

(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2012-176879

(P2012-176879A)

(43) 公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)		
CO1B	3/38	(2006.01)	CO1B	3/38	4G140
CO1B	3/56	(2006.01)	CO1B	3/56	Z
CO1B	31/20	(2006.01)	CO1B	31/20	B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2011-197502 (P2011-197502)
 (22) 出願日 平成23年9月9日(2011.9.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-18457 (P2011-18457)
 (32) 優先日 平成23年1月31日(2011.1.31)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000000284
 大阪瓦斯株式会社
 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
 (71) 出願人 591178012
 公益財団法人地球環境産業技術研究機構
 京都府木津川市木津川台9丁目2番地
 (71) 出願人 000231235
 太陽日酸株式会社
 東京都品川区小山一丁目3番26号
 (74) 代理人 100107308
 弁理士 北村 修一郎
 (74) 代理人 100128901
 弁理士 東 邦彦

最終頁に続く

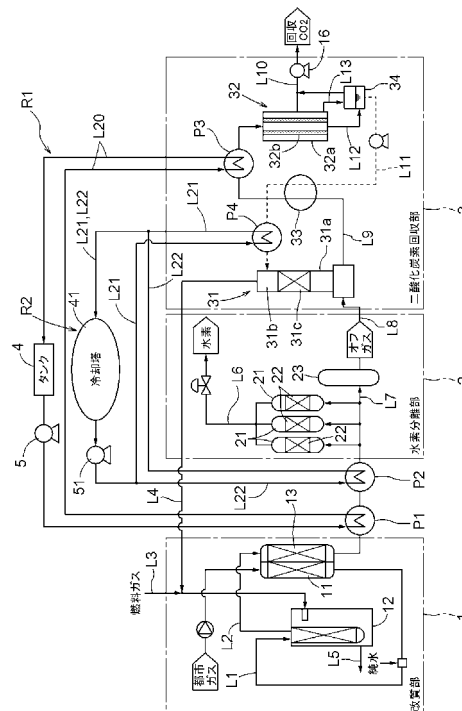
(54) 【発明の名称】 水素製造装置

(57) 【要約】

【課題】 排ガスから、二酸化炭素をエネルギー効率よく分離することができる水素製造装置を提供すること。

【解決手段】 改質ガスを得る改質部1を備え、改質ガスを二酸化炭素を含む排ガスと水素とに分離して水素を製造する水素分離部2を備え、排ガスから二酸化炭素を吸収する吸収部31と、吸収された二酸化炭素を分離回収する分離回収部32とを有するとともに、吸収部31で二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収液と、分離回収部32で二酸化炭素を分離回収された二酸化炭素吸収液との間で熱交換を行う熱交換部33を有する二酸化炭素回収部3とを備え、改質ガスが改質部1から水素分離部2に移送される第一部位P1において改質ガスの保有する熱を、吸収部31から分離回収部32に移送される過程で熱交換部33で熱交換済みの二酸化炭素吸収液に供給する第一熱回収手段R1を備えた。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭化水素を含む原料を水蒸気改質して水素と二酸化炭素とを含む改質ガスに改質する改質部を備え、

前記改質部で得られた前記改質ガスを二酸化炭素を含む排ガスと水素とに分離して水素を製造する水素分離部を備え、

前記改質ガス中に含まれる二酸化炭素を二酸化炭素吸収液に接触させて二酸化炭素を吸収する吸収部と、二酸化炭素吸収液に吸収された二酸化炭素を分離回収する分離回収部とを有するとともに、前記吸収部で二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収液と、前記分離回収部で二酸化炭素を分離回収された二酸化炭素吸収液との間で熱交換を行う熱交換部を有する二酸化炭素回収部とを備えた水素製造装置であって、

前記改質ガスが前記改質部から排出される第一部位において改質ガスの保有する熱を、前記熱交換部で熱交換済みの二酸化炭素吸収液に、前記吸収部から前記分離回収部に移送される移送部位において供給する第一熱回収手段を備えた水素製造装置。

【請求項 2】

前記改質ガス中に含まれる二酸化炭素として、水素分離部を経由した前記排ガスに含まれる二酸化炭素を対象とし、

前記第一部位を、前記改質ガスが前記改質部から水素分離部に移送される部位とする請求項 1 に記載の水素製造装置。

【請求項 3】

前記改質ガス中に含まれる二酸化炭素として、前記改質部から排出され、水素分離部に供給される前の改質ガス中に含まれる二酸化炭素を対象とし、

前記第一部位を、前記改質ガスが前記改質部から吸収部に移送される部位とする請求項 1 または 2 に記載の水素製造装置。

【請求項 4】

前記改質部が、改質ガス中の一酸化炭素ガスを部分酸化して二酸化炭素に変換する一酸化炭素変成器を備える請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 5】

前記改質ガスが前記第一部位から下流側に移送される第二部位における改質ガスの保有する熱を、前記熱交換済みの二酸化炭素吸収液に、前記分離回収部から前記吸収部に返送される返送部位において供給する第二熱回収手段を備えた請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 6】

前記第二熱回収手段は冷却塔を有するとともに、前記冷却塔から前記第二部位に熱媒体を前記返送部位をバイパスして循環供給する第一循環路と、前記返送部位に熱媒体を前記第二部位をバイパスして循環供給する第二循環路とを有する請求項 5 に記載の水素製造装置。

