

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2004-83542  
(P2004-83542A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C07C 7/11	C07C 7/11	4D011
B01D 19/00	B01D 19/00 F	4D020
B01D 53/14	B01D 19/00 1O1	4D037
C02F 1/20	B01D 53/14 1O3	4H006
C07C 9/04	C02F 1/20 A	
審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-284474 (P2002-284474)	(71) 出願人	391018592
(22) 出願日	平成14年8月23日 (2002.8.23)		日鉄化工機株式会社
			東京都板橋区舟渡4丁目4番26号
		(74) 代理人	100069648
			弁理士 伊東 彰
		(72) 発明者	下井 洋一
			神奈川県鎌倉市長谷2-11-38
		(72) 発明者	清水 典貞
			東京都町田市金森368-15
		Fターム(参考)	4D011 AA15 AA16 AB03 AD03
			4D020 AA03 AA04 AA10 BC01 BC02
			CB12 CC06
			4D037 AA08 AB11 AB12 BA23 BB05
			BB07 CA01
			4H006 AA02 AB44 BB31 BD35 BD53
			BD60 BD82 BD84

(54) 【発明の名称】 メタン発酵ガスの精製方法

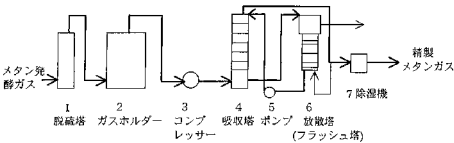
(57) 【要約】

【目的】メタン発酵ガスを比較的簡便な装置と方法により精製し、カロリーアップを図ることで、燃料等の用途に供給可能な精製メタンガスとする。

【構成】脱硫されたメタン発酵ガスを、1気圧以上に加圧した吸収塔の塔底に供給し、塔頂から吸収水を供給して、塔内でメタン発酵ガスと吸収水を向流接触させて、メタン発酵ガス中の二酸化炭素等の不要ガス成分を吸収水に吸収させ、吸収塔の上部より精製メタンガスを取り出すメタン発酵ガスの精製方法。さらには、吸収処理後の吸収水をフラッシュまたは放散処理により溶解ガスを除去すること、および前記の放散処理後の吸収水を循環・再利用することができる。

【効果】精製メタンガスのカロリーがアップする。また吸収塔で使用する吸収水量を低減し、排水の水質を改善できる。設備的には吸収塔の塔径を小さく、塔高を低くできる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

予め脱硫処理が施されたメタン発酵ガスを、1 気圧以上に加圧した吸収塔の塔底に供給し、塔頂から吸収水を供給して、吸収塔内でメタン発酵ガスと吸収水とを向流接触させて、メタン発酵ガス中の二酸化炭素等の不要ガス成分を吸収水に吸収させ、吸収塔の上部より精製メタンガスを取り出すことを特徴とするメタン発酵ガスの精製方法。

## 【請求項 2】

吸収塔内で予め脱硫処理が施されたメタン発酵ガスと吸収水とを向流接触させて、メタン発酵ガス中の二酸化炭素等の不要ガス成分を吸収水に吸収させた後、吸収塔の塔底から吸収処理後の吸収水を、前記吸収塔内より低い圧力のフラッシュ装置に導入してフラッシュさせるか、前記吸収塔内より低い圧力の放散塔の塔頂に導入し、塔底から空気または精製メタンガスを供給して向流接触させ、前記吸収処理後の吸収水中の溶解ガスを放散除去する請求項 1 記載のメタン発酵ガスの精製方法。

10

## 【請求項 3】

フラッシュ装置または放散塔から排出された溶解ガスを除去した放散処理後の吸収水を、昇圧して吸収塔に戻し吸収水として循環使用する請求項 2 記載のメタン発酵ガスの精製方法。

## 【請求項 4】

吸収塔および放散塔のいずれか一方または両方が、塔内にガス逆流防止板で仕切られた複数の充填層を備えた充填塔である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のメタン発酵ガスの精製方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、下水汚泥消化工程のメタン発酵、生ゴミのメタン発酵、バイオマスのメタン発酵、糖蜜発酵残渣液のような高濃度廃水のメタン発酵等の各種分野において発生するメタン発酵ガスを、都市ガスや燃料電池等の用途に供給することを可能とするメタン発酵ガスの精製方法である。

## 【0002】

## 【従来の技術】

30

下水処理等において、活性汚泥設備から発生する余剰汚泥は、メタン菌等の嫌気性菌により嫌気処理（消化工程）が行われ、余剰汚泥を消化汚泥として減容化させている。この消化工程から発生するメタン発酵ガス（消化ガス）は、二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）を 30 ~ 40 % 含有しており、カロリーが 5000 ~ 6000 kcal /  $\text{Nm}^3$  と低いために、このままでは都市ガスとして用いることはできず、これまではボイラー等で、前記のメタン発酵に必要な熱量を得る以外は焼却処分がなされてきた。しかしながら、これは資源の有効利用や地球温暖化防止の見地からも好ましいことではなく、最近ではメタン発酵ガス中に含まれている  $\text{CO}_2$  を大量の水吸収により除去し、9000 kcal /  $\text{Nm}^3$  程度にカロリーアップして、都市ガスまたは燃料電池等への利用が検討され始めており、既に稼働中のプラントも存在している。

