

第6節 溶融イオン酸化物型 (Molten Ionic Oxides) CO₂ 吸収剤の開発

東京工業大学 原田 琢也

はじめに

本節では、高温 - 液体タイプの新しい化学吸収剤として近年注目される“溶融イオン酸化物型 CO₂ 吸収剤”の特性とその技術可能性について解説する。次世代カーボンニュートラル社会の実現に不可欠とされる大規模な CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage) システムを確立するためには、その第一の技術課題である CO₂ 分離回収プロセスの大幅な低コスト化が不可欠であるが、この新しい化学吸収剤を用いた新型 CO₂ 回収法では、特に CO₂ 吸収反応に伴って放出される熱エネルギーを高効率に熱回収するという新たな技術コンセプトの導入により、高い CO₂ 反応性と回収容量を維持したまま、システム動作に必要な投入エネルギーを大幅に低減することが可能になると期待される。ここでは、この高温 - 液体タイプの新しい化学吸収剤の開発の経緯について説明した後、その有力材料として見出されたアルカリ金属ホウ酸塩系 CO₂ 吸収剤の特性について紹介する。さらに、この新しい化学吸収剤を用いた CO₂ 分離回収システムについて、そのシステム経済性評価の結果を解説し、最後に、本システムの社会実装加速へ向けた技術課題と将来展望についてまとめる。

1. 新型 CO₂ 吸収剤の開発コンセプト

1.1 各種 CO₂ 吸収剤の開発状況

一般に、酸性気体である CO₂ を燃焼排ガス、もしくは大気中から選択的に分離回収するためには、この酸性の気体と塩基性の吸収剤との間で進行する可逆的な酸・塩基中和反応が、その分離原理として利用されることが多い。例えば、現在の標準技術とされるアミン吸収法では、モノエタノールアミン (MEA) やジエチルアミン (DEA)、もしくは立体障害アミン (Hindered-Amine: KS-21™ など) などのアミン分子を水に溶解させた塩基性のアミン水溶液が、多孔質固体を用いた化学吸着法では、ポリエチレンイミン (PEI) をはじめとする塩基性ポリマーを表面担持した微粒子が、さらに高温で動作されるカルシウムルーピング法では、酸化カルシウム (CaO) をはじめとする塩基性のアルカリ土類金属酸化物が、それぞれ CO₂ と選択的な反応性を有する吸収剤として利用されている。これらの各種 CO₂ 吸収剤の特徴とその反応特性の詳細については他節で解説されている通りであるが、一般に、この塩基性物質と CO₂ の相互作用の強弱が、その CO₂ 吸放出特性に大きく影響する。この相互作用の程度は、CO₂ と塩基性物質の間で進行する酸 - 塩基反応の反応エンタルピー変化 (ΔH_r) で数値化され、この値が大きい材料ほど、より強く、そして効率的に CO₂ の吸収もしくは吸着が可能である¹⁻³⁾。一方で、実用的な CO₂ 分離回収システムでは、CO₂ を取り込んだ吸収剤から再び CO₂ を放出させて吸収剤を再生し、この吸収剤を繰り返し使用することも考慮する必要がある。この吸収剤の再生には ΔH_r に相当するエネルギーを与える必要があり、その投入エネルギーの大きさがシステム動作に必要なエネルギー量を決定する。燃焼排ガスや大気中から CO₂ をより高効率に選択回収するためには、より ΔH_r が大きい塩基性材料を使用する方が有利であるが、逆に反応プロセスのエネルギーコストを低減するためには、より ΔH_r が小さい材料を使用する方が好ましい。

このトレードオフの関係にある CO₂ 吸収性とエネルギーコストをいかに両立させるか、これが高効率で低コストの次世代 CO₂ 回収システムの開発へ向けた重要な技術課題であると言える。その中で、これまでは特に ΔH_r が比較的小さい CO₂ 吸収剤を選定し、その反応性をいかに向上させるか、という観点からの研究が多くなされてきた¹⁻¹⁰⁾。例えば、アミン吸収法に使用される水溶性アミンについて、 ΔH_r の値が MEA をはじめとする 1 級アミンよりも小さい 2 級、3 級アミンに着目し、その分子構造の最適化により CO₂ の反応性を向上させる検討が行われてきた¹⁻³⁾。その中で、イソプロピルアミノエタノール (IPAE) や N-ブチルアミノエタノール (N-BAE) などのアミンが、MEA と比較してその ΔH_r が $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上小さい値を有しながら ($\Delta H_{r_MEA}=86.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{r_IPAE}=63.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{r_N-BAE}=63.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), MEA と同程度の CO₂ 吸収速度を示すことなどが明らかとされている¹⁻³⁾。また塩基性の金属酸化物を用いた

高温動作型の CO₂ 回収プロセスにおいては、カルシウムルーピング法に使用される CaO ($\Delta H_{r, \text{CaO}}=170.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) よりもその ΔH_r が $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上小さい MgO ($\Delta H_{r, \text{MgO}} \sim 97.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) が新たな CO₂ 吸収剤として近年注目され^{4,6)}、その中で特にこの MgO の CO₂ 吸収特性 (反応速度, 吸収容量, サイクル安定性, ...) を粒子表面への溶融アルカリ金属硝酸塩の被覆により大幅に向上させる技術などが確立されている⁷⁻¹⁰⁾。

1.2 溶融イオン酸化物型 CO₂ 吸収剤の開発のねらいとコンセプト

これに対し、CO₂ 回収システムの運用に必要なエネルギーコストを低減するために、著者らが注目するもう一つの技術アプローチが、 ΔH_r を低減する代わりに CO₂ 吸収時に外部へ放出される発熱を排熱回収ボイラー (HRSG: Heat Recovery Steam Generator) により高効率に熱回収し、電気エネルギーに変換して再利用するという方法である。一般に、CO₂ 吸収時と CO₂ 放出時の温度差による反応のエンタルピーの変化は小さい ($\Delta H_{r, \text{abs}} \approx \Delta H_{r, \text{des}}$) ことを考慮すると、吸収剤を再生する際に投入しなければならない熱エネルギー (Q_d) と、CO₂ 吸収時に外部に放出される熱エネルギー (Q_a) の絶対値はほぼ等しい。そこでこの放熱エネルギーを回収し効率的に電気エネルギーへと変換・再利用することが出来れば、この CO₂ 回収システムの運用に消費される実質的なエネルギー量は大きく低減されることになる。一般に、排熱回収による熱エネルギーの電気エネルギーへの変換効率 η は、次のカルノーの式 (式 (1)) に従ってその熱源 (高温熱源) の温度 (T_H) とヒートシンク (低温熱源) の温度 (T_L) の差が大きいほど高い。

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1)$$

そのため、CO₂ 吸収時の発熱を高温熱源として熱回収することを考えた場合、より高い温度で CO₂ 吸収反応が進むプロセスの方が、より好適であると考えられる。これまでに報告されている各種 CO₂ 吸収剤のプロセス動作温度について図 1 に示す¹¹⁾。この中で、例えばアミン吸収法では 40°C 近傍の室温近傍の温度で CO₂ 吸収反応が進行する^{12,13)}。そのためこの時に排出される低温の熱エネルギーを効率的に電気エネルギーへと変換することは難しい^{14,15)}。一方で、カルシウムルーピングなどの高温動作型 CO₂ 吸収法では、その CO₂ 吸収プロセスの反応温度は 600°C 以上と高い。この温度は、石炭ガス化複合発電 (IGCC) や天然ガス複合発電 (NGCC) などのガスタービン排ガスの温度に匹敵し、その熱エネルギーから電気エネルギーへの高効率のエネルギー変換が可能であると期待される¹⁶⁻¹⁸⁾。

またこの熱回収 - 発電システムでは、その熱源温度と共に、熱源から熱輸送媒体 (水蒸気) への熱伝達特性もそのエネルギー変換効率を大きく左右する。CaO を CO₂ 吸収剤として使用するカルシウムルーピング法では、一般に固体粉末状の CaO を、吸収塔、再生塔、そしてそれらをつなぐ輸送管内を空気輸送し、さらにサイクロン装置を用いて気固分離させる、いわゆる流動床反応器 (CFDs: Circulating Fluidized Beds) が用いられる¹⁹⁻²¹⁾。この時、CO₂ との反応により発熱源となる流動粉末と、吸収塔内部に挿入された熱交換器を流れる熱輸送媒体との間の熱伝達率は、流動される粉末の浮遊密度に大きく依存し、大容量の燃焼排ガスを大流量で処理する時のように希薄な浮遊密度となる条件下ではその熱伝達率は大きく制限される²²⁻²⁵⁾。これに対し、溶融塩をはじめとする溶融液体がその熱源として用いられる場合には、それが反応器内に挿入された蒸気発生管表面に高密度の液膜を形成することで高効率の熱伝達が可能となる²⁶⁻³⁰⁾。このような溶融液体を熱源とする熱交換システムについては、既に、集光型太陽熱発電 (CSP: Concentrating Solar Power)³¹⁻³⁴⁾ や溶融塩型原子炉 (MSR: Molten Salt Reactor)³⁵⁻³⁷⁾ などの分野において多くの技術検討が進められ、各種形状のシェル / チューブ型熱交換器^{29,30,38)} やスパイラル溝付き熱交換チューブ^{27,39)} など、その熱輸送効率を向上させるための様々な技術も確立されている。そこで CO₂ 回収システムにおいても、このような溶融液体を CO₂ 吸収剤として用いることが出来れば、その CO₂ 吸収反応に伴う発熱を高効率に熱回収し、電気エネルギーへと変換することが出来ると期待される。またこのような流動性を有する溶融液体型の CO₂ 吸収剤では、吸収塔と再生塔間の吸収剤のサイクル循環を送液ポンプにより容易に実施できるというプロセス技術上の優位性もある。

しかしながらこれまで、優れた熱安定性と高い CO₂ 吸脱着性を併せ持つ高温 - 液体型の CO₂ 吸収剤については殆どその報告事例がなかった。その中で、MgO や CaO などの塩基性金属酸化物の微粒子をアルカリ金属硝酸塩や炭酸塩、