【請求項 7】

前記第一熱回収手段および前記第二熱回収手段は共通冷却塔を備えるとともに、熱媒体を前記冷却塔から前記第一部位と前記熱交換部と前記分離回収部との間の二酸化炭素吸収液の移送部位との間に循環供給する主循環路を備えて前記第一熱回収手段を構成するとともに、前記冷却塔から前記第二部位に熱媒体を前記返送部位をバイパスして循環供給する第一循環路と、前記返送部位に熱媒体を前記第二部位をバイパスして循環供給する第二循環路とを備えて前記第二熱回収手段を構成する請求項 5 に記載の水素製造装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、炭化水素を含む原料を水蒸気改質して水素と二酸化炭素とを含む改質ガスにする改質部を備え、

前記改質ガスを二酸化炭素を含む排ガスと水素とに分離して水素を製造する水素分離部

10

20

30

40

50

を備え、

前記排ガスを二酸化炭素吸収液に接触させて二酸化炭素を吸収する吸収部と、二酸化炭素吸収液に吸収された二酸化炭素を分離回収する分離回収部とを有するとともに、前記吸収部で二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収液と、前記分離回収部で二酸化炭素を分離回収された二酸化炭素吸収液との間で熱交換を行う熱交換部を有する二酸化炭素回収部とを備えた水素製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

二酸化炭素は温室効果により地球の温暖化をもたらすため、上記構成を有する水素製造装置においても、二酸化炭素を回収することが望まれている。

10

【0003】

排ガス中から二酸化炭素を分離して回収する方法として、充填材を充填した吸収塔で排ガスと吸収液を向流接触させて排ガス中の二酸化炭素を吸収液に吸収させ、その吸収液を気液分離部に導き、常圧下で加熱することによって吸収液から二酸化炭素を分離させて回収する方法が提案されている（特許文献1参照）。このような水素製造装置では、二酸化炭素用の吸収液としてはモノエタノールアミン溶液などのアルカノールアミン溶液が使用される。吸収液としてモノエタノールアミン溶液を使用した場合、気液分離部における加熱温度は120～140とすることが必要であるとされている。

【0004】

すなわち、従来行なわれている二酸化炭素の回収方法は、二酸化炭素を吸収液に吸収させた後、常圧下で加熱して分離する。そのため、気液分離のために高温加熱蒸気などの上質の熱エネルギーを必要とする問題があった。

20

【0005】

そこで、特許文献2に示すように、水素分離部からの排ガスを、直接二酸化炭素吸収液に接触させて二酸化炭素を除去する工程を行い、排ガスのもつ熱エネルギーを有効に利用しながら、省エネルギーで二酸化炭素を回収することが考えられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平8-10565号公報

30

【特許文献2】特開2007-254229号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところが、上述の技術においても、二酸化炭素回収部において二酸化炭素をより効率よく回収するためには二酸化炭素吸収液を加熱する必要があるなど、省エネルギーの観点からさらに改善が求められている。

【0008】

したがって、本発明は、排ガスから、二酸化炭素をエネルギー効率よく分離することができ、省エネルギーな水素製造装置を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

〔構成1〕

上記目的を達成するための本発明の水素製造装置は、炭化水素を含む原料を水蒸気改質して水素と二酸化炭素とを含む改質ガスに改質する改質部を備え、

前記改質部で得られた前記改質ガスを二酸化炭素を含む排ガスと水素とに分離して水素を製造する水素分離部を備え、

前記改質ガス中に含まれる二酸化炭素を二酸化炭素吸収液に接触させて二酸化炭素を吸収する吸収部と、二酸化炭素吸収液に吸収された二酸化炭素を分離回収する分離回収部とを有するとともに、前記吸収部で二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収液と、前記分離回

50

収部で二酸化炭素を分離回収された二酸化炭素吸収液との間で熱交換を行う熱交換部を有する二酸化炭素回収部とを備えた水素製造装置であって、

前記改質ガスが前記改質部から排出される第一部位において改質ガスの保有する熱を、前記熱交換部で熱交換済みの二酸化炭素吸収液に、前記吸収部から前記分離回収部に移送される移送部位において供給する第一熱回収手段を備えた点にある。

【0010】

〔作用効果1〕

上記構成によると、前記改質部にて、炭化水素を含む原料を水蒸気改質して水素と二酸化炭素とを含む改質ガスを生成できるとともに、前記水素分離部にて、生成した改質ガスから水素を得ることができる。さらに、例えば、その水素をオンサイトで燃料電池等の水素消費装置に供給することができる。このとき、改質ガスには水素と共に二酸化炭素が含まれており、水素分離部に供給された場合、水素分離部からの排ガスにも二酸化炭素が含まれている。

10

【0011】

この改質ガスを、前記吸収部において、二酸化炭素吸収液に接触させて二酸化炭素を吸収すると、前記排ガス中の二酸化炭素を選択的に二酸化炭素吸収液に吸収させて取り出すことができる。二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収液は、分離回収部において、吸収された二酸化炭素を二酸化炭素吸収液外に放散させることにより、純度の高められた二酸化炭素として回収することができる。ここで、前記吸収部においては、改質ガス中の可燃性の原料が濃縮される。濃縮された可燃性の原料は、前記改質器を加熱するために燃焼させて用いるなど、別途消費することができる。

20

【0012】

また、前記吸収部で二酸化炭素を吸収して温度上昇した二酸化炭素吸収液と、前記分離回収部において二酸化炭素を分離回収して温度低下した二酸化炭素吸収液とは、前記熱交換部において熱交換し、前記吸収部から前記分離回収部に移送される二酸化炭素吸収液は、加熱されるとともに、前記分離回収部から前記吸収部に返送される二酸化炭素吸収液は冷却され、二酸化炭素の分離回収効率の向上が図られる。