40

## 【0003】

また、下水処理以外にも地球温暖化防止の見地から、メタン発酵は焼却に代わって、例えば生ゴミのメタン発酵等として、今後地球環境に優しいプロセスとしてますます注目を集めていくことが予想され、メタン発酵ガスの精製も重要な工程になってきている。しかしながら、現状ではメタン発酵ガスの精製技術が不完全で、十分なカロリーアップが成就していない。

## 【0004】

従来法では、脱硫処理後のメタン発酵ガス中に含まれている  $\text{CO}_2$  を大気圧下にある吸収塔で水吸収によって除去しているために、大量の吸収水を必要としてきた。そして吸収水は循環使用されることなく、そのまま放流されていた。また、吸収水として活性汚泥処理

50

水（放流水）を用いているために、水中に窒素（ $N_2$ ）が飽和濃度で溶解しており、さらに窒素が気泡として存在しているため、これらの溶解および気泡状の窒素がメタンガス中に放散し、メタンガスのカロリーアップを阻害してきた。一方でメタン発酵ガス中に含まれている $CO_2$ を水吸収によって除去した後、二酸化炭素を溶解した吸収水は、そのまま放流され富栄養化原因物質となってきた。現状では $CO_2$ の排出規制はないが、 $CO_2$ が多くなると光合成材料を提供することとなり、藻類が増えることが懸念されるためである。

また、微生物塊（スライム）発生を抑止するために酸化剤を加えても、それが二次公害を引き起こし、薬品代等の経費もかかっていた。さらに、寒冷地では冬季において吸収水が凍結して操業が困難であった。また、メタン発酵ガスの水吸収を行うための吸収塔の塔径は、吸収水量によって決定されるために、従来法では大規模な充填塔を必要としていた。

10

#### 【0005】

以上説明した従来法の問題点をまとめると次のようになる。

1 使用する吸収水量が多い。 2 大量の吸収水中に溶解または気泡として同伴している窒素が、メタンガス中に放散して不純物となり、メタンガス濃度を低下させて、カロリーアップを阻害していた。 3 吸収塔の塔径が大きかった。 4 吸収水を放流する際に、溶解している二酸化炭素が富栄養化原因物質になっていた。 5 寒冷地では冬季操業が困難であった。 6 スライム発生を抑止が困難であった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

20

本発明は、前記の従来法における問題点を解決するメタン発酵ガスの精製方法を提案するものである。比較的簡便な装置と方法により、メタン発酵ガスのカロリーアップを図り、精製されたメタンガスを燃料等の用途にも供給可能とするものである。さらには、本発明の方法では、メタン発酵ガスの精製による排水量を低減すると共に、排出される排水の水質を改善することで、地球環境に優しいプロセスの開発を意図したものである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、予め脱硫処理が施されたメタン発酵ガスを、1気圧以上に加圧した吸収塔の塔底に供給し、塔頂から吸収水を供給して、吸収塔内でメタン発酵ガスと吸収水とを向流接触させて、メタン発酵ガス中の二酸化炭素等の不要ガス成分を吸収水に吸収させ、吸収塔

30

の上部より精製メタンガスを取り出すことを特徴とするメタン発酵ガスの精製方法である。吸収塔における加圧は1気圧以上、好ましくは3気圧以上とする。さらに、前記のように吸収塔内で予め脱硫処理が施されたメタン発酵ガスと吸収水とを向流接触させて、メタン発酵ガス中の二酸化炭素等の不要ガス成分を吸収水に吸収させた後、吸収塔の塔底から吸収処理後の吸収水を、前記吸収塔内より低い圧力のフラッシュ装置に導入してフラッシュさせるか、前記吸収塔内より低い圧力の放散塔の塔頂に導入し、塔底から空気または精製メタンガスを供給して向流接触させ、前記吸収処理後の吸収水中の溶解ガスを放散除去するメタン発酵ガスの精製方法である。

上述のメタン発酵ガスの精製方法では、フラッシュ装置または放散塔から排出された溶解ガスを除去した放散処理後の吸収水は、昇圧して吸収塔に戻し吸収水として循環使用することが望ましい。

40

そして、本発明で用いる吸収塔および放散塔としては、そのいずれか一方または両方が、塔内にガス逆流防止板で仕切られた複数の充填層を備えた形式の充填塔であることが望ましい。