もしくは有機イオン液体中へ分散させたコロイド分散型 CO₂ 吸収剤⁴⁰⁾ や微粒子懸濁スラリー^{41,42)}、さらには電気化学還元によって CO₂ 吸収性を付与した溶融炭酸塩⁴³⁾ を流動性の吸収剤として利用する技術などが提案されてきたが、これらはいずれもその反応速度、吸収容量、そして液体流動性(粘性)の観点で課題があり、高効率の CO₂ 吸収 - 熱回収を行うことは難しかった。

このような技術背景から、著者らは、新たに単相の液体として高い CO₂ 反応性と吸収容量を有し、かつ優れた熱安定性と液体流動性を併せ持つ新材料の探索を行った。そしてその結果、溶融イオン酸化物、特に低融点のアルカリ金属ホウ酸塩からなる塩基性の溶融塩が、これらの要求特性を満たす優れた高温 - 液体型 CO₂ 吸収剤として有効であることが新たに見出された(図1)⁴⁴⁾。

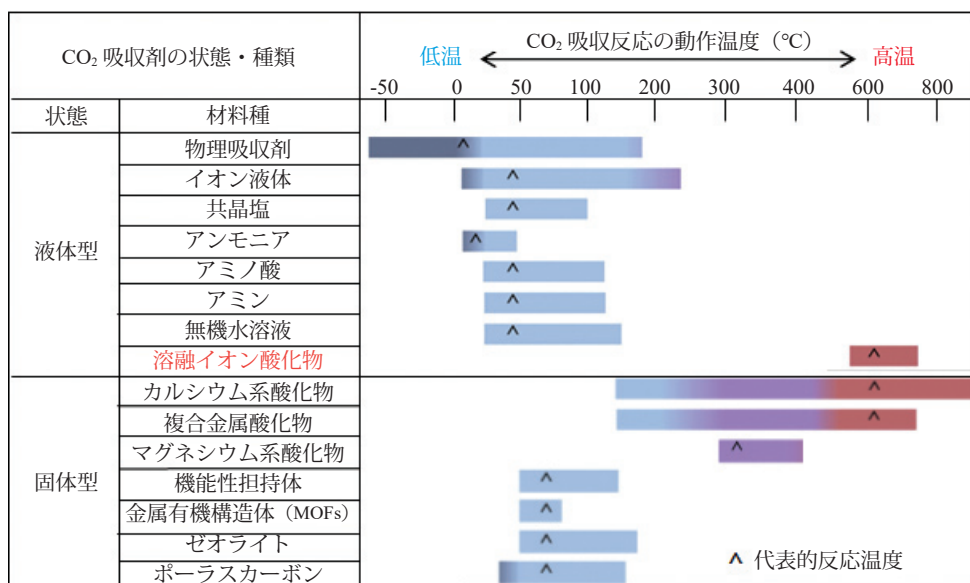


図1 各種 CO₂ 吸収剤の動作温度の比較¹¹⁾ (文献 11, 表 2 を元に加筆修正して転載)

2. 溶融アルカリ金属ホウ酸塩 (A_{1-x}B_xO_y) の発見とその特性

2.1 材料探索の方針

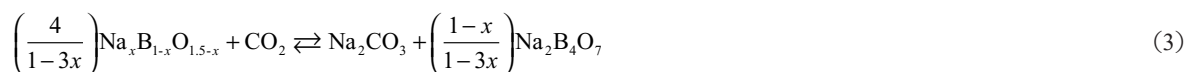
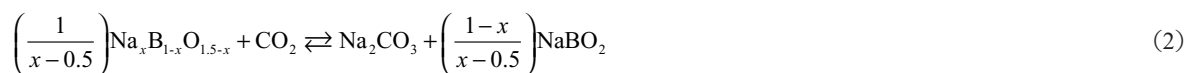
前項で述べたように、著者らは高い動作温度域においても熱的に安定で、かつ高効率に CO₂ の吸脱着と熱輸送が可能な新しい高温 - 液体型 CO₂ 吸収剤として、特にアルカリ金属ホウ酸塩からなる塩基性の溶融塩に着目した。一般に溶融塩とは、陽イオンと陰イオンの結合によって形成された塩や酸化物が、その融点 (T_m) 以上の温度において融解し、液体状態となった物質のことを指し、その広い温度域での液体流動性、優れた熱安定性、高い導電性、低い蒸気圧、大きい熱容量などの特性を生かし、アルミニウムやナトリウム等の電解精錬液、燃料電池の電解質、さらには太陽熱発電や溶融塩型原子炉の蓄熱・熱輸送媒体など、様々な工業用途に利用されている⁴⁵⁻⁴⁹⁾。この溶融塩の酸 - 塩基性については、溶融塩中の酸素イオン (O²⁻ イオン) 活量に着目した Lux-Flood モデルによってよく説明されているが⁵⁰⁻⁵⁴⁾、特に酸性の気体である CO₂ の吸収剤としては、塩基性、つまり酸素イオン活量の大きい溶融塩を選定する必要がある。一般に溶融塩の酸素イオン活量の正確な測定は難しいが、この活量は溶融塩と酸性ガスの反応により生成した炭酸塩、もしくは硫酸塩の熱分解に伴うエンタルピー変化の大きさによって評価され、特にアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンをカチオン種として含む溶融酸化物において高い塩基性を示すことが確認されている⁵⁰⁻⁵²⁾。またこの溶融塩を構成するアニオン種の寄与に関して、リン酸イオン、ホウ酸イオン、ケイ酸イオン、チタン酸イオンの順に酸性度が下がる (PO₃⁻ > BO₂⁻ ≥ SiO₃²⁻ > TiO₃²⁻)、つまり、酸素イオン活量が増大することも明らかとされている⁵⁰⁾。また CO₂ を吸収して炭酸イオンもしくは炭酸塩を形成した溶融塩から、再び CO₂ を放出させて吸収剤を再生するという観点からは、これらの炭酸イオンや炭酸塩が、工業プロセスとして運用可能な温度・圧力

条件下で可逆的に分解できることも不可欠な条件である。そのためには、この溶融塩の塩基性が高すぎても吸収剤として使えず、その適切な条件を特定する必要がある。さらにこの溶融塩型 CO₂ 吸収剤の運用温度域を広く確保するという観点からは、より融点が低く、且つより高い温度まで分解や揮発されない高い熱安定性を有した材料が好ましい^{55,56)}。溶融塩の融点はその構成イオンの種類によってさまざま値を取り得るが、特に異なるイオン半径を持つ複数の塩の混合による共晶効果により、それぞれ単体の塩の融点よりも低下することが知られている⁵⁷⁾。また溶融塩の熱安定性は、カチオン種、アニオン種の熱安定性、さらに陽イオン種と陰イオン種のイオン相互作用によっても左右される⁵⁸⁻⁶⁰⁾。このような溶融塩の塩基性、融点、熱安定性の観点から、新しい CO₂ 吸収剤の候補として見出された溶融塩が、ここで紹介する溶融アルカリ金属ホウ酸塩である^{44,61-63)}。

2.2 溶融アルカリ金属ホウ酸塩の特性

2.2.1 合成方法とその材料特性

溶融アルカリ金属ホウ酸塩とは、アルカリ金属イオン ($A^+ = Li^+, Na^+, K^+, \dots$) とホウ素イオン (B^{3+})、そして酸素イオン (O^{2-}) から形成される複合塩がその融点以上の温度で液体化した溶融イオン酸化物であり、一般に $A_xB_{1-x}O_y$ と表される。そのサンプルは、アルカリ金属水酸化物とホウ酸を適切な混合比でイオン交換水中に溶解させた水溶液から、その水分を蒸発・乾燥させることで得られた混合析出物を、大気中 400°C で焼成、さらに不活性雰囲気中で 650 ~ 800°C の温度で熱処理することで合成される^{44,64)}。ここでアルカリ金属種、もしくはその混合比 (x) によって、その融点および塩基性度が変化する。アルカリ金属種としてナトリウム (Na) を選択した場合 (ナトリウムホウ酸塩: $Na_xB_{1-x}O_y$) の相平衡状態図を図 2 に示す。これを見れば、Na 混合比 x の異なる幾つかの安定な化合物 (Na_3BO_3 , $Na_4B_2O_5$, $Na_6B_4O_9$, $NaBO_2, \dots$) が存在し、それぞれ異なる融点 (T_m) を持つことが分かる。このうちもっとも融点が低下するのは $x \sim 0.82$ の共晶組成であり、 $T_m \sim 450^\circ\text{C}$ となる。またその塩基性については、Na の混合比率 x が高いほど強まり、特に $x > 0.5$ において、式 (2) (3) で表される可逆反応により CO₂ を吸収して炭酸ナトリウムと副生成物とメタホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウムなどが生成される。



CO₂ 吸収反応が高速に進行するのは、その動作温度が融点以上で、それぞれの化合物が液体の溶融イオン状態となっている場合である。この時、溶融イオンの中には化合物の電離によって生成されたアルカリ金属イオン (A^+)、ホウ素イオン (B^{3+}) に加え、各種ホウ酸イオン (BO_3^{3-} , $B_4O_9^{2-}$, BO_2^-)、そして酸素イオン (O^{2-}) が平衡状態を保って共存していると考えられる^{61,62)}。そしてこの溶融イオン中の酸素イオン O^{2-} と CO₂ との反応により CO₂ の吸収反応が進行する。これまでの実験の結果、特にアルカリ金属イオンの混合比率が $x=0.75$ の場合に、その CO₂ 吸収量が最大となることが確認されている⁶⁴⁾。

溶融アルカリ金属ホウ酸塩による CO₂ 吸収反応では、そのアルカリ金属イオンの種類とその混合比により、CO₂ との反応生成物が固体の炭酸塩 (A_2CO_3) として生成される場合と、溶融塩中でイオン化された炭酸イオン (CO_3^{2-}) として生成される 2 つの場合があり、それぞれ液 → 固 (Liquid-to-Solid) 系と液 → 液 (Liquid-to-Liquid) 系として分類される^{44,64)}。図 3 に液 → 固系、液 → 液系のそれぞれの代表的組成である $Na_xB_{1-x}O_y$ ($x=0.75$) と $(Li_{0.5}Na_{0.5})_xB_{1-x}O_y$ ($x=0.75$) について、600°C での CO₂ の反応前後での相の状態を高温 X 線回折 (HT-XRD) 測定によって確認した結果を示す⁴⁴⁾。これを見れば、両サンプルとも CO₂ との反応前はそれぞれ融点以上の温度である 600°C において液体状態にあり、XRD 測定用のサンプルフォルダとして用いた Pt 基板の結晶ピークしか見られないのに対し、CO₂ 吸収後は、前者のサンプルにおいてはその反応生成物である炭酸塩 (Na_2CO_3) と副生成物の $Na_2B_4O_7$ が固体結晶として析出し、一方で後者のサンプルにおいては CO₂ 吸収後も反応前同様に Pt 基板のピークしか確認されず、反応生成物が液体状態を維持していることが分かる。この相違はアルカリ金属種の組成による、生成物の融点の相違によるものと理解出来る。