【0013】

ここで、さらに、前記分離回収部において二酸化炭素の分離回収効率を高めるには、前記吸収部から前記分離回収部に移送される二酸化炭素吸収液を昇温することが二酸化炭素の溶解度を下げるとともに好ましい。このとき、第一熱回収手段により、前記改質ガスが前記改質部から排出される第一部位において改質ガスの保有する熱を、前記熱交換部で熱交換済みの二酸化炭素吸収液に、前記吸収部から前記分離回収部に移送される移送部位において供給すると、従来は前記改質部から前記水素分離部に移送される際に、前記改質ガスから無駄に放熱されていた熱を二酸化炭素吸収液の昇温に有効利用して前記分離回収部における二酸化炭素回収効率を向上させ、さらに省エネルギーな装置とすることができる。

30

【0014】

〔構成2〕

上記構成において、前記改質ガス中に含まれる二酸化炭素として、水素分離部を経由した前記排ガスに含まれる二酸化炭素を対象とし、

40

前記第一部位を、前記改質ガスが前記改質部から水素分離部に移送される部位とすることができる。

【0015】

〔作用効果2〕

このように構成することにより、改質ガスは、水素分離部を経て二酸化炭素濃度の高められた排ガスとして二酸化炭素回収部に供給され、二酸化炭素を回収することができるので、効率良く二酸化炭素を分離回収することができる。

【0016】

〔構成3〕

また、上記構成において、前記改質ガス中に含まれる二酸化炭素として、前記改質部か

50

ら排出され、水素分離部に供給される前の改質ガス中に含まれる二酸化炭素を対象とし、前記第一部位を、前記改質ガスが前記改質部から吸収部に移送される部位とすることができる。

【0017】

〔作用効果3〕

このように構成することにより、二酸化炭素回収部に供給された改質ガスは、二酸化炭素の除去された、水素純度の高いものとなって、水素分離部に供給されるから、水素分離部における分離負荷が少なく、水素分離部において得られる水素の純度を向上したり、水素分離部を容量の小さなものとしたりできる。

【0018】

〔構成4〕

前記改質部が、改質ガス中の一酸化炭素ガスを部分酸化して二酸化炭素に変換する一酸化炭素変成器を備える請求項1～3のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【0019】

〔作用効果4〕

上記構成において、改質部から得られる改質ガスは、改質により得られた水素、未反応の原料ガス、副生成物の一酸化炭素および二酸化炭素を含有しているが、二酸化炭素成分を除去することにより、改質器で燃料として利用する際の熱量を高める、水素分離部における負荷を低減する、などの効果を発揮する。この効果は、一酸化炭素成分を除去することによっても達成することができ、一酸化炭素成分を除去するためには、改質ガス中の一酸化炭素ガスを部分酸化して二酸化炭素に変換する一酸化炭素変成器を設け、変換された二酸化炭素を二酸化炭素回収部において回収することができる。

【0020】

〔構成5〕

また、上記構成に加えて、前記改質ガスが前記第一部位から下流側に移送される第二部位における改質ガスの保有する熱を、前記熱交換済みの二酸化炭素吸収液に、前記分離回収部から前記吸収部に返送される返送部位において供給する第二熱回収手段を備えてもよい。

【0021】

〔作用効果5〕

このような構成を備えると、前記改質ガスが前記第一部位から下流側に移送される第二部位における改質ガスの保有する熱を、前記熱交換済みの二酸化炭素吸収液に、前記分離回収部から前記吸収部に返送される返送部位において供給することでさらに有効利用し、前記吸熱部で二酸化炭素吸収液が、前記排ガス中の二酸化炭素を吸収するのに適した温度を設定することができるようになる。

【0022】

〔構成6〕

また、前記第二熱回収手段は冷却塔を有するとともに、前記冷却塔から前記第二部位に熱媒体を前記返送部位をバイパスして循環供給する第一循環路と、前記返送部位に熱媒体を前記第二部位をバイパスして循環供給する第二循環路とを有する構成とすることができる。

【0023】

〔作用効果6〕

このような構成としてあれば、前記冷却塔は前記第二部位における余剰熱を放熱により温度調整することができ、前記分離回収部から前記吸熱部に返送される二酸化炭素吸収液に対する熱供給が過剰になった場合であっても、第一循環路に熱媒体を前記返送部位をバイパスして循環させて、前記第二部位の改質ガス温度を、前記水素分離部の温度が、水素分離に適した温度になるように設定することができる。また、このとき、第二循環路に熱媒体を前記第二部位をバイパスして循環させて、前記二酸化炭素吸収液の温度を、前記二酸化炭素回収部における吸収部の温度を、二酸化炭素吸収に適した温度に設定することが

10

20

30

40

50

できる温度に設定することができるようになる。

【0024】

〔構成7〕

また、前記構成1に加えて、前記第一熱回収手段および前記第二熱回収手段は共通冷却塔を備えるとともに、熱媒体を前記冷却塔から前記第一部位と前記熱交換部と前記分離回収部との間の二酸化炭素吸収液の移送部位との間に循環供給する主循環路を備えて前記第一熱回収手段を構成するとともに、前記冷却塔から前記第二部位に熱媒体を前記返送部位をバイパスして循環供給する第一循環路と、前記返送部位に熱媒体を前記第二部位をバイパスして循環供給する第二循環路とを備えて前記第二熱回収手段を構成することもできる。

10

【0025】

〔作用効果7〕

このように構成すると、前記共通冷却塔は、前記第一熱回収手段に対しては熱媒体の供給用タンクとして機能するとともに、前記第二熱回収手段に対しては、前記第一、第二循環路を供給することにより、前記改質ガスの保有する余剰熱を、前記二酸化炭素回収部において有効に利用することができるようになった。

