

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3935197号
(P3935197)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(51) Int. Cl.	F I	
B09B 3/00 (2006.01)	B09B 3/00	C
CO1B 3/02 (2006.01)	B09B 3/00	D
CO1B 3/26 (2006.01)	CO1B 3/02	Z
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 3/26	
CO2F 11/04 (2006.01)	CO1B 31/02	1O1B
請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-302103 (P2001-302103)	(73) 特許権者	501383015
(22) 出願日	平成13年9月28日 (2001.9.28)		多田 旭男
(65) 公開番号	特開2003-103235 (P2003-103235A)		北海道北見市高栄西町8丁目3番13号
(43) 公開日	平成15年4月8日 (2003.4.8)	(73) 特許権者	000001373
審査請求日	平成17年1月4日 (2005.1.4)		鹿島建設株式会社
			東京都港区元赤坂一丁目2番7号
		(74) 代理人	100110711
			弁理士 市東 篤
		(74) 代理人	100078798
			弁理士 市東 禮次郎
		(72) 発明者	多田 旭男
			北海道北見市高栄西町8丁目3番13号
		(72) 発明者	東郷 芳孝
			東京都港区元赤坂一丁目2番7号 鹿島建設株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオマス利用の二酸化炭素除去方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

大気中の二酸化炭素が固定されたバイオマスを有機物スラリーに粉碎し、前記有機物スラリーを活性温度に保持してメタン生成菌群によりメタン発酵させ、前記発酵により生じたバイオガスから二酸化炭素を除去して濃縮したメタンガスを分解温度に加熱しつつ触媒と接触させて水素と固体炭素とに直接分解し且つその水素の一部分で前記分解温度への加熱エネルギーを賄い、前記水素の他の一部分を燃料電池により電力及び高温水に変換し且つその燃料電池からの高温水で前記活性温度の保持エネルギーを賄うと共にその燃料電池からの電力で前記バイオマスの粉碎エネルギーを賄うことにより、大気中の二酸化炭素をエネルギー自足的に固体炭素として除去してなるバイオマス利用の二酸化炭素除去方法。

10

【請求項2】

請求項1の除去方法において、前記バイオマスを砂糖きび、とうもろこし、大豆、ごま、海草、又は藻類とし、前記バイオマスを有機物濃度15~20万mg/リットル以上の有機物スラリーに粉碎してなるバイオマス利用の二酸化炭素除去方法。

【請求項3】

請求項1又は2の除去方法において、前記触媒の主成分をニッケル、鉄、又はコバルトとし、前記メタンガスを200~900 に加熱して前記触媒と接触させてなるバイオマス利用の二酸化炭素除去方法。

【請求項4】

請求項1から3の何れかの除去方法において、前記有機物スラリーを52~58 に保持して

20

メタン生成菌群によりメタン発酵させてなるバイオマス利用の二酸化炭素除去方法。

【請求項 5】

大気中の二酸化炭素が固定されたバイオマスを有機物スラリーに粉碎する粉碎手段、メタン生成菌群を高濃度で保持する発酵室と該発酵室内に取り入れた前記スラリーをメタン生成菌群の活性温度に保つ保温手段とを有するバイオリクター、前記バイオリクターで生じたバイオガスから二酸化炭素を除去してメタンガスを濃縮するメタン濃縮装置、前記濃縮したメタンガスを水素と固体炭素とに直接分解する触媒が存在する反応室と前記水素の一部分で前記メタンガスを分解温度に加熱する加熱手段とを有するメタン分解手段、及び前記水素の他の一部分を電力と高温水とに変換する燃料電池を備え、前記燃料電池からの高温水により前記保温手段を保温すると共に前記燃料電池からの電力により前記粉碎手段を駆動して大気中の二酸化炭素をエネルギー自足的に固体炭素として除去してなるバイオマス利用の二酸化炭素除去装置。

10

【請求項 6】

請求項 5 の除去装置において、前記触媒の主成分をニッケル、鉄、又はコバルトとし、前記加熱手段によりメタンガスを 200～900 に加熱してなるバイオマス利用の二酸化炭素除去装置。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 の除去装置において、前記バイオリクターとメタン濃縮装置との間に脱硫脱窒精製装置を設けてなるバイオマス利用の二酸化炭素除去装置。

【請求項 8】

請求項 5 から 7 の何れかの除去装置において、前記バイオマスを砂糖きび、とうもろこし、大豆、ごま、海草、又は藻類とし、前記粉碎手段によりバイオマスを有機物濃度 15～20 万 mg / リットル以上の有機物スラリーに粉碎してなるバイオマス利用の二酸化炭素除去装置。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はバイオマス利用の二酸化炭素除去方法及び装置に関し、とくに大気中又は水中の二酸化炭素をバイオマスの媒介により固体炭素として除去する方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

地球温暖化の原因となる二酸化炭素 (CO₂) 等の温室効果ガスは、産業革命以後の化石燃料消費量の増大に伴い大気中の濃度が増加している。排出を抑制せずに現在の経済成長を続けたとすれば、大気中の CO₂ 濃度は現在 360ppm 程度であるのに対し、2030 年には 450ppm、2100 年に 700ppm になるとの予想がある。大気中の CO₂ 濃度が 700ppm になると地球上の平均気温が約 2 (1～3.5) 上昇し、異常気象の発生、生態系の混乱や食料生産の変化、海面の上昇による陸地の減少 (国土の減少) 等様々な分野に計り知れない影響が出ると考えられている。このため、大気中の CO₂ 濃度の低減を目的として、CO₂ の排出抑制と共に大気中の CO₂ の除去が求められている。