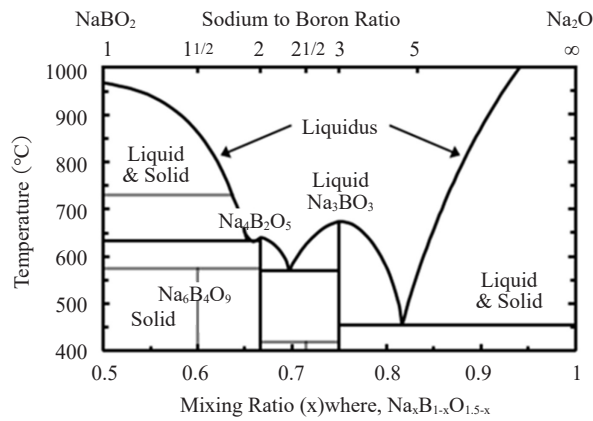


図2 ナトリウムホウ酸塩 ($\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$) の相平衡状態図 (文献 64, 図 2 (a) を元の一部加筆して転載)

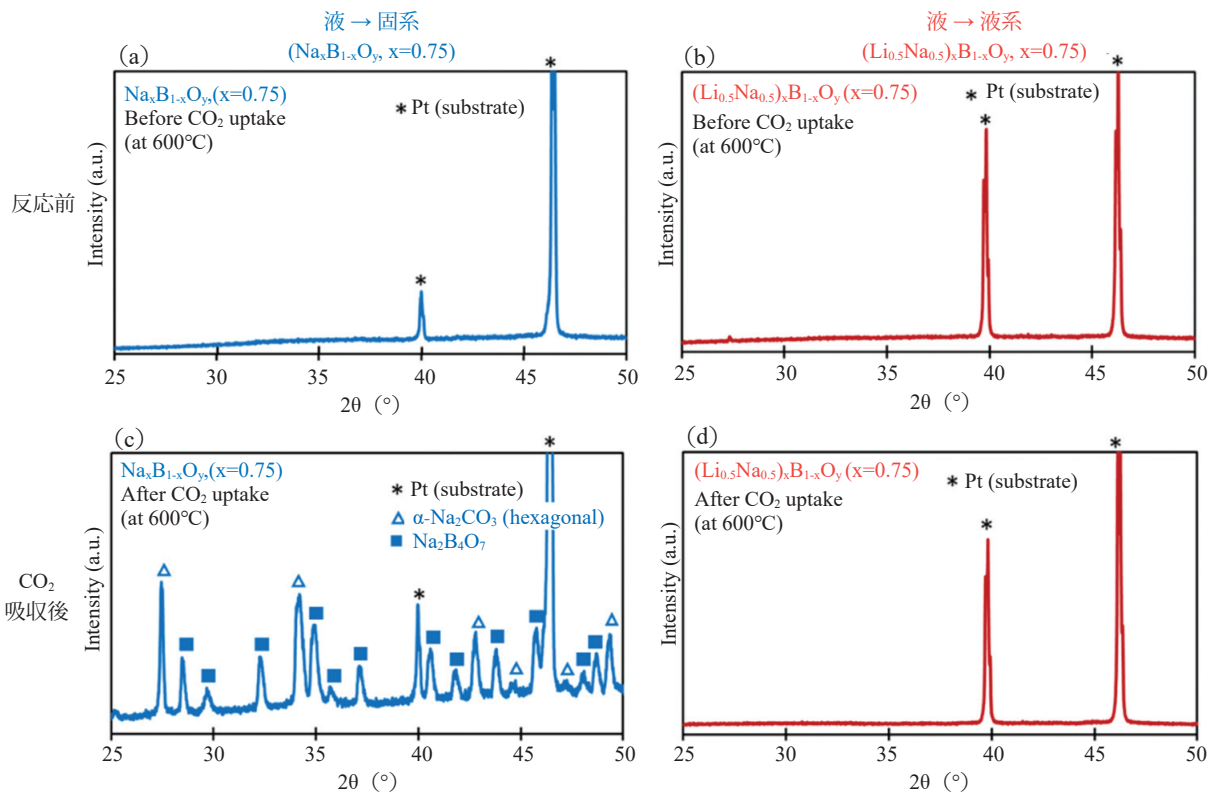


図3 600°Cでの CO_2 吸収にともなうアルカリ金属ホウ酸塩のHT-XRDスペクトルの変化。(a)液→固系 ($\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$)) 反応前, (b)液→液系 ($(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$)) 反応前, (c)液→固系 ($\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$)) CO_2 吸収後, (d)液→液系 ($(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$)) CO_2 吸収後。(文献 44, 図 4 を一部加筆し転載)

2.2.2 CO_2 吸・脱着特性

まず液→固 (Liquid-to-Solid) 系の熔融アルカリ金属ホウ酸塩の代表例として $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) の CO_2 吸収特性を評価した結果を図 4 (a) に示す。このグラフは、450 ~ 700°C のそれぞれ異なる温度において、100% CO_2 (大気圧) 下での CO_2 吸収量 (Q) の時間変化を熱重量分析装置 (TGA) により測定したものである。これを見ると、500°C 以上の温度において、 $5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ を超える大容量の CO_2 が吸収されていることが確認できる。特に 550°C 以上の温度ではその CO_2 吸収速度は極めて速く、650°C ではその全吸収容量 ($\sim 5.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) の 99% 以上の CO_2 吸収が反応開始後 1 分以内に完了している。一方で、より低温の 450°C においては、 CO_2 の吸収はほとんど進行していない。この $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) の融点が $\sim 550^\circ\text{C}$ であることを考慮すると、上記の急速な CO_2 吸収反応は吸収剤が溶融し、その液体状態において活性化される現象であると理解することが出来る。

図4 (b) に、この $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) の 600°C における CO_2 吸収曲線と、一般的な固体型 CO_2 吸収剤 (CaO , Li_3BO_3) の同じく 600°C での CO_2 吸収曲線との比較を示す。これを見れば、 CaO や Li_3BO_3 などの固体型 CO_2 吸収剤では、その CO_2 吸収速度が反応の進行とともに減速し、吸収量は緩やかに上昇していくのに対し、熔融ナトリウムホウ酸塩では、このような反応率の減速なく、平衡容量まで数分以内に急速に立ち上がっていることが分かる。一般に固体型 CO_2 吸収剤における減速的な CO_2 吸収挙動は、 CO_2 との反応で固体表面に形成される生成物層中の物質拡散 (Product layer diffusion) 律速モデルによりよく説明されているが^{65,66}、この $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) において確認された急速な CO_2 吸収反応は、熔融アルカリ金属ホウ酸塩ではこのような反応を律速する表面生成物層の形成がないことを示唆していると考えられる。

図4 (c) に $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) の CO_2 放出特性の評価結果として、特に 600°C で 10 分間 CO_2 を吸収させた後、その導入ガスを不活性ガス (窒素) に切り替えた際の、各温度下での CO_2 放出曲線について示す。この結果から、 $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) によって吸収された CO_2 は、不活性雰囲気下において、 650°C 以上の温度で容易に脱離放出されることが分かる。またこの脱離はより高温ほど急速に進行することも確認できる。これらのデータから、この $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) ではその適切な温度、 CO_2 分圧スイングにより、高速かつ可逆的に大容量の CO_2 を吸放出させることが可能であることが確認できる。

次に液 → 液 (Liquid-to-Liquid) 系の熔融アルカリ金属ホウ酸塩の代表例として、 $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) に対する、それぞれ異なる温度での 100% CO_2 雰囲気下の CO_2 吸収曲線を図5(a) に示す。この場合も上述の $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) と同様に、特に 550°C 以上の温度で、急速かつ大容量の CO_2 吸収性を有することが確認できる。またその吸収容量は $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) の場合より大きく、 550°C で $8.2 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ の CO_2 が吸収されている。また図5 (b) に示した CO_2 放出曲線の結果から、同じく CO_2 吸収後、その導入ガスを不活性雰囲気に切り替え 650°C 以上に昇温することで、吸収した CO_2 の大部分を脱離放出することが可能であることが分かる。

液 → 固系の $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) と液 → 液系の $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) の CO_2 吸収特性の相違として、その CO_2 ガス濃度依存性が確認されている。図6 (a), (b) に、それぞれ $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) と $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) について、 600°C における CO_2 吸収曲線の CO_2 濃度依存性について調べた結果を示す⁶⁴。これを見れば、液 → 固系の $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) では、その吸収容量が 100% CO_2 から 0.5% まで変わらず一定値をとるのに対し、液 → 液系の $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) では、 CO_2 濃度の低下に従って、その吸収容量が徐々に低下することが分かる。この相違は、液 → 固系吸収剤においては、 CO_2 吸収後、低い過飽和状態を経て速やかに固体炭酸塩の生成物が核生成されることで、液中の炭酸イオン (CO_3^{2-}) 濃度が低く抑えられるのに対し、液 → 液系の吸収剤では、反応の進行とともに液中に CO_3^{2-} が蓄積され、それによって反応の化学平衡が反応物側にシフトするためであると考えられる^{44,64}。

