

地球温暖化対策技術の一つとしてCO₂回収貯留技術（CCS；Carbon Capture & Storage）がある。昨年11月に開催されたCOP23において、既存の従来式の石炭火力発電所の廃止とCCSを備えない新規の石炭火力発電所を禁止することなどを約束するPowering Past Coal連合が発足した。しかし、CCSの実用拡大にはコスト・法整備・貯留場所の選定など課題が残されており、その中で、CO₂有効利用技術（CCU；Carbon Capture & Utilization）にも注目が集まっている。CCUは、回収したCO₂を分解・合成により有価物の製造に利用する技術である。たとえば、最近、欧州5か国の工業地帯でのCCUSの導入を目指す新たなプロジェクト（ALIGN-CCUSプロジェクト）が本格始動するなど、国内外で研究開発が活発化している。

本特集では、化学的に非常に安定なCO₂の利用技術の最新動向について特集する。

（編集担当：辻内達也）†

CO₂有効利用技術動向について

大場 茂夫

1. はじめに

地球温暖化対策として二酸化炭素回収及び埋設（CCS）を超えて、二酸化炭素を資源として再活用する技術（CCU）が必要とされている。筆者らは、今後のプロセス開発と実用化に結びつける出発点とすることを目的として、基礎物性部会、分離プロセス部会、及び環境部会共同で、今年度の化学工学会秋季大会（本年9月）において部会横断シンポジウムを開催した¹⁾。

本稿では、この部会横断シンポジウムの趣旨を元に、今後の展開を考える基礎として、世界におけるCCUS（CCSとCCUを包含した）の技術動向を俯瞰することを目的とし、特許レビューの紹介をおこない、今後の展望を述べたい。



A Global Landscape on Carbon Dioxide Capture, Utilization & Storage Technology
Shigeo OBA（正会員）

1985年 東京都立大学工学研究科工業化学専攻博士課程修了 工学博士

現在 (株)応用物性研究所 代表取締役社長

連絡先：〒275-0021 千葉県習志野市袖ヶ浦 1-12-11-505

E-mail shigeo.oba@at-pp.co.jp

2018年10月2日受理

2. 出願特許に見るCCU、CCSの研究動向

Miguezら（2018）²⁾は2007年から2017年までの10年間のCCS関連特許の調査分類より、収集した特許の中でCO₂分離回収に関する特許が多く、中でも吸収（35%）及び吸着（30%）が多数を占め、企業としては、三菱日立パワーシステムズ、アルストム、エクソンモビル、エアリンデなどの企業が多数を占めているとした。一方、膜分離、バイオ関連の特許は非常に数が少ないとしている。CCS関連特許の数が多いいのは、米国、日本、中国、韓国で、これらで全体のおよそ2/3を占めている。尚、2007年から2012年まではCCS関連特許の年間出願件数は、急激に上昇しているが、2014年までに頭打ちになり、2014年から2016年は減少に転じている。これは、多数を占めている化学分離関連特許数が2014年から減少している点が大きく、吸収、吸着関連特許はほぼ横ばい、膜関連はやや増大している。CCS関連特許出願数で見た場合、2014年までは、CO₂回収技術は発展分野と見なされ、商業的な関心が高かったが、それ以降は、ややブームが冷めて落ち着いた状態と言える。

Norhasyima, Mahlia（2018）³⁾は、1980年から2017年まで

† Tsujiuchi, T. 平成29、30年度化工誌編集委員（12号特集主査）
三菱重工業（株）エネルギー・環境ドメイン化学プラント・社会インフラ事業部

に公開されたCCUS関連特許をDerwent Innovation patent Database⁴⁾を使用して調査分類し、石油三次回収(Enhanced Oil Recovery: EOR)、石炭からのメタン回収(Enhanced Coal-Based Methane: ECBM)、化成品及び燃料、鉱物炭酸化、藻類利用、地熱利用(Enhanced Geothermal System: EGS)などの分野で、3000ほどの特許を挙げている。特筆すべきは、これらの特許の6割強が、過去10年ほどの間に出されている点で、この5年ほどの急激な増大は大いに注目すべきである。もちろん、CCUS関連特許としては、更に広い範囲の様々な技術(例えば、作動流体としてのCO₂利用、水処理、珈琲の脱カフェイン)も含まれるが、化石資源ベース年間世界全体排出量334億トン(2017年BPによる)⁵⁾に対して、それらの技術で利用可能なCO₂量が微少なため、この調査では除外されている。