【0003】

従来から、CO₂ の除去に関する要素技術として、高分子膜やセラミック膜等により空気中から膜分離する方法、PSA (Pressure Swing Adsorption) 等の吸着・回収法、深海や地中に貯留する方法、有機溶剤に吸収する方法、触媒によりメタノール、固体炭素等に還元して固定化する方法等の物理・化学的方法が提案されている。

40

【0004】

図 6 は、天然ガス (メタン、CH₄) を還元剤とした CO₂ の固体炭素への還元固定システムを図式的に示したものである。同図では、1 段反応器 26 において CH₄ を触媒 (Ni / SiO₂ 触媒) により固体炭素と水素とに分解し (吸熱反応)、その水素と CO₂ とを 2 段反応器 27 において CH₄ と水 (水蒸気) とに転化し (発熱反応)、この CH₄ を凝縮器 28 において水から分離した後、外部から補給する CH₄ と共に 1 段反応器 26 に戻して還元剤として再利用する。結

50

局、図6における正味の反応は $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ (下記(3)式)となる。

【0005】

また特開2000-271472号公報は、図7に示すように、有機性廃棄物の嫌気処理により発生した CH_4 を利用した CO_2 固定化装置を提案している。従来の物理・化学的な CO_2 除去方法は主に発生源における高濃度 CO_2 を除去対象としているが、大気中の CO_2 濃度は360ppm程度と極めて希薄であり、希薄な CO_2 を効率的に除去するためには生物の光合成作用等の利用が必要である。図7(A)の装置は、このような視点から提案されたものである。

【0006】

図7(A)の装置は、大気中の CO_2 と有機廃棄物処理部31で発生したバイオガス(CH_4 と CO_2 との混合ガス)とをガス混合・凝縮器32で混合し、反応槽34において触媒を用いて下記(1)及び(2)式の反応を起こすことにより固体炭素と水とを生成する。この場合の正味の反応も図6の場合と同じく下記(3)式となる。(2)式における CO_2 の固体炭素への転化率は高くないが、同図(B)に示すように未反応の CO_2 を循環させて反応槽34へ送り込むことにより、ガス混合・凝縮器32中の CO_2 を全て固体炭素と水とに変換する。同装置は、バイオガス中の CH_4 及び CO_2 の両者と大気中の CO_2 とを固体炭素として固定化し、 CO_2 の外部への排出を抑制することにより、大気中の CO_2 除去率の向上を目指すものである。

【0007】

【化1】



【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上述した CO_2 の固定化除去システムは、何れも CO_2 除去のために外部からエネルギーを供給しなければならない問題点がある。図6及び図7における正味の反応(3)式)は反応熱の小さい発熱反応であるが、例えば図6のシステムでは、2段反応器27からの熱回収及び回収した熱の1段反応器26への伝達過程における熱損失、凝縮器28で水から分離した CH_4 の再加熱に必要な熱等を考慮すると、外部からの熱供給が不可欠であると推測される。また図7のシステムでは、有機廃棄物処理部31、反応槽34、触媒再生器36等の加熱に必要な熱、システムの駆動電力等の供給が必要である。

【0009】

図7のシステムにおいて、外部からのエネルギー供給を減らすため、反応槽34内の未反応の水素を水素分離器38によって回収し、回収した水素の一部を水素燃焼器40で熱エネルギーに変換して有機廃棄物処理部31、反応槽34、触媒再生器36へ供給し、余剰の水素を発電に利用することが提案されている(同図(A)参照)。しかし、(1)式で生成する水素は CO_2 の転化に必要な基質であり、(2)式による水素の消費量が多ければ回収できる水素量は少なくなるので、余剰水素に依存するエネルギー供給・発電には限界がある。水素分離器38で回収する水素量を増やせばエネルギーの自給性は高まるが、反応槽34内の水素濃度が低下するので、 CO_2 の除去効率の低下を招くおそれがある。すなわち図7のシステムでは、システム全体のエネルギーの自足は困難である。

【0010】

大気中の CO_2 を除去するために新たな化石燃料を消費することは極力避けるべきであり、外部からのエネルギー供給なしに CO_2 を効率的に除去できるシステムの開発が望まれている。

そこで本発明の目的は、大気中の二酸化炭素を効率的に且つエネルギー自足的に除去できるバイオマス利用の二酸化炭素除去方法及び装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、大気中の CO_2 が固定されエネルギー資源として利用できる生物体(以下、バイオマスという。)をメタン発酵処理してバイオガスを発生させ、このバイオガス中の CH_4

10

20

30

40

50

4を水素に改質する方法を検討した結果、バイオガス中のCH₄のみをCO₂生成なしに水素に改質する方式によれば、大気中のCO₂の除去をエネルギー自足的に達成するという困難な課題を解決できるとの見通しを得た。

【0012】

地球上に生息している植物は光合成等により大気中のCO₂を体内に有機物として固定しており、その植物の摂食等を通じて動物の体内にもCO₂に基づく炭素が有機物として蓄えられている。生物体中に固定された炭素は、燃焼等により再びCO₂となって大気中に拡散した場合でも、地球規模でのCO₂のバランスを崩す原因とはならない。このためバイオマスは、燃焼しても地球規模でのCO₂のバランスを崩さない環境調和型の代替エネルギー源として注目されている。