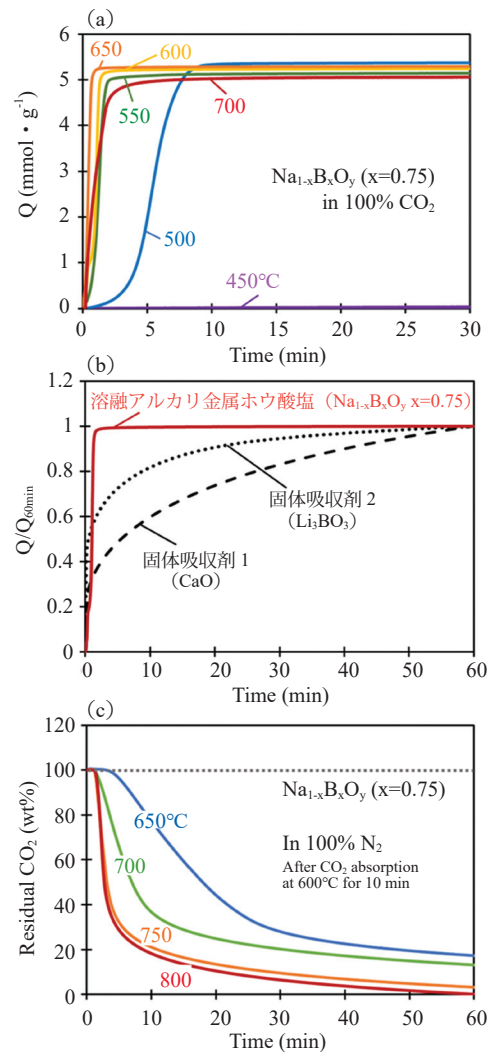


図4 (a) $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) の CO_2 吸収曲線, (b) $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) と代表的な固体型 CO_2 吸収剤の 600°C での CO_2 吸収曲線の比較, (c) $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) の CO_2 放出曲線。(文献 44, 図 1 (b) - (d) を元に一部修正して転載)

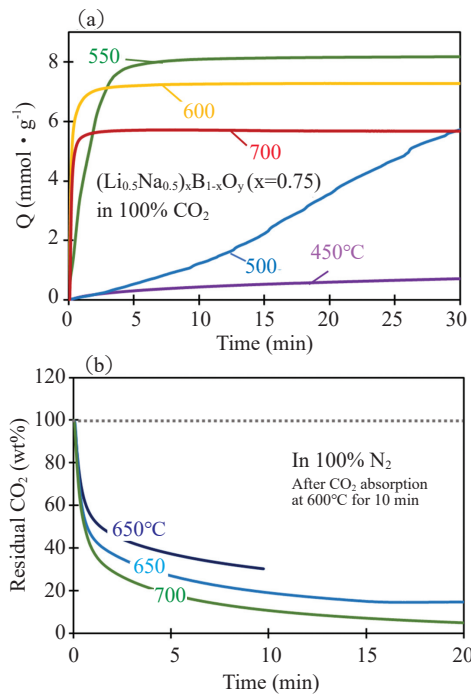


図5 $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) の CO_2 吸放出特性: (a) CO_2 吸収曲線, (b) CO_2 放出曲線

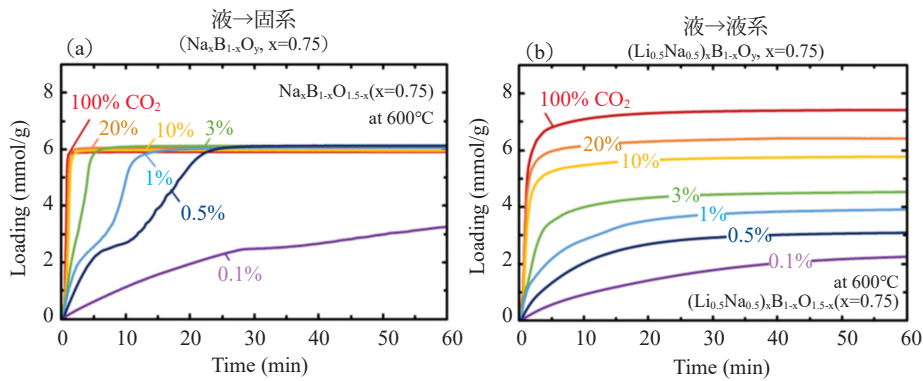


図6 600°Cでの CO_2 吸収曲線の CO_2 濃度依存性: (a) 液→固系吸収剤 ($\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$, $x=0.75$), (b) 液→液系吸収剤 ($(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$, $x=0.75$)。 (文献 64, 図 7 (a), (e)) を一部修正して転載

2.2.3 サイクル特性

CO_2 吸収剤の商用プロセスでの利用を考える場合、その CO_2 吸収 - 放出特性のサイクル安定性は極めて重要な特性要件の一つと言えるが、溶融アルカリ金属ホウ酸塩 CO_2 吸収剤は、その液 → 固系、液 → 液系ともに優れたサイクル安定性を有することが確認されている⁴⁴⁾。図 7 (a), (b) にそれぞれ $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) と $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) について、 CO_2 吸放出曲線のサイクル安定性を調べた結果について示す。これを見れば、両サンプルとも、その CO_2 吸収 - 放出挙動は、その反応速度、吸収容量ともにその反応サイクル数に全く依存せず、極めて安定していることが確認できる。この結果は、一般にサイクル回数の増加と共に吸収量が減少する固体型 CO_2 吸収剤とは大きく異なる、溶融アルカリ金属ホウ酸塩の CO_2 吸収剤としての材料優位性を示す結果と言える。この優れたサイクル安定性は、従来の固体型吸収剤で見られる繰り返し反応による粒子焼結や粒成長、もしくは生成物残留などによる材料劣化が、液体である溶融アルカリホウ酸塩では本質的に起こらないためであると理解されている⁴⁴⁾。このサイクル安定性は、この CO_2 吸放出のサイクル数がさらに大幅に増加しても全く変わらないことが、特に $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) に関する 1000 回のサイクル試験などによって確認されている⁶⁷⁾。

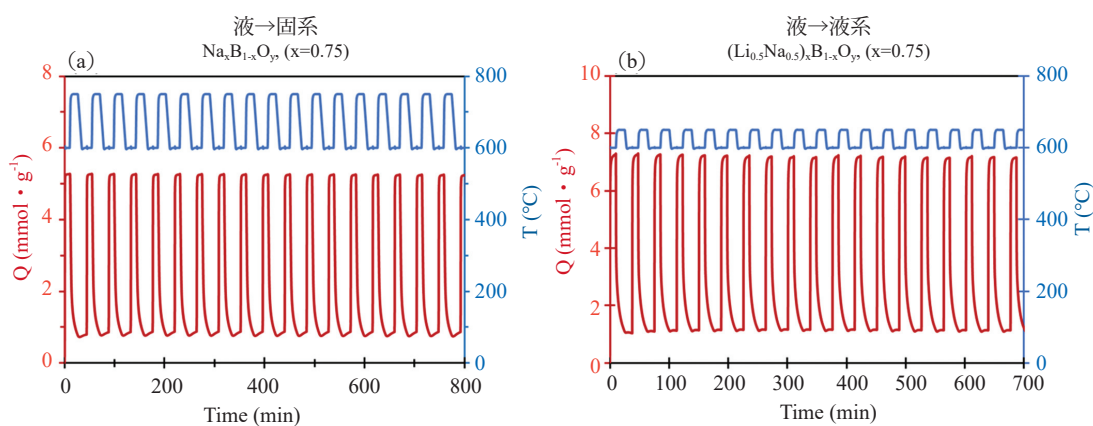


図7 温度・分圧同時スイングによるCO₂吸放出サイクル特性。(a)液→固系吸収剤(Na_xB_{1-x}O_y (x=0.75)), (b)液→液系吸収剤 ((Li_{0.5}Na_{0.5})_xB_{1-x}O_y (x=0.75))。(文献44, 図1(e), 図2(b)を一部修正して転載)

2.2.4 部材材料の反応性

高温の熔融液体であるアルカリ金属ホウ酸塩を吸収剤として用いたCO₂回収システムにおいては、その熔融液体とCO₂を含む排気ガスとを接触反応させる吸収塔、回収したCO₂の取り出しと吸収剤の再生を行う再生塔、さらにはこの両者をつなぐ吸収剤の循環配管や送液ポンプなど、熔融液体と直接接触する部材の選定も重要な技術要素の一つと言える。一般に、塩基性の熔融塩に対してはニッケル系の合金が高い耐食性・安定性を有していることが報告されているが^{68,69}、特にこの塩基性の熔融アルカリ金属ホウ酸塩のCO₂吸収、放出過程において、溶出や腐食劣化のない容器材料およびその処理条件を特定することは、その反応システムの実用化において不可欠である。このような理由から、特に耐食性金属として知られるステンレス (Stainless-316)、チタン (Titanium)、インコネル (Inconel-600)、ニッケル (Nickel-200/201) の4種類の材料について、この熔融アルカリ金属ホウ酸塩の動作条件下での材料安定性が評価されている⁶⁷。まず図8(a)に、この4種類の金属管の中に熔融アルカリ金属ホウ酸塩としてNa_xB_{1-x}O_y (x=0.75)を導入し、600~800°Cの温度で合計100hのCO₂吸脱着試験を行った熔融塩サンプルについて、HT-XRDにより700°C窒素中でその結晶相の同定を行った結果を示す。これを見れば、特にステンレス、チタン中でCO₂吸脱着反応させた熔融塩中にはそれぞれFeO、Na₂Ti₃O₇の結晶が生成されていることが分かる。この結果は、この両金属から熔融塩中にFeイオンおよびTiイオンが溶出し、新たな酸化物が析出生成されたことを示唆している。一方で、インコネルやニッケル管において反応させたサンプルでは、このような化合物の生成に由来するピークは見られず、より優れた材料安定性を有していることが分かる。次に、ステンレス、インコネル、ニッケルの3種類の金属管中でCO₂吸脱着試験後に回収されたサンプルについて、ICPによる溶出イオン成分の分析が行われた結果を図8(b)に示す。これを見ると、特にステンレス、インコネルで反応させたサンプル中には高濃度の鉄イオンが溶出されている一方で、ニッケル管中で反応させたサンプルでは、ニッケルイオンの溶出は僅かであった。これらの結果から、高温でCO₂吸脱着反応を行う熔融アルカリホウ酸塩に対して、特にニッケルが高い安定性と耐食性を示すことが確認された⁶⁷。

