

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5906074号  
(P5906074)

(45) 発行日 平成28年4月20日 (2016. 4. 20)

(24) 登録日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)

(51) Int. Cl.

F 1

CO 1 B 17/16 (2006. 01)  
 CO 1 B 3/56 (2006. 01)  
 BO 1 D 53/14 (2006. 01)  
 CO 1 B 31/20 (2006. 01)

CO 1 B 17/16 N  
 CO 1 B 3/56 Z  
 BO 1 D 53/14  
 CO 1 B 31/20 B

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2011-268825 (P2011-268825)  
 (22) 出願日 平成23年12月8日 (2011. 12. 8)  
 (65) 公開番号 特開2013-119503 (P2013-119503A)  
 (43) 公開日 平成25年6月17日 (2013. 6. 17)  
 審査請求日 平成26年7月11日 (2014. 7. 11)

(73) 特許権者 000000974  
 川崎重工業株式会社  
 兵庫県神戸市中央区東川崎町 3 丁目 1 番 1 号  
 (74) 代理人 110000556  
 特許業務法人 有古特許事務所  
 (72) 発明者 中元 崇  
 兵庫県明石市川崎町 1 番 1 号 川崎重工業株式会社 明石工場内  
 (72) 発明者 村岡 利紀  
 兵庫県明石市川崎町 1 番 1 号 川崎重工業株式会社 明石工場内  
 (72) 発明者 岡島 重伸  
 兵庫県明石市川崎町 1 番 1 号 川崎重工業株式会社 明石工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素製造システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫化水素と二酸化炭素と水素とを含有する原料気体を被処理気体とし、該原料気体から水素を製造するための水素製造システムであって、

前記原料気体から硫化水素を選択的に分離する硫化水素分離装置と、

該硫化水素分離装置の後流に設けられ硫化水素が除去された気体から二酸化炭素を分離する二酸化炭素分離装置と、

二酸化炭素分離装置の後流に設けられ硫化水素および二酸化炭素が除去された気体から水素を分離する水素精製装置と、

を備え、

前記硫化水素分離装置は、

多孔性物質にアミン化合物を担持させた硫化水素吸着材を用い、硫化水素と二酸化炭素とを含有する被処理気体から硫化水素を選択的に分離する硫化水素分離装置であって、

前記硫化水素吸着材を充填した吸着材充填塔と、

該吸着材充填塔に前記被処理気体を供給することにより前記硫化水素吸着材と前記被処理気体とを接触させる給気手段と、

硫化水素を吸着した後の前記硫化水素吸着材から硫化水素を脱着させるための加熱気流を前記吸着材充填塔に供給する加熱気流供給手段と

を備え、

前記水素精製装置において水素を分離した後の可燃性オフガスを用いて、前記硫化水素

分離装置における前記硫化水素吸着材から硫化水素を脱着させるための加熱気流、及び／又は前記二酸化炭素分離装置における前記二酸化炭素吸着材から二酸化炭素を脱着させるための加熱気流を生成するを生成することを特徴とする水素製造システム。

【請求項 2】

前記硫化水素分離装置と前記二酸化炭素分離装置が高圧のガス処理ライン上に配置されていることを特徴とする請求項 1 に記載の水素製造システム。

【請求項 3】

硫化水素と二酸化炭素と水素とを含有する原料気体を被処理気体とし、該原料気体から水素を製造するための水素製造システムであって、

前記原料気体から硫化水素および二酸化炭素を分離する二酸化炭素分離装置と、

二酸化炭素分離装置の後流に設けられ硫化水素および二酸化炭素が除去された気体から水素を分離する水素精製装置と、

二酸化炭素分離装置の後流に設けられ前記二酸化炭素分離装置において分離された硫化水素および二酸化炭素を含む気体から硫化水素を選択的に分離する請求項 3 乃至 5 の何れかに記載の硫化水素分離装置と、