10

【0013】

従来のCH₄の水素への改質反応では、高温下でCH₄に水蒸気を添加して水素と一酸化炭素(CO)を発生させ(水蒸気改質反応、(4)式)、更にCOに水蒸気を添加して水素とCO₂を発生させている(シフト反応、(5)式)。正味の反応は(6)式ようになる(以下、この反応を水蒸気改質という)。この反応ではH₂OもH₂源となるので水素発生量が多いが、同時にCO₂が発生する。このCO₂は、上述したように地球規模でのCO₂のバランスを崩すものではないが、大気中のCO₂除去という目的からはシステムにおけるCO₂発生は好ましくない。また水蒸気改質では(4)式による一酸化炭素(CO)の副生を回避しがたいが、COがH₂ガスに混じって燃料電池に入ると電極の触媒が被毒するので選択接触酸化法等により事前に除去する必要がある。

20

【0014】

【化2】



【0015】

CH₄を固体炭素と水素とに直接分解する反応として上記(1)式がある。(1)式によれば、水蒸気改質法のようにCOやCO₂を排出することがないので、分解後の水素を燃料電池等の燃料として直接使用できる。また、バイオマス中に固定したCO₂を再び大気中に拡散させるのではなく固体炭素として取り出すことができる。バイオマス中に固定したCO₂を固体炭素として取り出せば、結果的に大気中のCO₂濃度を減らすことができる。

30

【0016】

図1の実施例を参照するに、本発明のバイオマス利用の二酸化炭素除去方法は、大気中の二酸化炭素が固定されたバイオマスBを有機物スラリーSに粉碎し、有機物スラリーSを活性温度に保持してメタン生成菌群によりメタン発酵させ、発酵により生じたバイオガスGから二酸化炭素を除去して濃縮したメタンガスを分解温度に加熱しつつ触媒14と接触させて水素と固体炭素とに直接分解し且つその水素の一部分で前記分解温度への加熱エネルギーを賄い、前記水素の他の一部分を燃料電池17により電力及び高温水に変換し且つその燃料電池17からの高温水で前記活性温度の保持エネルギーを賄うと共にその燃料電池17からの電力で前記バイオマスBの粉碎エネルギーを賄うことにより、大気中の二酸化炭素をエネルギー自足的に固体炭素として除去してなるものである。

40

【0017】

好ましくは、触媒14の主成分をニッケル、鉄、又はコバルトとし、前記メタンガスを200~900 に加熱して触媒14と接触させる。

【0018】

また、図1の実施例を参照するに、本発明のバイオマス利用の二酸化炭素除去装置は、大気中の二酸化炭素が固定されたバイオマスBを有機物スラリーSに粉碎する粉碎手段2、3、メタン生成菌群を高濃度で保持する発酵室20と発酵室20内に取り入れたスラリーSをメタン生成菌群の活性温度に保つ保温手段7とを有するバイオリアクター6、バイオリアクター6で生じたバイオガスGから二酸化炭素を除去してメタンガスを濃縮するメタン

50

濃縮装置12、前記濃縮したメタンガスを水素と固体炭素とに直接分解する触媒14が存在する反応室16と前記水素の一部分でメタンガスを分解温度に加熱する加熱手段15とを有するメタン分解手段13、及び前記水素の他の一部分を電力と高温水とに変換する燃料電池17を備え、燃料電池17からの高温水により保温手段7を保温すると共に燃料電池17からの電力により粉碎手段2、3を駆動して大気中の二酸化炭素をエネルギー自足的に固体炭素として除去してなるものである。

【0019】

【発明の実施の形態】

図1の実施例では、陸上又は水中の二酸化炭素(CO₂)固定化施設1において植物体をバイオマスBとして育成し、育成したバイオマスBを粉碎手段2、3により単位重量当りのメタンガス(CH₄)発生量が多い高濃度有機物スラリーに粉碎する。バイオマスBとして、CO₂利用効率が高い陸上の砂糖きびやとうもろこし、油含有量の多い大豆やごま等、生長速度の速い海藻その他の海上の藻類等が利用可能であるが、本発明で用いるバイオマスBは植物体に限定されない。本発明によれば、有機物スラリーSに粉碎できることを条件に、地球上に生息している多くの動植物またはその一部(野菜類、果実類、植物性油、魚介類、肉類等)又はそれらの加工品、残渣(生ごみ等)、動物の排泄物等をCO₂除去用のバイオマスBとして利用できる。

【0020】

CO₂が転化したバイオマスB中の有機物の代表的なものは多糖類、脂肪、蛋白質等であるが、これらの有機物をスラリー状に粉碎してメタン生成菌群によりメタン発酵すると、時間と共に徐々に分解され単純な物質に変化していく。先ず第1段階では、メタン生成菌群中の加水分解菌により、多糖類は単糖類に変化し蛋白質はアミノ酸類に変化する。次いで、メタン生成菌群中の酸生成菌により、これらの化合物は酢酸、酪酸、プロピオン酸等の低級脂肪酸及び少量のアルコール、アルデヒド等に分解される。最終的に、メタン生成菌群中のメタン生成菌により、CH₄とCO₂とを主成分とするガス状の生成物となる。このガス状の生成物はバイオガスと呼ばれており、CH₄を60~70%、CO₂を30~40%含んでいる。