【0026】

また、このような構成を実現するにあたって、二酸化炭素回収部をもたない水素製造装置に二酸化炭素回収部を追加設置するような場合にも、従来は前記第一、第二部位において放熱の目的のみで設置されていた冷却塔を温度調整を行うために有効活用して前記二酸化炭素回収部の二酸化炭素回収効率の向上のために利用することができるようになり、既存の設備を有効利用しつつ、水素製造設備を二酸化炭素を回収可能な付加価値の高いものに改変することができるので好都合である。

20

【発明の効果】

【0027】

したがって、前記二酸化炭素回収部において外部から供給しなければならない熱量を削減でき、省エネルギーで二酸化炭素を回収可能な水素製造装置を提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の水素製造装置のフロー図

【図2】分離回収部の概略図

【図3】本発明の別実施例(1)における水素製造装置のフロー図

【図4】本発明の別実施例(2)における水素製造装置のフロー図

【図5】本発明の別実施例(2)における異なる水素製造装置のフロー図

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下に、本発明の水素製造装置を説明する。尚、以下に好適な実施例を記すが、これら実施例はそれぞれ、本発明をより具体的に例示するために記載されたものであって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々変更が可能であり、本発明は、以下の記載に限定

40

【0030】

〔水素製造装置〕

水素製造装置は、図1に示すように、都市ガス等の原料炭化水素を改質して水素を含有する改質ガスとする改質部1と、改質部1を経た改質ガスから水素を分離する水素分離部2と、水素分離部2で水素が分離された後の排ガスから二酸化炭素を分離回収する二酸化炭素回収部3とを備える。

【0031】

〔改質部〕

前記改質部1としては、原料炭化水素に水蒸気を混合し、加熱して改質ガスを得るもの

50

であれば公知の反応炉を使用できる。改質部 1 には、供給される原料炭化水素を脱硫する脱硫器 1 1 と、脱硫後の原料炭化水素に水蒸気（純水）を混合し加熱して改質ガスを得る改質器 1 2 と、改質器 1 2 からの改質ガス中の一酸化炭素を水蒸気と反応させて水素を得る CO 変成器 1 3 とを備える。ここで、改質器 1 2 には改質触媒が充填されており、その改質触媒としては、ニッケル系触媒を主として用いることができる。また、改質器 1 2 には、炭化水素ガスと水蒸気との混合ガスを供給する供給路 L 1 および生成した改質ガスを取り出す改質ガス路 L 2 の他に、改質器 1 2 に充填される触媒を加熱するための燃料ガスが供給される燃料ガス供給路 L 3 が接続されている。さらに、その燃料ガス供給路 L 3 とは別に、後述の二酸化炭素回収部 3 からの排ガスを燃料ガスとして供給する排ガス供給路 L 4 と、改質器 1 2 で燃焼したガスが燃焼排ガスとして排出されるための排ガス路 L 5 が接続されている。

10

【0032】

原料炭化水素としては、都市ガスの他に、ガス状炭化水素から最終沸点 240 までの重質ナフサなどを用いることもできる。この原料炭化水素は、脱硫器 1 1 を介して前記改質器 1 2 に供給される。前記脱硫器 1 1 には、Ni - Mo 系、ZnO 系等の脱硫触媒が充填されており、原料ガス中の付臭剤等の硫黄成分を除去し、改質器 1 2 に充填された改質触媒 1 2 a を劣化させにくい性状にして改質器 1 2 に供給される。

【0033】

改質器 1 2 では、原料炭化水素の水蒸気改質反応が生起し、発生する改質ガスは、改質器 1 2 に接続された改質ガス路 L 2 を通過して、CO 変成器 1 3 に供給される。

20

【0034】

CO 変成器 1 3 では、改質器 1 2 からの改質ガス中の一酸化炭素を水蒸気と反応させて水素を得るものであれば公知のものを使用できる。CO 変成器 1 3 には一酸化炭素転化触媒が充填され、改質ガス中の一酸化炭素が水蒸気と反応して水素と二酸化炭素に変換される。一酸化炭素変成触媒としては高温用、中温用、低温用があり、運転温度に応じて適当なものを使用できる。運転温度が 300 ~ 450 の高温用触媒としては、例えば、鉄 - クロム系触媒が挙げられ、運転温度が 180 ~ 450 の中温用触媒、および、190 ~ 250 の低温用触媒としては、例えば、銅 - 亜鉛系触媒が挙げられる。また、これら高温用、中温用および低温用の触媒は、2 種以上を組み合わせ用いることができる。CO 変成器 1 3 での反応により、改質ガスは水素、一酸化炭素、二酸化炭素およびメタンを含む混合ガスとなる。その水素濃度が 64 ~ 96 体積% となり約 300 で CO 変成器 1 3 より排出され、水素分離部 2 に導かれる。以上より、改質部では比較的高温で改質ガスが生成されるプロセスが実行される。

30

【0035】

〔水素分離部〕

前記水素分離部 2 は特に限定されるものではないが、本実施形態においては、PSA 型水素分離装置を使用することが好ましい。

水素分離部 2 としての PSA 型水素分離装置は複数の吸着塔 2 1, 2 1, 2 1 を備えており、各吸着塔 2 1, 2 1, 2 1 には吸着材 2 2 としてゼオライト系吸着材、活性炭、シリカゲルなどを組み合わせたものが充填されている。各吸着塔 2 1, 2 1, 2 1 では、吸着、減圧、パージおよび昇圧のプロセスを繰り返し、複数の吸着塔 2 1, 2 1, 2 1 で位相を異ならせることによって連続プロセスを行う。PSA 型水素分離装置からの生成水素ガスとしては、水素濃度が 95 ~ 98 体積% の水素ガスが得られる。この水素ガスは、水素分離部 2 に接続された水素ガス路 L 6 から取り出される。