を備え、

前記硫化水素分離装置は、

多孔性物質にアミン化合物を担持させた硫化水素吸着材を用い、硫化水素と二酸化炭素とを含有する被処理気体から硫化水素を選択的に分離する硫化水素分離装置であって、

前記硫化水素吸着材を充填した吸着材充填塔と、

該吸着材充填塔に前記被処理気体を供給することにより前記硫化水素吸着材と前記被処理気体とを接触させる給気手段と、

硫化水素を吸着した後の前記硫化水素吸着材から硫化水素を脱着させるための加熱気流を前記吸着材充填塔に供給する加熱気流供給手段と

を備え、

前記二酸化炭素分離装置が高圧のガス処理ライン上に配置され、前記硫化水素分離装置が常圧のガス処理ライン上に配置されていることを特徴とする水素製造システム。

【請求項 4】

最終的に分離された二酸化炭素を回収するための二酸化炭素回収装置を備えたことを特徴とする請求項 3 に記載の水素製造システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫化水素分離方法および装置並びにこれを用いた水素製造システムに関し、更に詳細には、硫化水素および二酸化炭素を含有する被処理気体から硫化水素を選択的に分離し得る硫化水素分離方法および装置と、この硫化水素分離装置を用いた水素製造システムに関する。

【背景技術】

【0002】

99.9%以上の高純度水素を製造する水素製造システムでは、原料である石炭等を高温ガス化炉で部分燃焼して得られる合成ガスを製造し、この合成ガスから水素の分離が行われる。この合成ガスには、主成分である水素( $H_2$ )、一酸化炭素( $CO$ )、二酸化炭素( $CO_2$ )、水( $H_2O$ )の他に、硫化水素( $H_2S$ )が含まれている。水素製造だけを目的とするプロセスでは、化学吸収法(例えばアミンを用いる吸収法)や物理吸収法(例えば高分子溶液を用いる吸収法)によって、酸性ガスである二酸化炭素とともに硫化水素が分離されている。

【0003】

しかし、昨今ニーズが高まっているCCS(二酸化炭素分離回収貯留)やEOR(原油増進回収)等では、分離された二酸化炭素に含まれる硫化水素が、導管等を腐食させるといった問題が指摘されている。この問題を避けるため、硫化水素を分離して例えば10pp

10

20

30

40

50

m以下の低レベルまで二酸化炭素中の濃度を低減することが求められている。

【0004】

二酸化炭素中に含まれる硫化水素を分離するために、トリエタノールアミン水溶液を使用して硫化水素を選択的に分離する技術の開発が行われている（特許文献1）。しかし、この技術では、供給される二酸化炭素の多くが硫化水素とともにトリエタノールアミン水溶液に吸収されるため、二酸化炭素回収量の低下や硫化水素分離熱量の増加等の点で不十分である。

【0005】

また、立体障害アミンの水溶液を使用して硫化水素を選択的に分離する技術の開発も行われている（特許文献2）。この技術は、二酸化炭素と硫化水素との濃度差が大きいため 10  
に硫化水素の吸収量が低減してしまうことを改善するためになされた発明であり、硫化水素を選択的に吸収し得ることが示されている。しかし、この技術においても、二酸化炭素が硫化水素とともに同時に吸収されることには変わりはなく、従って、回収した二酸化炭素中への硫化水素の混入、硫化水素分離熱量の増加、二酸化炭素回収量の低下等の点で不十分である。

【0006】

更に、二酸化炭素と硫化水素とを含有するバイオガスを、触媒反応抑制剤としての水分をあらかじめ吸着させたゼオライトに接触させることにより、硫化水素を除去する試みが 20  
なされている（特許文献3）。しかし、この技術には、ゼオライトに含まれる水の量を0.2～3.3重量%に維持しなければならず、また、硫化水素を脱着する際の条件として200以上の高温が必要である等、水分の制御面での困難さと再生エネルギー消費量等の点で課題が残る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平01-304026号公報（請求項1）