【0021】

大気中のCO₂を効率的に除去するためには、できるだけ多量のバイオガスGをバイオマスBから効率的に回収する必要がある。バイオガスGの回収量を増やすためには、バイオマスBを小粒径のスラリー状に粉碎すること、好ましくは粒径1mm以下に粉碎することが有効である。図1の実施例では、異物分離機能付き粉碎機2によりバイオマスB中のスラリー化不能部分を分別すると共にスラリー化可能部分を所定大きさに砕き、更に微粉碎機3によりスラリー化可能部分を平均数100ミクロン程度にまで細かく粉碎する。本発明では、後述するメタン分解手段13からの水素の一部分のエネルギー変換により粉碎機2、3を駆動するので、異物分離及び粉碎のための駆動エネルギーを外部から供給する必要はない。

【0022】

粉碎したスラリーSを流動性が良くなる程度の量の水、例えば等量の水で希釈し、スラリータンク4等へ一旦貯蔵する。スラリーSを余り希釈せず高有機物濃度とすることは、希釈水コストが削減できるだけでなく、バイオリクター6の容積を小さくしてリアクター加熱エネルギーを減らせるので、システムのエネルギー自足性を向上させる上で有効である。例えば希釈後のスラリーSの有機物濃度(CODcr値、化学的酸素要求量)を15~20万mg/L(Lはリットルを表す。以下同じ。)以上とする。貯蔵した有機物スラリーSをスラリータンク5によりバイオリクター6へ少しずつ送り込む。

【0023】

バイオリクター6におけるメタン発酵は嫌気状態で行われるため、酸素の供給が不要であり、エネルギー消費量が少ない。ただし、バイオリクター6でメタン発酵を効率的に行うためには(1)有機物スラリーSをpH6.5~8.0程度に維持すること、(2)スラリーSをメタン生成菌群の活性温度に維持すること、(3)バイオリクター6の発酵室20内にメタン生成菌群を高濃度で保持すること、(4)スラリーS中に含まれている多量の固

10

20

30

40

50

形分 (SS) による閉塞等が発生しないこと等の条件が必要である。

【0024】

メタン生成菌群には、中温域 (35~40) で活性を示す中温菌と、高温域 (52~58) で活性を示す高温菌とがある。好ましくは、中温菌に比し分解速度が速い高温菌を用い、所要のバイオガスを短時間で回収する。本発明では、バイオリアクター6に設けた保温手段7を、後述するメタン分解手段13からの水素の一部分のエネルギー変換によりスラリーSをメタン生成菌群の活性温度に保持するものとする。保温手段7の一例は、例えば図2の実施例に示すように、水素の燃焼により加熱した高温水と発酵室20内のスラリーSとの熱交換器である。また、図2に示すスラリー循環ポンプ9も、例えば後述する燃料電池17による電力の一部分で駆動することができる。

10

【0025】

発酵室20内のメタン生成菌群の濃度を高める方法としては、微生物をグラニュール化するUASB法 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)、微生物が付着した担体を発酵室20内に充填する固定床法等がある。図2に示すバイオリアクター6の発酵室20内には、図3に示すようなガラス繊維又は炭素繊維の不織布製の多孔質周壁23を有する内径50~70mmの中空筒体22が枠体24で支持された微生物担体21を、縦に規則的に充填している。担体21にメタン生成菌を付着させることにより、発酵室20内の微生物濃度を高めることができる。また中空筒状の担体21を縦に規則的に充填しているため、バイオガスGが円筒状担体21内をすり抜けることにより、SS等による担体21の閉塞を防止できる。

【0026】

バイオリアクター6で発生したバイオガスG中の CH_4 は、バイオマスB中の有機物を構成している炭素、すなわち大気中の CO_2 の炭素を含む。本発明では、このバイオガスG中の CH_4 の炭素原子を、メタン分解手段13により固体炭素として取り出す (1)式参照)。従来から、 CH_4 を固体炭素と水素とに分解する複数の触媒14、例えばニッケル、コバルト、鉄等を主成分とする触媒が知られており、そのような触媒14を本発明のメタン分解手段13の反応室16に存在させて利用できる。

20

【0027】

図1及び図4では反応系を気-固系として、反応器を固定床反応器として、また触媒14を固定床反応器で使用できる状態、大きさ、形状等を備えた固体として例示したが、反応系、反応器、及び触媒はそれぞれ、気-固系、固定床反応器、固定床用触媒に限定されない。反応系は例えば気-液-固系であってもよい。反応器は例えば流動床反応器、移動床反応器等であってもよい。触媒の状態は液体、気体でも良く、触媒の大きさ、形状は微粉体、微小粒子、粉体、小径粒子等でも良い。

30

【0028】

図1及び図4では触媒を反応室に存在させる方法として、反応室にあらかじめ触媒を入れておく方法を例示したが、触媒あるいは触媒前駆体を反応物である CH_4 ガスと一緒に反応室に導入する方法、あらかじめ反応物である CH_4 ガスを入れておき、そこに触媒あるいは触媒前駆体を導入する方法等も採用できる。

【0029】

また、触媒は通常、主触媒成分、助触媒成分、及び担体から構成され、正式には担持触媒と呼ばれるが、本発明で使用する触媒は、担持触媒に限定されない。例えば触媒前駆体そのものを CH_4 ガス雰囲気中で加熱して活性化しそのまま触媒として使用したり、触媒前駆体を溶液、ゾル、スラリー等の流体の形にして加熱した CH_4 ガスの中へ吹き込んで活性化しそのまま触媒として使用したりすることもできる。

