

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5963304号
(P5963304)

(45) 発行日 平成28年8月3日 (2016. 8. 3)

(24) 登録日 平成28年7月8日 (2016. 7. 8)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O L 3/10 (2006. 01)

C 1 O L 3/10

B O 1 D 53/047 (2006. 01)

B O 1 D 53/047

B O 1 D 53/18 (2006. 01)

B O 1 D 53/18 1 1 O

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2012-152288 (P2012-152288)	(73) 特許権者	000195661
(22) 出願日	平成24年7月6日 (2012. 7. 6)		住友精化株式会社
(65) 公開番号	特開2014-15504 (P2014-15504A)		兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1
(43) 公開日	平成26年1月30日 (2014. 1. 30)	(74) 代理人	100095429
審査請求日	平成27年6月29日 (2015. 6. 29)		弁理士 根本 進
		(72) 発明者	高田 吉則
			兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 住友精化株式会社内
		審査官	森 健一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオガスの処理方法および処理システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタンおよび二酸化炭素を主成分として含有するバイオガスを、二酸化炭素との反応によって重曹を生成する成分を含む液体へ吹き込むことによって、前記バイオガス中の二酸化炭素を用いて重曹を生成し、

前記重曹の生成のために消費された二酸化炭素を前記バイオガスから除いた残余ガスを、濃縮メタンガスとして回収する際に、

前記バイオガスに不純物として含有される硫黄系化合物とシロキサン化合物とを、前記液体への吹き込み前に前記バイオガスから除去し、

生成された重曹を含む液体を湿ケーキとろ液とに分離し、前記湿ケーキを乾燥処理して重曹を得るバイオガスの処理方法。

【請求項 2】

前記硫黄系化合物を酸化亜鉛または酸化鉄と反応させて金属硫化物を生成することで前記バイオガスから除去し、しかる後に、前記シロキサン化合物を前記バイオガスに不純物として含有される水分と共に活性炭に吸着させることで前記バイオガスから除去する請求項 1 に記載のバイオガスの処理方法。

【請求項 3】

二酸化炭素との反応によって重曹を生成する成分を含む液体が収容される反応器と、メタンおよび二酸化炭素を主成分として含有するバイオガスの供給源から、前記バイオガスを前記反応器内の液体に導くガス供給路と、

重曹の生成のために消費された二酸化炭素を前記バイオガスから除いた残余ガスを、前記反応器から濃縮メタンガスとして流出させる回収路とを備え、

前記ガス供給路に、前記バイオガスが導入される第1不純物除去器と、前記第1不純物除去器から流出する前記バイオガスが導入される第2不純物除去器が設けられ、

前記第1不純物除去器に、硫黄系化合物との反応により金属硫化物を生成する酸化亜鉛または酸化鉄が充填され、

前記第2不純物除去器に、シロキサン化合物を水分と共に吸着する活性炭が充填され、生成された重曹を含む液体を湿ケーキとろ液とに分離するろ過装置と、

前記湿ケーキを乾燥処理する乾燥装置とが設けられているバイオガスの処理システム。

【請求項4】

前記濃縮メタンガスに含有される二酸化炭素および酸素を、圧力スイング吸着法により吸着剤に吸着させる圧力スイング吸着装置が、前記回収路に接続されている請求項3に記載のバイオガスの処理システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばバイオマスや有機性廃棄物等の有機物のメタン発酵によって得られるバイオガスに含まれるメタンを回収し、これと並行して重曹を生成するのに適するバイオガスの処理方法および処理システムに関する。

【背景技術】

【0002】

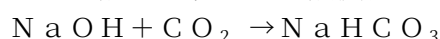
地球温暖化防止や循環型社会の構築のため、バイオガスをエネルギーとして利用する技術の開発が進められている。例えば、下水処理場において最初沈殿池および最終沈殿池で発生する下水汚泥を、嫌気性発酵させることで生成する下水汚泥消化ガスの利用が期待されている。下水汚泥消化ガスのようなバイオガスは、メタン及び二酸化炭素を主成分とし（メタン：約60vol%、二酸化炭素：約40vol%）、微量の不純物として硫黄系化合物（硫化水素等）などを含む。また、都市部の下水汚泥から得られるバイオガスには、シャンプー等に由来するシロキサン化合物が多く含まれていることが知られている。

