

(51)Int.Cl.

C 0 1 D 7/00

(2006.01)

F I

C 0 1 D 7/00

Z

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願2012-62206(P2012-62206)
(22)出願日 平成24年3月19日(2012.3.19)

(71)出願人 000195661
住友精化株式会社
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1
(74)代理人 100095429
弁理士 根本 進
(72)発明者 桑名 晃裕
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
(72)発明者 坂本 純一
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
(72)発明者 畑 啓之
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

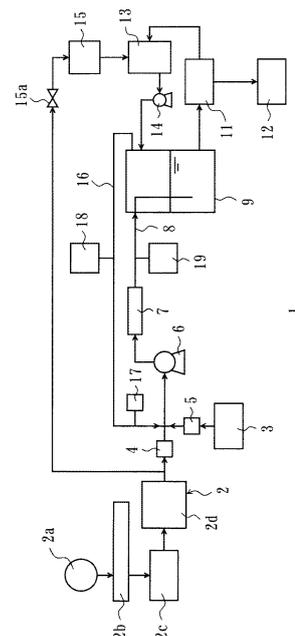
(54) 【発明の名称】 炭酸水素ナトリウムの製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】 二酸化炭素を希釈するための不活性ガスを無駄に廃棄することなくリサイクルし、結晶粒径の安定した炭酸水素ナトリウムを製造し、コストを低減する。

【解決手段】 二酸化炭素と不活性ガスとが予め定めた設定混合割合で混合された混合ガスを、二酸化炭素との反応により炭酸水素ナトリウムを生成する成分を含む液体へ、予め定めた設定流量で吹き込むことによって、結晶化された炭酸水素ナトリウムを製造する。炭酸水素ナトリウムを生成するため消費された二酸化炭素を前記混合ガスから除いた残余ガスを回収する工程と、回収された前記残余ガスに二酸化炭素と不活性ガスを補充することで、前記設定混合割合で混合された前記設定流量の前記混合ガスを調製する工程と、調製された前記混合ガスを前記液体へ吹き込む工程とを繰り返す。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化炭素と不活性ガスとが予め定めた設定混合割合で混合された混合ガスを、二酸化炭素との反応により炭酸水素ナトリウムを生成する成分を含む液体へ、予め定めた設定流量で吹き込むことによって、結晶化された炭酸水素ナトリウムを製造するための方法であって、

炭酸水素ナトリウムを生成するため消費された二酸化炭素を前記混合ガスから除いた残余ガスを回収する工程と、

回収された前記残余ガスに二酸化炭素と不活性ガスを補充することで、前記設定混合割合で混合された前記設定流量の前記混合ガスを調製する工程と、

調製された前記混合ガスを前記液体へ吹き込む工程とを備えることを特徴とする炭酸水素ナトリウムの製造方法。

10

【請求項 2】

燃焼排ガスまたはバイオガスから有害成分を乾式で吸着除去した低純度二酸化炭素を、圧力スイング吸着法により高純度化した二酸化炭素を、不活性ガスと混合することで前記混合ガスを調製する請求項 1 に記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法。

【請求項 3】

前記設定流量を Q 、前記設定混合割合に対応する二酸化炭素を C 、前記残余ガスの流量を Q_1 、前記残余ガスにおける二酸化炭素と不活性ガスの混合割合に対応する二酸化炭素濃度を C_1 、前記残余ガスに補充する二酸化炭素の流量を q_1 、前記残余ガスに補充する不活性ガスの流量を q_2 とし、 $q_1 = Q \cdot C - Q_1 \cdot C_1$ とし、 $q_2 = Q \cdot (1 - C) - Q_1 \cdot (1 - C_1)$ とする請求項 1 又は 2 に記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法。

20

【請求項 4】

前記設定流量を Q 、前記設定混合割合に対応する二酸化炭素を C 、前記残余ガスの流量を Q_1 、前記残余ガスに補充する二酸化炭素の流量を q_1 、前記残余ガスに補充する不活性ガスの流量を q_2 とし、 $q_1 = Q \cdot C$ とし、 $q_2 = Q \cdot (1 - C)$ とする請求項 1 又は 2 に記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法。

【請求項 5】

二酸化炭素と不活性ガスとが予め定めた設定混合割合で混合された混合ガスを、二酸化炭素との反応により炭酸水素ナトリウムを生成する成分を含む液体へ、予め定めた設定流量で吹き込むことによって、結晶化された炭酸水素ナトリウムを製造するための装置であって、