40

【0030】

(1)式の反応は吸熱反応であるため、 CH_4 を加熱手段15により分解反応が起こる温度まで加熱する必要がある。 CH_4 ガスの加熱に要するエネルギーは、メタン分解手段13で生成する水素の一部分で賄うことができる。例えば、メタン分解手段13で生成した水素の一部分を加熱手段15へ導き燃焼することにより CH_4 を分解温度にまで加熱する。

【0031】

50

図4のメタン分解手段13では、触媒14の主成分をニッケル、コバルト、鉄等としている。図示例では触媒14の形状を球状(同図(A)及び(B)参照)又は四角錐状(同図(D)参照)としているが、触媒14の形状は図示例に限定されず、例えば円筒状、八ニカム状、粒状、螺旋状、ペレット状、リング状等種々の形状を採用することができる。同図(D)の四角錐状触媒は炭素を生成させた後、そのまま耐熱性電磁波吸収体として利用するとき採用する。

【0032】

また図4の実施例では、 CH_4 を200~900 に加熱して触媒14と接触させる。温度が200 未満であると分解反応における転化率(水素発生量)が低くなる。また、900 を越えると触媒寿命が短くなり、転化率は低下しないものの最終的な水素発生量が結果的に少なくなる。本発明者は、 CH_4 を前記分解温度に加熱して触媒14と接触させることにより、(1)式に基づく理論計算値とほぼ同じ量の水素が生成できることを実験的に確認できた。

10

【0033】

分解温度に加熱した上で触媒14と接触させることにより、 CH_4 は固体炭素と水素にまで分解され、固体炭素は触媒14上に蓄積される。蓄積される炭素の結晶構造、形状は触媒14の種類により変り得るが、ニッケル触媒14の場合は、蓄積される炭素の構造を、機能性材料として有用な中空グラファイトフィラメント構造とすることができる。粉末あるいは粒子状の触媒を長時間反応に使用すると、固体炭素の生成・成長に伴って触媒は細分化され固体炭素中に埋没するので、通常の方法により触媒と固体炭素とを分離することが困難になる。この場合には、触媒が多量の固体炭素に広く分散されるので固体炭素中の触媒含有率は極めて低い。用途によってはそのまま機能性炭素材料として有効利用することができる。一方、触媒を回収したいときには、適当な方法で触媒金属成分を固体炭素から除去し、触媒再生に利用する。本発明では、触媒金属成分の取り出しと触媒14の再生に要するエネルギーも、メタン分解手段13で生成した水素の一部で賄うことが可能である。

20

【0034】

メタン分解手段13の反応室16から出たガスは吸着、膜分離等の適当な方法により未反応 CH_4 と水素とに分離する。未反応 CH_4 はメタン分解手段13に戻す。水素は、燃焼した場合にも CO_2 を放出しないクリーンなエネルギー源であるばかりでなく、単位重量あたりの発熱エネルギーが石油の三倍もあり、更に燃料電池により電気エネルギーに変換することができる。本発明では、粉碎手段2、3及びバイオリアクター6においてバイオマスBから多量のバイオガスGを効率的に回収し、メタン分解手段13においてバイオガスG中の CH_4 から理論計算値とほぼ同じ量の水素を生成することにより、粉碎・発酵・分解その他のシステム内部に必要なエネルギーを全て賄える量の水素をメタン分解手段13から取り出すことができる。しかも、バイオマスB中に固定された大気中の CO_2 を固体炭素として取り出し、大気中に戻さないで、結果的に大気中の CO_2 濃度を低減できる。

30

【0035】

こうして本発明の目的である「大気中の二酸化炭素を効率的に且つエネルギー自足的に除去できるバイオマス利用の二酸化炭素除去方法及び装置」の提供が達成できる。

【0036】

【実施例】

バイオマスBを粉碎した有機物スラリーSは、バイオリアクター6内で有機物の80~90%がメタン生成菌により分解され、バイオガスG及び発酵液Eとなる。 CODcr 値が210g/L程度の有機物スラリーSを高温メタン発酵式バイオリアクター6で分解すると、スラリー1トン当たり200Nm³程度のバイオガスが発生する。他方、バイオリアクター6内に残った発酵液Eにも少量(10~20%)の有機物が含有されているので、図1の実施例では発酵液Eを最終処理施設8へ送り、浄化したのち処理水として下水道や河川に放流している。最終処理施設8では通常、好気性微生物を使った活性汚泥処理等が行なわれる。ただし、バイオリアクター6内に残った発酵液Eをそのまま液肥として利用することも可能である。

40

【0037】

また、図1の実施例では、バイオリアクター6とメタン分解手段13との間に脱硫脱窒精製

50

装置10とメタン濃縮装置12とを設けている。バイオガスGは主に CH_4 と CO_2 との混合ガスであるが、硫化水素やアンモニア等の不純物質も数十ppm～数百ppm含まれている。これらの不純物質はメタン分解手段13の触媒14を劣化させたり寿命を短縮したりするため、脱硫脱窒装置10において除去する。図示例の脱硫脱窒装置10では、例えば酸化鉄ペレット等により硫化水素を除去し、活性炭等によりアンモニアを除去することにより、バイオガスGを精製している。メタン濃縮装置12は、精製後のバイオガスGから CO_2 を除去して CH_4 を例えば98%以上に濃縮するものである。図示例のメタン濃縮装置12では、PSA装置により CO_2 を吸着除去することにより、バイオガスG中の CH_4 を濃縮している。

