

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-528596

(P2010-528596A)

(43) 公表日 平成22年8月26日(2010.8.26)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
<b>C 1 2 P</b>	<b>5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 1 2 P</b>	<b>5/02</b>	<b>Z A B</b>	<b>4 B O 6 4</b>
<b>B O 9 B</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B O 9 B</b>	<b>3/00</b>	<b>C</b>	<b>4 D O O 4</b>
<b>C O 2 F</b>	<b>11/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C O 2 F</b>	<b>11/04</b>	<b>A</b>	<b>4 D O 5 9</b>

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2010-509732 (P2010-509732)  
 (86) (22) 出願日 平成20年5月29日 (2008.5.29)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年1月27日 (2010.1.27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/004266  
 (87) 国際公開番号 W02008/145362  
 (87) 国際公開日 平成20年12月4日 (2008.12.4)  
 (31) 優先権主張番号 102007025155.8  
 (32) 優先日 平成19年5月29日 (2007.5.29)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 509328146  
 イーエス・フォルシュングスゲゼルシャフ  
 ト・ミット・ベシュレンタク・ハフツング  
 ドイツ連邦共和国、2 5 4 2 1 ピナベル  
 ク、アン・ダー・ミューレナウ 4  
 (74) 代理人 100093056  
 弁理士 杉谷 勉  
 (74) 代理人 100142930  
 弁理士 戸高 弘幸  
 (72) 発明者 エクスナー・ハンス  
 ドイツ連邦共和国、7 2 6 4 4 オーバー  
 ボイヘンゲン、ハルデンシュトラッセ 1

最終頁に続く

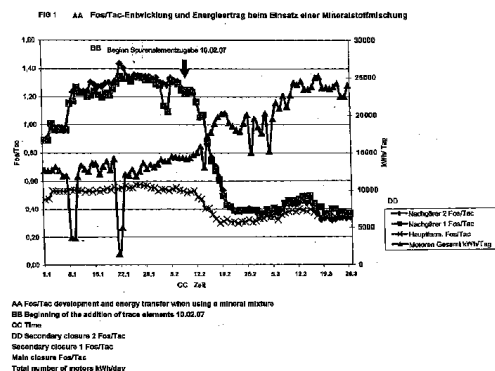
(54) 【発明の名称】 バイオガスを生成する方法

## (57) 【要約】

## 【課題】

【解決手段】 バイオガスリアクタ内でバイオマスからバイオガスを生成する方法であって、効率的なバイオガス生成のために、少なくとも1つの基準値を、バイオガスリアクタ内の少なくとも1つの微量元素の濃度に設け、バイオガスリアクタ内でバイオマスからバイオガスを生成し、バイオガスリアクタ内でバイオマスの少なくとも1つの微量元素の濃度を測定し、微量元素の測定濃度が基準値を下回った場合に、不足の微量元素をバイオガスリアクタに添加する。

## 【選択図】 図 2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

バイオガスリアクタ内でバイオマスからバイオガスを生成する方法であって、  
効率的なバイオガス生成のために、少なくとも 1 つの基準値を、バイオガスリアクタ内の少なくとも 1 つの微量元素の濃度に設け、

前記バイオガスリアクタ内でバイオマスからバイオガスを生成し、

前記バイオガスリアクタ内で前記バイオマスの少なくとも 1 つの微量元素の濃度を測定し、

微量元素の測定濃度が基準値を下回った場合に、不足の微量元素を前記バイオガスリアクタに添加する、方法。

10

**【請求項 2】**

微量元素のニッケルおよび / またはコバルト、および / またはモリブデン、および / または鉄の濃度に基準値を設け、かつ前記バイオガスリアクタ内で前記微量元素のニッケルおよび / またはコバルト、および / またはモリブデン、および / または鉄の濃度を測定する、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

ニッケルの基準値が  $4 \sim 30 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはコバルトが  $0.4 \sim 10 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはモリブデンが  $0.05 \sim 16 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または鉄が  $750 \sim 5000 \text{ mg / kg DM}$  である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

**【請求項 4】**

ニッケルの基準値が、少なくとも  $10 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $25 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはコバルトが少なくとも  $1.0 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $5.0 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはモリブデンが少なくとも  $1.0 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $10.0 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または鉄が少なくとも  $1500 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $3500 \text{ mg / kg DM}$  である、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

微量元素のマンガンおよび / または銅、および / またはセレン、および / またはタンゲステン、および / または亜鉛の濃度に基準値を設け、前記バイオガスリアクタにおける微量元素のマンガンおよび / または銅、および / またはセレン、および / またはタンゲステン、および / または亜鉛の濃度を測定する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

30

**【請求項 6】**

マンガンの基準値が  $100 \sim 1500 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または銅が  $10 \sim 80 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはセレンが  $0.05 \sim 4 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはタンゲステンが  $0.1 \sim 30 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または亜鉛が  $30 \sim 400 \text{ mg / kg DM}$  である、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

マンガンの基準値が、少なくとも  $250 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $350 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または銅が少なくとも  $30 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $50 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはセレンが少なくとも  $0.3 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $0.7 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはタンゲステンが少なくとも  $0.4 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $0.8 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または亜鉛が少なくとも  $150 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $250 \text{ mg / kg DM}$  である、請求項 6 に記載の方法。

40

**【請求項 8】**

前記バイオガスリアクタ内の生体材料に含有される前記微量元素の生物学的利用能が増大する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 9】**

50

前記微量元素の生物学的利用能を増大させる添加物を、前記バイオガスリアクタに添加する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記添加物が鉄を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記微量元素の生物学的利用能が増大した後で、少なくとも 1 つの微量元素を添加する、請求項 8 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記微量元素の生物学的利用能が増大した後で、生体物質の少なくとも 1 つの微量元素の濃度を測定し、かつ前記微量元素を添加することによって前記微量元素の不足を補償する、請求項 8 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 13】

前記バイオガスリアクタからの少なくとも 1 つの試料における少なくとも 1 つの微量元素の濃度を、ICP 分析法によって測定する、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記バイオガスリアクタ内の少なくとも 1 つの微量元素の濃度を、時間的間隔をおいて繰り返し測定する、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記基準値と前記測定濃度との差に応じて、添加すべき微量元素量を決定する、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 16】

発酵残留物とともに前記バイオガスリアクタから取り出された微量元素を考慮して、添加すべき微量元素量を決定する請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

添加すべき微量元素量のほんの一部分を最初に添加し、添加すべき微量元素の必要量に対応する量を後で添加する、請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

添加すべき微量元素量の一部分を、最初に 1 ～ 2 週間以内に添加する、請求項 17 に記載の方法。

30

【請求項 19】

長期間にわたり微量元素を放出する持続性薬剤を 1 度または繰り返し添加することによって、微量元素を連続的に、あるいは 1 度、または繰り返して添加する、請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

異なる微量元素を含む添加物を前記バイオガスリアクタに添加する、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記添加物が、前記基準値および前記測定濃度に応じて特別に作られている、請求項 20 に記載の方法。

40

【請求項 22】

複数の異なる微量元素を微量元素の異なる量の比で含む添加物が作られ、これらの添加物から 1 つを前記バイオガスリアクタに供給し、その組成は、前記基準値と前記測定濃度とを用いて決定された前記バイオガスリアクタに添加すべき添加物の組成に最も近い、請求項 20 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオガスリアクタ（以下、発酵槽とも呼ぶ）内で有機物質からバイオガスを生成する方法に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

植物の光合成によってバイオガス中の太陽エネルギーを固定化することは、自己再生可能なエネルギーの最も重要な源の1つである（非特許文献1参照）。光合成によるエネルギー生成に基づいて、高分子が代謝の結果として植物によって合成される。バイオガスプラント内の嫌気性分解では、これらの高分子をメタンおよび二酸化炭素に極めて高効率で変換することができそのため、植物に保存されるエネルギーの最大82%がメタンに変換する。

## 【0003】

バイオガス生成のプロセスは4つの段階に細分されることができる。第1の段階、すなわち加水分解では、バイオマスの複合体構造がこれらのモノマー（糖、脂肪、たん白質）に分解される。続いて、モノマーが短鎖脂肪酸に分解される（酸生成：acidogenesis）。第3の段階（酢酸生成：acetogenesis）および第4の段階（メタン生成：methanogenesis）では、まず酢酸が生成され、これに続いてメタンが生成される。特に、バイオガスプロセスの副産物として、低濃度の二酸化炭素およびさらなるガスが発生する。最適な環境条件は、それぞれの段階で部分的に著しく異なる（非特許文献2参照）。