30

二酸化炭素供給源から供給される二酸化炭素の流量を調節する第 1 流量調節装置と、

不活性ガス供給源から供給される不活性ガスの流量を調節する第 2 流量調節装置と、

二酸化炭素と不活性ガスとを混合させるガス混合器と、

二酸化炭素との反応により炭酸水素ナトリウムを生成する成分を含む液体を収容する反応器と、

前記ガス混合器において調製される混合ガスを、前記反応器内の液体に導く混合ガス供給路と、

前記反応器において炭酸水素ナトリウムを生成するため消費された二酸化炭素を前記混合ガスから除いた残余ガスを、前記ガス混合器に還流させるガス回収路と、

40

前記残余ガスの流量を求めるための流量計と、

前記混合ガスおよび前記残余ガスの中の少なくとも一方における二酸化炭素と不活性ガスの混合割合を求めるためのガス濃度分析装置とを備え、

前記設定混合割合で混合された前記設定流量の前記混合ガスが調製されるように、前記流量計により求められた流量と前記ガス濃度分析装置により求められた混合割合に基づき、前記第 1 流量調節装置により流量調製された二酸化炭素と前記第 2 流量調節装置により流量調製された不活性ガスを前記残余ガスに補充可能なことを特徴とする炭酸水素ナトリウムの製造装置。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、不活性ガスで希釈した二酸化炭素を用いて炭酸水素ナトリウムを製造する方法と装置の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) は、重曹、重炭酸ソーダ、重炭酸ナトリウムとも呼称され、医薬品分野、食品分野、半導体分野等で使用されている。例えば、医薬品分野では人工透析剤、胃腸薬に使用され、食品分野ではベーキングパウダーのような発泡剤、清涼飲料等の pH 調整剤として使用され、半導体分野では薬剤原料、pH 調整剤、排ガス処理剤等として使用されている。また、特に日本国内では浴用剤としても使用されている。さらに、近年では工業用途も拡大しつつあり、研磨剤や酸性ガス中和剤等の用途が増加している。

10

【0003】

炭酸水素ナトリウムの製法は古くから知られている。工業的には、炭酸ナトリウムの製法であるアンモニアソーダ法において、アンモニアかん水に二酸化炭素を吹き込むことで中間体として得られる炭酸水素ナトリウムの結晶を、精製のために再結晶化することで製造されている。また、飽和炭酸ナトリウム水に二酸化炭素を吹き込むことによっても、結晶化された炭酸水素ナトリウムを製造できる。すなわち炭酸水素ナトリウムの製法においては、アンモニアかん水や飽和炭酸ナトリウム水等の液体に二酸化炭素を吹き込む工程が

20

【0004】

炭酸水素ナトリウムの製造に際し、二酸化炭素を希釈することなくアンモニアかん水や飽和炭酸ナトリウム水等に吹き込むと、生成される炭酸水素ナトリウムの結晶は粒径が小さくなり過ぎて凝集し、ろ過性が悪くなる。そうすると、炭酸水素ナトリウムを利用する際の操作性が悪化する。そのため、炭酸水素ナトリウムの製造工程においては希釈された二酸化炭素が用いられている。

【0005】

従来、炭酸水素ナトリウムの製造に用いられる希釈された二酸化炭素として、一般にはコークスや石灰石の燃焼排ガスが用いられていた。そのような燃焼排ガスは、ある程度一定の濃度の二酸化炭素を含む混合ガスである。そのような混合ガスの中の二酸化炭素は炭酸水素ナトリウムの原料として消費され、残余のガスは廃棄ガスとして使い捨てられていた。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】新実験化学講座 8、「無機化合物の合成 (I I)」509 頁 (1977) 日本化学会編

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

例えば医薬品原料として用いられる炭酸水素ナトリウムの結晶は、粒度分布幅が狭く、ろ過性の良いことが求められる。炭酸水素ナトリウムの結晶粒径は、使用される混合ガスにおける二酸化炭素の濃度に影響される。また、混合ガスにおける二酸化炭素の濃度は、吹き込み速度、温度、攪拌状態などを考慮して求める必要がある。しかし、混合ガスとして従来のように燃焼排ガスを利用する場合、二酸化炭素の濃度を常に所望範囲に制御するのは困難である。

【0008】

そこで、高純度の二酸化炭素を高純度の不活性ガスにより希釈することで、炭酸水素ナトリウムの製造に適した二酸化炭素濃度の混合ガスを調製することが考えられる。しかし

50

、二酸化炭素を希釈するために用いた不活性ガスを、炭酸水素ナトリウムの製造後に廃棄ガスとして使い捨てた場合、製造コストが増大してしまう。特に、炭酸水素ナトリウムを大規模な設備で工業的に製造する場合、不活性ガスのコストが大きくなり経済的に不利になるという問題がある。本発明は、そのような従来技術の問題を解決できる炭酸水素ナトリウムの製造方法および製造装置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】

【 0 0 0 9 】

本発明は、二酸化炭素と不活性ガスとが予め定めた設定混合割合で混合された混合ガスを、二酸化炭素との反応により炭酸水素ナトリウムを生成する成分を含む液体へ、予め定めた設定流量で吹き込むことによって、結晶化された炭酸水素ナトリウムを製造するための方法と装置に適用される。

10

【 0 0 1 0 】

本発明方法は、炭酸水素ナトリウムを生成するため消費された二酸化炭素を前記混合ガスから除いた残余ガスを回収する工程と、回収された前記残余ガスに二酸化炭素と不活性ガスを補充することで、前記設定混合割合で混合された前記設定流量の前記混合ガスを調製する工程と、調製された前記混合ガスを前記液体へ吹き込む工程とを備えることを特徴とする。