【0038】

メタン濃縮装置12においてバイオガスGから除去した CO_2 は、例えば大気中へ戻すことができる。バイオガスG中の CO_2 は、元来バイオマスB中に固定された大気中の CO_2 であり、大気中に戻した場合も地球規模での CO_2 のバランスを崩すものではない。また、バイオガスG中に30～40%含まれる CO_2 を大気中に戻しても、バイオガス中に60～70%含まれる CH_4 を固体炭素として取り出せば、バイオマスB中に固定された CO_2 (炭素換算)を半分以上除去することができるので、大気中の CO_2 除去の障害とはならない。またバイオガスGから除去した CO_2 は、 CH_4 から得られた固体炭素と反応させて化学原料であるCOに変換して利用することもできる。

10

【0039】

更に、図1の実施例では燃料電池17を設け、メタン分解手段13から取り出した水素の一部分を高温水と電力とに変換している。燃料電池17の発電効率は40～50%程度であるが、燃料電池17から高温水(又は蒸気)が排出されるので、この高温熱を有効に利用すれば約80%程度の総合エネルギー効率を得ることができる(広瀬研吉「燃料電池のおはなし」日本規格協会、1992年7月5日第1版、p56)。燃料電池17の排熱である高温水をバイオリクター6の保温手段7に有効に利用する。また、燃料電池17からの電力の一部分により、図1に示す粉碎手段2、3、バイオリクター6のスラリー循環ポンプ9(図2)、最終処理施設8、脱硫脱窒装置10、メタン濃縮装置12等の駆動に必要な電力を賄う。

20

【0040】

図1の実施例では、メタン分解手段13で発生した水素の一部分により加熱手段15を加熱し、水素の他の一部分を燃料電池17により電力及び高温水に変換している。燃料電池17からの高温水の少なくとも一部分により保温手段7を保温し、燃料電池17からの電力の少なくとも一部分により粉碎手段2、3等を駆動することができ、大気中の CO_2 をエネルギー自足的に固体炭素として除去する。

30

【0041】

本発明がエネルギー自足的であると判断する根拠の一つを、図8を参照して説明する。図8は、図1においてメタン分解手段13の代わりに前述のメタン水蒸気改質反応装置を用いたシステムの発電量とシステム消費電力との関係を示すグラフである(クリーンエネルギー(2000年11月)、p34-38、東郷芳孝「メタクレスと燃料電池」)。図中のグラフはバイオマス(図8では生ごみ)の処理量に応じた発電量、グラフは同システムの駆動に要する消費電力の変化を示す。同グラフによれば、バイオマスを1日5トン処理する場合の発電量は、約 3×10^3 kWh/日であり、システムの駆動に要する消費電力約 1×10^3 kWh/日を上回っている。しかも発電量とこのシステム消費電力との差はバイオマスの処理量が増大すると共に広がるのが分かる。

40

【0042】

CH_4 からの水素製造に図8のようにメタン水蒸気改質反応装置を用いた場合と本発明のようにメタン分解手段13を用いた場合とを比較すると、(6)式と(1)式との比較から明らかにように、メタン分解手段13を用いた場合の水素発生量はメタン水蒸気改質反応装置を用いた場合の半分になる。この点を考慮して図8を見ると、メタン分解手段13を用いてバイオマスを1日5トン処理する場合の発電量としては、約 1.5×10^3 kWh/日が期待できる。

【0043】

他方、システムの駆動に要する消費電力を比較すると、メタン分解手段13を用いた場合と

50

メタン水蒸気改質反応装置を用いた場合の反応のエンタルピー変化は、水素 1 モル当たりでは反応温度 500、800 においてほぼ同じになる。更に反応温度域もメタン分解で 200 ~ 900、メタン水蒸気改質で 600 ~ 850 と重なる領域がある。反応圧はそれぞれ常圧、20 - 30 気圧であり、メタン分解の方が若干有利である（メタン水蒸気改質のデータの引用文献：佐藤幹基、ペトロテック、vol.24、543 (2001)）。以上の比較から、本発明のようにメタン分解手段 13 を用いた場合のシステム消費電力は、図 8 のようにメタン水蒸気改質反応装置を用いた場合の消費電力（約 1.0×10^3 kWh / 日）を下回ると推測される。すなわち、メタン分解手段 13 を用いた場合には 5.0×10^2 kWh / 日（ $= 1.5 \times 10^3 - 1.0 \times 10^3$ ）程度の余剰電力を期待でき、この余剰電力はバイオマスの処理量が増大すると共に大きくなる。すなわち、本発明はエネルギー自足的であるといえる。

10

【 0 0 4 4 】

図 5 は、大気中の CO_2 が固定されたバイオマス B を 1 日 5 トン処理する場合の物質収支、エネルギー収支の一具体例を示す。5 トンのバイオマス B は発酵前に異物分離機能付き粉砕機 2 により異物を除去し、微粉砕機 3 により微粉砕して有機物スラリー S とする。更に、スラリー S の流動性を良くするために、希釈水 5 トンを加えて 2 倍に希釈する。このときの COD_{Cr} 値は約 210g / L、BOD 値（生物学的酸素要求量）は約 160g / L である。このスラリー S を高温菌の活性温度である 55 に保温しつつバイオリアクター 6 において高温菌によりメタン発酵させると、COD_{Cr} の 85% 程度が分解され、バイオガス G が一日当たり $1,000 \text{ Nm}^3$ 発生する。このバイオガス G 中の CH_4 の平均濃度は 65% であり、 CH_4 量としては一日当たり 650 Nm^3 となる。バイオガス G 中の不純物質を脱硫脱窒精製装置 10 により除去し、更にメタン濃縮装置 12 により CH_4 を 98% 以上に濃縮する。