【0003】

バイオガスからメタンを分離して回収する技術として、バイオガス中の二酸化炭素を高圧下で水に吸収することで除去する高圧水吸収法と呼ばれる技術（特許文献1参照）や、圧力変動吸着式ガス分離法（Pressure Swing Adsorption：PSA法）を利用してバイオガス中の二酸化炭素をカーボン系吸着剤に吸着させることで除去する技術（特許文献2参照）がある。また、バイオガス中の二酸化炭素をポリイミド膜に透過させ、非透過のメタンを回収する膜分離法と呼ばれる技術（特許文献3参照）がある。

【0004】

一方、重曹は炭酸水素ナトリウムあるいは重炭酸ナトリウムとも呼ばれ、一般的には塩化ナトリウム溶液の電気分解で得られる水酸化ナトリウム溶液に、二酸化炭素を吹き込むことで生成され、その生成反応式は以下の通りである。



また、重曹は工業的にはソルベー法を利用して生成され、その生成反応式は以下の通りである。



【0005】

重曹は、粉末化したものに流動性付与剤として無水ケイ酸やホワイトカーボンを加え、さらに防湿剤として金属石鹸やシリコンオイルをコーティングすることで、消火剤として利用される。工業用としては、研磨剤や酸性ガス中和剤、半導体分野における薬剤、pH調整剤、排ガス処理剤等にも重曹は利用されている。食品添加物としては、ベーキングパウダーのような発泡剤として利用され、また、クエン酸を混ぜると炭酸ガスが発生し炭酸水となるので飲料用に利用される。医薬品としては、胃酸過多に対する制酸剤として使

10

20

30

40

50

われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第4022555号公報

【特許文献2】特開2006-83311号公報

【特許文献3】特許第4353367号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

高圧水吸収法を用いてバイオガスからメタンを回収する場合、大量の水を必要とし、また、バイオガスを高圧にするための圧縮機や高圧用反応容器を必要とするため、設備が大型化してコストが増大する。P S A法のみでバイオガスからメタンを回収する場合、設備が大型化してコストが増大する。膜分離法を用いてバイオガスからメタンを回収する場合、ポリイミド膜をガスが透過するように差圧を発生させる設備が必要でコストが増大し、また、大量処理には不向きである。すなわち、回収したメタンを燃料とするにはコスト的な問題がある。さらに、バイオガスに含まれる二酸化炭素を大気中に放散するのは地球温暖化防止の観点から好ましくなく、有効活用するには高純度化する設備が必要になってコストが増大するという問題がある。

【0008】

20

一般に、重曹生成のために水酸化ナトリウム水に吹き込まれる二酸化炭素は、不活性ガスにより希釈されることで40～60重量%程度の濃度とされている。これは、重曹の生成に際して二酸化炭素を希釈することなく用いると、生成される重曹結晶は粒径が小さくなり過ぎて凝集し、ろ過性が悪くなり、重曹を利用する際の操作性が悪化することによる。しかし、二酸化炭素の希釈用ガスの確保や、希釈操作が必要であり、重曹の製造コストが増大するという問題がある。

【0009】

本発明は、上記のような従来技術の問題を解決できるバイオガスの処理方法および処理システムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

本発明によるバイオガスの処理方法は、メタンおよび二酸化炭素を主成分として含有するバイオガスを、二酸化炭素との反応によって重曹を生成する成分を含む液体へ吹き込むことによって、前記バイオガス中の二酸化炭素を用いて重曹を生成し、前記重曹の生成のために消費された二酸化炭素を前記バイオガスから除いた残余ガスを、濃縮メタンガスとして回収する際に、前記バイオガスに不純物として含有される硫黄系化合物とシロキサン化合物とを、前記液体への吹き込み前に前記バイオガスから除去し、生成された重曹を含む液体を湿ケーキとろ液とに分離し、前記湿ケーキを乾燥処理して重曹を得ることを特徴とする。

本発明方法によれば、二酸化炭素との反応によって重曹を生成する成分を含む液体へバイオガスを吹き込むことで、その成分と二酸化炭素との反応により重曹が生成され、同時に、重曹生成のために消費された二酸化炭素がバイオガスから除かれる。これにより、バイオガスから二酸化炭素を除いた残余ガスを濃縮メタンガスとして回収できる。また、重曹の生成に際して液体に吹き込まれるバイオガスは、メタンガスにより希釈された二酸化炭素として重曹生成反応に供される。すなわちメタンガスは二酸化炭素の希釈剤として機能することから、生成される重曹結晶の粒径が小さくなり過ぎるのを防止できる。この際、バイオガスにおける二酸化炭素濃度は通常は40%程度であるので、重曹の生成に適する。