本発明方法によれば、混合ガスにおける二酸化炭素濃度を予め定めた設定値に保持した状態で、結晶化された炭酸水素ナトリウムを生成できる。これにより、凝集することのない安定した粒径の炭酸水素ナトリウム結晶を得ることができる。この際、炭酸水素ナトリウムを生成するため消費された二酸化炭素を混合ガスから除いた残余ガスは、廃棄されることなく回収される。その残余ガスの大部分は不活性ガスであることから、不活性ガスを廃棄することなく循環させることでリサイクルできる。しかも、残余ガスに補充される不活性ガスは、その循環中に漏れる僅かの量で足りる。

20

【 0 0 1 1 】

本発明において、燃焼排ガスまたはバイオガスから有害成分を乾式で吸着除去した低純度二酸化炭素を、圧力スイング吸着法により高純度化した二酸化炭素を、不活性ガスと混合することで前記混合ガスを調製するのが好ましい。これにより、燃焼排ガスまたはバイオガスを炭酸水素ナトリウムの原料として利用できる。

【 0 0 1 2 】

本発明方法において、前記設定流量を Q 、前記設定混合割合に対応する二酸化炭素を、前記残余ガスの流量を Q 、前記残余ガスにおける二酸化炭素と不活性ガスの混合割合に対応する二酸化炭素濃度を α 、前記残余ガスに補充する二酸化炭素の流量を q_1 、前記残余ガスに補充する不活性ガスの流量を q_2 とし、 $q_1 = Q \cdot \alpha - Q \cdot \alpha$ とし、 $q_2 = Q \cdot (1 - \alpha) - Q \cdot (1 - \alpha)$ とするのが好ましい。これにより、混合ガスにおける二酸化炭素と不活性ガスの混合割合を正確に予め設定した値に設定できる。

30

あるいは、残余ガスの二酸化炭素濃度が小さく、所望の粒度分布の炭酸水素ナトリウム結晶を得る上で残余ガスは全て不活性ガスであると見做してもよい場合、前記設定流量を Q 、前記設定混合割合に対応する二酸化炭素を α 、前記残余ガスの流量を Q 、前記残余ガスに補充する二酸化炭素の流量を q_1 、前記残余ガスに補充する不活性ガスの流量を q_2 とし、 $q_1 = Q \cdot \alpha$ とし、 $q_2 = Q \cdot (1 - \alpha)$ としてもよい。

40

【 0 0 1 3 】

本発明装置は、二酸化炭素供給源から供給される二酸化炭素の流量を調節する第1流量調節装置と、不活性ガス供給源から供給される不活性ガスの流量を調節する第2流量調節装置と、二酸化炭素と不活性ガスとを混合させるガス混合器と、二酸化炭素との反応により炭酸水素ナトリウムを生成する成分を含む液体を収容する反応器と、前記ガス混合器において調製される混合ガスを、前記反応器内の液体に導く混合ガス供給路と、前記反応器において炭酸水素ナトリウムを生成するため消費された二酸化炭素を前記混合ガスから除いた残余ガスを、前記ガス混合器に還流させるガス回収路と、前記残余ガスの流量を求めするための流量計と、前記混合ガスおよび前記残余ガスの中の少なくとも一方における二酸

50

化炭素と不活性ガスの混合割合を求めるためのガス濃度分析装置とを備え、前記設定混合割合で混合された前記設定流量の前記混合ガスが調製されるように、前記流量計により求められた流量と前記ガス濃度分析装置により求められた混合割合に基づき、前記第1流量調節装置により流量調製された二酸化炭素と前記第2流量調節装置により流量調製された不活性ガスを前記残余ガスに補充可能なことを特徴とする。

本発明装置によれば本発明方法を実施できる。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、二酸化炭素を希釈するための不活性ガスを無駄に廃棄することなくリサイクルし、結晶粒径の安定した炭酸水素ナトリウムを製造し、コストを低減できる。 10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の実施形態に係る炭酸水素ナトリウムの製造装置の構成説明図