【特許文献2】特許第2966719号明細書（請求項1）

【特許文献3】特開2009-22874号公報（請求項1、2）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

合成ガス中の二酸化炭素の濃度は30%以上と高いのに対して、硫化水素の濃度は1000ppm以下と低く、その濃度差はかなり大きい。従来する方法（比較的低压条件で使用される化学吸収法や比較的高圧条件で使用される物理吸収法）では、二酸化炭素と硫化水素は濃度差（分圧）に比例して吸収されるため、低濃度の硫化水素を選択的に吸収分離することは困難である。また、高分子溶液を用いる物理吸収法では、圧力を変化させて段階的に硫化水素を除去する多段吸収等によって硫化水素を高効率で分離することも可能であるが、二酸化炭素の単独分離に比べて分離に要するエネルギーが大きくなる。また、多段吸収によっても、回収される二酸化炭素中の硫化水素の濃度を許容限界以下にすることは事実上不可能である。 40

【0009】

本発明は、硫化水素分離装置および水素製造システムにおける上記従来技術の問題点を解決するものであり、本発明の目的は、二酸化炭素および硫化水素を含む被処理気体から硫化水素のみを選択的に分離することができる硫化水素分離方法および装置を提供することであり、また、このような硫化水素分離方法および装置を用いた水素製造システムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の硫化水素分離方法は、多孔性物質にアミン化合物を担持させた硫化水素吸着材に、硫化水素と二酸化炭素とを含有する被処理気体を接触させて硫化水素を選択的に吸着 50

させる吸着過程と、該吸着後の硫化水素吸着材を加熱することにより硫化水素を脱着させる脱着過程とを包含する硫化水素分離方法であって、前記アミン化合物は第三級アミンであり、前記吸着過程における前記硫化水素吸着材と前記被処理気体との接触が乾燥状態で行われることにより、硫化水素のみを選択的に分離することを特徴とする。

【0011】

二酸化炭素は、水が存在する場合には、以下に示すように、硫化水素吸着材の多孔性物質に担持された第三級アミンとアルキルアンモニウムイオンを形成して吸着されと考えられる。

【0012】



10

一方、硫化水素は、硫化水素吸着材の多孔性物質に担持された第三級アミンとは、以下に示すように、水が存在するか否かに関わらず、アルキルアンモニウムイオンを形成することができると考えられる。

【0013】



ここで、上記(1)および(2)式におけるRは置換基を表している。

【0014】

本発明においては、硫化水素吸着材と被処理気体との接触が乾燥状態で行われるので、上記(1)の反応が起こらず、(2)の反応によって硫化水素のみが選択的に硫化水素吸着材に吸着されるものと考えられる。ここで、特に第三級アミンの硫化水素に対する選択性が高い理由は明らかではないが、第三級アミンは3つの置換基を有しているため立体障害が大きく、水素イオンが窒素原子に接近し難くなっているため、多孔性物質の表面の吸着水等微量の水分が存在する場合であっても、(1)の反応が十分に抑制されるからであると考えられる。

20

【0015】

ここで、本発明における第三級アミンとしては、第三級アルカノールアミンが好ましい。第三級アルカノールアミンは蒸気圧が低いので実質的に無臭であり、また、水溶性であるために多孔性物質に担持させる場合の取り扱いが容易だからである。

【0016】

本発明の硫化水素分離装置は、多孔性物質にアミン化合物を担持させた硫化水素吸着材を用い、硫化水素と二酸化炭素とを含有する被処理気体から硫化水素を選択的に分離する硫化水素分離装置であって、前記硫化水素吸着材を充填した吸着材充填塔と、該吸着材充填塔に前記被処理気体を供給することにより前記硫化水素吸着材と前記被処理気体とを接触させる給気手段と、硫化水素を吸着した後の前記硫化水素吸着材から硫化水素を脱着させるための加熱気流を前記吸着材充填塔に供給する加熱気流供給手段とを備え、前記アミン化合物は第三級アミンであり、前記吸着材充填塔における前記硫化水素吸着材と前記被処理気体との接触が乾燥状態で行われることを特徴とする。