40

【0011】

本発明によるバイオガスの処理システムは、二酸化炭素との反応によって重曹を生成す

50

る成分を含む液体が収容される反応器と、メタンおよび二酸化炭素を主成分として含有するバイオガスの供給源から、前記バイオガスを前記反応器内の液体に導くガス供給路と、重曹の生成のために消費された二酸化炭素を前記バイオガスから除いた残余ガスを、前記反応器から濃縮メタンガスとして流出させる回収路とを備え、前記ガス供給路に、前記バイオガスが導入される第1不純物除去器と、前記第1不純物除去器から流出する前記バイオガスが導入される第2不純物除去器が設けられ、前記第1不純物除去器に、硫黄系化合物との反応により金属硫化物を生成する酸化亜鉛または酸化鉄が充填され、前記第2不純物除去器に、シロキサン化合物を水分と共に吸着する活性炭が充填され、生成された重曹を含む液体を湿ケーキとろ液とに分離する過装置と、前記湿ケーキを乾燥処理する乾燥装置とが設けられていることを特徴とする。

10

本発明システムによれば本発明方法を実施できる。

【0012】

本発明においては、前記バイオガスに不純物として含有される硫黄系化合物とシロキサン化合物とを、前記液体への吹き込み前に前記バイオガスから除去することで、重曹の生成反応の前工程でバイオガスから硫黄系化合物とシロキサン化合物とを除去できるので、バイオガスが吹き込まれる液体に含まれる成分と硫黄系化合物との反応を防止し、重曹に硫化ナトリウム等の硫化物が混入するのを防止できる。また、重曹にシロキサン化合物が付着するのを防止でき、さらに、回収されたメタンを燃料として利用する場合に、ボイラー等の燃焼室へのシリカの付着等の悪影響を防止できる。

20

【0013】

硫黄系化合物と酸化亜鉛または酸化鉄との反応は水分存在下の方が効率的であるので、バイオガス中に水分が含まれている場合、前記硫黄系化合物を酸化亜鉛または酸化鉄と反応させて金属硫化物を生成することで前記バイオガスから除去し、しかる後に、前記シロキサン化合物を前記バイオガスに不純物として含有される水分と共に活性炭に吸着させることで前記バイオガスから除去するのが好ましい。そのため本発明システムは、前記ガス供給路に、前記バイオガスが導入される第1不純物除去器と、前記第1不純物除去器から流出する前記バイオガスが導入される第2不純物除去器が設けられ、前記第1不純物除去器に、硫黄系化合物との反応により金属硫化物を生成する酸化亜鉛または酸化鉄が充填され、前記第2不純物除去器に、シロキサン化合物を水分と共に吸着する活性炭が充填されている。第1不純物除去器に充填される酸化亜鉛または酸化鉄と、第2不純物除去器に充

30

填される活性炭とは、交換が必要になる周期が通常は相異なるため、それぞれ独立して交換可能とするのが好ましい。

【0014】

前記濃縮メタンガスに含有される二酸化炭素および酸素を、圧力スイング吸着法により吸着剤に吸着させる圧力スイング吸着装置が、前記回収路に接続されているのが好ましい。これにより、回収されるメタンガスの純度を高めることができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、簡単な操作により低コストでバイオガスから高濃度のメタンガスを回収し、これと並行して高品質の重曹を生成するのに適したバイオガスの処理方法と処理システムを提供できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の実施形態に係るバイオガスの処理システムの構成説明図

【図2】本発明の実施形態に係る圧力スイング吸着装置の構成説明図

【発明を実施するための形態】

【0017】

図1に示す本発明の実施形態に係るバイオガスの処理システム1は、バイオガスの供給源2から供給されるバイオガスを用いて重曹を生成すると共に、バイオガスから高濃度のメタンを回収するために用いられる。

50

【0018】

供給源2は、例えば下水処理場において最初沈殿池及び最終沈殿池で発生する下水汚泥をメタン発酵させてバイオガス（下水汚泥消化ガス）を生成する。本実施形態におけるバイオガスは、メタンおよび二酸化炭素を主成分として含有し、不純物として硫黄系化合物、シロキサン化合物、水分、酸素を含むが、これら以外の成分を含んでいてもよい。また、本発明が適用されるバイオガスの生成方法は特に限定されず、メタンおよび二酸化炭素を主成分として含有するバイオガスを生成できればよい。

