価に表面処理テストピースを用いると、腐食速度 2.3 μ m/y に抑えられる事を確認した。

Li 系塩化物熱媒体を開発し、耐熱性 650°C以上、350°Cに於ける粘性率 100mPa \cdot s 以下の目標を達成した。さらに低コスト化が期待できる Na 系塩化物熱媒体を開発し、耐熱性、粘性率の目標を達成するとともに、原料価格を基に比較した熱媒体コストも、硝酸塩同等以下を達成した。

塩化物系熱媒体では電気防食（カソード防食）と熱媒体の脱水・脱酸素、鋼材種検討による防食を試みた。Li 系塩化物熱媒体については、電気防食により 310S 鋼の腐食速度を低減し、動的腐食環境下に於いて目標である 0.1mm/年以下を達成した。Na 系塩化物熱媒体については、脱水により Ni 材の腐食速度を低減し、静的腐食環境下に於いて目標である 0.1mm/年以下を達成した。

熱媒体の粘度を正確かつ速やかに測定する手段として回転円筒法を採用した。カップとシリンダー材に高純度アルミナを使用し、多種の熱媒体候補液体の粘度を安定して測定できた[5]。材料に応力を加えた状態（試片の U 字曲げ）で熱媒体に浸漬して腐食試験を行ったところ、残留応力による割れなどの腐食促進は認められなかった。X 線回折法による残留応力の測定などから、熱による応力緩和が起こっていることが分かった。

開発した炭酸塩熱媒および塩化物熱媒について、選定したフレネルのような線集光システムには低粘度の熱媒体が不可欠であることから粘度が低い塩化物を選定した。また、その中から最もコスト低減効果が高い Na 系塩化物熱媒を候補熱媒に選定した。

3-4. まとめ

高温集光集熱システムを構築し、炭酸塩系熱媒体を用いた検討を実施した。650°C集光集熱システムにおいてはアンモニア 2000t/day に相当する水素製造に必要な熱および電力を供給できるプラントの検討を行い、プラント規模 36848MWh/day、ミラー面積 7.6km²、土地面積 19.1km²の結果を得た。数値解析によって、経済性の検討（設備費）を実施し、既存の硝酸塩系熱媒体と比較して設備費が-11%となった。集光集熱設備の実証プラントの構成案を作成した。実証の候補地はスペイン・アンダルシア州アルメニア県にある PSA（太陽熱研究プラットフォーム）で集光設備は汎用フレネル式を採用し、集熱規模は約 3MW であった。

700°Cで蓄熱可能な熱オルトケイ酸リチウム/二酸化炭素(Li₄SiO₄/CO₂)と Zeolite を用いた化学蓄熱システムを提案した。材料エネルギー密度は 730 kJ L⁻¹と潜熱、顕熱材料に比して優れていた。Fe₂O₃ および ZrO₂ の複合により材料コストが 30-40%程度まで低コスト化が期待できた。

考案した K プロセスによる化学蓄熱材料のタブレット化を行った。オルトケイ酸リチウム充填層反応器(LPR)、ゼオライト充填層反応器(ZPR)を作成し、LPR と ZPR を接続し、化学蓄熱熱駆動運転の実証に世界で初めて成功した。化学蓄熱を伴う高温集光集熱システムを検討し、開発品熱媒体で化学蓄熱を用いた場合、硝酸塩系の2タンク蓄熱システムと比べて建設費が-18.6%となり大幅なコストダウンが見込める結果となった。温度波法の高温適用により開発中の新規な炭酸

塩、塩化物について、650℃までの熱伝導率測定に成功した。化学蓄熱材における炭酸化、液化、脱炭酸に相当する熱画像の撮影に成功した。

熱媒体については、5元系炭酸塩の粘度降下を目的に固相線・液相線(相対値)の測定、微結晶除去方法の構築を行った。ステンレス鋼基材表面に処理を施すことで炭酸塩系熱媒体のコーティングに対する腐食速度 2μm/年以下を静止浴中で達成した。また、動的腐食評価において腐食速度を 2.3μmm/y に抑えられる事を確認した。

さらに塩化物熱媒体を開発し、耐熱性、粘性率の目標を達成した。塩化物系熱媒体では電気防食(カソード防食)と熱媒体の脱水・脱酸素による防食を行い、電気防食により 310S 鋼の腐食速度を低減し、目標である 0.1mm/年以下を達成した。