30

【0017】

本発明の硫化水素分離装置においても、上記(1)の反応が抑制され、(2)の反応によって硫化水素のみが選択的に硫化水素吸着材に吸着されるものと考えられる。

40

【0018】

本発明の他の実施形態に係る硫化水素分離装置は、多孔性物質にアミン化合物を担持させた硫化水素吸着材を用い、硫化水素と二酸化炭素とを含有する被処理気体から硫化水素を選択的に分離する硫化水素分離装置であって、前記硫化水素吸着材を充填した複数の吸着材充填塔と、該複数の吸着材充填塔に前記被処理気体をそれぞれ供給することにより前記硫化水素吸着材と前記被処理気体とを接触させる複数の給気手段と、硫化水素を吸着した後の前記硫化水素吸着材から硫化水素を脱着させるための加熱気流を前記吸着材充填塔のそれぞれに供給する複数の加熱気流供給手段とを備え、前記アミン化合物は第三級アミンであり、前記吸着材充填塔のそれぞれにおける前記硫化水素吸着材と前記被処理気体との接触が乾燥状態で行われ、前記複数の吸着材充填塔のうちの一部に前記給気手段から前

50

記被処理気体をそれぞれ供給して硫化水素の選択的吸着を行うとともに、前記複数の吸着材充填塔のうちの他の一部に前記加熱気流供給手段から加熱気流をそれぞれ供給して硫化水素の脱着を行うことを特徴とする。

【0019】

この硫化水素分離装置では、硫化水素の選択的吸着を行う吸着材充填塔と、硫化水素の脱着を行う吸着材充填塔とが同時に動作し得るため、連続して硫化水素の分離を行うことが可能となっている。

【0020】

上記の何れの硫化水素分離装置においても、取り扱いが容易であるという理由から、第三級アミンとしては、第三級アルカノールアミンが好ましい。

10

【0021】

本発明の水素製造システムは、硫化水素と二酸化炭素と水素とを含有する原料気体を被処理気体とし、該原料気体から水素を製造するための水素製造システムであって、前記原料気体から硫化水素を選択的に分離する請求項3乃至5の何れかに記載の硫化水素分離装置と、該硫化水素分離装置の後流に設けられ硫化水素が除去された気体から二酸化炭素を分離する二酸化炭素分離装置と、二酸化炭素分離装置の後流に設けられ硫化水素および二酸化炭素が除去された気体から水素を分離する水素精製装置とを備えたことを特徴とする。

【0022】

この水素製造システムでは、上記の硫化水素分離装置が使用されているため、原料気体が高濃度の二酸化炭素を含有する場合でも、原料気体から硫化水素を選択的に分離することができる。

20

【0023】

ここで、上記水素製造システムにおいては、硫化水素分離装置と二酸化炭素分離装置が高圧のガス処理ライン上に配置されていることが好ましい。硫化水素の吸着が高圧下で行われるため、硫化水素吸着材の単位重量当たりの硫化水素の回収量が常圧の場合と比べて多くなり、硫化水素吸着材の量を少なくすることが可能となるためである。

【0024】

本発明の他の実施形態に係る水素製造システムは、硫化水素と二酸化炭素と水素とを含有する原料気体を被処理気体とし、該原料気体から水素を製造するための水素製造システムであって、前記原料気体から硫化水素および二酸化炭素を分離する二酸化炭素分離装置と、二酸化炭素分離装置の後流に設けられ硫化水素および二酸化炭素が除去された気体から水素を分離する水素精製装置と、二酸化炭素分離装置の後流に設けられ前記二酸化炭素分離装置において分離された硫化水素および二酸化炭素を含む気体から硫化水素を選択的に分離する請求項3乃至5の何れかに記載の硫化水素分離装置とを備えたことを特徴とする。