#### 【0008】

##### 【作用】

本発明では、メタン発酵工程から排出されるメタンガスを主成分とし二酸化炭素（ $CO_2$ ）等を含むメタン発酵ガスを、予め脱硫処理を施してから1気圧以上に加圧した充填塔の塔底に供給し、加圧により減少した吸収水を塔頂から溜液させて $CO_2$ を吸収し、同時に吸収水由来の窒素の放散量を減少させることにより、精製メタンガス中に含まれてくる二

50

酸化炭素と窒素の含有量を低減させ、結果として精製されたメタンガスのカロリーアップを図っている。

また、予め脱硫処理が施されたメタン発酵ガスを、1気圧以上に加圧した充填塔を用いて、加圧下で吸収処理することで、吸収水が減少することにより、使用する吸収塔の塔径を小さくすることが可能となる。

#### 【0009】

本発明の請求項2に記載されているように、吸収塔の塔底から排出される吸収処理後の吸収水には、メタンガスをはじめ、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  およびわずかの $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{N}_2$ 等のガス成分が溶解しており、これらのガス成分を溶解した吸収処理後の吸収水を、吸収塔内の圧力より低い密閉容器等のフラッシュ装置に導入してフラッシュさせることにより、前記の溶解ガスをフラッシュ操作により吸収処理後の吸収水より除去することができる。

#### 【0010】

または、吸収塔内の圧力より低い放散塔に吸収処理後の吸収水を導入し、この放散塔の塔頂でフラッシュさせた後、塔底から供給される空気等のキャリアガスと向流接触させて放散処理を行うようにする。この場合には、吸収処理後の吸収水中の溶解ガスは空気中に移行して、吸収処理後の吸収水からの溶解ガスの除去が行われるが、同時にキャリアガスとして空気を用いた場合には、従来法に比べれば格段に少ないものの空気中の酸素や窒素が水中に吸収および同伴され、この水を吸収工程に戻して再利用を図るケースでは、これらが吸収塔で再放散する。従って、精製メタンガスへの窒素や酸素の混入を回避するためには、空気の代わりに精製メタンガスの一部をキャリアガスとして用いることが好ましい。

尚、前記のようなフラッシュ処理や空気を用いた放散処理によって生ずるガス側には、二酸化炭素が濃縮されその濃度が高められているために、別途処理される二酸化炭素の固定化等における際の取扱いが容易となる利点がある。

#### 【0011】

フラッシュ操作や放散処理により、吸収処理後の吸収水から放出された溶解ガスを含む空気やメタンガスは、ボイラーの燃焼用空気や燃料に用いればよい。通常メタン発酵の際には、発酵温度を高めるために、必ずメタンガスを燃料としたボイラーが設置されているので、焼却設備を新たに設置する必要はなく既存の設備を用いれば足りる。キャリアガスとして空気を吹き込む場合には、気泡を分離した水を吸収水として吸収塔へ再循環することができる。フラッシュ操作や放散処理を経て、溶解ガスを除去した水は、吸収塔に戻り吸収水として循環使用することによりクローズドシステムを実現させることができる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明では、予め脱硫処理が施されたメタン発酵ガスから二酸化炭素等の不要ガス成分を吸収水に吸収させる操作を行っているが、水へのガスの溶解度を表す定数としてヘンリー定数がある。単位は種々あるが、 $\text{atm/mol fr}$ をとることが一般的であり、この単位の場合には、数値が大きいほど水への溶解度は小さいことを表している。 $\text{CO}_2$ のヘンリー定数は $1600 \text{ atm/mol fr}$  (25)であり、水中に溶解している $\text{CO}_2$ 濃度とガス中の $\text{CO}_2$ 分圧は次式で表される。

$p = H \times x = 1600 \times x$  ただし、 $P$  :  $\text{CO}_2$  分圧 ( $\text{atm}$ )、  
 $H$  : ヘンリー定数 ( $\text{atm/mol fr}$ )、 $x$  : 水中の $\text{CO}_2$  濃度 ( $\text{mol fr}$ )

#### 【0013】

25におけるヘンリー定数 ( $H$ ) は、 $\text{CO}_2$  が1600で、例えばアンモニアの $H = 1$ 、亜硫酸ガスの $H = 30$ 等と比較して、大きな値であり、これは $\text{CO}_2$ が水に難溶性のガスであることを意味し、 $\text{CO}_2$ を水に吸収させるためにはヘンリー定数に比例して大量の水が必要であることを表している。

本発明では、 $\text{CO}_2$ のように水に難溶性のガスを、加圧下にある吸収塔で水吸収を行うことで、あたかも水に溶けやすいガスであるかのような処理を可能としたものであり、本発明の特徴とするところである。別の表現をすれば、加圧操作によりその物質固有の数値で

あるヘンリー定数を、あたかも小さくするのと同じ効果をもたらすようにしたものである。  
さらに、吸収に要する最小必要水量は、圧力に反比例するので、加圧することで必要な吸収水量を少なくできることになる。