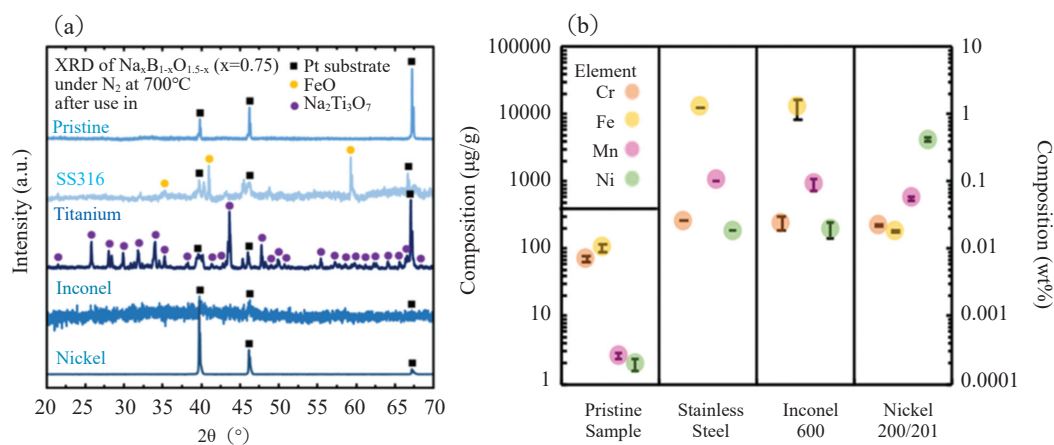


図8 (a) 各種金属管中で $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) を $600\text{--}800^\circ\text{C}$ の温度で合計 100 時間の CO_2 の吸脱着試験を行った溶融塩サンプルについて、HT-XRD により 700°C 窒素中でその結晶相の同定を行った結果。(b) 各種金属管中で CO_2 吸脱着試験後に回収されたサンプルの ICP による溶出イオン成分の分析の結果。(文献 67, 図 3 (a), 図 4 を転載)

2.2.5 不純物ガス (SO_2 , NO_2) 反応性

石炭や重油などの燃焼によって排出される燃焼排ガスからの CO_2 回収プロセスの構築を考えた場合、これらの排ガス中に CO_2 と一緒に含まれる SO_2 や NO_2 などの酸性ガスの除去も重要な技術課題の一つに数えられる。これらの各種酸性ガスに対する溶融アルカリ金属ホウ酸塩の反応性についても評価がされている⁷⁰⁾。まず図 9 (a), (c) に、それぞれ $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) と $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) において、濃度の異なる SO_2 ガスの吸脱着曲線について調べられた結果を示す。これを見ると、両サンプルともに、1%以下の低濃度の SO_2 ガスを急速に、また同一濃度の CO_2 ガスよりも大容量に吸収することが分かる。一方で、この SO_2 吸収体は反応ガスを不活性ガスへ切り替えても CO_2 吸収体とは異なり、その吸収ガスを脱離放出しなかった。この SO_2 ガス反応後のサンプルの XRD 解析 (図 9 (b), (d)) の結果、 SO_2 ガスとの反応により難分解性の亜硫酸塩 (Na_2SO_3) および硫酸塩 (Na_2SO_4 , LiNaSO_4) が形成されることが確認された。次に $\text{Na}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_y$ ($x=0.75$) における同じく酸性ガスである NO_2 ガスに対する反応性について、その NO_2 吸放出曲線と反応生成物の XRD スペクトルをそれぞれ図 10 (a), (b) に示す。この結果を見れば、 NO_2 ガスとの反応では亜硝酸塩 (NaNO_2) が生成されつつ NO_2 が吸収されるが、その反応ガスを不活性ガスへ切り替えることで、この吸収された NO_2 が再び可逆的に放出されることが分かる。これらの結果から、溶融アルカリ金属ホウ酸塩を吸収剤として用いることで、燃焼排ガス中に含まれる SO_2 や NO_2 などの各種酸性ガスについても、 CO_2 と同時に吸収除去することが可能であることが確認された。そして、特に難分解性の固体結晶となる SO_2 との反応生成物は固液分離フィルターを使用することで、また 600°C 前後の比較的低温で熱分解される NO_2 との反応生成物は、その分解プロセス温度を CO_2 の放出再生時のプロセス温度よりも低く設定することで、それぞれ別々に分離回収することが可能であることが分かった。

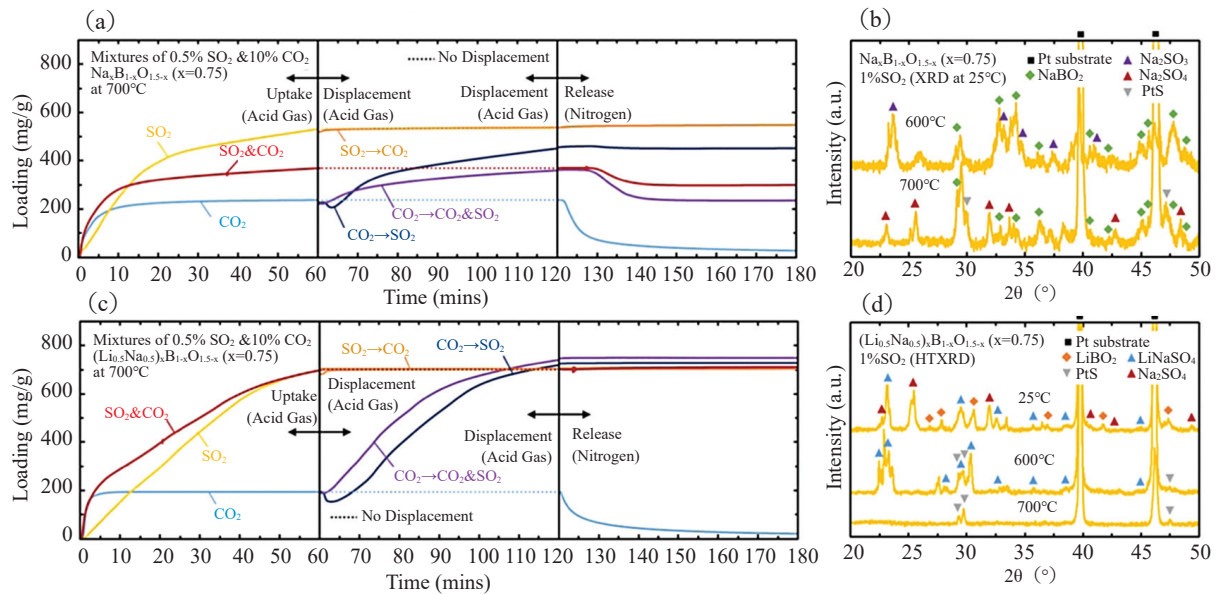


図9 SO₂ および SO₂&CO₂ 混合ガスの吸脱着曲線：(a) Na_xB_{1-x}O_y (x=0.75), (c) (Li_{0.5}Na_{0.5})_xB_{1-x}O_y (x=0.75)。SO₂ 吸収反応後サンプルの HT-XRD スペクトル：(b) Na_xB_{1-x}O_y (x=0.75), (d) (Li_{0.5}Na_{0.5})_xB_{1-x}O_y (x=0.75)。 (文献 70, 図 2 (b), (d), 図 3 (b), (d) を転載)

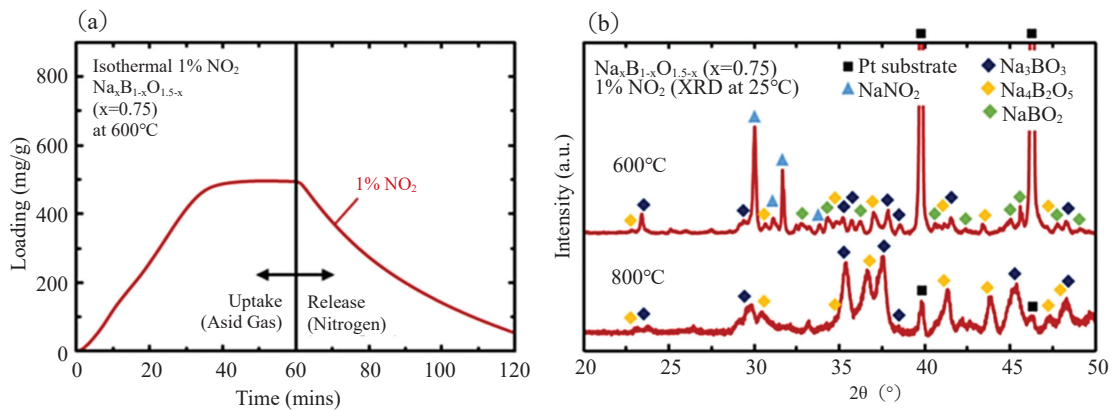


図10 (a) Na_xB_{1-x}O_y (x=0.75) における 1% NO₂ ガスの吸脱着曲線, (b) NO₂ ガス吸収反応後サンプルの HT-XRD スペクトル。 (文献 70, 図 4 (c), (b) を転載)

2.2.6 溶融イオン酸化物型 CO₂ 吸収剤の特性のまとめ

以上の結果より、溶融イオン酸化物型 CO₂ 吸収剤は、特に 550°C 以上の温度域において、大容量の CO₂ を極めて速い反応速度で吸収可能であることが確認された。またその CO₂ 吸脱着反応は、CO₂ 分圧および温度により可逆的に進行し、その繰り返し反応時も特性劣化しない極めて優れたサイクル特性を有することも確認された。この結果は、本 CO₂ 吸収剤が高温の溶融液体であり、CO₂ 吸収時にもその反応を制限する表面生成物層の形成がなく、また焼結や粒成長、不均化といった材料劣化が起こらない、本材料の本質的特性に起因するものと考えられる。またその材料反応性の実験結果からは、特に表面酸化されたニッケル金属が高い腐食耐性を持つことが確認され、この CO₂ 回収システム用の反応器材料として使用可能であることも明らかとなった。さらに、本吸収剤は排気ガス中に CO₂ と共に含まれる SO₂ や NO₂ などの各種酸性ガスについても高い吸収特性を有し、それらの選択的分離回収が可能であることも確認された。