【0019】

処理システム1は、二酸化炭素との反応によって重曹を生成する成分を含む液体を収容する反応器4を備える。液体は、本実施形態では水酸化ナトリウム水溶液3とされる。水酸化ナトリウム水溶液3は、一般的に市販されている濃度のものを用いればよく、例えば20重量%のものをを用いる。水酸化ナトリウム水溶液3は、タンク5からポンプ6により反応器4に供給される。反応器4内の水酸化ナトリウム水溶液3を攪拌する攪拌機7が設けられている。また、反応器4内の反応温度を調節するため、温度調節機能付ジャケット4aにより反応器4は覆われる。なお、反応器4に収容される液体は水酸化ナトリウム水溶液3に限定されず、二酸化炭素との反応によって重曹を生成する成分を含むものであればよく、例えばアンモニアかん水や飽和炭酸ナトリウム水であってもよい。

10

【0020】

供給源2からバイオガスを反応器4内の水酸化ナトリウム水溶液3に導くガス供給路10が配管により構成されている。ガス供給路10に、供給源2からのバイオガスが導入される乾式の第1不純物除去器11、第1不純物除去器11から流出するバイオガスが導入される乾式の第2不純物除去器12、一時貯留容器13、送風機14、および流量調整装置15が設けられている。

20

【0021】

第1不純物除去器11は、本実施形態では充填剤が充填される反応塔を有し、反応塔に硫化水素、メルカプタン等の硫黄系化合物との反応により金属硫化物を生成する酸化亜鉛または酸化鉄が充填剤として充填され、生成された金属硫化物は充填剤に吸着される。例えば硫黄系化合物が硫化水素である場合、酸化亜鉛または酸化鉄と反応することで硫化亜鉛または硫化鉄が水と共に生成され、生成された金属硫化物は充填剤に吸着されることでバイオガスから除去される。

30

【0022】

第2不純物除去器12は、本実施形態では充填剤が充填される吸着塔を有し、吸着塔にシロキサン化合物を水分と共に吸着する活性炭が充填されている。第2不純物除去器12から流出するバイオガスは一時貯留容器13に導入された後に、送風機14によって反応器4内の水酸化ナトリウム水溶液3に吹き込まれ、その吹き込み流量は流量調整装置15により調整される。

【0023】

これにより、バイオガスの水酸化ナトリウム水溶液3への吹き込み前に、第1不純物除去器11によって硫黄系化合物をバイオガスから除去し、第2不純物除去器12によってシロキサン化合物をバイオガスに含有される水分と共にバイオガスから除去することができる。この際、硫黄系化合物と酸化亜鉛または酸化鉄との反応は水分存在下の方が効率的であるので、硫黄系化合物の除去をシロキサン化合物と水分の除去に先行させることで、効率的に行うことができる。

40

【0024】

反応器4内の水酸化ナトリウム水溶液3にバイオガスが吹き込まれることで、バイオガスに含有される二酸化炭素と水酸化ナトリウムとが反応し、重曹の結晶が析出される。すなわち、バイオガス中の二酸化炭素を用いて重曹が生成され、また、この重曹の生成のために消費された二酸化炭素がバイオガスから除かれる。バイオガスの吹き込みは、予め設定した一定時間の経過後に終了すればよい。反応器4内で生成された重曹を含む液体は、ろ過装置16により湿ケーキとろ液とに分離され、ろ液はタンク16aに導入される。ろ

50

過装置 16 は、例えば加圧ろ過器、遠心分離機、減圧ろ過器などにより構成できる。ろ過装置 16 から取り出された湿ケーキが、棚段乾燥機、コンカールドライヤー等の乾燥装置 17 により乾燥処理されることで、粉粒状の重曹が得られる。

【0025】

反応器 4 内で重曹生成のために消費された二酸化炭素をバイオガスから除いた残余ガスは、バイオガスよりもメタン濃度が高められたガスである。その残余ガスを反応器 4 から濃縮メタンガスとして流出させる回収路 18 が設けられている。本実施形態の回収路 18 は、反応器 4 における水酸化ナトリウム水溶液 3 の上方空間を、反応器 4 の外部に設けられた貯留タンク 19 に接続する配管により構成される。これにより、重曹の生成のために消費された二酸化炭素をバイオガスから除いた残余ガスが、濃縮メタンガスとして回収路 18 を介して貯留タンク 19 に回収される。