【0014】

次に本発明で、予め脱硫処理が施されたメタン発酵ガスを、加圧した吸収塔の塔内に供給し、メタン発酵ガスと吸収水とを向流接触させて、メタン発酵ガス中の二酸化炭素等の不要ガス成分を吸収水に吸収させる際に、加圧することによる利点について説明する。

【0015】

1 吸収水量の減少 本発明では吸収塔内を加圧した状態で吸収操作を行っているため、例えば吸収塔内を3気圧で操作すれば、吸収水量を大気圧下で操作した場合の1/3に減少させることが可能になる。同様にn気圧に加圧する場合には、吸収操作において使用する吸収水量を、大気圧の場合の1/nに減少させることが可能になる。

10

【0016】

2 吸収塔の塔径減少 吸収塔の塔径は、化学工学的には通常ガス速度により決まり、例えばガス圧力損失が20mmH<sub>2</sub>O/mになるような値とするか、あるいはフラッディングガス速度の60%程度になるようなガス速度から決定されるが、本発明で対象としているメタン発酵ガスの吸収操作のように、ガス量が極端に少ない系では、ガス速度ではなく液負荷(液速度)から計算され、例えば液負荷が100m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>hrになるように吸収塔の塔径を計算する。

20

従って液量に比例して吸収塔の断面積を小さくすることができ、吸収操作のための液量は圧力に反比例するから、加圧することにより、吸収塔の断面積を減少させ、装置をコンパクトにすることが可能となる。

【0017】

3 窒素ガスの混入防止 これまではメタンガスのカロリーアップとは、吸収水によりCO<sub>2</sub>を吸収することと考えられてきたが、当初の予想に反して窒素ガスがCO<sub>2</sub>以上に精製メタンガス中に含まれてきて、これがカロリーアップを阻害していることが従来法の運転データを解析した結果から明らかになった。この原因は、吸収水から窒素が放散し、精製メタンガス中に混入するためである。従来法においては吸収水として下水処理場に大量に存在している活性汚泥処理水、すなわち放流水を用いることは自然の成り行きであるが、活性汚泥処理とは空気を細かい気泡にして吹き込み、BOD物質を好気性微生物で処理することである。従って処理水には、酸素は微生物の呼吸に消費されて殆ど存在しないものの、空気から混入した窒素が多量に含まれている。しかも計算によると、平衡濃度すなわち飽和濃度では説明できないくらい的大量の窒素が精製メタンガスに含まれることがわかった。これは活性汚泥処理の能力を高めるために、極限に近い細かさで気泡が存在するためであり、この気泡を除去することは容易ではない。飽和濃度(理論量)の3倍くらいの窒素を含んでいるのは、この気泡からの窒素が吸収塔に持ち込まれるためであり、吸収水量を少なくすることは、溶解窒素および気泡由来の窒素の両方を減らすことに有効である。

30

【0018】

4 富栄養化原因物質の流出阻止 本発明のさらなる利点は、悪臭物質、富栄養化原因物質の系外への流出阻止が可能なことである。吸収水には、メタンガス、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S等の溶解ガスが含まれており、これをそのまま放流すると悪臭を放つのみならず、一部は富栄養化原因物質となる。海域に放流する場合には大量の海水に希釈されるために問題は少ないが、河川域に放流する場合には問題になり、これを栄養源として植物体プランクトンの発生を促し、水中の酸素を消費し、酸欠状態を引き起こすおそれがある。このため、前述のごとく本発明により吸収水量を減少させることは、富栄養化原因物質の削減をもたらす環境的にも好ましいものである。

40

【0019】

本発明において前述の 4 まだが、吸収塔を加圧することによる直接的な利点である。

50

吸収塔を加圧することは吸収水量の減少の他に別の利点をもたらす。

それはプレッシャースイングにより吸収処理後の吸収水に溶解している溶解ガスの除去が、容易になることである。加圧下にある吸収処理後の吸収水を大気圧中にてフラッシュさせると、溶解ガスが発泡して脱ガスすることができる。これにより一層の富栄養化原因物質等の除去が可能となる。しかしながら、前記のフラッシュ操作のみでは、フラッシュ操作後の吸収水の液側に気相と平衡状態にあるガスが溶解しており、残存していることになる。そこでフラッシュ操作と共に、空気等のキャリアガスを強制的に吹き込み、残存している溶解ガスの除去を図ることが望ましい。

#### 【0020】

そのためには、吸収処理後の冷却水を放散塔の塔頂から供給し、塔底からは空気等のキャリアガスを供給して向流接触させる放散処理を行うようにする。放散塔内で、吸収処理後の吸収水とキャリアガスが向流接触することで、吸収水中の溶解ガスは空気中に移行し、溶解ガスの除去が行われる。この際に、同時に従来法に比べれば格段に少ないものの空気中の酸素や窒素が水に吸収および同伴され、これが循環して利用する場合には、吸収塔で再放散されることになる。従って窒素や酸素の混入を避け、効率的に放散を行うためには、空気の代わりに精製メタンガスの一部をキャリアガスとして用いることが望ましい。尚、設備的には煩雑となるが、フラッシュ缶等のフラッシュ装置と放散塔を組合せてもよいことは当然であり、放散処理による効果が同様に期待できる。