10

## 【0004】

最高水準の技術によると、有機物質の嫌気性分解は、通常30%未満の乾燥物質を含有する水性溶媒で行われる。

## 【0005】

バイオガスの生成は、そのプロセスに関係する微生物に応じて、20から57の範囲内の異なる最適温度で行われる。

20

## 【0006】

炭素：窒素：リン：硫黄の最適比はそれぞれ、加水分解および酸生成では500：15：5：3であり、酢酸生成およびメタン生成では600：15：5：3である。

## 【0007】

加水分解および酸生成に最適なpH値は、pH5.2から6.3の範囲内であり、酢酸生成およびメタン生成に最適なpH値は、pH6.7から7.5の範囲内である。

## 【0008】

固体基質および液体基質が、発酵基質として使用される。工業、商業、農業および家庭からの生物性廃棄物、ならびにメタンの生成のために目的を持って栽培されるエネルギー植物は両方ともに、バイオガスプラントで使用される。これらのエネルギー潜在力をさらに活用するために、動物性排泄物を頻繁に、農業用バイオガスプラントでのプロセスに追加的に供給される。しばしば、バイオガス生成のプロセスの始めには、バイオガスリアクタは収穫されたエネルギー植物と共に液体糞尿を備えており、その後、バイオガスリアクタには、収穫されたエネルギー植物が排他的に供給される。本発明は、バイオガス生成のあらゆるバリエーションに関連する。

30

## 【0009】

分解段階の最終段階、すなわちメタンの生成が、古細菌（始原細菌）に属するメタン生成微生物によって行われる。高度好塩菌およびある超好熱性発酵細菌と共に、これらはユリアーキオータ門を形成する（非特許文献3参照）。あらゆる生物の中で、メタン菌は特別な位置を占める。他の微生物でごくまれに役割を果たすに過ぎない補酵素を用いてのみ、これらの代謝プロセスの多くが進行可能である。現在知られている7つのうちの1つは補酵素F430であり、ニッケルの中心イオンを有している。さらなる一例は、モリブデン補因子を備えたホルミル・メタノフラン・デヒドロゲナーゼである（特許文献3参照）。これら固有の代謝プロセスにより、メタン菌には微量元素濃度に関して特別な必要要件がある。

40

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0010】

【非特許文献1】Maurer, M. and Winkler, J.-P; Biogas. Theoretische Grundlagen, B

50

au und Betrieb von Anlagen; 1982; edited by Springer publishing house

【非特許文献2】SAHM: Biologie der Methanbildung, Chem.-Ing. Tech.53 (1981) Nr. 11, S. 854 - 863

【非特許文献3】Schlegel, H.-G.; Allgemeine Mikrobiologie; 8. ed., 2007, Georg Thieme publishing house

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

微量元素を含有する添加物をバイオガスプラントの発酵槽に供給することが、すでに知られている。欧州特許公開第1 577 269 A 1号は、メタンガス細菌にとって重要である微量元素の不足を補償するために、微量元素を充填したゼオライトを添加することを開示している。発酵基質は、たとえばブタの液体糞尿とトウモロコシのサイレージとの混合物である。微量元素を備えた、既知の添加物を添加すると、すべてのバイオガス生成において、単に一時的な改良やわずかな改良が部分的に得られるか、あるいは全く得られない。

10

【0012】

このことから、本発明は、微量元素を備えた微生物の供給を大幅に改善することを特徴とする、バイオガス生成の方法を提供する目的に基づくものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本目的は、請求項1の特徴を備えた方法によって解決される。この方法の有利な実施形態は、従属項に示されている。

20

【0014】

バイオガスリアクタ内でバイオマスからバイオガスを生成する本発明の方法は、以下のステップを含む。

効率的なバイオガス生成のために、少なくとも1つの基準値を、バイオガスリアクタ内の少なくとも1つの微量元素の濃度に設ける。

バイオガスリアクタ内でバイオマスからバイオガスを生成する。

バイオガスリアクタのバイオマスの少なくとも1つの微量元素の濃度を測定する。

微量元素の測定濃度が微量元素の基準値を下回った場合に、この微量元素をバイオガスリアクタに添加する。

30

【0015】

本発明は、バイオガス生成に関連する少なくとも1つの微量元素の濃度が基準値に適合する場合に、バイオガスリアクタ内のバイオガス生成が特に効率的になるという驚異的な知見から始まるものである。関連する微量元素およびバイオガスリアクタ内でのこれらの濃度に対する基準値は、実験室規模のプラントおよび実用的用途でのプラントを用いた検査によって決定されている。さらなる検査によってさらなる知見が得られるであろうことが想定され、このことによって、さらなる基準値やより正確な基準値を設けることができるようになる。本発明の方法では、バイオガスリアクタ内のバイオマス（「発酵槽内容物」や「発酵基質」とも呼ばれる）における少なくとも1つの微量元素の真の濃度を測定する。バイオマスは、特に、最初に述べた発酵基質であり、場合によって微生物がそれの中に含有されるかまたは添加される。濃度が基準値を下回ると、各微量元素をバイオガスリアクタに加える。そうすると、微量元素の添加を、基準値（たとえば所与の許容差に関する）から目下有意に不足している場合に限定することができる。微量元素の真の濃度が基準値よりも高くなる（任意選択で許容差を引く）と、微量元素の添加を省略する。すなわち、あまりにも高濃度の微量元素を回避しなければならない、というのは、これによってバイオガスリアクタでのバイオガス生成が損なわれる可能性があるからである。そのうえ、過量投与によって、発酵残留物が分散される地域が不必要に重金属によって負荷を与えられる結果となる。少なくとも1つの微量元素の基準値と適合することによって、より効率的にバイオガスを生成することができる。

40

50

## 【 0 0 1 6 】

好ましくは、複数の微量元素に対して基準値の観察をモニタし、必要に応じて微量元素を添加することによって確認する。したがって、微量元素の添加が、有機物質からのメタンガス生成を安定化させ、かつ産出量を増加するのに役立つ。発酵基質の微量元素不足が補償されると、発酵槽に含有されている生体物質の個体群の濃度および性能が増加し、したがって、バイオガスプラント内の基質のターンオーバーを増加させることができる。

## 【 0 0 1 7 】

研究が示しているのは、一定の微量元素の基準値の一致を制御することが、バイオガス生成の有効性に特に重要となることである。そこで、このことは微量元素のニッケル、コバルト、モリブデンおよび鉄と関係する。したがって、この方法の一実施形態によると、微量元素のニッケルおよび/またはコバルト、および/またはモリブデン、および/または鉄の濃度に基準値を設け、バイオガスリアクタのバイオマスにおける微量元素のニッケルおよび/またはコバルト、および/またはモリブデン、および/または鉄の濃度を測定する。その結果、上述の想定されるバイオガスリアクタの内の微量元素の不足を補償することができる。

10

## 【 0 0 1 8 】

さらなる実施形態によると、ニッケルの基準値が  $4 \sim 30 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/またはコバルトが  $0.4 \sim 10 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/またはモリブデンが  $0.05 \sim 16 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/または鉄が  $750 \sim 5000 \text{ mg / kg DM}$  である。

20

## 【 0 0 1 9 】

さらなる実施形態によると、ニッケルの基準値が、少なくとも  $10 \text{ mg / kg DM}$  および/または多くても  $25 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/またはコバルトが少なくとも  $1.0 \text{ mg / kg DM}$  および/または多くても  $5.0 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/またはモリブデンが少なくとも  $1.0 \text{ mg / kg DM}$  および/または多くても  $10.0 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/または鉄が少なくとも  $1500 \text{ mg / kg DM}$  および/または多くても  $3500 \text{ mg / kg DM}$  である。

## 【 0 0 2 0 】

現在の研究段階によると、ニッケルの最適基準値が  $16 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/またはコバルトが  $1.8 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/またはモリブデンが  $4 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/または鉄が  $2400 \text{ mg / kg DM}$  である。