【図2】本発明方法の実施例に係る炭酸水素ナトリウム結晶を示す図面代用写真

【図3】本発明方法の比較例に係る炭酸水素ナトリウム結晶を示す図面代用写真

【発明を実施するための形態】

【0016】

図1に示す本発明の実施形態に係る炭酸水素ナトリウムの製造装置1は、二酸化炭素供給源2から供給される二酸化炭素を用いて炭酸水素ナトリウムを製造する。

【0017】

本実施形態の二酸化炭素供給源2は、低純度二酸化炭素の排出源2aに有害成分除去装置2bとP S A（圧カスイング吸着）装置2cを介して二酸化炭素容器2dを接続することで構成されている。低純度二酸化炭素の排出源2aは、例えば燃焼排ガスを排出するボイラーやバイオガスを排出するプラントによって構成される。有害成分除去装置2bは、排出源2aから排出される低純度の二酸化炭素から有害物質を乾式で吸着除去する公知の装置により構成できる。例えば、低純度の二酸化炭素がボイラーから排出される燃焼排ガスである場合は窒素酸化物や一酸化炭素等が、バイオガスである場合は硫化水素やシロキサン等が、有害成分除去装置2bにより除去される。P S A装置2cは、公知の圧カスイング吸着法により、有害物質を除去された低純度二酸化炭素を高純度化するもので、不純物を含む低純度二酸化炭素から二酸化炭素を優先的に吸着し、吸着した二酸化炭素を脱着することで高純度二酸化炭素を精製する。これにより、ボイラー排ガスやバイオガスから精製された例えば純度99vol%以上の高純度二酸化炭素が二酸化炭素容器2dに収容される。なお、二酸化炭素供給源2は、炭酸水素ナトリウムの製造時に高純度の二酸化炭素を常に供給できるものであればよく、例えば液化炭酸ガスボンベにより構成してもよいが、ボイラー排ガスやバイオガスから精製された高純度の二酸化炭素を供給することで経済的に有利なものとなる。 30

【0018】

二酸化炭素供給源2から供給される二酸化炭素の希釈用ガスとして、不活性ガス供給源3から供給される不活性ガスが用いられる。不活性ガス供給源3は、炭酸水素ナトリウムの製造時に例えば純度99vol%以上の高純度の不活性ガスを供給するものであればよく、例えば液化窒素ボンベにより構成される。不活性ガスをを用いるのが安全上、経済上の観点から好ましく、特に安価な窒素ガスをを用いるのが好ましいが、窒素以外の不活性ガスをを用いてもよい。 40

【0019】

二酸化炭素供給源2から供給される二酸化炭素は第1流量調節装置4により流量調節され、不活性ガス供給源3から供給される不活性ガスは第2流量調節装置5により流量調節される。各流量調節装置4、5は例えばマスフローコントローラーにより構成される。

【0020】

第1流量調節装置4により流量調節される二酸化炭素と第2流量調節装置5により流量調節される不活性ガスは、ブローア等のガス送り装置6によりガス混合器7に導入される 50

。ガス混合器 7 により二酸化炭素と不活性ガスとが混合されることで、二酸化炭素は不活性ガスにより希釈され、二酸化炭素と不活性ガスの各濃度分布が均一化された混合ガスが調製される。ガス混合器 7 は、二酸化炭素と不活性ガスを混合させるものであればよく、例えばスタティックミキサーにより構成される。

【 0 0 2 1 】

ガス混合器 7 により二酸化炭素と不活性ガスを混合することで得られる混合ガスは、混合ガス供給路 8 を介して反応器 9 内の液体に導かれる。本実施形態の反応器 9 は、飽和炭酸ナトリウム水の収容槽により構成されている。反応器 9 に収容される液体は飽和炭酸ナトリウム水に限定されず、二酸化炭素との反応により炭酸水素ナトリウムを生成する成分を含む液体であればよく、例えばアンモニアかん水であってもよい。

10

【 0 0 2 2 】

反応器 9 内の飽和炭酸ナトリウム水に混合ガスが吹き込まれることで、二酸化炭素と炭酸ナトリウムと水が反応し、炭酸水素ナトリウムの結晶が析出される。反応器 9 内で析出した炭酸水素ナトリウム結晶を含む液体は、ろ過装置 1 1 により湿ケーキとろ液とに分離される。その湿ケーキを棚段乾燥機等の乾燥装置 1 2 により乾燥させることで、結晶化された炭酸水素ナトリウムが得られる。

【 0 0 2 3 】

ろ過装置 1 1 により湿ケーキから分離されたる液は補充タンク 1 3 に収容される。補充タンク 1 3 は補充用反応槽 1 5 に接続される。補充用反応槽 1 5 においては、水酸化ナトリウム水溶液が収容されると共に二酸化炭素供給源 2 から開閉バルブ 1 5 a を介して二酸化炭素が供給される。補充用反応槽 1 5 において二酸化炭素と水酸化ナトリウムの反応により生成される炭酸ナトリウムの水溶液が補充タンク 1 3 に収容される。補充タンク 1 3 内の炭酸ナトリウムの水溶液はポンプ 1 4 により反応器 9 に供給される。

20

【 0 0 2 4 】

反応器 9 において炭酸水素ナトリウムを生成するため消費された二酸化炭素を混合ガスから除いた残余ガスが、ガス回収路 1 6 を介して回収されると共にガス混合器 7 に還流される。これにより、反応器 9 からガス回収路 1 6 を介してガス混合器 7 に戻る還流経路が形成される。残余ガスの一部は、還流経路から漏出してロスされるため回収されない。また、混合ガスにおける二酸化炭素の一部は、炭酸水素ナトリウムの生成に用いられることなく残留する。そのため残余ガスは、成分の大部分が漏出分を除いた不活性ガスであり、また、炭酸水素ナトリウムの生成に用いられなかった僅かの二酸化炭素を含む。本実施形態のガス回収路 1 6 は、反応器 9 における飽和炭酸ナトリウム水の上方空間とガス送り装置 6 の入口との間を接続する配管により構成される。