30

【0025】

本発明では、まず、原料気体から硫化水素および二酸化炭素が分離され、硫化水素および二酸化炭素が分離された気体から更に水素が分離されるとともに、硫化水素および二酸化炭素を含む気体から硫化水素が選択的に分離される。この水素製造システムにおいても上記の硫化水素分離装置が使用されているため、高濃度の二酸化炭素を含有する混合廃ガスから硫化水素を分離することができる。

40

【0026】

ここで、上記水素製造システムにおいては、二酸化炭素分離装置が高圧のガス処理ライン上に配置され、硫化水素分離装置が常圧のガス処理ライン上に配置されていることが好ましい。硫化水素分離装置は常温常圧下で硫化水素の分離を行うため、硫化水素分離装置を高圧仕様に設計する必要がなくなり、システムの低コスト化およびコンパクト化が図れるためである。

【0027】

ここで、上記水素製造システムにおいては、多孔性物質にアミン化合物を担持させた二

50

酸化炭素吸着材を用いて二酸化炭素の分離を行う二酸化炭素分離装置を使用することができる。

【 0 0 2 8 】

また、前記水素精製装置において水素を分離した後の可燃性オフガスを用いて、前記硫化水素分離装置における前記硫化水素吸着材から硫化水素を脱着させるための加熱気流を生成するように構成することが可能である。

【 0 0 2 9 】

また、前記水素精製装置において水素を分離した後の可燃性オフガスを用いて、前記二酸化炭素分離装置における二酸化炭素吸着材から二酸化炭素を脱着させるための加熱気流を生成するように構成することも可能である。

【 0 0 3 0 】

更に、最終的に分離された二酸化炭素を回収するための二酸化炭素回収装置を備えていてもよい。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 1 】

本発明の硫化水素分離方法および装置では、硫化水素吸着材と被処理気体との接触が乾燥状態で行われるので、被処理気体中に含まれる二酸化炭素は硫化水素吸着材の第三級アミンとは反応せず、硫化水素のみが第三級アミンと反応して硫化水素吸着材に吸着される。その結果、二酸化炭素が高濃度で存在するにもかかわらず、硫化水素のみが選択的に硫化水素吸着材に吸着されることになる。

【 0 0 3 2 】

また、本発明の水素製造システムは、上記の硫化水素分離装置を備えているので、硫化水素のみを選択的に分離することができ、硫化水素含有量が極めて低い水素および二酸化炭素が得られる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 3 】

【 図 1 】 本発明の硫化水素分離方法により、硫化水素を選択的に分離し得ることを示す吸着特性データを表す図である。

【 図 2 】 本発明の一実施形態に係る硫化水素分離装置の概念図である。

【 図 3 】 本発明の一実施形態に係る水素製造システムの概念図である。

【 図 4 】 本発明の他の実施形態に係る水素製造システムの概念図である。

【 図 5 】 本発明の更なる他の実施形態に係る水素製造システムの概念図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 4 】

本発明の実施形態について、図面を参照しながら以下に説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

本発明において使用される硫化水素吸着材は、多孔性物質に硫化水素吸着材と被処理気体との接触が乾燥状態で行われる第三級アミンを担持させることにより調製し得る。硫化水素吸着材の調製に使用し得る多孔性物質としては、活性炭および活性アルミナを例示することができる。本実施形態では、多孔性物質として活性炭が好適に用いられている。第三級アミンとしては、第三級アルカノールアミンが好適に使用され、例えば、トリエタノールアミン、N - メチル - ジエタノールアミン、N , N - ジメチル - モノエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N - メチル - ジイソプロパノールアミン、およびN , N - ジメチル - モノイソプロパノールアミンを例示することができ、これらのうちでトリエタノールアミンが好適に用いられる。本実施形態では、第三級アミンとしてトリエタノールアミンを使用している。第三級アミンの活性炭への担持は、所定の濃度に調製したトリエタノールアミン水溶液に活性炭を投入し、濾過して十分に乾燥させることにより得ることができる。