40

【0036】

水素分離部 2 で水素が分離された後のオフガスは水素、メタン、一酸化炭素および二酸化炭素の混合ガスであり、そのオフガスは水素分離部 2 に接続されたオフガス路 L 7 に設けられたオフガスタンク 2 3 に一時貯留される。オフガスタンク 2 3 に貯留されたオフガスは、オフガス供給路 L 8 から、二酸化炭素回収部 3 に供給される。

【0037】

50

〔二酸化炭素回収部〕

二酸化炭素回収部 3 は、水素分離部 2 で水素が分離された後のオフガスを二酸化炭素用吸収液と接触させて二酸化炭素をその吸収液に吸収させる吸収部 3 1 を備えるとともに、二酸化炭素を吸収した吸収液から二酸化炭素を分離する分離回収部 3 2 を備える。また、前記吸収部 3 1 で二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収液と、前記分離回収部 3 2 で二酸化炭素を分離回収された二酸化炭素吸収液との間で熱交換を行う熱交換部 3 3 を備える。

【0038】

前記吸収部 3 1 は、処理塔 3 1 a 内に充填剤 3 1 b を充填するとともに、その充填剤 3 1 b に二酸化炭素吸収液を散布する吸収液散布部 3 1 c を備え、前記充填剤 3 1 b に上下方向に二酸化炭素吸収液を流通接触可能に構成する。また、前記処理塔 3 1 a には前記オフガスを下方から導入するように前記オフガス供給路 L 8 が接続してある。これにより、前記処理塔 3 1 a においては充填剤表面で前記二酸化炭素吸収液と前記オフガスとが対向流にて効率よく接触し、前記二酸化炭素吸収液に対する二酸化炭素の吸収が図られる。二酸化炭素が吸収された後のオフガスは、処理塔 3 1 a 上部より排ガス供給路 L 4 に導かれ、前記改質器 1 2 の熱源として燃焼供給される。また、二酸化炭素吸収後の二酸化炭素吸収液は、吸収液供給路 L 9 を介して分離回収部 3 2 に供給される。

【0039】

前記分離回収部 3 2 は 1 または 2 以上の耐圧の中空系膜モジュールからなり、1 つの中空系膜モジュールは、耐圧槽 3 2 a 内に 1 または 2 以上の中空系膜 3 2 b を有しており、この中空系膜 3 2 b によって二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収液から二酸化炭素を分離する。中空系膜 3 2 b は、円筒状に束ねられ、その円筒状の外径よりも僅かに大きな内径を有する円筒状の耐圧槽 3 2 a 内に収容して形成されている。図 2 では複数の中空系膜 3 2 b のうちの一つを代表として示し、以下この図に基づいて説明する。耐圧槽 3 2 a 内には液透過性の中空系膜 3 2 b が長さ方向を略垂直にして配設されており、二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収液は、吸収液供給路 L 9 を通じて中空系膜 3 2 b の内側（中空系の内径側）に供給される。そして、耐圧槽 3 2 a には、中空系膜 3 2 b の外側（中空系の外径側）を減圧状態にするための真空ポンプ 1 6 を備えており、減圧により二酸化炭素を吸収した吸収液を、中空系膜 3 2 b を透過させ、かつ二酸化炭素を吸収液から放散させて気液分離させる。気液分離された二酸化炭素は二酸化炭素回収路 L 1 0 より回収される。また、中空系膜 3 2 b を透過した吸収液は吸収液回収路 L 1 3 より液回収槽 3 4 に貯留される。さらに、二酸化炭素の回収された二酸化炭素吸収液は、耐圧槽 3 2 a 下部の余剰吸収液回収路 L 1 2 より液回収槽 3 4 に貯留される。貯留された吸収液は吸収液返送路 L 1 1 より前記吸収部 3 1 の吸収液散布部 3 1 c に返送循環される。

【0040】

中空系膜 3 2 b は、二酸化炭素をジエタノールアミン（DEA）等の吸収液に吸収させた状態で吸収液を透過させるものである。中空系膜 3 2 b の材質は有機材料、無機材料または金属材料のいずれでもよいが、吸収液に濡れるものが好ましい。有機材料としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンなどを用いることができる。これらの液透過膜は孔径が数 μm 以下の微孔が膜中に存在して膜を厚さ方向に貫通している微多孔質膜で、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜の領域の膜が好ましい。本発明においては、中空系膜 3 2 b の内径は 0.5 mm ~ 10 mm としている。内径が上記下限値を下回ると送液の圧力損失が大きくなる傾向にある。また内径が上記上限値を上回ると中空系膜 3 2 b の体積が大きくなり過ぎる傾向にある。また、中空系膜 3 2 b の膜厚は 0.2 mm ~ 2 mm としている。膜厚が上記下限値を下回ると耐圧性に劣る傾向にある。また膜厚が上記上限値を上回ると液透過性に劣る傾向にある。さらに、中空系膜 3 2 b における細孔径は 0.01 μm ~ 1 μm としている。細孔径が上記下限値を下回ると液透過性に劣る傾向にある。また細孔径が上記上限値を上回ると液透過量の増大に伴い二酸化炭素の放散量が低下する傾向にある。

【0041】

前記吸収液供給路 L 9 と吸収液返送路 L 1 1 との間には、熱交換部 3 3 が設けられてお

り、前記吸収部 3 1 で二酸化炭素を吸収した二酸化炭素吸収液と、前記分離回収部 3 2 で二酸化炭素を分離回収された二酸化炭素吸収液との間で熱交換を行う。

【 0 0 4 2 】

〔熱回収手段〕

前記吸収液供給路 L 9 には、前記改質ガスが前記改質部 1 から水素分離部 2 に移送される第一部位 P 1 において改質ガスの保有する熱を、前記吸収部 3 1 から前記分離回収部 3 2 に移送される二酸化炭素吸収液の移送部位 P 3 で前記熱交換部 3 3 で熱交換済みの二酸化炭素吸収液に供給する第一熱回収手段 R 1 を接続して設けてある。すなわち、前記第一熱回収手段 R 1 は、前記第一部位 P 1 と前記移送部位 P 3 との間に熱媒体を循環させる主循環路 L 2 0 を備えてなり、前記主循環路 L 2 0 には、熱媒体を貯留するタンク 4 と熱媒体を循環供給するための循環ポンプ 5 とを備える。