30

【 0 0 2 5 】

回収された残余ガスの流量と、残余ガスおよび混合ガスの中の少なくとも一方における二酸化炭素と不活性ガスの混合割合とに基づき、残余ガスに二酸化炭素と不活性ガスが補充される。そのため、残余ガスの流量を求める流量計 1 7 がガス回収路 1 6 に接続されている。また、残余ガスにおける二酸化炭素と不活性ガスの混合割合を求めるための第 1 ガス濃度分析装置 1 8 がガス回収路 1 6 に接続されている。本実施形態の第 1 ガス濃度分析装置 1 8 は、残余ガスにおける二酸化炭素と不活性ガスの混合割合に対応する値として、残余ガスの二酸化炭素濃度を測定する。さらに、混合ガスにおける二酸化炭素と不活性ガスの混合割合を求めるための第 2 ガス濃度分析装置 1 9 が、混合ガス供給路 8 に接続されている。本実施形態の第 2 ガス濃度分析装置 1 9 は、混合ガスにおける二酸化炭素と不活性ガスの混合割合に対応する値として、混合ガスの二酸化炭素濃度を測定する。

40

【 0 0 2 6 】

流量計 1 7 により求められた流量と第 1 ガス濃度分析装置 1 8 により求められた混合割合に基づき、第 1 流量調節装置 4 により二酸化炭素の流量が調節され、第 2 流量調節装置 5 により不活性ガスの流量が調節される。すなわち、混合ガスの予め定めた設定流量を Q 、流量計 1 7 による残余ガスの測定流量を Q' 、混合ガスにおける予め定めた設定混合割合に対応する二酸化炭素濃度を C 、第 1 ガス濃度分析装置 1 8 による残余ガスの測定二酸

50

炭酸水素ナトリウムを生成するために消費される二酸化炭素の流量 q_1 は、 $q_1 = Q \cdot \quad - Q \cdot \quad$ になる。よって、二酸化炭素供給源 2 から供給される二酸化炭素の流量を第 1 流量調節装置 4 により調節して q_1 とすることで、炭酸水素ナトリウムの製造のために消費された二酸化炭素を残余ガスに補充することができる。また、還流経路から漏出する不活性ガスの量 q_2 は、 $q_2 = Q \cdot (1 - \quad) - Q \cdot (1 - \quad)$ になる。よって、不活性ガス供給源 3 から供給される不活性ガスの流量を第 2 流量調節装置 5 により調節して q_2 とすることで、漏出した不活性ガスを残余ガスに補充することができる。

【 0 0 2 7 】

また、流量計 1 7 により求められた流量と第 2 ガス濃度分析装置 1 9 により求められた混合割合に基づき、第 1 流量調節装置 4 により二酸化炭素の流量が調節され、第 2 流量調節装置 5 により不活性ガスの流量が調節される。すなわち、第 2 ガス濃度分析装置 1 9 による測定二酸化炭素濃度を とする。この場合、混合ガスにおける二酸化炭素の目標流量 $Q \cdot \quad$ からの変動値 q_3 は、 $q_3 = Q (\quad - \quad)$ になる。よって、二酸化炭素供給源 2 から供給される二酸化炭素の流量を第 1 流量調節装置 4 により q_3 の変動を打ち消すように調節することで、炭酸水素ナトリウムの製造のために消費された二酸化炭素を残余ガスに、より正確に補充することができる。また、混合ガスにおける不活性ガスの目標流量 $Q \cdot (1 - \quad)$ からの変動値 q_4 は、 $q_4 = Q (\quad - \quad)$ になる。よって、不活性ガス供給源 3 から供給される不活性ガスの流量を第 2 流量調節装置 5 により q_4 の変動を打ち消すように調節することで、還流経路から漏出した不活性ガスを残余ガスに、より正確に補充することができる。

【 0 0 2 8 】

残余ガスの測定二酸化炭素濃度 が小さく、所望の粒度分布の炭酸水素ナトリウム結晶を得る上で無視できるような値である場合、例えば 1 v o 1 % 以下である場合、残余ガスは全て不活性ガスであると見做してもよい。この場合、残余ガスに補充する二酸化炭素流量 q_1 は $q_1 = Q \cdot \quad$ とし、残余ガスに補充する不活性ガス流量 q_2 は $q_2 = Q \cdot (1 - \quad) - Q \quad$ とすればよい。

【 0 0 2 9 】

混合ガスの予め定めた設定流量 Q と予め定めた設定混合割合 は、常に変化しない一定値としてもよいし、温度等の炭酸水素ナトリウムの生成条件を測定する場合は、その測定値に応じて変化するように設定された関数値であってもよい。

【 0 0 3 0 】

残余ガスの発生前における炭酸水素ナトリウムの生成開始当初は、第 1 流量調節装置 4 により二酸化炭素流量を $Q \cdot \quad$ に調節し、第 2 流量調節装置 5 により不活性ガス流量を $Q \cdot (1 - \quad)$ に調節することで、予め定めた設定混合割合の混合ガスを調製できる。また、残余ガスが発生するまでの時間は僅かで、炭酸水素ナトリウムの生成量は僅かであるので、その間は第 1 流量調節装置 4 により調節される二酸化炭素流量と第 2 流量調節装置 5 により調節される不活性ガス流量をラフな値に設定してもよい。