フラッシュ操作や放散処理を経て、溶解ガスを除去した水は、吸収塔に戻し吸収水として循環使用することによりクローズドシステムが可能となることは前述したとおりである。

#### 【0021】

次に本発明において、吸収水を循環使用することについて説明する。

本発明により吸収水量を少なくすること自体が、従来法に比較して格段の改良をもたらすものであるが、吸収処理後の吸収水を放散塔で処理して溶解ガスを限りなくゼロに近づけ、プレッシャースイングと組合せて、処理された後の吸収水を吸収塔に戻し吸収水として再利用することにより、さらに次のような種々の利点をもたらすことになる。

#### 【0022】

1 活性汚泥処理水を利用することによる気泡由来の窒素の精製メタンガスへの混入を低減でき、またキャリアガスとして精製メタンガスの一部を用いるようにすることで、精製メタンガスへの窒素の混入はほとんど完全に阻止できる。

#### 【0023】

2 ゼロエミッションを達成できるから、悪臭や富栄養化の原因物質を外部に出さないようにすることが可能となる。これらの悪臭や富栄養化の原因物質は、必要に応じて別途定法により処理することになる。

#### 【0024】

3 北海道のような寒冷地では、冬場において吸収水が凍りつき操業が不可能となるおそれがあるが、吸収水を循環することは、断熱操作とポンプやコンプレッサーから発生する圧縮熱により、これが系内に蓄積して、温度が氷点以下に低下することがなくなる。仮に放熱が大きくなるような場合でも、簡単なヒーターを設置することや、メタンガスの一部を脱硫装置からバイパスさせることでメタン発酵熱により生じた水蒸気を送り込むこと等の工夫により、凍結を防止することが可能となる。

#### 【0025】

4 メタン発酵ガス中には栄養分が多く含まれており、温度も湿度も微生物が繁殖するのに適した条件を備えている。また従来法のように活性汚泥処理水を吸収塔に供給すると、さらに多くの微生物が充填塔内に持ち込まれて繁殖し、いわゆるスライムを形成し、充填物の閉塞をもたらす、操業が困難になる。ところが本発明のように吸収水を循環することにより、塩素やオゾンのような殺菌剤を循環させることでスライムの発生を簡単に抑止でき、しかも殺菌剤はクローズドシステムにより、系外に漏洩することがなく安全である。

#### 【0026】

10

20

30

40

50

本発明で対象としているメタン発酵ガスは、各種廃棄物等を原料とした消化工程から発生するメタン発酵ガス（消化ガス）であり、メタンを主成分として60%程度、他に二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）を40%程度含有し、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等の若干量を含むものであり、カロリーとしては5000～6000 kcal/Nm<sup>3</sup>程度である。メタン発酵ガス中に含まれている $\text{H}_2\text{S}$ 等の硫化物は、コンプレッサーや装置を腐食させたり、燃料に混入すると発熱量を低下させるため、予め脱硫処理を施してから吸収塔に導入するようにする。メタン発酵ガスの脱硫処理については、これまでに種々の方法が知られているので、公知の湿式脱硫法や乾式脱硫法を適用すればよい。

#### 【0027】

次に本発明を実施するための装置について説明する。吸収塔および放散塔としては、塔内に充填物を設置した充填塔の利用が望ましい。特に、本発明で対象としているメタン発酵ガスから二酸化炭素のように水に難溶性のガスを、水吸収により除去する場合や、吸収処理後の吸収水をキャリアガスと向流接触させて放散する場合には、水量に対するガス量が非常に少ないために、ガスの逆混合が生じて向流接触が不完全となり易く、吸収や放散を阻害し効率を低下させる。このため、吸収塔および放散塔としては、塔内にガス逆流防止板で仕切られた複数の充填層を備えた充填塔を用いることが好ましい。ガス逆流防止板は通常使用されている多孔板でもよいが、ガス孔と液孔を分け、ガスライザーを設けた形式のものが好ましい。

#### 【0028】

前記のガス逆流防止板で仕切られた複数の充填層を備えた充填塔については、特開2000-167366号公報や特開2001-120982号公報等に詳しく開示されている。

#### 【0029】

本発明の内容を、図面を用いて説明する。図1は、本発明の一例として、下水処理工程から発生する消化ガスを精製し、精製メタンガスとする場合のフロー図を示すものである。図示していないメタン発酵槽から発生したメタン発酵ガスは、まず脱硫処理が行われる。稀に乾式脱硫がなされる場合もあるが、多くの場合は湿式脱硫処理がなされている。下水処理では消化ガスと称されている前記のメタン発酵ガスは、脱硫塔1に供給され、水吸収により $\text{H}_2\text{S}$ 等が除去される。