10

【 0 0 4 3 】

さらに、本発明においては、前記改質ガスが前記第一部位 P 1 から水素分離部 2 に移送される第二部位 P 2 における改質ガスの保有する熱を、さらに前記分離回収部 3 2 から前記吸収部 3 1 に返送される二酸化炭素吸収液の返送部位 P 4 で前記熱交換済みの二酸化炭素吸収液に供給する第二熱回収手段 R 2 を備えている。すなわち、前記第二熱回収手段 R 2 は、前記第二部位 P 2 と前記返送部位 P 4 との間に熱媒体を循環させる循環路に、冷却塔 4 1 を有するとともに、熱媒体を循環供給するための循環ポンプ 5 1 を備え、前記冷却塔 4 1 から前記第二部位 P 2 に熱媒体を前記返送部位 P 4 をバイパスさせて循環供給する第一循環路 L 2 1 と、前記返送部位 P 4 に熱媒体を前記第二部位 P 2 をバイパスさせて循環供給する第二循環路 L 2 2 とを有する。ここで、前記第一循環路 L 2 1 および第二循環路 L 2 2 は、共通の冷却塔 4 1 および循環ポンプ 5 1 を備える構成としてある。

20

【 0 0 4 4 】

〔熱収支〕

上述の構成により、CO 変成器 1 3 から約 3 0 0 で排出される改質ガスは、前記第一部位 P 1 で主循環路の熱媒体と熱交換し約 6 0 に冷却され、前記第二部位 P 2 で、さらに 4 0 まで冷却される。その後、水素分離部 2 で水素分離されたオフガスは、前記吸収部 3 1 において 2 5 で二酸化炭素吸収液に吸収される。この二酸化炭素吸収液は、熱交換部 3 3 において、3 3 に昇温されたのち、前記移送部位 P 3 で 4 0 に昇温されて前記分離回収部 3 2 に至る。分離回収部 3 2 では熱媒体は 4 0 となるが、前記吸収液返送路 L 1 1 において熱交換器で 3 4 となり、さらに、返送部位 P 4 で約 2 5 となって、前記吸収部 3 1 の吸収液散布部 3 1 c に散布供給される。

30

これにより、前記改質部 1 で生成した熱が二酸化炭素の回収に有効に利用されていることがわかる。

【 0 0 4 5 】

〔別実施形態〕

(1) 上記実施形態では、第一熱回収手段 R 1 と第二熱回収手段 R 2 とを別途独立に設けたが、前記第一熱回収手段 R 1 および前記第二熱回収手段 R 2 は共通冷却塔 4 0 を備えることもできる。この場合、図 3 に示すように、熱媒体を前記共通冷却塔 4 0 から前記第一部位 P 1 と前記熱交換部 3 3 と前記分離回収部 3 2 との間の二酸化炭素吸収液の移送部位 P 3 との間に循環供給する主循環路 L 2 0 を備えて前記第一熱回収手段 R 1 を構成するとともに、前記共通冷却塔 4 0 から前記第二部位 P 2 に熱媒体を共通循環ポンプ 5 0 により前記返送部位をバイパスして循環供給する第一循環路 L 2 1 と、前記返送部位 P 4 に熱媒体を第二部位をバイパスして循環供給する第二循環路 L 2 2 とを前記主循環路 L 2 0 から分岐して設けて前記第二熱回収手段 R 2 を構成する。ここで、前記主循環路 L 2 0 および第一、第二循環路 L 2 1 , L 2 2 は共通の前記共通冷却塔 4 0 および共通循環ポンプ 5 0 を備える構成となっている。

40

【 0 0 4 6 】

この場合、二酸化炭素回収部 3 を備えていない既存の水素製造装置に、二酸化炭素回収部 3 を追加設置するような場合、前記第一部位 P 1 の放熱部として用いられていた冷却塔

50

を共通冷却塔 40 として有効利用して、少ない設計変更のみで二酸化炭素回収部 3 を増設した、環境に配慮した水素製造装置にすることができる。

【0047】

(2) 上記実施の形態では、二酸化炭素回収部は、水素分離部における排ガスから二酸化炭素を回収する形態としたが、改質部から水素分離部に供給される改質ガスから二酸化炭素を回収する形態としてもよい。

具体的には、図 4, 5 に示すように、改質部 1 から第一部位 P 1, 第二部位 P 2 を経た改質ガスを二酸化炭素回収部 3 の吸収部 3 1 に供給するとともに、吸収部 3 1 から排出される二酸化炭素が回収された改質ガスを、水素分離部に供給するように構成する。

【0048】

このように構成することによって、改質部 1 で生成した改質ガスは、第一部位 P 1、第二部位 P 2 で熱交換を受けた後、まず、二酸化炭素回収部 3 にて二酸化炭素が回収されて、下記表 1 のように水素ガス純度が高められ、水素分離部 2 に供給されるから、前記水素分離部 2 における水素分離は容易になり、容量の小さな吸着塔 2 1 を備えた水素分離部 2 にて純度の高い水素ガスを供給可能にすることができる。