30

## 【 0 0 2 1 】

研究がさらに示しているのは、他の微量元素もまたバイオガス生成において重要となることである。その微量元素とは、マンガン、銅、セレン、タングステン、および亜鉛である。したがって、手順の一実施形態によれば、微量元素のマンガンおよび/または銅および/またはセレンおよび/またはタングステンおよび/または亜鉛の濃度に基準値を設け、バイオガスリアクタにおける微量元素のマンガンおよび/または銅、および/またはセレン、および/またはタングステン、および/または亜鉛の濃度を測定する。不足した場合、それぞれの微量元素をバイオガスリアクタに添加する。

## 【 0 0 2 2 】

さらなる実施形態によると、マンガンの基準値が  $100 \sim 1500 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/または銅が  $10 \sim 80 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/またはセレンが  $0.05 \sim 4 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/またはタングステンが  $0.1 \sim 30 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/または亜鉛が  $30 \sim 400 \text{ mg / kg DM}$  である。

40

## 【 0 0 2 3 】

さらなる実施形態によると、マンガンの基準値が、少なくとも  $250 \text{ mg / kg DM}$  および/または多くても  $350 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/または銅が少なくとも  $30 \text{ mg / kg DM}$  および/または多くても  $50 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/またはセレンが少なくとも  $0.3 \text{ mg / kg DM}$  および/または多くても  $0.7 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ/またはタングステンが少なくとも  $0.4 \text{ mg / kg DM}$  および/または多くても  $0$

50

・ 8 m g / k g D Mであり、かつ / または亜鉛が少なくとも 1 5 0 m g / k g D Mおよび / または多くても 2 5 0 m g / k g D Mである。

【 0 0 2 4 】

現在の研究段階によると、最適濃度が、マンガンが 3 0 0 m g / k g D Mであり、かつ / または銅が 4 0 m g / k g D Mであり、かつ / またはセレンが 0 . 5 m g / k g D Mであり、かつ / またはタングステンが 0 . 6 m g / k g D Mであり、かつ / または亜鉛が 2 0 0 m g / k g D Mである。

【 0 0 2 5 】

生物学的利用能および実際の必要量を考慮して、微量元素の不足を補償しなければならない。この方法の一実施形態によると、すでに発酵基質に含有されている微量元素の利用能が、まず始めに増大する。これは、たとえば温度、圧力、乾燥物質比、含水率、混合強度など、方法の物理的パラメータを変化させることによって生じさせることができる。一実施形態によると、バイオガスリアクタが、微量元素の生物学的利用能を増大させる添加物を備えている。微量元素の生物学的利用能は、高硫化物(sulphide)濃度で減少する、すなわち、難溶解性で生物学的に利用できない金属硫化物は沈殿する。この方法の一実施形態によると、硫化物濃度を減少させる薬品を添加することによって、生物学的利用能が増大する。硫化物に対する鉄の良好な親和性のため、鉄の添加によって硫化物イオンを固定することができるので、ほんの少量の微量元素が小さな程度で硫化物によって固定されることになる。ここでは、高濃度でなくても鉄が発酵槽におけるバイオガス生成の妨害につながらないという、好都合な結果となる。したがって、微量元素の鉄をこの方法の一実施形態に従ってバイオガスリアクタに添加する。

10

20

【 0 0 2 6 】

この方法のさらなる実施形態によると、すでに発酵基質に含有されている微量元素の利用能がまず始めに増大し、その後、微量元素の添加によって不足が補償される。このことによって、たとえば硫化物への固定によって、不足を補償するために添加される微量元素の生物学的利用能が直接的に減少することを回避する。

【 0 0 2 7 】

この方法のさらなる実施形態によると、微量元素の生物学的利用能が増加した後で、生体物質の少なくとも 1 つの微量元素の濃度を測定し、この微量元素を添加することによって微量元素の不足を補償する。それによって、発酵基質に含有されている微量元素のより良好な使用、およびバイオマスにおける微量元素の最適濃度への接近を助ける。

30

【 0 0 2 8 】

バイオガスリアクタにおける少なくとも 1 つの微量元素の濃度を、種々の方法で測定することができる。この方法の一実施形態によると、少なくとも 1 つの試料の分析法である I C P ( 誘導結合高周波プラズマ ) によって、濃度をバイオガスリアクタから測定する。

【 0 0 2 9 】

原則として、関連する基準値との一致を確認して、対応する微量元素を必要に応じて添加するために、少なくとも 1 つの微量元素の濃度を一度だけ測定しなければならない。発酵槽内の微量元素濃度は、それぞれの供給された基質に依存しており、したがって、発酵槽の供給により変化する。さらに、微量元素の生物学的利用能は、添加された基質および加工助剤によって影響される可能性があり、したがって、時が経つにつれて変化する可能性がある。この方法の一実施形態によると、バイオガスリアクタにおける微量元素の濃度変化を得るために、バイオガスリアクタにおける少なくとも 1 つの微量元素の濃度を時間的間隔をおいて繰り返し測定する。少なくとも 1 つの微量元素のそれぞれの有効濃度を、関連する基準値と比較して、実際に添加量を算出する基準とする。

40

【 0 0 3 0 】

添加すべき微量元素量を、種々の方法で測定することができる。たとえば、微量元素が不足している場合、微量元素の所与量を、1 度にあるいは間隔をおいて繰り返し添加することができる。微量元素の濃度を、バイオガスリアクタにおいて、ある時間的間隔で測定することができる。測定された濃度により、所与量を新たに添加するか、あるいは異なる

50

量が必要であるかがわかる。基準値をまだ下回る場合、基準値対測定有効濃度の比に従って、所与の添加物を増加することができる。基準値を超える場合、基準値対測定有効濃度の比に従って、所与の添加物を減少することができる。このようにして、添加すべき量の最適化が可能となる。

【 0 0 3 1 】

別の実施形態によると、所与量の微量元素が最初に添加されることはない。むしろ、基準値と測定濃度との差に応じて、添加すべき微量元素量を決定する。差が大きい場合には、対応する多量の微量元素を時間的間隔をおいて添加し、差が小さい場合には、対応する少量の微量元素を時間的間隔をおいて添加する。さらなる実施形態によると、微量元素の損失を補償するために、発酵残留物とともにバイオガスリアクタから取り出された微量元素を考慮して、添加すべき微量元素量を決定する。

10

【 0 0 3 2 】

一実施形態によると、バイオガスリアクタがある量の微量元素を一旦備えており、微量元素の最終レベルにまで即時に増加するように寸法を決められている。間隔を置いて添加を繰り返すことができる。特に、滞留時間の一部分が経過した後、あるいは、たとえば滞留時間が終了した後に、バイオガスリアクタに改めて添加することができる。

【 0 0 3 3 】

さらなる実施形態によると、必要量よりも少量の微量元素を、最初にバイオガスリアクタに添加する。後で必要量になるまで添加を調整する。それによって、バイオガスリアクタの微生物系そのものが、新規の条件に段階的に適合していくことができる。

20

【 0 0 3 4 】

いずれの場合も、添加する期間に従った必要量を基準とするべきである。必要量よりも少量の微量元素を添加する期間は、バイオガスリアクタ内の発酵基質の滞留時間よりも少ないことが好ましく、たとえば 1 ~ 3 ヶ月である。一実施形態によると、添加すべき微量元素量のほんの一部分を、最初に 1 ~ 2 週間以内に添加する。

【 0 0 3 5 】

さらなる実施形態によると、微量元素を易可溶性の形態でバイオガスリアクタに入れる。さらなる実施形態によると、これらがバイオガスリアクタに一樣に分配される。それによって、バイオガスリアクタの個々の領域において過不足の状態を回避することができる。

30

【 0 0 3 6 】

一実施形態によると、微量元素を連続的に、または一度、あるいは繰り返し添加する（たとえば、等しいか異なる時間間隔で、かつ / または等しいか異なる量を）。たとえば、長期間にわたり微量元素を放出する持続性薬剤を 1 度または繰り返し添加することによって、微量元素を添加する。たとえば短期でバイオガスリアクタにおけるバイオガス生成を増やすために、微量元素を 1 度添加してもよい。長時間の基準では、バイオマスを変化させて供給することによって、バイオガス生成を高レベルに維持することができる。たとえば供給されたバイオマスの微量元素の不足を長時間の基準で補償しなければならない場合、微量元素を連続して、あるいは繰り返して添加することができる。