20

【 0 0 4 5 】

濃縮した CH_4 をメタン分解手段 13 に供給する。メタン分解手段 13 の反応室 16 は触媒 14 を有し、分解温度 500 に保持されている。メタン分解手段 13 に 650 Nm^3 / 日の CH_4 を供給すると、一日当たり 348kg の炭素と 116kg の水素とが取り出せる。取り出した水素の熱量は $3,357 \times 10^3$ kcal / 日であり、その水素の一部はメタン分解手段 13 の加熱手段 15 の燃料とする。 650 Nm^3 / 日の CH_4 を 500 で分解させるには 622×10^3 kcal / 日（21kg-水素 / 日に相当）を要するので、水素の残りの熱量は $2,735 \times 10^3$ kcal / 日（95kg-水素 / 日に相当）となる。この水素の残りをリン酸型燃料電池 17 の燃料にした場合、水素を燃料としたときの燃料電池 17 の発電効率は 45% 程度であるから、発電できる電力は 1,431kwh / 日となる。

30

【 0 0 4 6 】

図 5 のシステム全体の駆動に要する消費電力は 1,000 ~ 1,200kwh / 日程度であるから、燃料電池 17 からの電力でシステム全体の電力消費を十分賄うことができる。なお、分解温度を 800 に上げた場合でも反応熱は 688×10^3 kcal / 日（24kg-水素 / 日に相当）なので発電量は 1,397kwh / 日となり、システム消費電力を上回る。また、水素の反応熱の 45% 程度が熱回収できるものとする、燃料電池 17 からは $1,231 \times 10^3$ kcal / 日の排熱が生じるので、温水やスチームとして回収する。バイオマス及び希釈水の 20 から 55 への加熱に要する熱量は 350×10^3 kcal / 日程度であり、バイオリアクター 6 からの放熱量は 150×10^3 kcal / 日程度であるから、バイオリアクター 6 を 55 に保温するための熱量は 500×10^3 kcal / 日程度で足り、燃料電池 17 からの温水により十分賄うことができる。

40

【 0 0 4 7 】

図 5 の流れ図から、本発明によれば大気中の CO_2 が固定されたバイオマス B を 5 トン / 日処理することにより、348kg の CO_2 （炭素換算）を固体炭素として除去できる。また、 CO_2 の除去に要するエネルギーをシステム内で回収した水素のエネルギー変換により全て賄うことができ、エネルギー自足的に CO_2 を除去することが可能である。更に、231kwh / 日（ $= 1,431 - 1,200$ ）程度の余剰電力と 731×10^3 kcal / 日（ $= 1,231 \times 10^3 - 500 \times 10^3$ ）程度の余剰高温水とを作り出すことができ、大気中の CO_2 を除去しつつ発電施設としての経済性を得ることも期待できる。

【 0 0 4 8 】

【 発明の効果 】

50

以上説明したように、本発明のバイオマス利用の二酸化炭素除去方法及び装置は、大気中の二酸化炭素が固定されたバイオマスを有機物スラリーに粉碎し、活性温度に保持してメタン生成菌群によりメタン発酵させ、発酵により生じたバイオガスから二酸化炭素を除去して濃縮したメタンガスを分解温度に加熱しつつ触媒と接触させて水素と固体炭素とに直接分解し且つその水素の一部分で前記分解温度への加熱エネルギーを賄い、前記水素の他の一部分を燃料電池により電力及び高温水に変換し且つその燃料電池からの高温水で前記活性温度の保持エネルギーを賄うと共にその燃料電池からの電力で前記バイオマスの粉碎エネルギーを賄うので、次の顕著な効果を奏する。

【0049】

(イ) システム内で発生する水素を燃料としてシステムを駆動することができるので、外部からのエネルギー補充の必要がなく、大気中の二酸化炭素をエネルギー自足的に固体炭素として除去できる。 10

(ロ) バイオマスを媒介とし大気中の二酸化炭素を除去するので、極めて希薄な大気中の二酸化炭素を効率的に除去できる。

(ハ) 入手が容易な生ごみ等のバイオマスを利用すれば、場所を選ばずに大気中の二酸化炭素除去施設を建設することができる。

(ニ) エネルギー消費量が少ない嫌気処理を利用しているので、システム内のエネルギー消費量を最小限に抑えて余剰エネルギーを熱及び電気として外部へ供給することも期待できる。

(ホ) 活性の高い高温メタン生成菌等を用いることにより、バイオリアクター等の装置がコンパクトになり、経済的にも有利である。 20

(ヘ) ニッケル、コバルト、鉄等を主成分とする触媒を用いることにより、機能性材料として有用な構造・形状を持つ固体炭素を取り出すことができ、電池の電極材料、電磁波吸収体の損失材料等として固体炭素の有効利用を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明の一実施例の図式的流れ図である。