図1に示すように国別では、米国、中国、カナダが全体の6割を占めており、石油、石炭などの資源国が、その活用のためにCCUSを研究していると推察される。一方で、CCS関連特許では、トップ3に入っていた日本は、CCUで

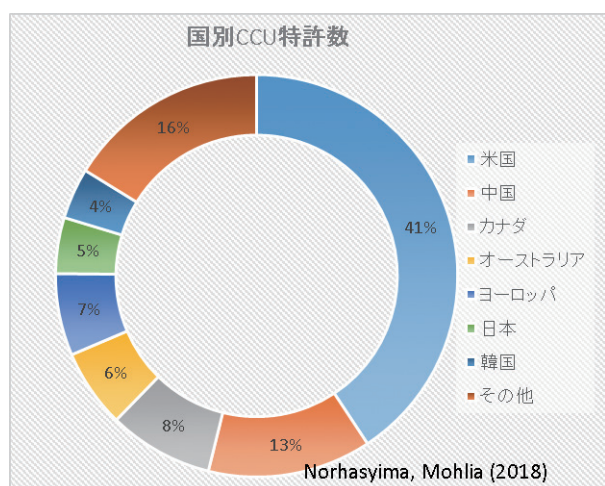


図1 国別CCU関連特許出願数：1980年から2017年までのCCU関連特許約3000件の国別の出願数³⁾

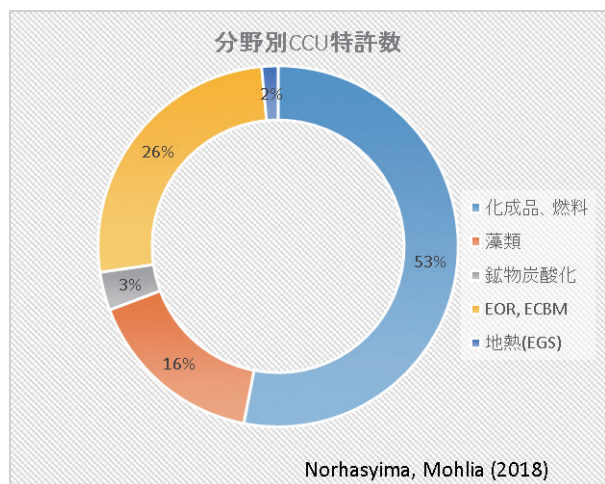


図2 分野別特許出願数 1980年から2017年までのCCU関連特許約3000件の分類³⁾

は存在感が薄いことが分かる。

更に、5つに大別した分野別に見てみると、動向がより明瞭になってくる。図2には、3000あまりの収集されたCCU関連特許の分野毎の分類を示している。

3. 化成品、燃料分野

この分野(特許数53%)では、CO₂をCO、合成ガス、水素、メタン、メタノール、ギ酸、ジメチルエーテル(DME)、フォルムアルデヒド、尿素などへ転換する技術についてであった。また、この分野の特許出願数は、1995年からほぼ一貫して増大し、2008年以降は増大傾向が加速して、他の分野の特許を大きく引き離している(2016年単年で約150件)³⁾。

例えばメタノール合成技術の適用では、既存技術の組み合わせでも、2割程度のCO₂排出量削減が得られるとされているが、一方で、メタノール製造時の効果的なCO₂削減を図るためには、水電解などで製造した水素の使用が前提となり、効率が良くコストの安い水の高圧電解法開発が鍵となっている⁶⁾。また製造したメタノールを燃料とする場合には製造時のCO₂排出は削減できるが、製造されたメタノールは、直ぐにCO₂になってしまい、消費と回収、再資源化のサイクルが非常に短く、長期間のCO₂固定化には適さない問題がある。

4. 石油(EOR)、石炭(ECBM)関連分野²⁾

この分野(26%)の特許で、例えばCO₂を利用したEOR(三次回収とも言う)では、生産量が減少した石油や天然ガス田に、媒体としてCO₂を圧入し、通常の一次回収、及び水などを使用する二次回収であれば埋蔵量の20～40%程度しか回収できない原油を60%程度まで回収できるとされており、米国の一部の石油会社では、既存油田を活用した低コスト原油生産法として活用されている⁷⁾。