【 0 0 3 7 】

微量元素を異なる時間的間隔で添加してもよい。この方法の一実施形態によると、毎日、または数日の間隔で添加する。別の実施形態によると、バイオガスリアクタにおけるバイオマスの滞留時間（たとえば 1 ~ 3 ヶ月）にほぼ一致する間隔で、添加する。これらの間隔は、添加間の最大の間隔であることが好ましい。というのは、添加された微量元素が滞留時間内に実質的に消費され、かつ / または発酵槽から取り出されることが想定され得るからである。間隔が変化する添加もまた、可能である。

40

【 0 0 3 8 】

バイオガスプロセスの個々のプロセスステップが、空間的に分離された複数の容器または複数のバイオガスリアクタでそれぞれ生じる場合、個々のバイオガスリアクタに存在する細菌のタイプの異なる必要量を、それぞれに添加することによって考慮に入れることが

50



できる。

【 0 0 3 9 】

一実施形態によると、異なる微量元素を含有する添加物を、バイオガスリアクタに添加する。この添加物は、たとえば液体または固体の形態の異種微量元素の混合物であり、ここでは、固体の添加物を粉末の態様か粒質物の態様で添加してもよく、あるいは、それぞれ、急速にまたは段階的に発酵基質の部分に分かれ、あるいは発酵基質で溶解され、あるいは微量元素を放出する少なくとも1つの他の固体を有していてもよい。

【 0 0 4 0 】

一実施形態によると、添加物は、基準値および測定濃度に応じて特別に作られている。したがって、特別に必要な量に適合した添加物を、実際にバイオガスリアクタに、具体的には、連続的に、一度、または繰り返して添加する。

10

【 0 0 4 1 】

別の実施形態によると、いくつかの微量元素を微量元素の異なる量の比で含む添加物が作られ、これらの添加物から1つをバイオガスリアクタに供給し、その組成は、基準値と測定濃度とを用いて決定されたバイオガスリアクタに添加すべき添加物の組成に最も近い。この方法のこの変形例の場合、種々の標準的な添加物を手元に保持し、その中で必要時に、バイオガスリアクタ内の微量元素の不足を補償するのに最適である1つを選択する。この選択された添加物を、バイオガスリアクタに連続的に、一度に、または繰り返して添加する。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 2 】

【 図 1 】 微量元素を添加した前後の  $F o s / T a c$  値およびエネルギー収量を示す図である。

【 図 2 】 バイオガスプラントの大まかな概略図である。

【 実施例 】

【 0 0 4 3 】

I C P - 分析法による微量元素の分析方法を、以下により詳細に説明する。

【 0 0 4 4 】

< サンプルング >

試料の組成物が発酵槽の内容物の全体的な組成物と同一となるように、均質な試料が検査される発酵槽から取り出される。試料量を総量約 2 k g とする。

30

【 0 0 4 5 】

試料の各処理ステップで十分に混合（均質化）する。

【 0 0 4 6 】

< 試料処理 >

約 6 0 0 g の試料をベッキングペーパーで覆われたアルミニウム皿に計量し、ついで、これらを循環空気乾燥器で少なくとも 4 8 時間、6 5 ° C で乾燥する。保存し処理することの可能な材料を得るために、発酵槽からの試料を、まず 6 5 ° C で乾燥する。乾燥の前後で試料容器の重量ならびに試料の正味の重量を量ることによって、目減りが生じる。

40

【 0 0 4 7 】

6 5 ° C の乾燥物質（要するに D M ）の % 計算：

$\% D M ( 6 5 ^{\circ} C ) = \text{乾燥後の試料重量} / \text{乾燥前の試料重量} \times 1 0 0 \%$

【 0 0 4 8 】

乾燥試料物質のすべてを粉砕機で粉砕する（粒度は 1 m m のふるい通過）。

【 0 0 4 9 】

6 5 ° C で乾燥した材料はなお、一定の残存水量を含有する。6 5 ° C で乾燥後、粉砕した材料から、1 0 5 ° C で 4 時間乾燥した後の重量の減り分りを測定することによって、1 0 5 ° C の乾燥物質を測定する。

【 0 0 5 0 】

1 0 5 ° C の D M の % 計算：

50

$\%DM(105^{\circ}C) = \text{乾燥後の試料重量} / \text{乾燥前の試料重量} \times 100\%$

【0051】

残存含水率は、 $\%DM(105^{\circ}C)$ と100%との差である。

【0052】

発酵槽における全乾燥物質の計算：

$\%DM_{\text{発酵槽}} = \%DM(105^{\circ}C) \times \%DM(65^{\circ}C) / 100\%$

【0053】

< 試料温浸 >

正確に3gの均質な試料材料を計量して、小型の石英管に入れ、熱板上で十分に強く加熱すると、有機物質が炭化し始める。試料が煙を出さなくなるとすぐに、小型の石英管がマッフル炉に入り、そこで少なくとも550°Cで32時間燃焼して灰となる。

10

【0054】

冷却した小型の石英管に、65%の硝酸5ml、および30%の過酸化水素水0.5mlを添加し、続いて試料をマイクロ波で分解するために、小型の石英管をマイクロ波加圧槽に配置する。多量の微量元素が溶解するように、マイクロ波分解の条件を選択する(600ワットで約7.5分)。

【0055】

温浸された試料は脱イオン水とともに通常50mlのメスフラスコであるメスフラスコに移され、メスマークまで充填する。

20

【0056】

< ICP - 分光器による元素の測定 >

既存の未溶解成分がある場合はろ過をして、その後、溶液をICP-OES分光器によって測定する。ICP-OESは、発光分光分析に伴う誘導結合プラズマを意味する。これは、溶解した元素を測定するための通常の測定法であり、ここでは、試料溶液を約5000-8000ケルビン度の高温フレイム(誘導結合プラズマによって生成される)に注入する。ついで、試験溶液に含有されている元素が、あらゆる元素に典型的であり、光学的に処理され読み出し可能なスペクトル線を放射する。この装置は、発酵槽の内容物のマトリックスと極めて類似している元素を備えた種々の標準溶液によって確立されているキャリブレーションを有する。このキャリブレーションを用いて、各元素の内容物を定量的に算出する。

30

【0057】

以下の元素を定量的に検査する：

ナトリウム、カルシウム、カリウム、マグネシウム、硫黄、リン、銅、ホウ素、マンガン、亜鉛、ニッケル、コバルト、モリブデン、セレン、鉄、タンゲステン。

【0058】

今後、さらなる元素の含有量を捕捉することもまた考え得る。但し、成分濃度と発酵槽の機能との関係が要求される。

【0059】

< DMの成分部の算出 >

ICP分析法によって、検査された成分としてのmg/lの内容物を得て、量り減り、希釈、および残存している湿気の含量を考慮して、これを乾燥物質の内容物に変換する。したがって、乾燥物質に関するあらゆる検査済の微量元素(一般的なME)として発酵槽のスラッジ含量を得る。

40

$mg/kg DM \text{ 濃度 } (Me)_{\text{発酵槽}}$

【0060】

バイオガスプラントを最適に操作するための微量元素の添加量算出の説明

< 概略 >

測定された異なる微量元素の容量と、最適なバイオガスプロセスにどの容量が必要であるかの知識を用いて、それぞれの微量元素の容量が十分に利用可能であるか、または不足があるかどうかを、個々の元素に対して算出可能である。不足がある場合、易可溶性で高

50

度に利用できる微量元素を塩類として添加することによって、この不足を補償しなければならない。微量元素の添加物の良好な均質分布が、発酵槽において保証されなければならない。

#### 【 0 0 6 1 】

M e は一般に、あらゆる微量元素を表す。あらゆる必要な微量元素に対して、以下の算出を個々に行わなければならない。

#### 【 0 0 6 2 】

< 不足の算出 >

濃度 ( M e )<sub>最適</sub> - 濃度 ( M e )<sub>発酵槽</sub> = 不足<sub>M e</sub> ( m g / k g D M )

D M 濃度 ( M e )<sub>最適</sub> ( m g / k g ) = 微量元素 M e の最適濃度

D M 濃度 ( M e )<sub>発酵槽</sub> ( m g / k g ) = 微量元素 M e の測定濃度

10

#### 【 0 0 6 3 】

不足がマイナスの場合、すなわち濃度 ( M e )<sub>最適</sub> < 濃度 ( M e )<sub>発酵槽</sub> の場合、添加は不要である。

#### 【 0 0 6 4 】

不足がプラスの場合、すなわち濃度 ( M e )<sub>最適</sub> > 濃度 ( M e )<sub>発酵槽</sub> の場合、添加が必要となる。

#### 【 0 0 6 5 】

< 不足 - 補償の算出 >

微量元素に対してプラスの不足を測定した場合、この不足を添加によって補償しなければならない。実際の不足の半分に対して補償を算出し、7日間にわたり添加するので、微生物系そのものが新規の条件にゆっくりと適合することができる。この測定のために、便宜上、発酵槽の含量 ( m<sup>3</sup> ) が質量 ( t o ) に等しいと仮定してもよい。