3. システム経済性評価

3.1 プロセスデザイン（熔融イオン型ガススクラバー）

熔融イオン酸化物型 CO₂ 吸収剤を用いた CO₂ 回収プロセスは、従来のアミン水溶液法と同様、液体の CO₂ 吸収剤を気体の燃焼排ガスと接触反応させる、いわゆる“湿式ガススクラバー（ガス洗浄塔）”により運用される。そして、そのガス流量、反応温度、CO₂ 濃度などの燃焼排ガスの条件に合わせて、充填塔型、スプレー塔型、バブルカラム型など様々なタイプの気-液反応器から、その最適な反応システムが設計される⁷¹⁾。一般に、充填塔型反応器は、少ない吸収剤保持量で高い気液界面の表面積を実現できる方法で、特に吸収剤によるガス吸収速度が速い場合に好適に使用されるが、その反応に伴って発生する熱エネルギーの高効率回収を行うためには、その充填層内での熱輸送特性を向上させる伝熱管の導入などの技術検討が必要とされる⁷²⁻⁷⁴⁾。一方、燃焼排ガス流の圧力損失を小さく設定する必要がある場合には、反応塔中に吸収剤の液滴を噴霧するスプレー塔が候補に挙げられる。この場合、ガス吸収効率反応器中に噴霧される吸収剤の流量に大きく依存されるが、本方式は SO_x や NO_x などの除去システムとしての実績も多く、複数の酸性ガスの同時回収との観点で優位性があると考えられる^{75,76)}。また逆に、高い CO₂ 回収分離率、つまり処理ガス中の CO₂ 残存量を十分に小さくすることが要求される場合には、多くの吸収液を充填した反応器に燃焼排ガスを気泡バブルとして吹き込む、バブルカラム型反応器の使用が検討される。この場合、使用するバブラーの孔径、セパレーター、攪拌機、多孔板段の有無によって、反応時間（ガス滞在時間）、回収分離率を制御することが可能である。またカラム内への伝熱管（蒸気発生管）の導入も容易で、高効率の熱エネルギー回収にも適すると考えられる⁷⁷⁻⁸⁰⁾。

先にも簡単に触れたが、この熔融イオン酸化物型 CO₂ 吸収剤は、ガス吸収塔と再生塔の間を送液ポンプにより簡便にサイクル循環可能であることも、その大きな技術優位性の一つとして挙げられる。固体型 CO₂ 吸収剤を用いた従来の高温動作型 CO₂ 回収システムでは、その固体吸収剤の循環を圧縮空気による浮遊流動と遠心サイクロン装置による気固分離によって行う流動床反応器が用いられる。この流動床反応器では、固体粉末の輸送効率を大幅に上げることが難しく、またその流動に使用する圧縮空気の動作に多くのエネルギーが必要であることなどの技術課題がある。これに対し、液体で流動性を持つ熔融イオン酸化物型吸収剤では、この吸収剤の循環を送液ポンプによって簡便に実施することが出来る。熔融液体の送液ポンプについては、これまで既に集光型太陽熱発電システムや熔融塩型原子炉などの用途で多くの遠心ポンプが実用化されており^{81,82)}、本 CO₂ 回収法にも同様の送液システムを適用することが出来ると考えられる。

本システムのもう一つの優位性にその高い熱輸送特性がある。この CO₂ 吸収塔に熱交換用の蒸気発生管を挿入した場合、その蒸気発生管の外表面は液体である CO₂ 吸収剤の液膜で被覆され、CO₂ 吸収反応に伴って放出される熱エネルギーは、速やかに蒸気発生管内を流れる熱輸送媒体へ熱伝達される。図 11 にこの熔融イオン酸化物型 CO₂ 吸収剤を用いた熱交換器付きの高温-液体型 CO₂ 分離回収システムの一例についてその概念図を記す。ここでは CO₂ スクラバー中に配置された熱交換パイプの表面を、液体の熔融イオン酸化物が液膜を形成して流れつつ排気ガス中の CO₂ と接触反応して発熱し、その発熱がそのまま蒸気パイプによって高効率に熱回収される。そしてこの CO₂ 吸収反応が高温（～600℃）で進行することから、高効率の熱回収発電が可能となる。このような熔融塩を熱源とする熱交換器については、太陽熱貯蔵や熔融塩型原子炉など様々なエネルギー応用分野で既に実用化されており、その設計に関する技術知見がこの CO₂ 回収プロセスにおける熱回収システムにも大いに生かされると期待できる。

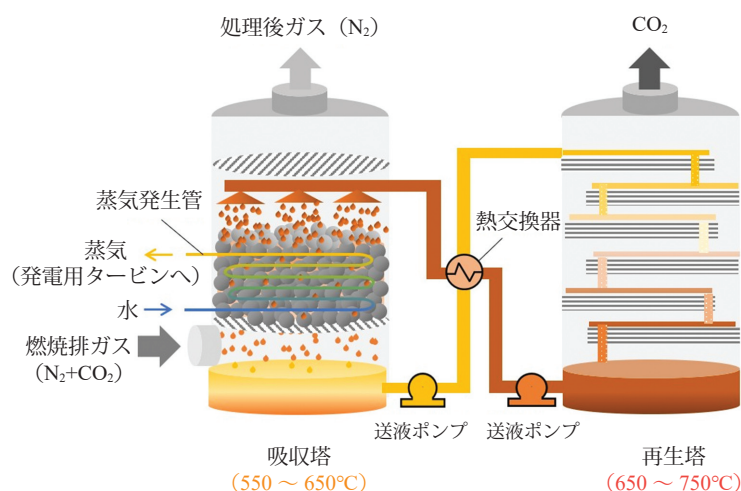


図 11 溶融イオン酸化物 CO₂ 吸収剤を用いた高温 - 液体型 CO₂ 分離回収システムのプロセス概念図

3.2 石炭およびバイオマス発電プラントにおけるシステム経済性評価

この溶融イオン酸化物を用いた CO₂ 回収システムの実現可能性について評価することを目的に、特に電気出力 800 MWe の超臨界圧微粉化瀝青炭火力発電プラント (ASC presented on DECARBit project) へ本システムを導入した場合のプロセス経済性評価が、Aspen HYSYS を用いたプロセスモデルシミュレーションにより実施されている⁸³⁾。図 12 にそのプロセスフロー図を示す。この CO₂ 回収システムが導入されたプロセスでは、この溶融イオン型吸収剤を高温の排気ガスと蒸気発生ボイラー内部で接触させることで、CO₂ およびその他の酸性ガスの回収がなされ、同時にその発熱が高压蒸気タービンを駆動する水蒸気発生器の熱源として利用される。また CO₂ 回収後の吸収剤は、同じくボイラー内部で加熱された水蒸気管内に導入されることで再生される。ここで放出された CO₂ を含む水蒸気は、さらに低压タービンの駆動に利用された後、凝縮器を通じて CO₂ と分離される。そして気相成分として残った高濃度 CO₂ はさらに圧縮されて貯蔵もしくは再利用のために輸送される。このシミュレーション結果によれば、プラント発電効率 (%_{LHV}) は、CO₂ 回収システムの導入により 46.1% から 39.9% へと 6.2% 低下するものの、これは一般的なアミン吸収法を用いた場合の効率 (~ 33.4%) と比較して、そのエネルギー効率損を約半分 (12.7%→6.2%) に抑えることが出来ることを示唆している。またこのシミュレーションにより算出された CO₂ 回収コストは平均 \$34/ トン CO₂ (\$18/ トン CO₂ ~ \$56/ トン CO₂) であり、この結果は、高効率の熱エネルギー回収を可能とする溶融イオン酸化物を用いた新しい CO₂ 回収システムの導入により、一般的なアミン吸収法の場合と比較して、その CO₂ 回収コストが約 38% (27% ~ 50%) 低減されることを意味しており、本システムの高い技術有効性を示すものと言える。

また、本 CO₂ 回収システムを、短回転雑木柳 (SRC Willow)、麦わら (Wheat Straw)、スイッチグラス (Switch-grass) などの各種バイオマス発電プラントに導入した場合 (BECCS: Bioenergy with carbon capture and storage) の CO₂ 回収コストについても、同じく ASPEN HYSYS を用いたプロセスシミュレーションを用いた試算が行われている⁸⁴⁾。このようなバイオマス発電プラントでは、先に試算された石炭発電プラントと比較してより小規模 (~ 50MWe) であり、また硫黄分や灰分の含有濃度が低く、その除去に関連する吸収剤再生システムを簡略化することが出来る。このシミュレーション結果によれば、これらのバイオマス発電における CO₂ 回収コストは \$54-\$56/tonne となっている。このコストは大規模な石炭発電におけるコストよりは高くなるものの、これらバイオマス発電で燃料として使用されるバイオマス原料は、大気中の CO₂ を吸収して成長して直接大気 CO₂ 回収 (Direct Air Capture) システムとして働くことを考慮すれば、この溶融イオン酸化物を用いた BECCS の実用化によって、システム全体としての CO₂ 収支がマイナス、つまり“ネットネガティブ”な発電システムを低コストで確立することが可能となることを意味している。

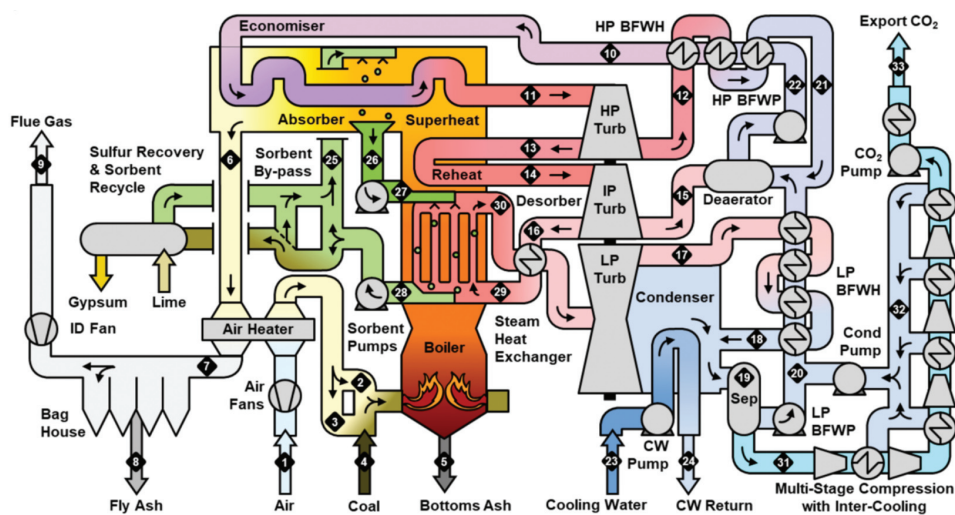


図12 超臨界圧微粉化瀝青炭火力発電プラントに熔融イオン酸化物型CO₂吸収剤を用いたCO₂回収システムを導入したプロセスフローの一例。(文献83, 図2(b)を転載)