【 0 0 3 6 】

また、本発明において使用される二酸化炭素吸着材は、多孔性物質にアミン化合物を担持させることにより調製し得る。二酸化炭素吸着材の調製に使用し得る多孔性物質としては、活性炭、活性アルミナ等を例示することができる。本実施形態では活性炭を多孔性物質として用いている。アミン化合物としては、ポリエチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエチレンペンタミン、メチルジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジブチルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ベンジルアミン、およびモルホリンが挙げられる。本実施形態では、ジエタノールアミンを使用している。アミン化合物の活性炭への担持は、所定の濃度に調整したジエタノールアミン水溶液に活性炭を投入し、濾過して乾燥させることにより得ることができる。

10

#### 【0037】

なお、本発明で使用可能な二酸化炭素吸収方法は、上記の二酸化炭素吸着材を用いた吸着法に限定されるものではなく、アミン吸収液を用いた化学吸収法やアルコール溶剤を用いた物理吸収法であっても良い。

#### 【0038】

本発明の硫化水素分離方法による効果を確認するために実験を行い、図1にその結果を表した。この実験では、活性炭にトリエタノールアミンを担持させた硫化水素吸着材33gを直径54.9cmのカラムに充填し（硫化水素吸着材の長さ300mm）、このカラムに、窒素ガスに二酸化炭素（濃度47.6%）と硫化水素（濃度240ppm）とを混合した被処理気体を常温・常圧で0.12m/秒の流速で流して、カラムの出口で二酸化炭素および硫化水素の各濃度を測定した。その結果、図1に示すように、二酸化炭素の濃度は、試験開始から殆ど変化せず、被処理気体において設定した上記二酸化炭素の濃度とほぼ同じ値を示しているのに対し、硫化水素は、試験開始から約2.5時間を経過するまで検出されず、その後、次第に被処理気体において設定した上記硫化水素の濃度とほぼ同じ値にまで上昇している。この結果から、硫化水素吸着材は二酸化炭素を全く吸着しないのに対して、硫化水素に対しては、その吸着量が飽和に達するまでは、ほぼ完全に吸着していることを表している。

20

#### 【0039】

図2は、本発明の一実施形態に係る硫化水素分離装置10の概略構成を示している。本実施形態の硫化水素分離装置10は、硫化水素の吸着および脱着を行うための硫化水素吸着材をそれぞれ充填した2つの吸着材充填塔11および21を備えている。本実施形態においては、トリエタノールアミンを活性炭等に担持させたものを硫化水素吸着材として用いている。吸着材充填塔11および21には、ライン28を介して二酸化炭素および硫化水素を含む約40%の被処理気体が供給される。被処理気体として、例えば水素製造プロセスで生成する合成ガスを処理した混合ガスや、混合ガスから分離した硫化水素を含む二酸化炭素等が供給される。

30

#### 【0040】

ライン28と一方の吸着材充填塔11との間には、被処理気体の供給を開閉するバルブ12が設けられ、吸着材充填塔11の上部には、硫化水素の吸着を行う際に硫化水素の吸着を終えた被処理気体を排気するためのバルブ13が設けられている。また、吸着材充填塔11の上部には、硫化水素の脱着を行う際に脱着した硫化水素を回収するためのバルブ15が設けられている。同様に、もう一方の吸着材充填塔21とライン28との間には、被処理気体の供給をオンオフするバルブ22が設けられ、吸着材充填塔21の上部には、硫化水素の吸着を行う際に硫化水素の吸着を終えた被処理気体を排気するためのバルブ23が設けられている。また、吸着材充填塔21の上部には、硫化水素の脱着を行う際に脱着した硫化水素を回収するためのバルブ25が設けられている。更に、本実施形態では、硫化水素の脱着に際して吸着材充填塔11および21に加熱気流を供給するバルブ14および24が設けられている。