20

#### 【 0 0 6 6 】

不足を 5 0 % 補償するための 7 日間の微量元素の添加 :

発酵槽含量 ( t o ) × % D M<sub>発酵槽</sub> ( % ) × 不足<sub>M e</sub> ( m g / k g D M ) × 0 . 5 / 1 0 0 % = 添加物<sub>所望の M e 5 0 %</sub> ( g )

#### 【 0 0 6 7 】

微量元素が塩または塩の混合物の形で使用されるので、塩または塩の混合物における微量元素の含量 ( 塩中の M e 含有量 ( % ) ) を考慮することによって、微量元素の添加を微量元素の塩の添加に換算しなければならない。

30

#### 【 0 0 6 8 】

不足を 5 0 % 補償するための 7 日間の微量元素の塩の添加 :

添加物<sub>所望の M e 5 0 %</sub> ( g ) / % M e<sub>塩含量</sub> × 1 0 0 % = 添加物<sub>所望の M e - 塩 5 0 %</sub> ( g )

#### 【 0 0 6 9 】

< 排出口スの算出 >

7 日後に、発酵槽からの排出によって微量元素が日々損失し、基質の供給によって補償されない量の微量元素量が添加される。数日間にわたり変わらず基質を供給する場合、この日々の排出は、最初に述べられた微量元素の不足にまさにつながる。

40

#### 【 0 0 7 0 】

発酵槽の水理学的滞留時間 ( H R T ) を介して算出を行う。これは添加された物質が発酵槽に平均してどれぐらいの間残存するかを示すものである。不足の 5 0 % のみを最初の 7 日で補償したが、ここで、不足すべてを比例的に排出すると仮定すると、微量元素濃度が最適な必要量にゆっくりと近づく。

#### 【 0 0 7 1 】

排出口スを補償するための日々の微量元素の添加 :

発酵槽含量 ( t o ) × D M<sub>発酵槽</sub> ( % ) × 不足<sub>M e</sub> ( m g / k g D M ) / 1 0 0 % / H R T ( d ) = 添加物<sub>1 日の M e</sub> ( g )

#### 【 0 0 7 2 】

50

微量元素が塩または塩の混合物の形で使用されるので、塩または塩の混合物の微量元素の含量（塩中のMe含有量（％））を考慮することによって、微量元素の添加を微量元素の塩の添加に換算しなければならない。

#### 【0073】

排出口スを補償するための日々の微量元素の塩の添加：

添加物<sub>1日のMe</sub>（g）/Me（％） 塩含量×100％＝添加物<sub>1日のMe-塩</sub>（g）

#### 【0074】

< 計算例 >

具体的な手順を明らかにするために、微量元素ニッケルによって一例を算出する。

10

一例の仮定：

濃度（ニッケル）<sub>発酵槽</sub>＝4.3 DM（mg/kg）、発酵槽の分析法による

発酵槽の含量＝それぞれ2,500 m<sup>3</sup>または2,500 t o

平均滞留時間（HRT）＝63日

DM発酵槽＝8.7％

22.35％ニッケル含有量を備えた硫酸ニッケル六水和物としての添加物

#### 【0075】

< 不足の算出 >

ニッケルに対して、4.3 DM（mg/kg）が最適であると測定した。

濃度（ニッケル）<sub>最適</sub>＝16.0 DM（mg/kg）＝微量元素ニッケルの最適濃度

20

濃度（Me）<sub>最適</sub>－濃度（Me）<sub>発酵槽</sub>＝不足<sub>Me</sub>（DM）（mg/kg）

16.0－4.3＝11.7 mg / DM（kg）＝不足<sub>Ni</sub>

不足がプラス、すなわち濃度（ニッケル）<sub>最適</sub>>濃度（ニッケル）<sub>発酵槽</sub>であり、したがって添加が必要となる。

#### 【0076】

< 不足の補償の算出 >

不足を50％補償するための7日間の微量元素の添加：

発酵槽含量（t o）×％DM<sub>発酵槽</sub>（％）×不足<sub>Me</sub>（DM）（mg/kg）×0.5 / 100％＝添加物<sub>所望のMe50％</sub>（g）

2,500 t o × 8.7％ × 11.7 DM（mg/kg）× 0.5 / 100％＝ニッケル 1272.5 g＝添加物<sub>所望のMe50％</sub>（g）

30

#### 【0077】

不足の50％を補償するための7日間の微量元素の塩の添加：

添加物<sub>所望のMe50％</sub>（g）/Me（％） 塩含量×100％＝添加物<sub>所望のMe-塩50％</sub>（g）

ニッケル 1272.5 g / 塩中のニッケル 22.35％ × 100％＝硫酸ニッケル六水和物 5693.4 g＝添加物<sub>所望のMe-塩50％</sub>（g）

#### 【0078】

< 排出口スの算出 >

排出口スを補償するための1日の微量元素の添加：

40

発酵槽の含量（t o）×DM<sub>発酵槽</sub>（％）×不足<sub>Me</sub>（DM）（mg/kg）/ 100％ / HRT（d）＝添加物<sub>1日のMe</sub>（g）

2,500 t o × 8.7％ × 11.7 DM（mg/kg）/ 100％ / 63 d＝ニッケル 40.4 g＝添加物<sub>1日のMe</sub>

#### 【0079】

排出口スを補償するための1日の微量元素の塩の添加：

添加物<sub>1日のMe</sub>（g）/Me（％）－塩含量×100％＝添加物<sub>1日のMe-塩</sub>（g）

40.4 g / 22.35％ × 100％＝硫酸ニッケル六水和物 108.8 g＝添加物<sub>1</sub>

日のMe-塩

50

## 【 0 0 8 0 】

< 微量元素の混合物の算出 >

不足しているあらゆる微量元素を添加しなければならないので、必要な微量元素を含有し添加量から算出された関係にある微量元素の混合物を、異なる微量元素の塩類から算出する。算出された添加量に達するように、添加物の推奨をバイオガスのオペレータの動作データによって算出する。微量元素の混合物の取り扱いをより良好に適切にするために、必要に応じて充填物を添加する。

## 【 0 0 8 1 】

不足の 5 0 % を補償するための 7 日間の微量元素の混合物の添加 :

あらゆる添加物の合計  $\text{所望の Me - 塩 } 50 \% (g) + \text{充填物 } (g) = 7 \text{ 日間にわたる添加物 } \text{Me 混合物 } 50 \% \text{ の合計} - \text{不足}$  10

## 【 0 0 8 2 】

7 日間にわたる一様分布のために、この量を 7 日に分割しなければならない :

## 【 0 0 8 3 】

不足を 5 0 % 補償するための 7 日間にわたる微量元素の混合物の 1 日の添加 :

7 日間にわたる添加物  $\text{Me 混合物 } 50 \% \text{ の合計} - \text{不足} / 7 \text{ 日} = 1 \text{ 日の添加物 } \text{Me 混合物 } 50 \% \text{ の合計} - \text{不足}$

## 【 0 0 8 4 】

類似の態様が排出口スを補償するための添加に適用される :

排出口スを補償するための微量元素の混合物の 1 日の添加 :

あらゆる添加物の合計  $1 \text{ 日の Me - 塩 } (g) + \text{充填物 } (g) = \text{添加物 } 1 \text{ 日の Me 混合物 の合計}$  20

## 【 0 0 8 5 】

< 実際の検査の結果 >

例 1 :