脱硫処理後のメタン発酵ガスは、一旦ガスホルダー2に貯留され、ここから一部はボイラーに供給されるが、残りのメタンガスは精製して都市ガス用原料とするために吸収塔4に送られる。吸収塔の手前にはコンプレッサー3が設置されており、ガス逆流防止板で仕切られた複数の充填層を備えた充填塔を用いた吸収塔4の塔底より吸収塔内に、加圧・送入される。一方の吸収水は、吸収塔の塔頂から吸収塔内に供給される。

脱硫処理済のメタン発酵ガス中にある $\text{CO}_2$ 等の不要ガス成分は、吸収塔内で吸収水と複数の充填層で気液接触を繰返し、 $\text{CO}_2$ 等が吸収除去され、吸収塔4の塔頂から除湿機7を経由して、精製メタンガスとなって取り出される。

#### 【0030】

一方、吸収塔4の塔底から排出された吸収処理後の吸収水は、放散塔6の塔頂に送られる。この場合には、吸収塔4と放散塔6の間に圧力差があるために、前記吸収処理後の吸収水はポンプを用いずとも移送することが可能である。放散塔6内は大気圧になっているので、吸収処理後の吸収水中に溶解している $\text{CO}_2$ 等の不要ガス成分は、圧力差によりフラッシュ処理され水中から除去される。さらに除去効率を高めるために、フラッシュ処理された吸収水は、放散塔6の下部にある充填部に降下し、放散塔の塔底から供給された、空気やメタンガス等のキャリアガスと気液接触して、さらに多くの溶解ガスが除去される。溶解ガスを含んだキャリアガスは、ボイラーに送られ、キャリアガスが空気の場合は燃焼用空気として、メタンガスの場合は燃料の一部として利用される。

上記に説明した一連のメタン発酵ガスの精製工程では、放散塔6の塔底から排出された放散処理後の吸収水は、ポンプ5で昇圧してから吸収塔4に戻し吸収水として再利用することが望ましい。

10

20

30

40

50

## 【0031】

次に本発明の実施例と比較例について説明する。

## 【比較例】

比較のために、予め脱硫処理が施されたメタン発酵ガスを用いた場合の、従来の水吸収による運転例と運転条件を以下に示す。

吸収塔 充填塔：塔径 1500 mm × 充填高 7000 mm

充填物 2 インチ P V C 製ラシヒリング

圧力 1 気圧

入口ガス量および組成（以下全てドライベースとし、水分は省略する）

$\text{CH}_4$  50  $\text{Nm}^3 / \text{hr}$  (75%)、 $\text{CO}_2$  17.2  $\text{Nm}^3 / \text{hr}$  (25%)、合計 67.2  $\text{Nm}^3 / \text{hr}$  10

吸収水 活性汚泥処理水（放流水）

吸収水量 113  $\text{m}^3 / \text{hr}$

液ガス比  $L / G = 113 / 67.5 = 1.68$  ( $\text{m}^3 / \text{Nm}^3$ )

温度 25

出口メタンガス量および組成

$\text{CH}_4$  47.9  $\text{Nm}^3 / \text{hr}$  (90.5%)、 $\text{N}_2 = 3.3$   $\text{Nm}^3 / \text{hr}$  (6%)、 $\text{CO}_2$  1.9  $\text{Nm}^3 / \text{hr}$  (3.5%)、合計 53.1  $\text{Nm}^3 / \text{hr}$

$\text{CO}_2$  吸収量 15.3  $\text{Nm}^3 / \text{hr}$

$\text{CO}_2$  吸収率 89.0% 20

メタン吸収量 2.3  $\text{Nm}^3 / \text{hr}$

液負荷 64  $\text{m}^3 / \text{m}^2 \text{ hr}$

ガス速度 塔径は 1.5 m、塔の断面積 (A) は 1.77  $\text{m}^2$  である。従って塔内ガス速度  $u$  は、 $u = 67.2 \text{ Nm}^3 / \text{hr} / 1.77 / 3600 = 0.0105 \text{ m / sec}$  である。

## 【0032】

上記の従来法では、ガス速度が遅く、ガスの逆混合により本来の性能が発揮できずに、性能を低下させていることが判る（表 1 参照）。

## 【0033】

## 【実施例 1】 30

図 1 のフロー図に準じた本発明の実施例を示す。尚、吸収塔には特開 2001-120982 号公報に開示されている塔内にガスライザー付のガス逆流防止板で仕切られた複数の充填層を備えた形式の充填塔を用いた。放散塔には通常の充填塔を用いて、液循環方式で実験を行った。

尚、予め脱硫処理が施されたメタン発酵ガスと同様のガス成分とするために、メタンガスと  $\text{CO}_2$  を 60% 対 40% の割合で予め混合してポンペに充填し、ポンペからペーパーライザーを通して圧力と温度を調整後に吸収塔の塔底に供給した。