図3は、JOGMECホームページに掲載されているCO₂-EORの概念図を示すが、CO₂発生源としては、発電所排ガスだけでなく、石油や天然ガス生産時に発生する随伴CO₂

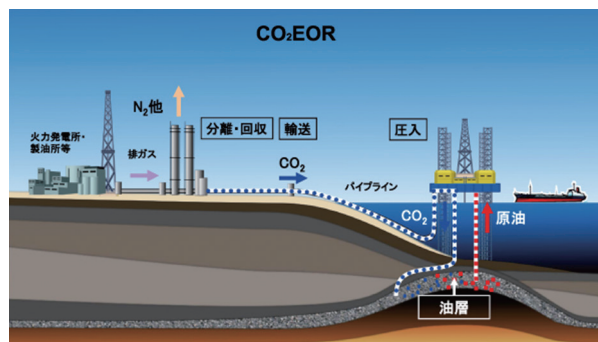


図3 CO₂-EOR概念図 JOGMEC ホームページより⁸⁾

を分離回収し使用することも多くおこなわれている。

特許出願数は、2002～2003年に大きなブーム（2年で約200件）の後で激減し、その後はゆっくりと増大しているが、2016年で約50件であり、化成品、燃料の1/3ほどにとどまっており、開発ブームは冷めた感がある一方で、既に実用化が進んでいる。

5. 藻類（バイオ技術）分野

この分野（16%）は特許数3位の分野であり、2007年から2015年まで、急激な特許件数の増大が見られ、2015年には単年度で約80件の特許が公開されていて、2015年だけで見れば、藻類を中心としたバイオ技術は、化成品、燃料分野に次ぐ第2位の件数となっている。藻類を中心としたバイオ技術は、発生源から分離回収したCO₂を、排水などのミネラル源を活用した培養池で培養増殖させ、生育した藻類から乾燥重量で20～50%程度含まれる油分を回収し、バイオ燃料とする一連の技術を含む。この技術では、バイオ燃料の生産性は、藻類の種類、生育法、乾燥及び回収技術などに依存し、既存の他のバイオ技術と異なり、食料生産と競合しない利点があるとされている。日本は、CCU特許に占めるバイオ関連の比率が、韓国、中国に次いで高いことが特徴である。この分野では、東芝が佐賀県と共同でゴミ焼却施設からのCO₂を回収し、藻類育成に活用してバイオ燃料などの生産をおこなうCCUS設備建設が実証例（図4）としてある⁹⁾。

6. 炭酸塩固定分野

この分野（3%）は、カルシウム、マグネシウムなどの金属酸化物を水溶液中でCO₂と反応させて炭酸塩として固定化する技術（例えば食塩を採取した後の脱塩濃縮かん水や、地中から

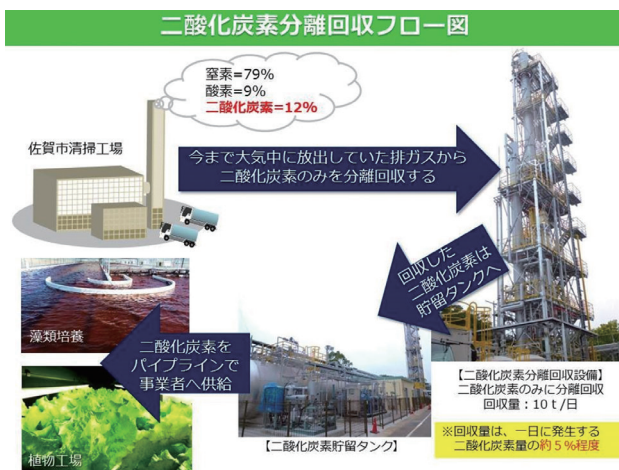


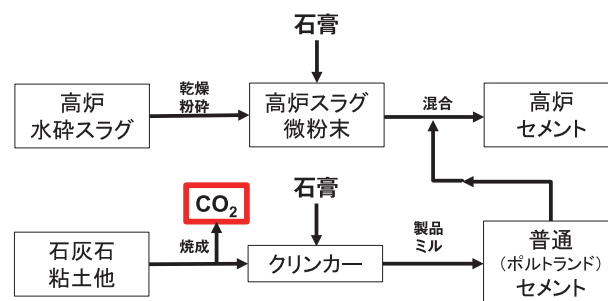
図4 佐賀市での清掃工場CO₂回収バイオ利用の実証例（佐賀市ホームページより）⁹⁾