液体糞尿なしで作動し、酸度および F o s / T a c 値 ( 緩衝能の基準としての揮発性の有機酸と無機炭素との比を言う ) とが非常に増加した状態にあり、かつ、結果的にガスの発生が減少している状態で、すでに 4 ヶ月間プロセスが抑制されているバイオガスプラントにこのバイオガスプラントに特別に適合された微量元素の添加物を充填させた。供給物は、トウモロコシサイレージ、穀粒、およびグラスサイレージを含んでいた。微量元素を添加した後、前にプロセスが阻害されたことにより蓄積していた酸の分解によって、ガス品質と生成されたガス量との両方が 2 4 - 7 2 時間以内に増加した。続いて供給物を増やしたにもかかわらず、発酵基質の分析値は、プロセス条件が着実に改良されたことを示した。続いて、酸が以前のプロセスの阻害を示す臨界濃度から安定プロセスを表す極めて低い含量にまで減少した。全体として、最初の 1 0 日以内にバイオガスの電力が 6 0 0 k W から 8 4 0 k W に増大し、このことは性能が 4 0 % 増加したことに相当する。

## 【 0 0 8 6 】

微量元素を添加した前後の F o s / T a c 値およびエネルギー収量の変化を、添付の図表に示す。ここでは、主要な発酵槽 ( x )、2 次発酵槽 1 ( 正方形 )、および 2 次発酵槽 2 ( 菱形 ) における F o s / T a c 値の経過を、時間とともに示す。さらに、モータ ( 三角形 ) の全電力をも示す。それぞれの測定値を曲線で接続する。微量元素を添加した後 1 0 日以内に、バイオガスプラントの性能が約 4 0 % 増大したことが容易に認識することができる。

## 【 0 0 8 7 】

以下は、F o s / T a c 値について述べる。

F o s / T a c 値は、バイオガス発酵槽の分析法におけるデータ値であると立証されており、事実上あらゆる検査で行なわれている。

## 【 0 0 8 8 】

一定の酸で滴定することによって、有機酸の合計 ( F o s ) およびカーボネート緩衝液の合計 ( T a c ) を測定することができる。

## 【 0 0 8 9 】

これから生じる  $Fos / Tac$  値は 0.3 を下回るべきであり、このことは緩衝液と酸との比の平衡がとれていることを意味する。

## 【 0 0 9 0 】

この値が 0.4 を超えて増加すると、目下のカーボネート緩衝液のための酸があまりにも多くなる。これは、バイオガスプロセスが最適でないことの明確で周知の表れであり、酸が十分に速くなく、あるいは十分に分解されない中でしばしば起こる。

## 【 0 0 9 1 】

遠心分離された発酵槽試料 20 ml を、約 80 ml の水で希釈し、攪拌中しながら 0.1 n の硫酸で滴定し、この間に pH 値を測定する。

10

## 【 0 0 9 2 】

pH 値が 5.0 になるまで硫酸 (0.1 n 硫酸 (ml)) の消費量をリストアップし (= )、pH 値が 4.4 になるまで滴定を続ける。pH 5.0 から pH 4.4 まで硫酸 (0.1 n 硫酸 (ml)) の消費量をリストアップする (= )。

$$Tac = \quad \times 250$$

$$Fos = ( \quad \times 1.66 - 0.15 ) \times 500$$

$$Fos / Tac = Fos : Tac$$

## 【 0 0 9 3 】

例 2 :

ウシの液体糞尿、スーダングラスおよびコムギ粒が共に発酵して作動するバイオガスプラントでは、消化槽は、発酵槽の容積立方メートルあたりわずか 2 kg の有機物質の投入が実現可能であった。供給物が増加すると、通常は、さらなるステップでメタンおよび二酸化炭素に分解される短鎖脂肪酸が蓄積し、バイオガス生成が間もなく停止する状態で、分解が阻害された。バイオガスプラントには 2 つの同一の発酵槽があり、これらは等しく充填された。これらの発酵槽のうちの 1 つを微量元素で処理し、第 2 のものをすでに述べたとおりコントロールとして作動させた。微量元素を処理した後、バイオガスの量および品質が急速に増大するのに対して、無処置の発酵槽は変化を示さなかった。増大したガス量は、有機酸の分解から生じたものであり、もはや抑制されない生物活性によって、次に最終生産物のメタンおよび二酸化炭素に分解されることができる (表 1)。有機物質の供給が次に増加して、結果としてガス生成が増加したが、さらなる阻害の徴候はなかった。微量元素を添加せずにコントロールとして作動し続けた発酵槽は、きわめて少ない投入量にもかかわらずほんのわずかに分析値が改良されただけであった。

20

30

## 【 0 0 9 4 】

表 1 :

制御の変形例と比較した、微量元素を添加した後のバイオガスプラントの揮発性脂肪酸の変化 (安定したバイオガスプロセスの目標値 : 酢酸対プロピオン酸比 > 2 : 1 , プロピオン酸の酸性 < 1000 mg / kg FM)

## 【 0 0 9 5 】

【表 1】

日付	発酵槽 1			発酵槽 2		
	酢酸塩	プロピオン酸塩	酪酸塩	酢酸塩	プロピオン酸塩	酪酸塩
	[mg / kg FM]	[mg / kg FM]	[mg / kg FM]	[mg / kg FM]	[mg / kg FM]	[mg / kg FM]
02.20.2007	1,385	4,470	701	1,055	4,484	586
02.10.2007	微量元素添加			微量元素添加せず		
03.05.2007	679	1216	370	1,1016	3,805	529
03.12.2007	203	76	2	738	3,109	455

10

【0096】

プラント 2 の微量元素の供給。

【0097】

【表 2】

元素	開始濃度	添加量
	[mg / kg DM]	[mg / kg DM]
ニッケル	2.3	14.2
コバルト	0.5	0.3
モリブデン	1.5	1.3
鉄	826	769
マンガン	131	添加せず
銅	19.3	添加せず
セレン	0.22	添加せず
タングステン	得られず	添加せず
亜鉛	138	添加せず

20

30

【0098】

本発明に従って設けられた微量元素濃度の基準値ならびにこれらの最適範囲、および農業地域の堆積の限界値を、以下の概要で要約する：

最適な微量元素濃度の基準値

【0099】

【表 3】

元素	最適範囲	所望範囲	限界値
	[mg / kg DM]	[mg / kg DM]	[mg / kg DM]
ニッケル	16	4 – 30	50 (30)*)
コバルト	1.8	0.4 – 10	
モリブデン	4	0.05 – 16	
鉄	2400	750 – 5000	
マンガン	300	100 – 1500	
銅	40	10 – 80	100 *)
セレン	0.5	0.05 – 4	
タングステン	0.6	0.1 – 30	
亜鉛	200	30 – 400	400 *)

10

## 【0100】

\* 1) 農業地域に堆積するドイツ政令限界値 (バイオ廃棄物令 (BioAbfV))、  
括弧内：環境汚染物質に関する規制 (Stoffverordnung Stov)、スイス政府に代わる 2003 年 3 月 26 日変更

## 【0101】

基準値は、このような値が存在するとしても、常に限界値よりも大幅に下回る。

20

## 【0102】

図面では、バイオガスプラントは、大まかで概略的な方法で示されており、微量元素の不足を補償するために、本発明に従ってこれに微量元素を供給することができる。

## 【0103】

バイオガスプラントは、主要発酵槽 1 を備えており、この中で投与装置 2 を介して固形基質を測定することができる。2 次発酵槽 3 が主要発酵槽の後ろに接続されており、そして、さらなる 2 次発酵槽 4 が 2 次発酵槽 3 の後ろに順に接続されている。発酵残留物が、さらなる 2 次発酵槽 4 から発酵残留物貯蔵室 5 に達する。

## 【0104】

主要発酵槽 1，2 次発酵槽 3，およびさらなる 2 次発酵槽 4 から、バイオガスをブロック形の火力発電所 6 に供給し、ここで電流と部屋を暖めるための熱とが生成される。