【 0 0 3 1 】

炭酸水素ナトリウムを生成するため消費された二酸化炭素と、還流経路において漏出した不活性ガスを残余ガスに補充することで、ガス混合器 7 において、二酸化炭素と不活性ガスとが予め定めた設定混合割合で混合された混合ガスが調製され、その混合ガスが反応器 9 の飽和炭酸ナトリウム水に予め定めた設定流量で吹き込まれる。これにより、残余ガスを回収する工程と、回収された残余ガスに炭酸水素ナトリウムの製造のために消費された二酸化炭素と還流経路から漏出した不活性ガスを補充することで、ガス混合器 7 において設定混合割合で混合された設定流量の混合ガスを調製する工程と、調製された混合ガスを反応器 9 の飽和炭酸ナトリウム水へ吹き込む工程とが繰り返される。

【 0 0 3 2 】

各流量調節装置 4、5、流量計 1 7、および各ガス濃度分析装置 1 8、1 9 に接続される制御装置を設け、流量計 1 7 および各ガス濃度分析装置 1 8、1 9 の測定結果に基づき

、炭酸水素ナトリウムの製造のために消費された二酸化炭素を残余ガスに補充すると共に、漏出した不活性ガスを残余ガスに補充できるように各流量調節装置 4、5 を自動制御するのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

上記実施形態によれば、混合ガスにおける二酸化炭素濃度を予め定めた設定値に保持した状態で結晶化された炭酸水素ナトリウムを生成できる。これにより、凝集することのない安定した粒径の炭酸水素ナトリウム結晶を得ることができる。この際、炭酸水素ナトリウムを生成するため消費された二酸化炭素を混合ガスから除いた残余ガスは、廃棄されることなく回収される。その残余ガスの大部分は不活性ガスであることから、不活性ガスを廃棄することなく循環させることでリサイクルできる。しかも、残余ガスに補充する不活性ガスは、還流経路から漏れる僅かの量で足りる。 10

【実施例 1】

【 0 0 3 4 】

ガラス製反応器 9 に、飽和炭酸ナトリウム水 (2 0) を 1 8 0 0 g 仕込んだ。反応器 9 は、容量 3 L、4 枚傾斜パドル翼 (翼外径 d と反応器 9 の内径 D との比 $d / D = 0 . 4$) を有する攪拌器、および混合ガス供給路 8 の一部を構成する吹き込み管 (内径 5 . 8 m m 単管) を備える。

二酸化炭素供給源 2 から供給される液化二酸化炭素を気化させた高純度二酸化炭素を、不活性ガス供給源 3 から供給される純度 9 9 . 9 v o l % の窒素により希釈することで、5 0 v o l % の二酸化炭素を含む混合ガスを調製した。なお二酸化炭素濃度は連続分析計 (富士電機社製 Z R E G A S A N A L Y Z E R) を用い測定した。 20

混合ガスの飽和炭酸ナトリウム水への吹き込み流量は 5 0 0 m l / m i n、反応器 9 内温度は 2 0、攪拌器による攪拌速度は 2 0 0 r p m / m i n とした。

二酸化炭素の吹き込み開始と同時に白色の結晶が析出し始めた。反応器 9 から回収される残余ガスの二酸化炭素濃度は 1 v o l % 以下であり、また、残余ガスの流量は 2 4 0 m l / m i n であった。

残余ガスに窒素を流量 1 0 m l / m i n で補充し、二酸化炭素を流量 2 5 0 m l / m i n で補充し続けることで、混合ガスの流量および二酸化炭素濃度のバランスを保持した。この状態で反応器 9 に 5 0 v o l % の二酸化炭素を含む混合ガスを 1 時間供給し続けた後に、供給を止めて炭酸水素ナトリウムの生成反応を停止させた。 30

反応停止後に反応器 9 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 5 0 で乾燥したところ、5 2 . 3 g の結晶化された炭酸水素ナトリウムが得られた。この炭酸水素ナトリウム結晶の粒度分布を測定器 (島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置 S A L D - 2 2 0 0) により測定したところ、平均粒度は 1 0 3 μ m であった。

【実施例 2】

【 0 0 3 5 】

二酸化炭素供給源 2 として、低純度二酸化炭素であるボイラーの燃焼排ガスを有害成分除去装置 2 b と P S A 装置 2 c により高純度した二酸化炭素を供給するものを用いた。

ボイラーの燃焼排ガスは、組成を想定して調整され、ドライベースで二酸化炭素 2 0 v o l %、窒素 7 3 v o l %、酸素 7 v o l % を含み、さらに窒素酸化物を 1 3 0 p p m、一酸化炭素を 4 0 p p m 含んでいた。窒素、酸素分析は島津製作所製 G C - 2 0 1 4 (検出器 = T C D) にて、窒素酸化物については検知管 (ガステック) にて、一酸化炭素分析は島津製作所製ガスクロマトグラフィー G C - 2 0 1 4 (検出器 = F I D) にて行なった。 40