放散塔における吸収処理後の吸収水の再生には、キャリアガスとして空気を用いた。その際に再生用の空気中の酸素と窒素がメタンガス中に混入したが、実機に比較して僅かであり、精製メタンガスの純度には影響を与えなかった。これは吸収水中に気泡が存在しないことと、循環水量が圧力に反比例して減少し、同伴酸素、窒素の量が少なくなったためであると考えられる。 40

## 【0034】

実施例 1 における設備仕様と運転条件を以下に示す。

吸収塔 充填塔：塔径 100 mm × 充填高 合計 2000 mm

(200 mm × 10 段)

(注) 充填層の間はガスライザー付のガス逆流防止板で仕切った。

充填物 S O テラレット (塔径が 100 mm と小さいためにテラレットをカットして用いた)

吸収塔圧力 3 気圧 50



水温 25

放散塔 充填塔：塔径100mm×充填高2000mm

充填物 SOテラレット（塔径が100mmと小さいためにテラレットをカットして用いた）

放散塔圧力 1気圧

水温 25

吸収塔および放散塔の液負荷  $70 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ hr}$

吸収水 放散処理後の吸収水

吸収水量  $550 \text{ l/hr} = 0.55 \text{ m}^3 / \text{hr} = 30.6 \text{ kmol/hr}$

入口ガス量  $1 \text{ Nm}^3 / \text{hr} = 0.0446 \text{ kmol/hr}$

m値（ヘンリー定数を圧力で除した値）  $1600 / 3 = 533$

液ガス比  $L/G = 0.55 / 1 = 0.55 (\text{m}^3 / \text{Nm}^3)$

入口ガス量および組成

$\text{CH}_4$   $0.6 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ （60%）、 $\text{CO}_2$   $0.4 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ （40%）=  $0.01786 \text{ kmol/hr}$ 、合計  $1 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$

出口メタンガス量および組成

$\text{CH}_4$   $0.5 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ （95.9%）、 $\text{CO}_2$   $0.0116 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ （2.2%）、 $\text{O}_2$ （放散用空気由来） $0.0033 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ （0.6%）、 $\text{N}_2$ （放散用空気由来） $0.00626 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ （1.3%）、合計  $0.5212 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$

$\text{CO}_2$  吸収量  $0.3884 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$

$\text{CO}_2$  吸収率 97%

メタン吸収量  $0.1 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ （3気圧に加圧したためにメタンガスの吸収量は従来法の3倍になっている）

【0035】

本系はガス速度が遅く、ガスの逆混合により性能が悪くなっている可能性があったが、本発明のようにガス逆流防止板で仕切られた複数の充填層を備え充填塔を吸収塔として用いることで、従来法よりも充填高を低くし、かつ $\text{CO}_2$ 吸収効率を高めることができた。

吸収処理後の吸収水の再生には、別途放散塔でキャリアガスとして空気を用いて、 $\text{CO}_2$ とメタンガスを放散した。その際空気中の酸素と窒素が吸収および同伴されたために、精製メタンガス中に酸素と窒素が混入したが、メタンガスの純度に大きな影響は与えなかった。

【0036】

【実施例2】

本発明の実施例2において、吸収塔には実施例1と同様の形式の充填塔を用い、液循環はしないでワンパスとした。実施例2の設備仕様と運転条件を以下に示す。

【0037】

吸収塔 充填塔：塔径100mm×充填高 合計2000mm

（200mm×10段）

充填物 SOテラレット（塔径が100mmと小さいためにテラレットをカットして用いた）

吸収塔圧力 9気圧

水温 25

吸収塔液負荷  $70 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ hr}$

吸収水 活性汚泥処理水（放流水）

吸収水量  $550 \text{ l/hr} = 0.55 \text{ m}^3 / \text{hr} = 30.6 \text{ kmol/hr}$

入口ガス量  $3 \text{ Nm}^3 / \text{hr} = 0.1339 \text{ kmol/hr}$

液ガス比  $L/G = 0.55 / 3 = 0.183 (\text{m}^3 / \text{Nm}^3)$

入口ガス量および組成

$\text{CH}_4$   $1.8 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ （60%）、 $\text{CO}_2$   $1.2 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ （40%）=  $0.01786 \text{ kmol/hr}$ 、合計  $3 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$

10

20

30

40

50

出口メタンガス量および組成

$\text{CH}_4$  1.5  $\text{Nm}^3/\text{hr}$  (96.4%)、 $\text{CO}_2$  0.00348  $\text{Nm}^3/\text{hr}$  (2.2%)、 $\text{N}_2$  (活性汚泥処理水からの吸収水由来、窒素気泡が混入している) 0.021  $\text{Nm}^3/\text{hr}$  (1.8%)、合計 1.556  $\text{Nm}^3/\text{hr}$

$\text{CO}_2$  吸収量 1.1652  $\text{Nm}^3/\text{hr}$

$\text{CO}_2$  吸収率 97%

メタン吸収量 0.3  $\text{Nm}^3/\text{hr}$  (9気圧の場合には、3気圧の3倍量のメタンガスを吸収する)