開発した炭酸塩熱媒および塩化物熱媒について、選定したフレネルのような線集光システムには低粘度の熱媒体が不可欠であることから粘度が低い塩化物を選定した。また、その中から最もコスト低減効果が高い Na 系塩化物熱媒を候補熱媒に選定した。

3-5. 今後の課題

本研究により 650℃の熱媒体を用いることでの優位性は明らかになったが、商業化へ向け今後には実証していく必要がある。まずは、小規模の熱媒体循環試験および蓄熱試験を行い、そこでポンプ、バルブ、計装、配管の開発を行う。その後、集光集熱実証へと進めることで商業化へ結びつけることが可能となる

熱媒体実用化のためには、長期間の循環ループ装置を用いた腐食試験による耐久性の確認が不可欠である。

化学蓄熱装置は実用化のためのより大容量化が求められる。また、熱媒体を通しての熱交換実証試験が必要であり、循環試験装置に接続しての実証試験が課題である。溶融塩熱伝導率測定に関してはデータの安定性向上が目標である。

4. 外部発表実績

(単位：件数)

学会発表	講演	査読付論文	査読なし論文	取材	合計
21	11	5	2	1	40

5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1	特願2014-148306	ガラス組成物及び熱媒体	平成26年7月18日	国立大学法人京都大学 綜研テクニクス株式会社 東ソー株式会社
2	特願2014-153498	太陽熱集熱装置	平成26年7月29日	東洋エンジニアリング株式会社

3	特願2014-188130	ケミカルヒートポンプ、化学蓄熱システム、発電システム、水素製造システム、熱輸送システム、化学蓄熱容器	平成26年9月16日	独立行政法人科学技術振興機構
4	特願2015-69896	熔融塩型熱媒体	平成27年3月30日	綜研テクニクス株式会社
5	特願2015-099166	太陽熱集熱装置	平成27年5月14日	東洋エンジニアリング株式会社
6	特願2015-117579	熔融塩型熱媒体、熔融塩型熱媒体の使用方法及び太陽熱利用システム	平成27年6月10日	綜研テクニクス株式会社
7	特願2016-119473	熔融塩型熱媒体、熔融塩型熱媒体の使用方法及び太陽熱利用システム	平成28年6月16日	綜研テクニクス株式会社
8	PCT/JP2015/073721 (特願2014-170528)	水素製造システム、水素製造方法およびそれを用いたアンモニア製造方法	平成27年8月24日	千代田化工建設株式会社
9	特願2017-016768	組成物、製造方法およびその用途	平成29年2月1日	東ソー株式会社
10	特願2017-037070	組成物、製造方法およびその用途	平成30年3月2日	東ソー株式会社

6. 参考文献

1. Hiroki Takasu, Junichi Ryu, Yukitaka Kato, “Application of lithium orthosilicate for high-temperature thermochemical energy storage”, *Applied Energy*, 193, 74-83 (2017).
2. Hiroki Takasu, Yukitaka Kato, “Reactivity enhancement of lithium orthosilicate for thermochemical energy storage material usage”, *Energy Procedia*, 131, 94-100(2017)
3. Hiroki Takasu, Shigehiko Funayama, Naoto Uchiyama, Hitoshi Hoshino, Yoshirou Tamura, Yukitaka Kato, “Kinetic analysis of the carbonation of lithium orthosilicate using the shrinking core model”, *J. Ceramics International*, submitted (2018).
4. S. P. Sah, E. Tada and A. Nishikata, Corrosion behaviour of austenitic stainless steels in carbonate melt at 923 K under controlled CO₂-O₂ environment, *Corrosion Science*, in press (2018), <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.01.031m>
5. S. P. Sah, E. Tada and A. Nishikata, Enhancing corrosion resistance of type 310S stainless steel in carbonate melt by hot-dip aluminizing, *J. Electrochem. Soc.* submitted (2017)
6. Sun Woog KIM, Kazuyoshi UEMATSU, Kenji TODA and Mineo SATO, “Viscosity analysis of alkali metal carbonate molten salts at high temperature”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123(5), 355-358 (2015).