10

【0026】

反応器 4 と貯留タンク 19 の間において、回収路 18 に水洗装置 20 と除湿装置 21 が設けられている。水洗装置 20 により、反応器 4 から回収される濃縮メタンガスに含まれる水酸化ナトリウムのミストが除去される。水洗装置 20 は、例えば棚段塔や磁製ラシヒリングなどが充填された充填塔から構成される水洗塔を有し、水洗塔を通過する濃縮メタンガスを洗浄水と接触させる。除湿装置 21 により、水洗装置 20 から流出する濃縮メタンガスに含まれる水分が除去される。除湿装置 21 は、例えば冷凍機や、アルミナ、シリカゲル等の水分吸着剤が充填された吸着塔により構成され、濃縮メタンガスの水分含有率を低下させる。除湿装置 21 の通過後に貯留タンク 19 に回収される濃縮メタンガスは、メタン濃度が例えば 97 vol % 以上とされる。

20

【0027】

反応器 4 から流出する濃縮メタンガスを更に高純度化するため、回収路 18 に貯留タンク 19 を介して圧力スイング吸着装置 30 が接続される。貯留タンク 19 に回収される濃縮メタンガスは、重曹の生成に供されなかった二酸化炭素や、バイオガスに当初から含有された酸素等を含有する。そのような濃縮メタンガスに含有される二酸化炭素や酸素を、圧力スイング吸着装置 30 が圧力スイング吸着 (Pressure Swing Absorption) 法により吸着剤に吸着させることで、回収された濃縮メタンガスを更に高純度化できる。

【0028】

圧力スイング吸着装置 30 は公知のものを用いることができる。例えば図 2 に示す圧力スイング吸着装置 30 は 2 塔式であり、メタンガスを圧縮する圧縮機 32 と、第 1、第 2 吸着塔 33、33' を有し、各吸着塔 33、33' に吸着剤が充填されている。圧力スイング吸着法に用いる吸着剤は、二酸化炭素や酸素の吸着能力が高く、メタンの吸着能力が低いカーボン系吸着剤が好ましく、本実施形態ではカーボンモレキュラーシーブが用いられる。

30

【0029】

吸着塔 33、33' の入口 33a、33a' それぞれは、切替バルブ 33b、33b' を介して原料配管 33f に接続され、切替バルブ 33c、33c' およびサイレンサー 33e を介して大気中に接続され、切替バルブ 33d と下部均圧配管 33g を介して互いに接続される。貯留タンク 19 に貯留されたメタンガスは、圧縮機 32 により圧縮された後に原料配管 33f に到る。

40

吸着塔 33、33' の出口 33k それぞれは、切替バルブ 33l、33l' を介して流出配管 33o に接続され、切替バルブ 33m、33m' を介して洗浄配管 33p に接続され、切替バルブ 33n と上部均圧配管 33q を介して互いに接続される。

流出配管 33o は、並列配置された逆止弁 33r と切替バルブ 33s を介して均圧槽 34 の入口に接続される。均圧槽 34 の出口は、吸着塔 33、33' における吸着圧力を制御するための圧力調節バルブ 34a を介して製品槽 35 に接続される。

また、流出配管 33o と均圧槽 34 は、流量制御バルブ 33u、流量指示調節計 33v を介して洗浄配管 33p に接続され、吸着塔 33、33' から流出した不純物濃度の低減されたメタンガスを、洗浄配管 33p を介して吸着塔 33、33' に一定流量に調節して

50

再び送ることが可能とされている。

【0030】

第1、第2吸着塔33、33'それぞれにおいて、吸着工程、均圧工程、脱着工程、洗浄工程、均圧工程、昇圧工程が順次行われる。

すなわち、第1吸着塔33において切替バルブ33b、33lのみが開かれることで、圧縮機32により圧縮されたメタンガスが、切替バルブ33bを介して第1吸着塔33に導入される。その導入されたメタンガス中の少なくとも二酸化炭素と酸素が吸着剤に吸着されることで、第1吸着塔33においては吸着工程が行われる。第1吸着塔33において不純物の含有率が低減されたメタンガスは、流出配管33oを介して均圧槽34に送られる。この際、第2吸着塔33'において、切替バルブ33m'、33c'のみが開かれることで、第1吸着塔33から流出配管33oに送られたメタンガスの一部が、洗浄配管33p、流量制御バルブ33uを介して第2吸着塔33'に送られ、第2吸着塔33'においては洗浄工程が行われる。