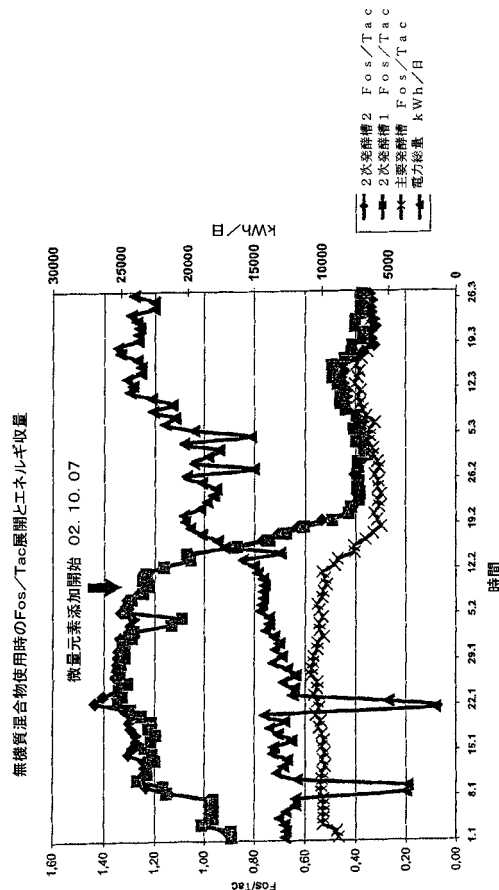
30

## 【0105】

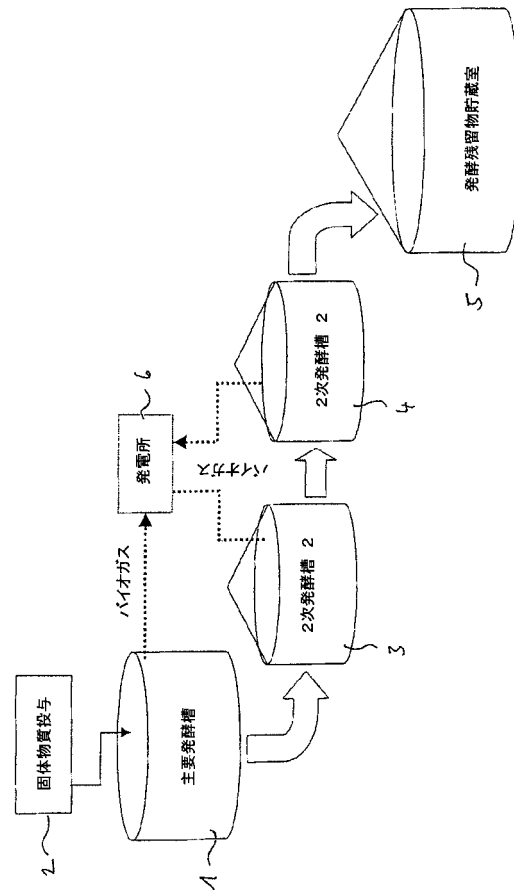
主要発酵槽 1 において、加水分解からメタン生成までの一部分のバイオガス生成物が発生する。また、大部分のバイオガスがここで抽出される。残りのメタン生成が、さらなるバイオマスの分解に付随して、2 次発酵槽 3 および 4 において生じる。微細な基質のための投与装置 2 を介してバイオガスプラントに微量元素を供給することによって、微量元素の不足を補償する。



【図 1】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成21年3月27日(2009.3.27)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バイオガスリアクタ内でバイオマスからバイオガスを生成する方法であって、  
 効率的なバイオガス生成のために、少なくとも1つの基準値を、バイオガスリアクタ内の少なくとも1つの微量元素の濃度に設け、  
 前記バイオガスリアクタ内でバイオマスからバイオガスを生成し、  
 前記バイオガスリアクタ内で前記バイオマスの少なくとも1つの微量元素の濃度を測定し、

微量元素の測定濃度が基準値を下回った場合に、不足の微量元素を前記バイオガスリアクタに添加し、

ニッケルの基準値が4～30mg/kgDMであり、かつ/またはコバルトが0.4～10mg/kgDMであり、かつ/またはモリブデンが0.05～16mg/kgDMであり、かつ/または鉄が750～5000mg/kgDMである、方法。

【請求項 2】

微量元素のニッケルおよび/またはコバルト、および/またはモリブデン、および/または鉄の濃度に基準値を設け、かつ前記バイオガスリアクタ内で前記微量元素のニッケルおよび/またはコバルト、および/またはモリブデン、および/または鉄の濃度を測定する、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

ニッケルの基準値が、少なくとも  $10 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $25 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはコバルトが少なくとも  $1.0 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $5.0 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはモリブデンが少なくとも  $1.0 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $10.0 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または鉄が少なくとも  $1500 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $3500 \text{ mg / kg DM}$  である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

微量元素のマンガンおよび / または銅、および / またはセレン、および / またはタンゲステン、および / または亜鉛の濃度に基準値を設け、前記バイオガスリアクタにおける微量元素のマンガンおよび / または銅、および / またはセレン、および / またはタンゲステン、および / または亜鉛の濃度を測定する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

マンガンの基準値が  $100 \sim 1500 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または銅が  $10 \sim 80 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはセレンが  $0.05 \sim 4 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはタンゲステンが  $0.1 \sim 30 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または亜鉛が  $30 \sim 400 \text{ mg / kg DM}$  である、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

マンガンの基準値が、少なくとも  $250 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $350 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または銅が少なくとも  $30 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $50 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはセレンが少なくとも  $0.3 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $0.7 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / またはタンゲステンが少なくとも  $0.4 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $0.8 \text{ mg / kg DM}$  であり、かつ / または亜鉛が少なくとも  $150 \text{ mg / kg DM}$  および / または多くても  $250 \text{ mg / kg DM}$  である、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記バイオガスリアクタ内の生体材料に含有される前記微量元素の生物学的利用能が増大する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記微量元素の生物学的利用能を増大させる添加物を、前記バイオガスリアクタに添加する、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記添加物が鉄を含む、請求項 8 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記微量元素の生物学的利用能が増大した後で、少なくとも 1 つの微量元素を添加する、請求項 7 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記微量元素の生物学的利用能が増大した後で、生体物質の少なくとも 1 つの微量元素の濃度を測定し、かつ前記微量元素を添加することによって前記微量元素の不足を補償する、請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記バイオガスリアクタからの少なくとも 1 つの試料における少なくとも 1 つの微量元素の濃度を、ICP 分析法によって測定する、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記バイオガスリアクタ内の少なくとも 1 つの微量元素の濃度を、時間的間隔をおいて繰り返し測定する、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記基準値と前記測定濃度との差に応じて、添加すべき微量元素量を決定する、請求項

1 から 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

発酵残留物とともに前記バイオガスリアクタから取り出された微量元素を考慮して、添加すべき微量元素量を決定する請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

添加すべき微量元素量のほんの一部分を最初に添加し、添加すべき微量元素の必要量に対応する量を後で添加する、請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 7】

添加すべき微量元素量の一部分を、最初に 1 ～ 2 週間以内に添加する、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

長期間にわたり微量元素を放出する持続性薬剤を 1 度または繰り返し添加することによって、微量元素を連続的に、あるいは 1 度、または繰り返して添加する、請求項 1 から 1 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 9】

異なる微量元素を含む添加物を前記バイオガスリアクタに添加する、請求項 1 から 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記添加物が、前記基準値および前記測定濃度に応じて特別に作られている、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

複数の異なる微量元素を微量元素の異なる量の比で含む添加物が作られ、これらの添加物から 1 つを前記バイオガスリアクタに供給し、その組成は、前記基準値と前記測定濃度とを用いて決定された前記バイオガスリアクタに添加すべき添加物の組成に最も近い、請求項 1 9 に記載の方法。

【手続補正書】

【提出日】平成22年3月25日(2010.3.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 9 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 9 5】

【表 1】

日付	発酵槽 1			発酵槽 2		
	酢酸塩	プロピオン酸塩	酪酸塩	酢酸塩	プロピオン酸塩	酪酸塩
	[mg / kg FM]	[mg / kg FM]	[mg / kg FM]	[mg / kg FM]	[mg / kg FM]	[mg / kg FM]
02.20.2007	1,385	4,470	701	1,055	4,484	586
02.20.2007	微量元素添加			微量元素添加せず		
03.05.2007	679	1216	370	1,1016	3,805	529
03.12.2007	203	76	2	738	3,109	455