採取する天然かん水から炭酸塩製造）がある。また製鉄スラグ（高純度CaO）を普通セメントと混合利用し、活用（高炉セメント）することで製造過程のCO₂を普通セメント比で4割まで削減¹⁰⁾する技術もある。以下の図5に高炉セメントと従来セメントの製法の違いの比較を示す。高炉セメントは、既に国内需要の2割ほどを賄うほど普及している¹⁰⁾。

更に、セメントから建築作業中のコンクリート養生工程で、CO₂を強制的に吸収・養生させる強制炭酸化養生などの実用化例が報告されている¹¹⁾。無機物をCO₂と反応させる技術は、反応が遅く多量に処理するための装置が非常に大きくなる欠点があるが、一方で反応自体は発熱反応でありエネルギーがあまり必要ない点、更に生成する炭酸塩が非常に化学的に安定で長期間CO₂固定化が可能である点など非常に魅力的な技術と言える。

7. 強化地熱発電（EGS）分野

この分野（2%）は、既存の地熱発電と異なり、より地中深く（約3 km）の高温熱源（300℃以上）に対して乾燥CO₂（水利用なし）を作動流体として注入回収し、回収CO₂で直接タービン駆動発電をおこなう技術で、従来の水を熱媒体とする地熱発電よりもCO₂を使用し高熱効率、大規模発電を見込んでいる¹²⁾。図6には、Saar（2014）らの特許¹²⁾に示された発電概念図で、作動流体として乾燥CO₂を使用し、発電と



高炉スラグへの普通セメント混合比を高くするほどCO₂排出量削減
高炉セメントは、普通セメント混合率で分類：A種5～30wt%、B種30～60wt%、C種60～70wt%、B種で普通セメントに対しCO₂排出量4割削減⁹⁾

図5 高炉セメントと普通セメントの製法の違い
鉄鋼スラグ協会資料¹⁰⁾に基づき筆者作成

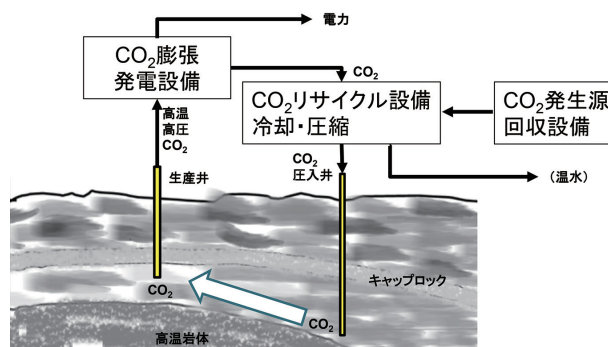


図6 CO₂を作動流体とする強化地熱発電（EGS）概念図
資料¹²⁾に基づき筆者作成

CO₂貯留をおこなう構想を示している。

この技術は、深い地中の高温岩盤まで掘削をおこなうコストの高さや、適用できる地域が限定される問題があるが、発電に適する作動流体であり、高い熱効率、大きな発電量が期待でき、水を大量に使用しないなど、魅力的な技術と考えられている。

8. 化学工学会での動向と今後の展望

化学工学会第50回秋季大会（鹿児島，2018）で開催された部会横断シンポジウム¹⁾では、展望講演として黒沢先生には「CO₂利用の世界動向」と題して、化成品、燃料と無機炭酸塩の安定性比較から製造プロセスロードマップまでを事例紹介を含め解説頂いた。山田先生には「先進的CO₂分離回収技術の研究開発」と題して、RITEにおけるCO₂分離回収技術開発を詳しく解説頂いた。招待講演として、日立造船の熊谷様には「再エネ水素を用いたCO₂の燃料化技術とその展望」と題して、CO₂からの電解水素を使用したメタン製造技術開発と事業戦略を事例紹介とともに解説頂いた。東芝の千葉様には「東芝のCO₂分離回収に関する活動について」と題して、佐賀市における事例紹介を中心に解説を頂いた。