有害成分除去装置 2 b は、活性アルミナ (住友化学社製 K H D - 1 2) とゼオライト (東ソー社製ゼオラム A - 3) を 1 : 1 で積層した吸着剤により、ボイラーの燃焼排ガスに含まれる窒素酸化物を乾式吸着除去した。

P S A 装置 2 c は 3 塔式で、充填剤としてゼオライト (東ソー製 F - 9 H A) により、有害成分除去装置 2 b から排出されたガスから二酸化炭素を優先的に吸着後に脱着した。 50

P S A 装置 2 c による二酸化炭素の吸着圧力は 2 0 k P a G、脱着圧力は - 9 3 k P a G、サイクルタイムは 2 0 0 秒 / 塔とした。

P S A 装置 2 c から脱着された二酸化炭素を二酸化炭素容器 2 d に回収した。回収した二酸化炭素の濃度は 9 9 . 1 v o l % であり、他に不純物として窒素 0 . 8 9 v o l %、酸素 1 2 5 p p m を含んでいた。

他は実施例 1 と同様の操作を行なったところ、得られた炭酸水素ナトリウムは 5 2 . 5 g であり、この炭酸水素ナトリウムの結晶の平均粒度は 9 9 μ m であった。

【実施例 3】

【 0 0 3 6 】

二酸化炭素供給源 2 として、低純度二酸化炭素であるバイオガスを有害成分除去装置 2 b と P S A 装置 2 c により高純度した二酸化炭素を供給するものを用いた。 10

バイオガスは、組成を想定して調整され、メタン 6 0 v o l %、二酸化炭素 3 8 . 7 v o l %、窒素 0 . 5 v o l %、酸素 0 . 3 v o l %、水 0 . 3 v o l %、硫化水素 0 . 2 v o l % を含み、さらにシロキサン 5 0 m g / N m³ を含んでいた。

メタン分析は島津製作所社製ガスクロマトグラフィー G C - 2 0 1 4 (検出器 = F I D) にて、水分は露点計 (G E - センシング社製 M T S - 5) にて、硫化水素は検知管 (ガステック) にて、またシロキサンについては島津製作所社製ガスクロマトグラフィー G C - 1 7 A (検出器 = F I D、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 D B - 1 7) にて測定を行なった。

有害成分除去装置 2 b は、吸着剤として酸化亜鉛を用いて硫化水素を吸着除去し、また 20、吸着剤として活性炭 (キャタラー社製メソコール S G) を用いてシロキサンを吸着除去した。

P S A 装置 2 c は 3 塔式で、充填剤としてカーボンモレキュラシーブ (クラレケミカル製の G N - U C - H) により、有害成分除去装置 2 b から排出されたガスから二酸化炭素を優先的に吸着後に脱着した。P S A 装置 2 c による二酸化炭素の吸着圧力は最高 0 . 8 M P a、脱着圧力は最低大気圧とした。

P S A 装置 2 c から脱着された二酸化炭素を二酸化炭素容器 2 d に回収した。回収した二酸化炭素の濃度は 9 9 . 5 v o l % であり、他に不純物としてメタン 0 . 2 v o l %、窒素 0 . 1 5 v o l %、酸素 0 . 1 v o l % を含み、他の成分は検出されなかった。

他は実施例 1 と同様の操作を行なったところ、得られた炭酸水素ナトリウムは 5 2 . 4 30 g であり、この炭酸水素ナトリウムの結晶の平均粒度は 1 0 0 μ m であった。

【比較例】

【 0 0 3 7 】

残余ガスを回収することなく、常に、二酸化炭素供給源 2 から供給される液化二酸化炭素を気化させた高純度二酸化炭素と、不活性ガス供給源 3 から供給される窒素のみから混合ガスを調製した。

他は実施例 1 と同様の操作を行なったところ、得られた炭酸水素ナトリウムは 5 2 . 1 g であり、この炭酸水素ナトリウムの結晶の平均粒度は 1 0 2 μ m であった。

【 0 0 3 8 】

図 2 は、実施例 1 により得られた炭酸水素ナトリウムの結晶を示す光学顕微鏡写真であり、図 3 は比較例により得られた炭酸水素ナトリウムの結晶を示す光学顕微鏡写真である。実施例 1 と比較例において炭酸水素ナトリウムの結晶粒 1 0 0 の粒度分布に大きな相違はなく、残余ガスを回収してリサイクルすることによっても所望の粒度分布に結晶化された炭酸水素ナトリウムを得られることを確認できる。 40

【 0 0 3 9 】

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、上記実施形態においては第 1 ガス濃度分析装置 1 8 と第 2 ガス濃度分析装置 1 9 の両方を備えることで、各流量調節装置 4、5 による流量調節精度を向上しているが、両ガス濃度分析装置 1 8、1 9 の中の少なくとも一方を備えるものとしてもよい。すなわち、混合ガスおよび残余ガスの中の少なくとも一方における二酸化炭素と不活性ガスの混合割合を求めるためのガス濃 50