4. 社会実装へ向けた課題と展望

最後に、この熔融イオン酸化物型CO₂吸収剤を用いたCO₂回収システムの実用化とその技術普及に向けた課題と展望について述べる。まず、本材料はその熔融状態において特に優れたCO₂吸脱着特性を発現する。従って、この反応システムはこれらの材料が熔融を開始する温度、つまり融点以上で運用されることが必須条件となる。本節で紹介されたアルカリ金属ホウ酸塩の場合その融点は550°C前後であり、それを用いたCO₂回収システムは、少なくとも550°C以上の温度で排出される高温の排ガス、もしくは予めこの温度以上に予熱された排ガスがそのCO₂回収の適用対象となる。本法の適用対象をより広範な産業プロセスの排ガスに広げていくためには、この動作温度域をさらに大きく拡張させていくことが重要である。そのためにはより低い融点で熔融イオン状態となり、また同時にさらなる昇温時にも分解されない熱安定性の高い新材料の探索が重要となる。また本法は、液体のCO₂吸収剤を湿式ガススクラバーによって燃焼排ガスと接触反応させ、さらに反応後の吸収剤と再生塔で再生された吸収剤を液送ポンプによりサイクル循環させる連続反応システムで運用される。その液体吸収剤の移送に伴う配管抵抗を下げ、ポンプの動作エネルギーをさらに低減することも、このシステムの実用化において重要な技術要素となると考えられる。そのためにはより動粘度の低い吸収剤の開発も課題の一つに挙げられる。またさらに、本システムが運用される吸収塔、再生塔、そして配管等の部材材料の最適化も重要な技術課題と言える。これまでの研究により、特にニッケル系の金属材料が熔融イオン酸化物型CO₂吸収剤に対して優れた耐腐食性・安定性を有していることが確認されているが、そのさらなる最適部材の探索、または表面処理法の開発も重要と言える。そして、これらの各技術要素のさらなる改良・改善とともに、より大規模なプロセス実証試験、パイロットそして商用プラントの設計とその運用検証を進めることも今後の課題である。

おわりに

本節では、“熔融イオン酸化物型CO₂吸収剤”という、我々が新たに提案する高温-液体タイプの新型CO₂吸収剤の特性とその技術可能性について解説を行った。この新しい吸収剤を用いたCO₂回収プロセスは、高温で排出される燃焼排ガスから高効率にCO₂を分離回収し、またこの反応に伴って発生する熱エネルギーを高効率に熱回収することで、CO₂分離回収に必要なシステム運用コストを大幅に低減することが出来る有望な新技術であると大いに期待される。今後、その動作温度域のさらなる拡張、低粘度化による送液エネルギーの低減、そして低コストの反応器・配管部材の開発により、その適用対象の大幅な拡大と技術普及の加速が予想される。次世代の低コストCCUSシステムの確立に貢献する重要な新技術の一つとして、そのさらなる技術発展が望まれる。

文 献

- 1) Chowdhury, F. A.; Yamada, H.; Higashii, T.; Matsuzaki, Y.; Kazama, S. Synthesis and Characterization of New Absorbents for CO₂ Capture. *Energy Procedia* **2013**, *37*, 265-272
- 2) Svendsen, H. F.; Hessen, E. T.; Mejdell, T. Carbon Dioxide Capture by Absorption, Challenges and Possibilities. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 718-724
- 3) Chowdhury, F. A.; Yamada, H.; Higashii, T.; Goto, K.; Onoda, M. CO₂ Capture by Tertiary Amine Absorbents: A Performance Comparison Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 8323-8331
- 4) Gao, W.; Zhou, T.; Gao, Y.; Louis, B.; O'Hare, D.; Wang, Q. Molten Salts-Modified MgO-Based Adsorbents for Intermediate-Temperature CO₂ Capture: A Review. *J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 830-838
- 5) Hu, Y.; Guo, Y.; Sun, J.; Li, H.; Liu, W. Progress in MgO Sorbents for Cyclic CO₂ Capture: A Comprehensive Review. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 20103-20120
- 6) Dunstan, M. T.; Donat, F.; Bork, A. H.; Grey, C. P.; Müller, C. R. CO₂ Capture at Medium to High Temperature Using Solid Oxide-Based Sorbents: Fundamental Aspects, Mechanistic Insights, and Recent Advances. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 12681-12745
- 7) Harada, T.; Simeon, F.; Hamad, E. Z.; Hatton, T. A. Alkali Metal Nitrate-Promoted High-Capacity MgO Adsorbents for Regenerable CO₂ Capture at Moderate Temperatures. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1943-1949
- 8) Harada, T.; Hatton, T. A. Colloidal Nanoclusters of MgO Coated with Alkali Metal Nitrates/Nitrites for Rapid, High Capacity CO₂ Capture at Moderate Temperature. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8153-8161
- 9) Qiao, Y.; Wang, J.; Zhang, Y.; Gao, W.; Harada, T.; Huang, L.; Hatton, T. A.; Wang, Q. Alkali Nitrates Molten Salt Modified Commercial MgO for Intermediate-Temperature CO₂ Capture: Optimization of the Li/Na/K Ratio. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 1509-1517
- 10) Zhang, K.; Li, X. S.; Li, W.-Z.; Rohatgi, A.; Duan, Y.; Singh, P.; Li, L.; King, D. L. Phase Transfer-Catalyzed Fast CO₂Absorption by MgO-Based Absorbents with High Cycling Capacity. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1400030
- 11) Halliday, C.; Hatton, T. A. Sorbents for the Capture of CO₂ and Other Acid Gases: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 9313-9346
- 12) Rochelle, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science* **2009**, *325*, 1652-1654
- 13) Dutcher, B.; Fan, M.; Russell, A. G. Amine-Based CO₂ Capture Technology Development from the Beginning of 2013-A Review. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2137-2148
- 14) Galanis, N.; Cayer, E.; Roy, P.; Denis, E. S.; Désilets, M. Electricity Generation from Low Temperature Sources. *J. Appl. Fluid Mech.* **2009**, *2*, 55-67
- 15) Varma, G. V. P.; Srinivas, T. Power Generation from Low Temperature Heat Recovery. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *75*, 402-414
- 16) Rezaie, A.; Tsatsaronis, G.; Hellwig, U. Thermal Design and Optimization of a Heat Recovery Steam Generator in a Combined-Cycle Power Plant by Applying a Genetic Algorithm. *Energy* **2019**, *168*, 346-357
- 17) Franco, A.; Russo, A. Combined Cycle Plant Efficiency Increase Based on the Optimization of the Heat Recovery Steam Generator Operating Parameters. *Int. J. Therm. Sci.* **2002**, *41*, 843-859
- 18) Nadir, M.; Ghenaïet, A. Thermodynamic Optimization of Several (Heat Recovery Steam Generator) HRSG Configurations for a Range of Exhaust Gas Temperatures. *Energy* **2015**, *86*, 685-695
- 19) Perejón, A.; Romeo, L. M.; Lara, Y.; Lisbona, P.; Martínez, A.; Valverde, J. M. The Calcium-Looping Technology for CO₂ Capture: On the Important Roles of Energy Integration and Sorbent Behavior. *Appl. Energy* **2016**, *162*, 787-807
- 20) Dean, C. C.; Blamey, J.; Florin, N. H.; Al-Jeboori, M. J.; Fennell, P. S. The Calcium Looping Cycle for CO₂ Capture from Power Generation, Cement Manufacture and Hydrogen Production. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89*, 836-855
- 21) Lyngfelt, A. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels - Status of Development. *Appl. Energy* **2014**, *113*, 1869-1873

- 22) Chen, J. C.; Grace, J. R.; Golriz, M. R. Heat Transfer in Fluidized Beds: Design Methods. *Powder Technol.* **2005**, *150*, 123-132
- 23) Wu, R. L.; Lim, C. J.; Grace, J. R. The Measurement of Instantaneous Local Heat Transfer Coefficients in a Circulating Fluidized Bed. *Can. J. Chem. Eng.* **1989**, *67*, 301-307
- 24) Brems, A.; Cáceres, G.; Dewil, R.; Baeyens, J.; Pitié, F. Heat Transfer to the Riser-Wall of a Circulating Fluidised Bed (CFB) . *Energy* **2013**, *50*, 493-500
- 25) Wang, X. S.; Gibbs, B. M.; Rhodes, M. J.; Geldart, D. Convective Wall-to-Suspension Heat Transfer in Circulating Fluidized Bed Risers. *AIChE J.* **1996**, *42*, 2112-2117
- 26) González-Gómez, P. Á.; Petrakopoulou, F.; Briongos, J. V.; Santana, D. Steam Generator Design for Solar Towers Using Solar Salt as Heat Transfer Fluid. *AIP Conf. Proc.* **2017**, *1850*
- 27) Allman, W. A.; Smith, D. C.; Kakarala, C. R. The Design and Testing of a Molten Salt Steam Generator for Solar Application. *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME* **1988**, *110*, 38-44
- 28) Yuan, Y.; He, C.; Lu, J.; Ding, J. Thermal Performances of Molten Salt Steam Generator. *Appl. Therm. Eng.* **2016**, *105*, 163-169
- 29) González-Gómez, P. Á.; Gómez-Hernández, J.; Briongos, J. V.; Santana, D. Thermo-Economic Optimization of Molten Salt Steam Generators. *Energy Convers. Manag.* **2017**, *146*, 228-243
- 30) Huang, Z.; Zou, Y.; Ding, J.; Lu, J. Experimental Investigation of Heat Transfer in Coiled Tube Type Molten Salt Steam Generator. *Appl. Therm. Eng.* **2019**, *148*, 1131-1138
- 31) Vignarooban, K.; Xu, X.; Arvay, A.; Hsu, K.; Kannan, A. M. Heat Transfer Fluids for Concentrating Solar Power Systems - A Review. *Appl. Energy* **2015**, *146*, 383-396
- 32) Dunn, R. I.; Hearps, P. J.; Wright, M. N. Molten-Salt Power Towers: Newly Commercial Concentrating Solar Storage. *Proc. IEEE* **2012**, *100*, 504-515
- 33) Bauer, T.; Pflieger, N.; Laing, D.; Steinmann, W. D.; Eck, M.; Kaesche, S. *High-Temperature Molten Salts for Solar Power Application*; Elsevier Inc., 2013
- 34) Pitz-Paal, R. Concentrating Solar Power. *Futur. Energy Improv. Sustain. Clean Options Our Planet* **2020**, 413-430
- 35) Serp, J.; Allibert, M.; Beneš, O.; Delpech, S.; Feynberg, O.; Ghetta, V.; Heuer, D.; Holcomb, D.; Ignatiev, V.; Kloosterman, J. L.; *et al.* The Molten Salt Reactor (MSR) in Generation IV: Overview and Perspectives. *Prog. Nucl. Energy* **2014**, *77*, 308-319
- 36) LeBlanc, D. Molten Salt Reactors: A New Beginning for an Old Idea. *Nucl. Eng. Des.* **2010**, *240*, 1644-1656
- 37) Ignatiev, V. V.; Feynberg, O. S.; Zagnitko, A. V.; Merzlyakov, A. V.; Surenkov, A. I.; Panov, A. V.; Subbotin, V. G.; Afonichkin, V. K.; Khokhlov, V. A.; Kormilitsyn, M. V. Molten-Salt Reactors: New Possibilities, Problems and Solutions Articles. *At. Energy* **2012**, *112*, 157-165
- 38) He, Y. L.; Zheng, Z. J.; Du, B. C.; Wang, K.; Qiu, Y. Experimental Investigation on Turbulent Heat Transfer Characteristics of Molten Salt in a Shell-and-Tube Heat Exchanger. *Appl. Therm. Eng.* **2016**, *108*, 1206-1213
- 39) Lu, J.; Sheng, X.; Ding, J.; Yang, J. Transition and Turbulent Convective Heat Transfer of Molten Salt in Spirally Grooved Tube. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2013**, *47*, 180-185
- 40) Harada, T.; Brown, P.; Hatton, T. A. Nonvolatile Colloidal Dispersion of MgO Nanoparticles in Molten Salts for Continuous CO₂ Capture at Intermediate Temperatures. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 7979-7986
- 41) Terasaka, K.; Suyama, Y.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Essaki, K. Absorption and Stripping of CO₂ with a Molten Salt Slurry in a Bubble Column at High Temperature. *Chem. Eng. Technol.* **2006**, *29*, 1118-1121
- 42) Kanai, Y.; Terasaka, K.; Suwabe, M.; Fujioka, S.; Kobayashi, D. Development of Slurry Bubble Column with Lithium Silicate to Recover Hot CO₂ Gas from Flue Gas. *J. Chem. Eng. Japan* **2012**, *45*, 639-644
- 43) Yin, H.; Mao, X.; Tang, D.; Xiao, W.; Xing, L.; Zhu, H.; Wang, D.; Sadoway, D. R. Capture and Electrochemical Conversion of CO₂ to Value-Added Carbon and Oxygen by Molten Salt Electrolysis. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1538-1545