【図2】は、本発明におけるバイオリアクターの説明図である。

【図3】は、本発明で用いる微生物担体の一例の説明図である。

【図4】は、メタン分解手段の一例の説明図である。

【図5】は、本発明における物質収支、エネルギー収支の一例を示す図である。 30

【図6】は、従来の大気中の二酸化炭素除去方法の一例の説明図である。

【図7】は、従来の大気中の二酸化炭素除去方法の他の例の説明図である。

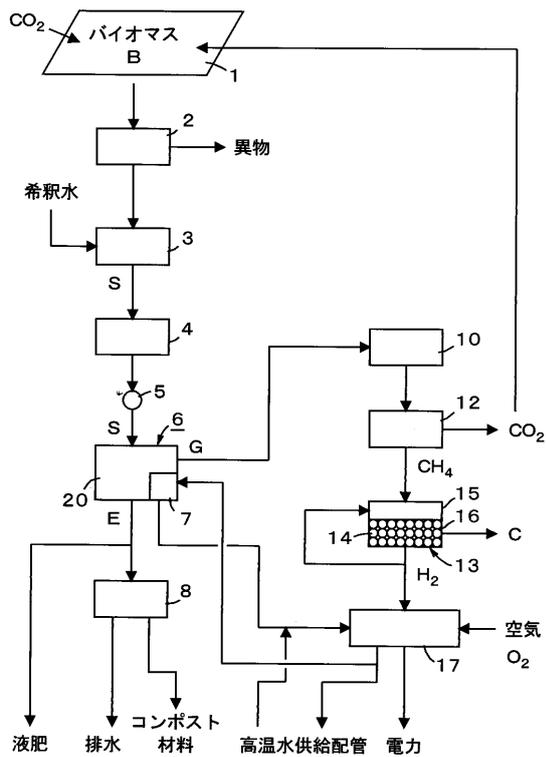
【図8】は、従来のメタン水蒸気改質反応装置を内蔵する燃料電池の発電量とシステム消費電力との関係の説明図である。

【符号の説明】

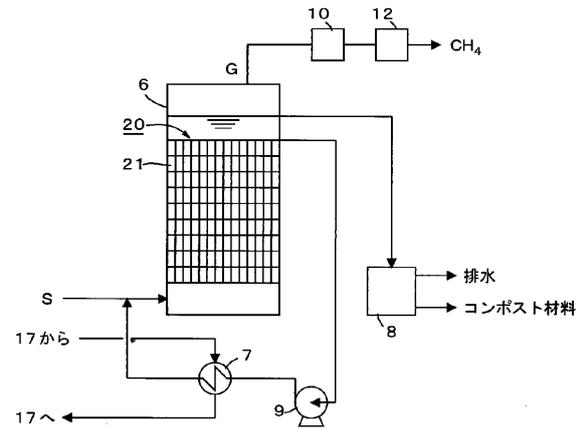
- | | | |
|--------------------------|----------------|----|
| 1 ... 二酸化炭素固定化施設 | | |
| 2 ... 異物分離機能付き粉碎機 (粉碎手段) | | |
| 3 ... 微粉碎機 (粉碎手段) | | |
| 4 ... スラリータンク | | |
| 5 ... スラリーポンプ | 6 ... バイオリアクター | 40 |
| 7 ... 保温手段 | 8 ... 最終処理施設 | |
| 9 ... スラリー循環ポンプ | 10... 脱硫脱窒精製装置 | |
| 12... メタン濃縮装置 | 13... メタン分解手段 | |
| 14... 触媒 | 15... 加熱手段 | |
| 16... 反応室 | 17... 燃料電池 | |
| 20... 発酵室 | 21... 微生物担体 | |
| 22... 中空筒体 | 23... 多孔質周壁 | |
| 24... 棒体 | 26... 一次反応器 | |
| 27... 二次反応器 | 28... 凝縮器 | |
| 31... 有機廃棄物処理部 | 32... ガス混合・凝縮器 | 50 |

- 33... ポンプ
- 35... 触媒・炭素分離器
- 37... ポンプ
- 39... ポンプ
- E ... 発酵液
- S ... 有機物スラリー
- 34... 反応槽
- 36... 触媒再生器
- 38... 水素分離器
- 40... 水素燃焼器
- G ... バイオガス

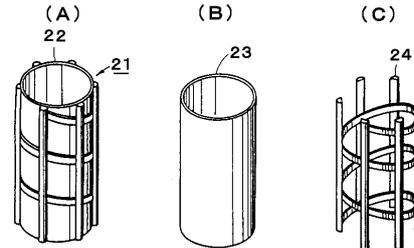
【 図 1 】



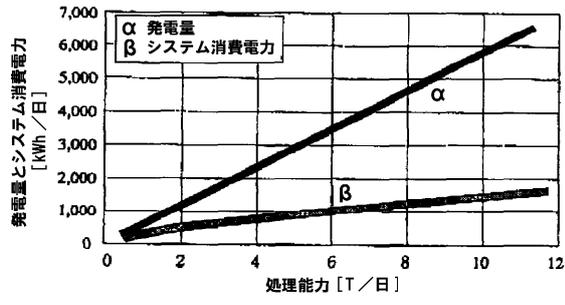
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 1 2 M 1/107 (2006.01) C 0 2 F 11/04 Z A B A
C 1 2 N 1/00 (2006.01) C 1 2 M 1/107
C 1 2 N 1/00 P

(72) 発明者 多田 羅 昌浩
東京都港区元赤坂一丁目2番7号 鹿島建設株式会社内

審査官 小久保 勝伊

(56) 参考文献 特開2000-271472(JP, A)
特開2000-167523(JP, A)
特開2001-137691(JP, A)
特開2001-220103(JP, A)
特開2000-86201(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)
B09B 3/00
C01B 3/02、3/06
C02F 11/04 ZAB
C12N 1/00