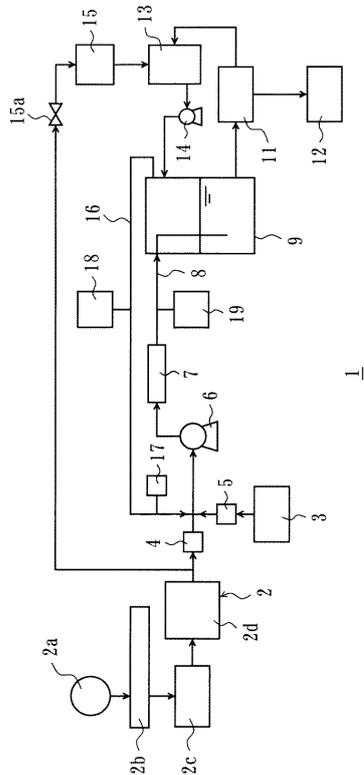
度分析装置を備え、流量計およびガス濃度分析装置の測定結果に基づき、炭酸水素ナトリウムの製造のために消費された二酸化炭素を残余ガスに補充し、還流経路から漏出した不活性ガスを残余ガスに補充できれば足りる。さらに、残余ガスの二酸化炭素濃度が小さく、所望の粒度分布の炭酸水素ナトリウム結晶を得る上で残余ガスは全て不活性ガスであると見做してもよい場合、混合ガスおよび残余ガスにおける二酸化炭素と不活性ガスの混合割合を求めるためのガス濃度分析装置はなくてもよい。

【符号の説明】

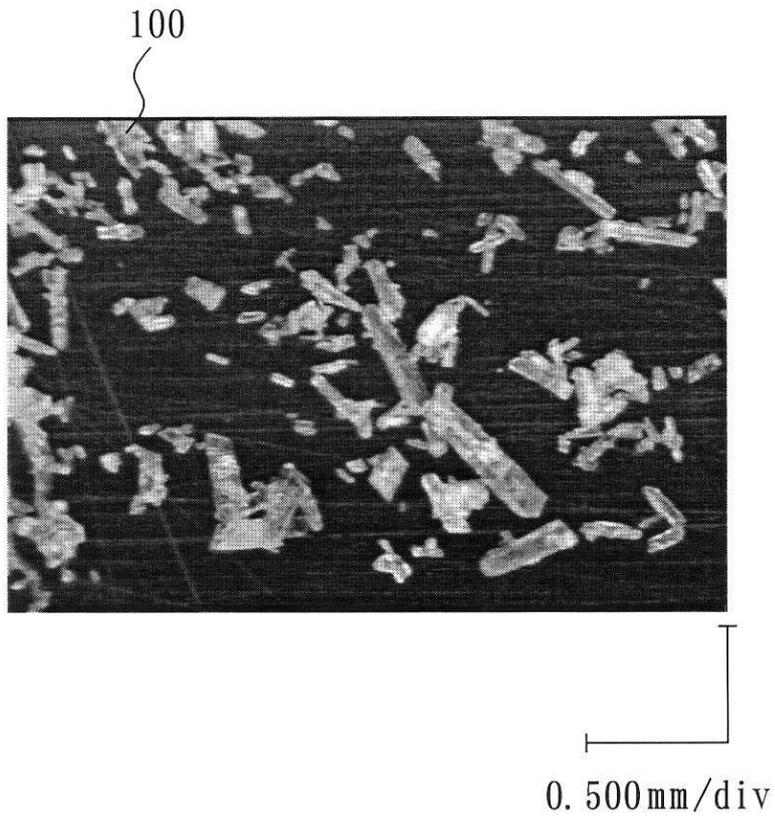
【 0 0 4 0 】

2 ... 二酸化炭素供給源、3 ... 不活性ガス供給源、4 ... 第1流量調節装置、5 ... 第2流量調節装置、7 ... ガス混合器、8 ... 混合ガス供給路、9 ... 反応器、16 ... ガス回収路、17 ... 流量計、18 ... 第1ガス濃度分析装置、19 ... 第2ガス濃度分析装置。

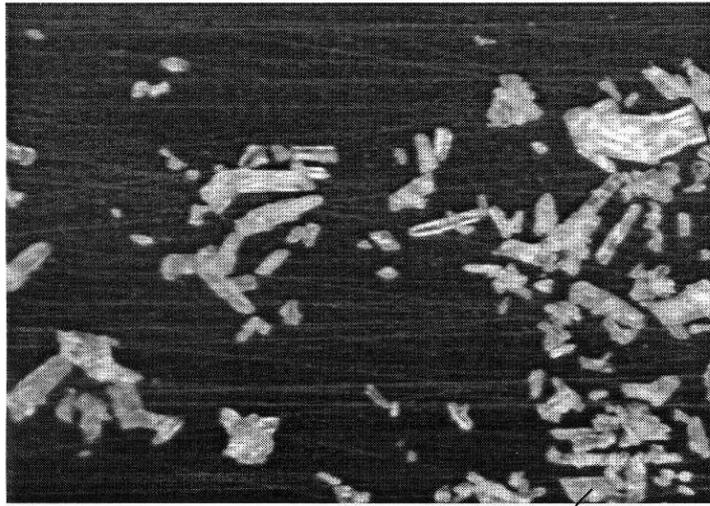
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



100

0.500mm/div