10

次に、第1吸着塔33において切替バルブ33b、33lが閉じられ、第2吸着塔33'において切替バルブ33m'、33c'が閉じられ、切替バルブ33n、33dが開かれることで、第1吸着塔33と第2吸着塔33'において内部圧力の均一化を図る均圧工程が行われる。

次に、切替バルブ33n、33dが閉じられ、第1吸着塔33において切替バルブ33cが開かれることで、吸着剤から不純物を脱着する脱着工程が第1吸着塔33において行われ、脱着された不純物はガスと共にサイレンサー33eを介して大気中に放出される。この際、第2吸着塔33'における切替バルブ33b'、33l'と、切替バルブ33sが開かれることで、圧縮機32により圧縮されたメタンガスが切替バルブ33b'を介して導入され、また、均圧槽34における不純物の含有率が低減されたメタンガスが切替バルブ33sと切替バルブ33l'を介して導入され、第2吸着塔33'において昇圧工程が行われると共に吸着工程が開始される。

20

次に、第1吸着塔33において切替バルブ33mが開かれ、切替バルブ33sが閉じられ、これにより、吸着工程が行われている第2吸着塔33'から流出配管33oに送られたメタンガスの一部が、洗浄配管33p、流量制御バルブ33uを介して第1吸着塔33に送られ、第1吸着塔33において洗浄工程が行われる。洗浄工程で用いられたガスは、切替バルブ33c、サイレンサー33eを介して大気中に放出される。

30

次に、第1吸着塔33において切替バルブ33c、33mが閉じられ、第2吸着塔33'において切替バルブ33b'、33l'が閉じられ、切替バルブ33n、33dが開かれることで、第1吸着塔33と第2吸着塔33'において内部圧力の均一化を図る均圧工程が行われる。

次に、切替バルブ33n、33dが閉じられ、第1吸着塔33において切替バルブ33b、33lが開かれ、切替バルブ33sが開かれることで、圧縮機32により圧縮されたメタンガスと均圧槽34における不純物の含有率が低減されたメタンガスが導入され、第1吸着塔33において昇圧工程が行われると共に吸着工程が開始される。この際、第2吸着塔33'において切替バルブ33c'が開かれることで、吸着剤から不純物を脱着する脱着工程が第2吸着塔33'において行われ、不純物はガスと共にサイレンサー33eを介して大気中に放出される。

40

上記の各工程が第1、第2吸着塔33、33'それぞれにおいて順次繰り返されることで、高純度化されたメタンガスが製品槽35に送られる。

なお、圧力スイング吸着装置30は図2に示すものに限定されず、例えば塔数は2以外、例えば3でも4でもよく、通常は塔数は9以下とされる。

【0031】

上記実施形態によれば、バイオガスを反応器4内の水酸化ナトリウム水溶液3へ吹き込むことで、水酸化ナトリウムと二酸化炭素との反応により重曹が生成され、同時に、重曹生成のために消費された二酸化炭素がバイオガスから除かれる。これにより、バイオガスから二酸化炭素を除いた残余ガスを濃縮メタンガスとして回収できる。また、重曹の生成

50

に際して水酸化ナトリウム水溶液 3 に吹き込まれるバイオガスは、メタンガスにより希釈された二酸化炭素として重曹生成反応に供される。すなわちメタンガスは二酸化炭素の希釈剤として機能することから、生成される重曹結晶の粒径が小さくなり過ぎるのを防止できる。また、バイオガスの水酸化ナトリウム水溶液 3 への吹き込み前に硫黄系化合物をバイオガスから除去することで、硫黄系化合物と水酸化ナトリウムとの反応を防止し、重曹に硫化ナトリウム等の硫化物が混入するのを防止できる。また、バイオガスの水酸化ナトリウム水溶液 3 への吹き込み前にシロキサン化合物をバイオガスから除去することで、生成された重曹にシロキサン化合物が付着するのを防止でき、回収されたメタンガスを燃料として利用する場合に、ボイラー等の燃焼室へのシリカの付着等の悪影響を防止できる。さらに、回収された濃縮メタンガスに含有される二酸化炭素および酸素を、圧力スイング吸着法により吸着剤に吸着させて除去することで、回収メタンガスをより高純度化できる。特に、回収したメタンガスを燃料電池用燃料ガスとして利用するために都市ガスと混合するような場合、圧力スイング吸着装置 30 による回収メタンガスの高純度化は有効である。すなわち、炭化水素を水蒸気改質して水素を生成する触媒は酸素によって劣化が促進することから、燃料電池用燃料ガスとして用いられるメタンガスにおける酸素含有量を制限することが必要となる。圧力スイング吸着装置 30 を用いることで、回収メタンガスの酸素含有量を例えば 10 vol ppm 未満に低減することが可能になり、燃料電池用燃料ガスとして利用する場合の品質を確保できる。