具体的には、図 4, 5 の例では、先の実施の形態における吸着塔 2 1 を 3 塔用いた P S A 型水素分離装置の水素分離部 2 で用いた吸着剤 2 2 に比べて、吸着剤の量が 10% 程度少なくても、上述の実施の形態と同レベルの純度の水素ガスを製造することができるようになった。

この状態では L 9 が加圧状態となるため、L 10 に減圧弁 1 7 を真空ポンプの代わりに設置することにより、耐圧槽 3 2 a と中空糸膜 3 2 b の圧力差をつけることが可能となるため、図 1、図 3 で必要であった真空ポンプ 1 6 が不要となる。それにより、二酸化炭素回収部の真空ポンプ動力が不要となり、二酸化炭素回収部の全動力エネルギーを 25 ~ 40% 削減できる。

【0049】

〔表 1〕

ガス組成 (%) :	水素 :	二酸化炭素 :	その他成分 :
改質部出口 :	65 ~ 80 % :	15 ~ 25 % :	5 ~ 10 %
水素分離部入口 :	85 ~ 90 % :	3 ~ 5 % :	7 ~ 10 %

【0050】

尚、上述の実施の形態では、二酸化炭素回収部を水素分離部の前後いずれかに設けた例を示したが、二酸化炭素回収部は複数設けられていてもよく、いずれの場合であっても第一部位から移送部位への熱供給が行える構成としてあればよい。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明の水素製造装置は、高い熱効率で運転させながら二酸化炭素回収を行わせることができ、より付加価値の高い水素製造装置として利用することができる。

【符号の説明】

【0052】

1	: 改質部
1 1	: 脱硫器
1 2	: 改質器
1 2 a	: 改質触媒
1 3	: CO 変成器
1 6	: 真空ポンプ
1 7	: 減圧弁
2	: 水素分離部
2 1	: 吸着塔
2 2	: 吸着材
2 3	: オフガスタンク

10

20

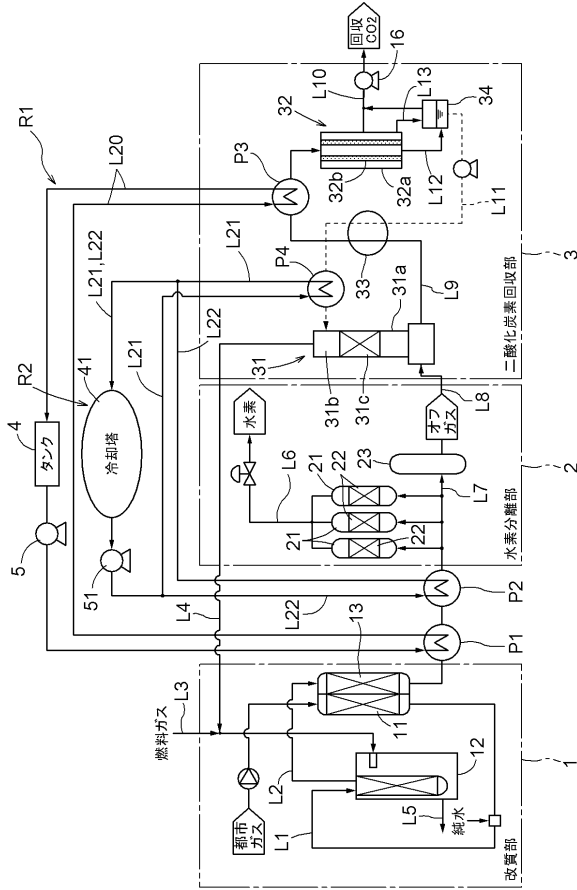
30

40

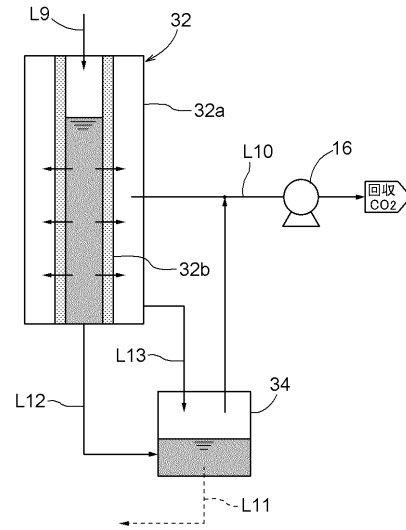
50

3	: 二酸化炭素回収部	
3 1	: 吸収部	
3 1 a	: 処理塔	
3 1 b	: 充填剤	
3 1 c	: 吸収液散布部	
3 2	: 分離回収部	
3 2 a	: 耐圧槽	
3 2 b	: 中空糸膜	
3 3	: 熱交換部	
3 4	: 液回収槽	10
4	: タンク	
4 0	: 共通冷却塔	
4 1	: 冷却塔	
5	: 循環ポンプ	
5 0	: 共通循環ポンプ	
5 1	: 循環ポンプ	
L 1	: 供給路	
L 2	: 改質ガス路	
L 3	: 燃料ガス供給路	
L 4	: 排ガス供給路	20
L 5	: 排ガス路	
L 6	: 水素ガス路	
L 7	: オフガス路	
L 8	: オフガス供給路	
L 9	: 吸収液供給路	
L 1 0	: 二酸化炭素回収路	
L 1 1	: 吸収液返送路	
L 1 2	: 余剰吸収液回収路	
L 1 3	: 吸収液回収路	
L 2 0	: 主循環路	30
L 2 1	: 第一循環路	
L 2 2	: 第二循環路	
P 1	: 第一部位	
P 2	: 第二部位	
P 3	: 移送部位	
P 4	: 返送部位	
R 1	: 第一熱回収手段	
R 2	: 第二熱回収手段	