- 44) Harada, T.; Halliday, C.; Jamal, A.; Hatton, T. A. Molten Ionic Oxides for CO₂ Capture at Medium to High Temperatures. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 21827-21834
- 45) David G. Lovering. *Molten Salt Technology*; Springer Science+Business Media, LLC, 1982
- 46) Nunes, V. M. B.; Queirós, C. S.; Lourenço, M. J. V.; Santos, F. J. V.; Nieto de Castro, C. A. Molten Salts as Engineering Fluids - A Review: Part I. Molten Alkali Nitrates. *Appl. Energy* **2016**, *183*, 603-611
- 47) George J. Janz. *Molten Salts Handbook*; Academic Press, 2013
- 48) D. Araten. Some Molten Ionic Oxides as Chemical Reagents. *J. Appl. Chem.* **1968**, *18*, 118-121
- 49) Roper, R.; Harkema, M.; Sabharwall, P.; Riddle, C.; Chisholm, B.; Day, B.; Marotta, P. Molten Salt for Advanced Energy Applications: A Review. *Ann. Nucl. Energy* **2022**, *169*, 108924
- 50) Flood, H.; Förland, T.; Sillén, L. G.; Linnasalmi, A.; Laukkanen, P. The Acidic and Basic Properties of Oxides. *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 592-604
- 51) Frangini, S. Lux-Flood Basicity of Mixed La₂O₃-Alkali Molten Carbonates Determined by Analysis of Their Oxygen Solubility Properties. *Open Phys. Chem. J.* **2009**, *3*, 1-7
- 52) Duffy, J. A.; Ingram, M. D.; Sommerville, I. D. Acid-Base Properties of Molten Oxides and Metallurgical Slags. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1978**, *74*, 1410
- 53) Ottonello, G.; Moretti, R. Lux-Flood Basicity of Binary Silicate Melts. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 1609-1614
- 54) Duffy, J. A.; Ingram, M. D. Optical Basicity-IV: Influence of Electronegativity on the Lewis Basicity and Solvent Properties of Molten Oxyanion Salts and Glasses. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 1203-1206
- 55) Raud, R.; Jacob, R.; Bruno, F.; Will, G.; Steinberg, T. A. A Critical Review of Eutectic Salt Property Prediction for Latent Heat Energy Storage Systems. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *70*, 936-944
- 56) Wang, T.; Mantha, D.; Reddy, R. G. Novel Low Melting Point Quaternary Eutectic System for Solar Thermal Energy Storage. *Appl. Energy* **2013**, *102*, 1422-1429
- 57) Raade, J. W.; Padowitz, D. Development of Molten Salt Heat Transfer Fluid with Low Melting Point and High Thermal Stability. *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME* **2011**, *133*, 1-6
- 58) Stern, K. H. *High Temperature Properties and Thermal Decomposition of Inorganic Salts with Oxyanions*; CRC Press, 2000
- 59) Stern, K. H. High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3, Nitrates and Nitrites. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, *1*, 747-772
- 60) Stern, K. H.; Weise, E. L. *High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 2., Carbonates.*; National S.; 1969
- 61) Alderman, O. L. G.; Liška, M.; Macháček, J.; Benmore, C. J.; Lin, A.; Tamalonis, A.; Weber, J. K. R. Temperature-Driven Structural Transitions in Molten Sodium Borates Na₂O-B₂O₃: X-Ray Diffraction, Thermodynamic Modeling, and Implications for Topological Constraint Theory. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 553-560
- 62) Alderman, O. L. G.; Benmore, C. J.; Lin, A.; Tamalonis, A.; Weber, J. K. R. Borate Melt Structure: Temperature-Dependent B-O Bond Lengths and Coordination Numbers from High-Energy X-Ray Diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, *101*, 3357-3371
- 63) SHARTSIS, L.; CAPPS, W.; SPINNER, S. Viscosity and Electrical Resistivity of Molten Alkali Borates. *J. Am. Ceram. Soc.* **1953**, *36*, 319-326
- 64) Halliday, C.; Harada, T.; Alan Hatton, T. Toward a Mechanistic Understanding and Optimization of Molten Alkali Metal Borates (A_xB_{1-x}O_{1.5x}) for Higher-temperature CO₂ Capture. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 348-359
- 65) Bhatia, S. K.; Perlmutter, D. D. Effect of the Product Layer on the Kinetics of the CO₂-Lime Reaction. *AIChE J.* **1983**, *29*, 79-86
- 66) Mess, D.; Sarofim, A. F.; Longwell, J. P. Product Layer Diffusion during the Reaction of Calcium Oxide with Carbon Dioxide. *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 999-1005

- 67) Halliday, C.; Ozbek, N.; Hatton, T. A. Understanding Material Compatibility in CO₂ Capture Systems Using Molten Alkali Metal Borates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 51468-51477
- 68) 多賀谷正義 . 金属の腐食防食および耐食金属材料 . 生産と技術 **1964**, *16*, 17-22
- 69) Surenkov, A. I.; Ignat'ev, V. V.; Abalin, S. S.; Konakov, S. A.; Uglov, V. S. Corrosion Resistance and Mechanical Stability of Nickel Alloys in Molten-Salt Nuclear Reactors. *At. Energy* **2018**, *124*, 43-49
- 70) Halliday, C.; Harada, T.; Hatton, T. A. Acid Gas Capture at High Temperatures Using Molten Alkali Metal Borates. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 6319-6328
- 71) Hanf, E. A Guide to Scrubber Selection. *Environ. Sci. Technol.* **1970**, *4*, 110-115
- 72) 橋本健治 . 改訂増補版 反応工学 ; 培風館 , 2019
- 73) Yeh, J. T.; Pennline, H. W.; Resnik, K. P. Study of CO₂ Absorption and Desorption in a Packed Column. *Energy and Fuels* **2001**, *15*, 274-278
- 74) Aroonwilas, A.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A. Effects of Operating and Design Parameters on CO₂ Absorption in Columns with Structured Packings. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *24*, 403-411
- 75) Kuntz, J.; Aroonwilas, A. Performance of Spray Column for CO₂ Capture Application. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 145-153
- 76) Yeh, N. K.; Rochelle, G. T. Liquid-Phase Mass Transfer in Spray Contactors. *AIChE J.* **2003**, *49*, 2363-2373
- 77) Kantarci, N.; Borak, F.; Ulgen, K. O. Bubble Column Reactors. *Process Biochem.* **2005**, *40*, 2263-2283
- 78) Chen, P. C.; Luo, Y. X.; Cai, P. W. CO₂ Capture Using Monoethanolamine in a Bubble-Column Scrubber. *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38*, 274-282
- 79) Molina, E.; Contreras, A.; Chisti, Y. Gas Holdup , Liquid Circulation and Mixing. **1999**, *77*, 0-5
- 80) Engineering, T. C.; Heijnen, J. J. In Low Viscosity Bubble. *Chem. Eng.* **1984**, *28*
- 81) Robb, K. R.; Jain, P. K.; Hazelwood, T. J. *High Temperature Salt Pump Review and Guidelines - Phase I Report*; 2016
- 82) Wang, K.; Lu, X.; Li, Y.; He, X.; Liu, H.; Kim, H. B. Performance Improvement of a Liquid Molten Salt Pump: Geometry Optimization and Experimental Verification. *Symmetry (Basel)* . **2019**, *11*
- 83) Halliday, C.; Hatton, T. A. The Potential of Molten Metal Oxide Sorbents for Carbon Capture at High Temperature: Conceptual Design. *Appl. Energy* **2020**, *280*, 116016
- 84) Halliday, C.; Hatton, T. A. Net-Negative Emissions through Molten Sorbents and Bioenergy with Carbon Capture and Storage. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 22582-22596