10

【実施例 1】

【0032】

20

上記実施形態の処理システム 1 を用いてバイオガスの処理を行った。本実施例では圧力スイング吸着装置 30 を用いず、濃縮されたメタンガスを貯留タンク 19 に回収した。

ガラス製の反応器 4 に、20 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 3 を 1800 g 仕込んだ。反応器 4 は容量 3 L とし、攪拌機 7 は 4 枚傾斜パドル翼（翼外径 d と反応器 4 の内径 D との比 $d/D = 0.4$ ）により水酸化ナトリウム水溶液 3 を攪拌するものとし、ガス供給路 10 の一部を構成する吹き込み管は内径 5.8 mm の単管により構成した。

処理対象のバイオガスは、供給源 2 から供給されるバイオガスの組成を想定して調製したもので、組成はメタン 60.0 vol %、二酸化炭素 38.7 vol %、窒素 0.5 vol %、酸素 0.3 vol %、水 0.3 vol %、硫化水素 0.2 vol % であり、さらにシロキサンを 50 mg/Nm³ 含有する。ここで、メタンは島津製作所社製ガスクロマトグラフィー（FID 検出器）を、二酸化炭素および窒素は株式会社島津製作所製ガスクロマトグラフィー（TCD 検出器）を、酸素は DELTA F 社製微量酸素濃度計（型式 DF-150E）を、水分は露点計（GE-センシング社製 MTS-5）を、硫化水素は北川式検知管 120U（測定範囲 0.2 ~ 6 ppm）を、シロキサンは島津製作所社製ガスクロマトグラフィー（FID 検出器、カラム = アジレントテクノロジー社製 J & W キャピラリーカラム DB-17）を、それぞれ用いて測定した。

30

第 1 不純物除去器 11 の反応塔は直径 37 mm の円筒状とし、そこに充填剤として酸化亜鉛（ハクスイテック社製、JIS 規格 1 種造粒品）を 2.0 kg 充填し、バイオガスを流速 0.1 Nm/秒で通過させ、硫化水素を酸化亜鉛と 25℃ の温度で反応させることで除去した。

40

第 2 不純物除去器 12 の吸着塔は直径 37 mm の円筒状とし、そこに吸着剤として活性炭（キャタラー社製メソコール SG）を 0.5 kg 充填し、バイオガスを流速 0.1 Nm/秒で通過させ、シロキサンを 25℃ の温度で吸着剤により吸着することで除去した。

第 2 不純物除去器 12 から流出するバイオガスの水酸化ナトリウム水溶液 3 への吹き込み流量は 500 ml/min、反応器 4 の内部温度は 35℃、攪拌機 7 による攪拌速度は 200 rpm（回転/min）とした。

水酸化ナトリウム水溶液 3 へのバイオガスの吹き込み開始と同時に白色の結晶が析出し始めた。貯留タンク 19 に回収されたメタンガスの組成は、水分を除くと、メタン 98.4 vol %、二酸化炭素 0.32 vol %、窒素 0.8 vol %、酸素 0.48 vol %、二酸化炭素濃度 1 vol % 以下、硫化水素は検出限界以下、シロキサン濃度 1 vol p

50

pm未満であり、貯留タンク19へのメタンガスの回収流量は水分を除くと300ml/minであり、メタンの回収率は98.4%であった。

水酸化ナトリウム水溶液3へのバイオガスの吹き込みを1時間続けた後に、吹き込みを止めて重曹の生成反応を停止させた。反応停止後に反応器4内に生成された白色結晶を残存した液体と共に吸引し、ろ過により湿ケーキとろ液とに分離し、その湿ケーキを棚段乾燥機にて減圧下50℃で乾燥したところ、40.6gの重曹が得られた。得られた重曹は、比較例と同様に白色で臭気も無い流動性の良い結晶であった。