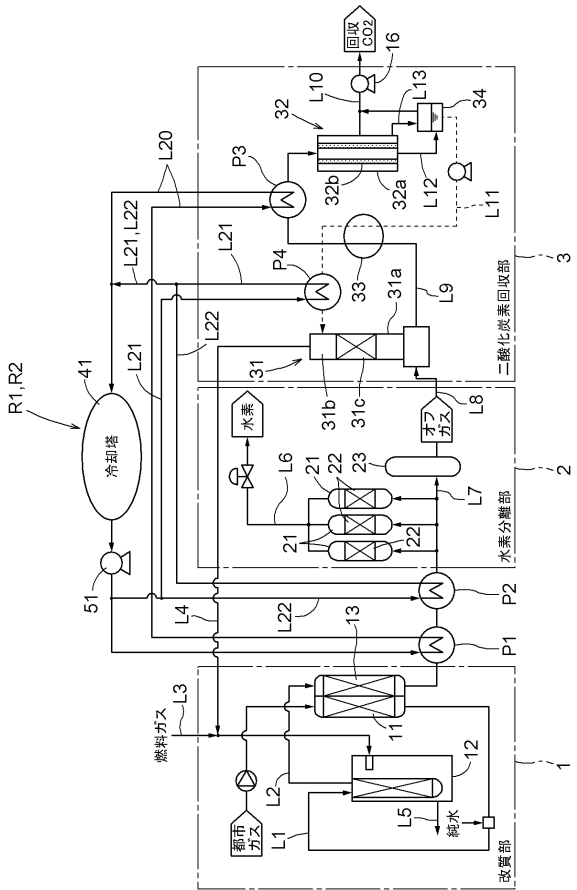
【図 1】



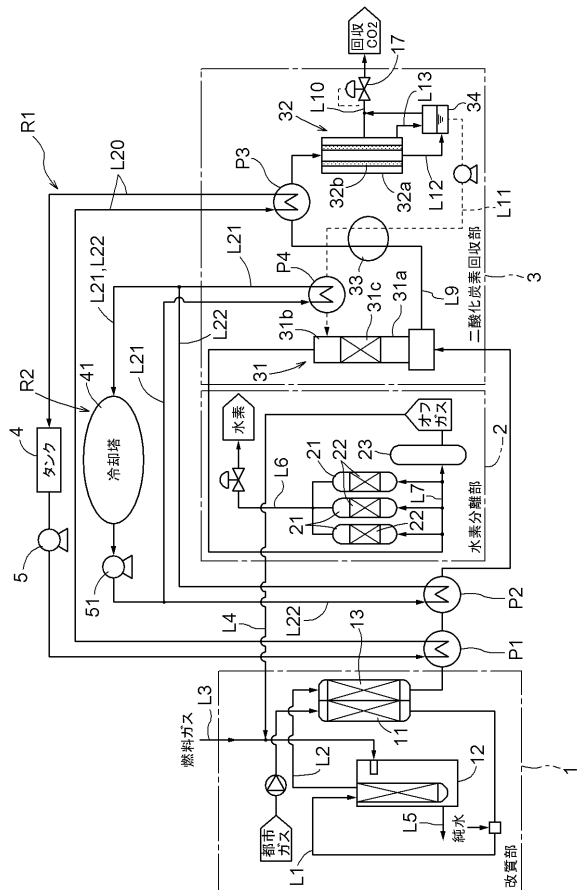
【図 2】



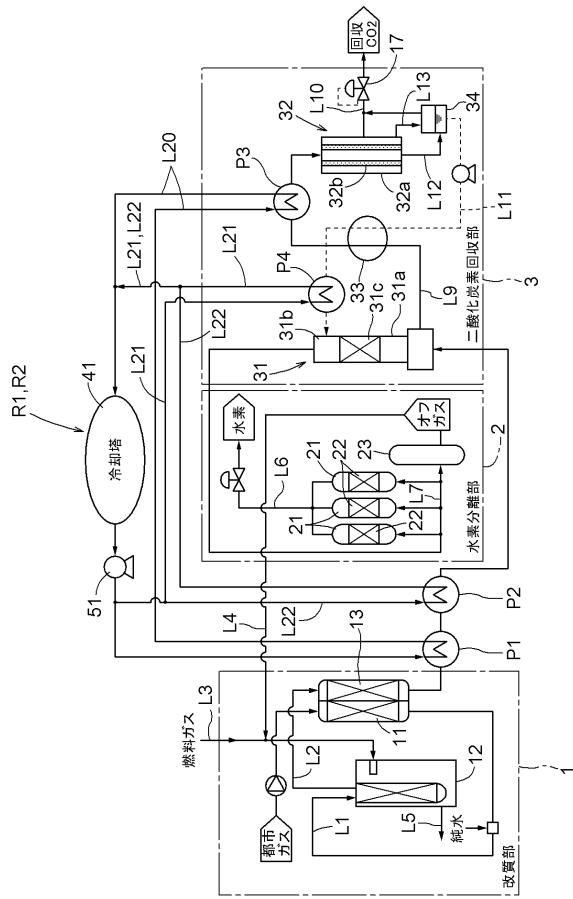
【図 3】



【図 4】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 村田 一彦
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 平中 幸男
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 真野 弘
京都府木津川市木津川台九丁目2番地 財団法人地球環境産業技術研究機構内
- (72)発明者 富岡 孝文
東京都品川区小山一丁目3番26号 太陽日酸株式会社内
- Fターム(参考) 4G140 EA03 EA06 EB01 EB32 EB37 EB44 FA02 FB04 FC03 FC05
FD01 FD02 FD05 FE01
4G146 JA02 JB09 JC07 JC25 JC27 JC28 JC35 JC36 JC39 JD01
JD10