【0038】

本系はガス速度が遅く、ガスの逆混合により性能が悪くなっている可能性があったが、本発明のようにガス逆流防止板で仕切られた複数の充填層を備え充填塔を吸収塔として用いることで、従来法よりも充填高を低くし、かつ $\text{CO}_2$ 吸収効率を高くすることができた。

【0039】

上記の比較例、実施例1および実施例2における処理ガス量を、全て実機規模の67.2  $\text{Nm}^3/\text{hr}$ に換算して以下の表1にまとめ、本発明の効果を検討した。尚、比較例の廃水量は113  $\text{m}^3/\text{hr}$ 、廃水組成は $\text{CO}_2$  107  $\text{mol ppm}$ 、 $\text{CH}_4$  15  $\text{mol ppm}$ 、実施例1では吸収水を循環利用しているために廃水は出ていない。また、実施例2における廃水量は12.3  $\text{m}^3/\text{hr}$ で、廃水組成は $\text{CO}_2$  900  $\text{mol ppm}$ 、 $\text{CH}_4$  135  $\text{mol ppm}$ であったが、これは活性汚泥設備に戻して過剰の $\text{CO}_2$ とメタンガスを放散させた。

【0040】

表1

番号	処理ガス量 $\text{Nm}^3/\text{hr}$	圧力 atm	液循環	吸収水量 $\text{m}^3/\text{hr}$	液負荷 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{hr}$	吸収塔 塔径 mm	吸収塔 充填物	吸収塔 充填高 mm
比較例	67.2	1	ナシ	113	64	1500	ラシヒリング	7000
実施例1	67.2	3	アリ	37	64	860	テラレット	3000
実施例2	67.2	9	ナシ	12.3	64	500	テラレット	3000

【0041】

表1(続き)

番号	入口ガス		出口ガス			
	$\text{CH}_4$ %	$\text{CO}_2$ %	$\text{CH}_4$ %	$\text{CO}_2$ %	$\text{N}_2$ %	$\text{O}_2$ %
比較例	75	25	90.5	3.5	6	0
実施例1	60	40	95.9	2.2	1.3	0.6
実施例2	60	40	96.4	2.2	1.8	0

【0042】

本発明の効果として最も評価すべきことは、入口ガスの $\text{CO}_2$ 濃度が40%と高いにもかかわらず、出口ガス(精製メタンガス)の品質が、従来法による比較例のメタンガス90.5%を、本発明では96%まで高めたことであり、この水準にまで到達したならば、都市ガスの基準を満たすことができる。精製メタンガスのカロリーは、比較例では8600  $\text{kcal}/\text{Nm}^3$ であるが、実施例1では9000  $\text{kcal}/\text{Nm}^3$ 、実施例2では9100  $\text{kcal}/\text{Nm}^3$ となっている。

また、吸収水量の減少により、吸収塔の塔径を従来法の1500mmから、本発明の実施

例 1 では 8 6 0 m m、実施例 2 では 5 0 0 m m と大幅に低減可能となることから、設備的にもコンパクトにでき、実施例 1 では吸収水を循環して使用することができ、排水の排出を抑制することが可能となる。

【 0 0 4 3 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明は、比較的簡便な装置により、従来法におけるいろいろな問題点を解決するメタン発酵ガスの精製方法を提供することができる。本発明により得られる精製メタンガスはメタン含有割合が高く、発熱量がアップすることで燃料等の用途にも供給可能となるだけでなく、その他の化学的な用途への適用も可能である。さらには、本発明の方法では、メタン発酵ガスの精製に際して、従来法に比べ吸収塔で用いる吸収水の使用量を少なくでき

10

ることにより、結果的に排水量を低減すると共に、排出される排水の水質を改善することで、地球環境に優しいプロセスとすることができる。

また、設備としては、本発明の採用で、吸収塔の塔径を小さくでき、充填塔としては塔の高さを低くすることが可能となることから、経済的にも貢献するところが大きいものである。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

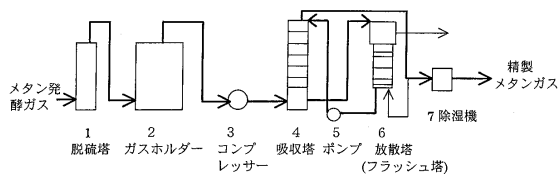
【 図 1 】 本発明でメタン発酵ガスを精製し、精製メタンガスとする場合のフロー図の一例を示すものである。

【 符 号 の 説 明 】

1 脱硫塔、2 ガスホルダー、3 コンプレッサー、4 吸収塔、5 ポンプ、  
6 放散塔（フラッシュ塔）、7 除湿機

20

【 図 1 】



---

フロントページの続き(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 1 0 L 3/10

F I

C 0 7 C 9/04

C 1 0 L 3/00

テーマコード(参考)

B