【実施例2】

【0033】

本実施例においては、実施例1と同様に貯留タンク19へメタンガスを回収した後に、回収したメタンガスを圧力スイング吸着装置30により高純度した。

10

圧力スイング吸着装置30の吸着塔33は直径37mmの円筒状とし、そこに吸着剤として細孔径が3Åのカーボンモレキュラーシーブ（クラレケミカル製、GN-UC-H）を0.6kg充填した。吸着工程における最高圧力を0.8MPa、脱着工程における最低圧力を大気圧として、貯留タンク19に回収したメタンガスにおける不純物を圧力スイング吸着法により吸着剤に吸着させ、製品槽35に高純度化されたメタンガスを回収した。

製品槽35に回収されたメタンガスの組成は、メタン99.988vol%、二酸化炭素10volppm、窒素0.01vol%、酸素8volppm、硫化水素は検出限界以下、シロキサン1volppm未満であり、製品槽35へのメタンガスの回収流量は280ml/minであり、メタンの回収率は93.3%であった。

20

【比較例】

【0034】

実施例1のバイオガスに代えて、窒素で希釈された二酸化炭素を水酸化ナトリウム水溶液3に吹き込むことで重曹を生成した。吹き込んだガスの組成は、窒素61.3vol%、二酸化炭素38.7vol%とした。なお、本比較例では第1不純物除去器11、第2不純物除去器12は不要であるので用いず、また、回収すべきメタンガスは存在しないため、回収路18を介して反応器4から流出するガスは廃棄した。他は実施例1と同様にして重曹を生成した。

水酸化ナトリウム水溶液3へのガスの吹き込み開始と同時に白色の結晶が析出し始めた。その吹き込みを1時間続けた後に、吹き込みを止めて重曹の生成反応を停止させた。反応停止後に反応器4内に生成された白色結晶を残存した液体と共に吸引し、ろ過により湿ケーキとろ液とに分離し、その湿ケーキを棚段乾燥機にて減圧下50℃で乾燥したところ、40.6gの重曹が得られた。得られた重曹は、実施例1と同様に白色で臭気も無い流動性の良い結晶であった。

30

【0035】

本発明は上記実施形態や実施例に限定されるものではない。例えば、実施例2では圧力スイング吸着装置での脱着工程における最低圧力を大気圧としたが、圧力スイング吸着装置の吸着塔に真空ポンプを接続して大気圧未満にしてもよく、例えば、吸着工程における吸着圧力を大気圧（0.101MPa）～4.0MPaとし、脱着工程における脱着圧力を吸着圧力よりも低い0.001～0.3MPaとしてもよい。また、圧力スイング吸着装置30による濃縮メタンガスの高純度化も必須ではない。

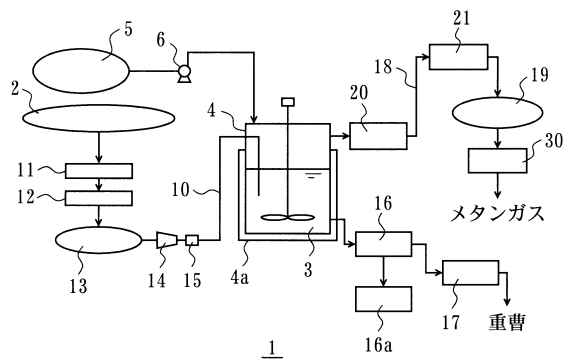
40

【符号の説明】

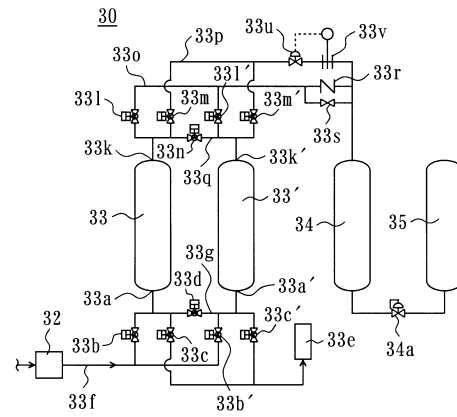
【0036】

1…処理システム、2…バイオガス供給源、3…水酸化ナトリウム水溶液（液体）、4…反応器、10…ガス供給路、11…第1不純物除去器、12…第2不純物除去器、18…回収路、30…圧力スイング吸着装置。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭57-123000 (JP, A)
特開2004-067946 (JP, A)
特開2001-348346 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10L 3/00