一般講演でも、松方先生（早稲田大）、谷口先生（九州大）、児玉先生（日本大）、高橋先生（信州大）はじめ、12件のCO₂分離回収技術について講演を頂き、多くの立ち見が出るほど盛況の内にセッションを終えることができた。総合討論では、山田先生より、CCUSに関する技術開発を目的とし継続的に議論する場（例えば研究会）を作りたいとコメントを頂いた。

更に、来年9月に札幌で開催されるAPCCHE2019にて、マレーシア工科大学辻先生を加え、CO₂資源化(CCUS)についての部会横断シンポジウムを開催する計画である。併せて苫小牧CCSサイト見学ツアーの企画も含め、皆様にも是非ご講演、ご参加を頂ければ幸いである。

9. おわりに

日本は、燃料によるCO₂排出は世界的に見て大きくないため、CO₂再資源化技術は、日本以外でも採用できる低コスト、大量処理が可能であることが重要である¹⁾。

化成品、燃料製造の分野では、既存技術を組み合わせる短期間に商業化できるがCO₂削減効果が小さい技術（例えばメタン、メタノール等の合成）が多く出されているが、それらは電解水素が再生可能エネルギー（太陽光、風力、地熱等）で安価に製造できる場所が必要で、日本国内で発生するCO₂処理に適用するためには、コストが高くなる。

セメントや製鉄でのCO₂排出は、セメント製造法の変更、コンクリート養生でのCO₂吸収を組み合わせると大幅な削減が見込まれ、長期的にCO₂固定化をおこなう技術としても有望と考えられる。

藻類を利用するバイオ燃料製造は、藻類を育成する速度が遅いため、非常に大きな装置が必要になる点、藻類から炭化水素を取り出し精製する際の消費エネルギーの大きさが、高いコストにつながるため、これらの点を解決して低コスト化がどの程度できるかが大きな課題と言える。

強化地熱発電は、日本では非常に豊かな地熱資源と、厳しい環境基準や、地域住民の同意形成の困難さ等、相反する要素が多く、実現した場合の魅力の大きさと、実現の困難さが同居していると考えられ、技術開発を進めるためには、政治的な強固な意志と国民的合意の醸成が必要と考えられる。

地球温暖化を抑止するためのCO₂再資源化技術の研究開発は、エネルギーと物質変換における諸問題を俯瞰し、技術、経済、法制度まで踏み込む議論が必要で、まさに化学工学会は、それぞれの分野が集う最適な場であると信じている。

参考文献

- 1) 化学工学会第50回秋季大会鹿児島2018 プログラム及び予稿集
- 2) Miguez, J. L., J. Porteiro, R. Perez-Orozco, D. Patino and Z. Rodriguez: Evolution of CO₂ capture technology between 2007 and 2017 through the study of patent activity, *Appl. Energ.*, **211**, 1282-1296 (2018)
- 3) Norhasyima, R. S. and T. M. I. Mahlia : Advances in CO₂ utilization technology: A patent landscape review : *J. CO₂ Utilization*, **26**, 323-335 (2018)
- 4) Derwent World Patents Index : <https://clarivate.jp/products/derwent-world-patents-index/>
- 5) BP Statistical Review of World Energy 2018
- 6) Luu, M. T., D. Milani, A. Bahador and A. Abbas : A Comparative study of CO₂ utilization in methanol synthesis with various syngas production technologies, *J. CO₂ Utilization*, **12**, 62-76 (2015)
- 7) Scheyder, E. : 米石油業界の勝ち組 : CO₂活用で生産量アップ, *Reuter 日本語*, 2017年6月6日
- 8) JOGMEC ホームページ : http://www.jogmec.go.jp/oilgas/technology_004.html
- 9) 佐賀市 ホームページ : <https://www.city.saga.lg.jp/main/44494.html>
- 10) 鉄鋼スラグ協会 : 鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用 (平成30年) (2018)
- 11) 鹿島ホームページ : CO₂を強制的に吸収させるコンクリート「CO₂-SUICOM」を建築分野で初適用, <https://www.kajima.co.jp/news/press/201201/30a1-j.htm>
- 12) Saar, M. O., J. B. Randolph and T. H. Kuehn : Carbon Dioxide-Based Geothermal Energy Generation Systems and Methods Related Thereto, US Patent US8,833,475B2, Sep. 16, 2014