【手続補正 2】

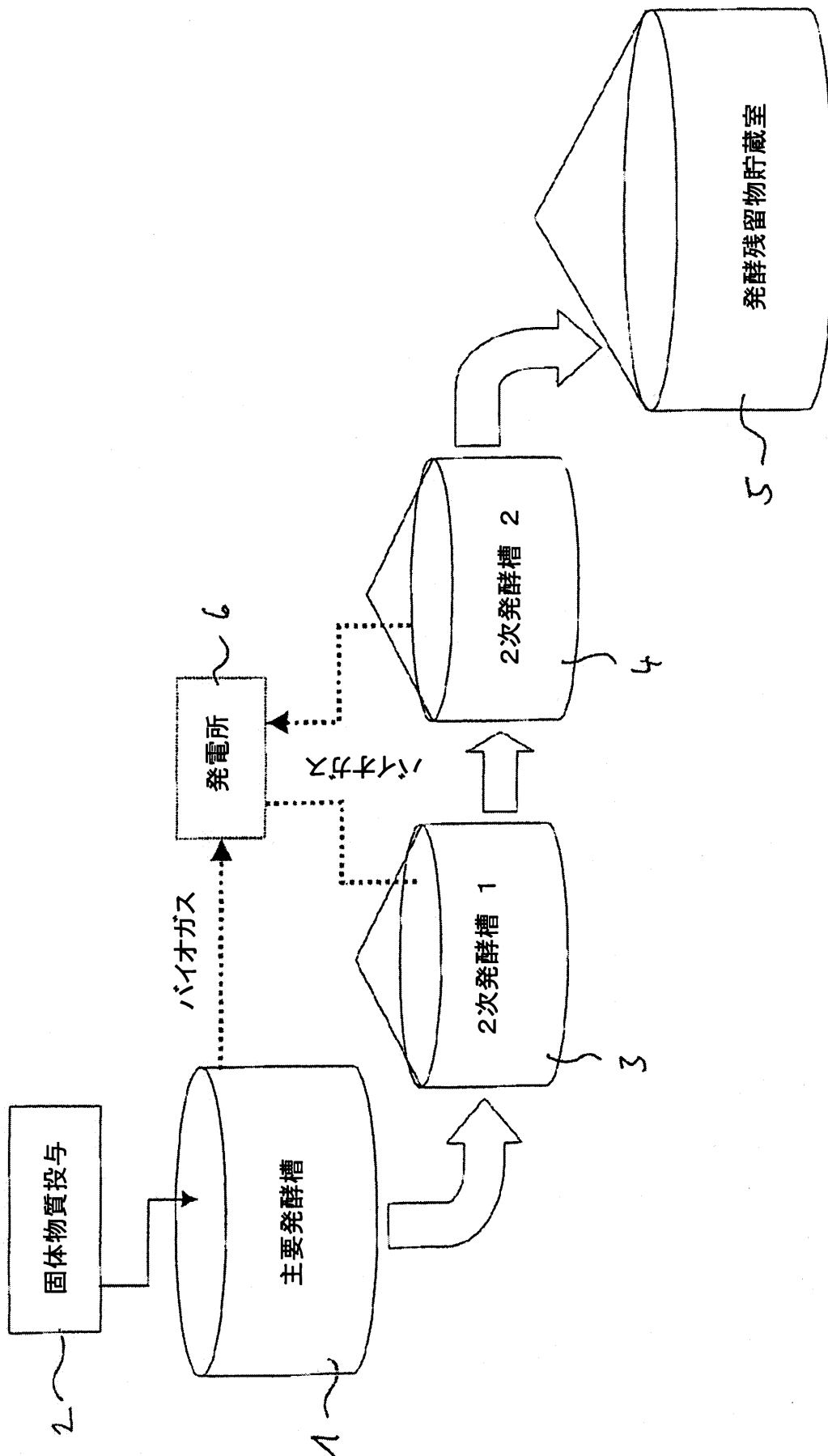
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/004266A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C12P5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C12P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, FSTA, COMPENDEX, BIOSIS, EMBASE, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SE 529 177 C2 (TEKNISKA VERKEN I LINKÖPING AB) 22 May 2007 (2007-05-22) page 8, line 3 - page 9, line 34 page 10, line 25 - page 11, line 13 page 11, line 26 - page 12, line 20 page 17, line 27 - page 18, line 35 page 19, lines 3-14 page 30; figure 2.	1-22
X	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC.; WATE, S.R. ET AL.: "Effect of cobalt on biogas production from cattle dung" XP002501570 Database accession no. EIX84060098543 the whole document -/-	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 Oktober 2008

Date of mailing of the international search report

10/11/2008

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5618 Patentteam 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fuchs, Ulrike

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2008/004266

G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>&amp; INDIAN JOURNAL OF ENVIRONMENTAL HEALTH 1983 JUL IN, vol. 25, no. 3, July 1983 (1983-07), pages 179-190,</p> <p>ARESTA, M. ET AL.: "INFLUENCE OF IRON, NICKEL AND COBALT ON BIOGAS PRODUCTION DURING THE ANAEROBIC FERMENTATION OF FRESH RESIDUAL BIOMASS" CHEMISTRY AND ECOLOGY, vol. 19, no. 6, December 2003 (2003-12), pages 451-459, XP008097934 abstract page 457; figure 4 page 458, lines 29,30</p>	1-22
A	<p>WILKIE, A. ET AL.: "Enhancement of Anaerobic Methanogenesis from Napiergrass by Addition of Micronutrients" BIOMASS, vol. 11, 1986, pages 135-146, XP002501569 abstract page 138, line 41 - page 142, line 17; figure 1; tables 1,2 page 143; table 3</p>	1-22

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2008/004266

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
SE 529177	C2	22-05-2007	EP 1792877 A1	06-06-2007
			SE 0502624 A	22-05-2007
			US 2007184542 A1	09-08-2007

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004266

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C12P5/02		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C12P		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, FSTA, COMPENDEX, BIOSIS, EMBASE, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	SE 529 177 C2 (TEKNISKA VERKEN I LINKÖPING AB) 22. Mai 2007 (2007-05-22) Seite 8, Zeile 3 - Seite 9, Zeile 34 Seite 10, Zeile 25 - Seite 11, Zeile 13 Seite 11, Zeile 26 - Seite 12, Zeile 20 Seite 17, Zeile 27 - Seite 18, Zeile 35 Seite 19, Zeilen 3-14 Seite 30; Abbildung 2	1-22
X	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC.; WATE, S.R. ET AL.: "Effect of cobalt on biogas production from cattle dung" XP002501570 Database accession no. EIX84060098543 das ganze Dokument -/-	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Oktober 2008		10/11/2008
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2340 Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter:  Fuchs, Ulrike

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004266

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	<p>&amp; INDIAN JOURNAL OF ENVIRONMENTAL HEALTH 1983 JUL IN, Bd. 25, Nr. 3, Juli 1983 (1983-07), Seiten 179-190,</p> <p>ARESTA, M. ET AL.: "INFLUENCE OF IRON, NICKEL AND COBALT ON BIOGAS PRODUCTION DURING THE ANAEROBIC FERMENTATION OF FRESH RESIDUAL BIOMASS" CHEMISTRY AND ECOLOGY, Bd. 19, Nr. 6, Dezember 2003 (2003-12), Seiten 451-459, XP008097934 Zusammenfassung Seite 457; Abbildung 4 Seite 458, Zeilen 29,30</p>	1-22
A	<p>WILKIE, A. ET AL.: "Enhancement of Ananerobic Methanogenesis from Napiergrass by Addition of Micronutrients" BIOMASS, Bd. 11, 1986, Seiten 135-146, XP002501569 Zusammenfassung Seite 138, Zeile 41 - Seite 142, Zeile 17; Abbildung 1; Tabellen 1,2 Seite 143; Tabelle 3</p>	1-22

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004266

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
SE 529177	C2	22-05-2007	EP 1792877 A1	06-06-2007
			SE 0502624 A	22-05-2007
			US 2007184542 A1	09-08-2007

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 レンマー・アンドレアス

ドイツ連邦共和国、7 0 5 9 9 シュトゥットガルト、ヴェルツァッハー・シュトラッセ 3 デー

(72)発明者 ラムホルト・ディートマル

ドイツ連邦共和国、2 3 8 2 0 シュトレングリン、ミルベルツカンブ 2

(72)発明者 マチス・エドモンド

ドイツ連邦共和国、2 5 4 3 6 モーアレーゲ、モーアカンブ 1 2

(72)発明者 マイヤーフーバー・エリーザベト

オーストリア共和国、アー - 8 6 0 5 カプフェンベルク、クロッテンドルフ 1 2 / 6

(72)発明者 ブライスラー・ダニエル

ドイツ連邦共和国、7 0 5 9 9 シュトゥットガルト、ザントドーンヴェーク 1

Fターム(参考) 4B064 AB03 CA02 CC09 CD01 CD22 CD24 DA16

4D004 AA02 AC05 BA03 CA18 CB01 CC11 DA01 DA03 DA10 DA20

4D059 AA01 AA07 BA13 BA29 DA21 DA22 DA70 EA20 EB20