40

#### 【0041】

図2では、一方の吸着材充填塔11の上下に配されたバルブ12およびバルブ13が

50

開、バルブ 1 4 および 1 5 が閉となっているので、吸着材充填塔 1 1 において被処理気体からの硫化水素の吸着が行われることになる。また、もう一方の吸着材充填塔 2 1 の上下に配されたバルブ 2 2 およびバルブ 2 3 が閉、バルブ 2 4 および 2 5 が開となっているので、吸着材充填塔 2 1 において硫化水素の脱着が行われることになる。これとは逆に、吸着材充填塔 2 1 において被処理気体の硫化水素の吸着を行い、吸着材充填塔 1 1 において硫化水素の脱着を行う場合には、バルブ 1 2 およびバルブ 1 3 が閉、バルブ 2 2 およびバルブ 2 3 が開、バルブ 1 4 および 1 5 が開、バルブ 2 4 および 2 5 が閉となる。

#### 【 0 0 4 2 】

本実施形態の硫化水素分離装置 1 0 における吸着材充填塔 1 1 および 2 1 では、被処理気体からの硫化水素の吸着は、硫化水素吸着材と被処理気体との接触は乾燥状態で行われる。これにより、被処理気体に含まれる二酸化炭素および硫化水素のうち、硫化水素のみが硫化水素吸着材に吸着され、二酸化炭素は吸着されることなく吸着材充填塔から排出される。また、高圧で硫化水素の吸着を行えば、硫化水素吸着材の単位重量当りの硫化水素の吸着量が大きくなるため、常圧で硫化水素の吸着を行う場合と比べて、硫化水素吸着材の使用量を低減することができる。

#### 【 0 0 4 3 】

また、吸着材充填塔 1 1 および 2 1 において硫化水素の脱着を行う場合には、1 5 0 以下（例えば 1 0 0 ~ 1 4 0 ）の加熱気流、例えば、水蒸気、酸素を含まないガス、それらの混合流体、更には、後述する水素精製装置において水素を分離した後の可燃性オフガスの燃焼により得られるガスを使用することができる。本実施形態では、硫化水素の脱着に消費するエネルギーは従来に比べて低くなっており、二酸化炭素回収量原単位で 1 . 1 M J / t  $\text{CO}_2$  である。これは、二酸化炭素と硫化水素とを分離回収するプロセスを必要とする従来の Selexol 法等と比べて、約 2 / 3 のエネルギー消費量である。

#### 【 0 0 4 4 】

上記実施形態では、2 つの吸着材充填塔 1 1 および 2 1 を備えた硫化水素分離装置について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、3 つ以上の吸着材充填塔を備えた硫化水素分離装置についても適用することができる。その場合、複数の吸着材充填塔のうちの一部に被処理気体を供給して乾燥状態で硫化水素の選択的吸着を行うとともに、他の一部の吸着材充填塔に加熱気流を供給して硫化水素の脱着を行うことにより、連続的に硫化水素の分離を行うことができる。

#### 【 0 0 4 5 】

図 3 は、本発明の一実施形態に係る水素製造システム 3 0 の概略構成を示している。本実施形態の水素製造システム 3 0 は、原料ガスから高純度の水素ガスを製造するための装置である。具体的には、石炭等の燃料をガス化炉 7 でガス化することにより得られる合成ガスを、更にシフト反応器 8 で反応させた後、ガス冷却器 9 で冷却した後の混合ガスを原料気体とし、この原料気体から水素を高濃度で分離するための装置である。原料気体（混合ガス）は、水素、二酸化炭素、硫化水素の他、可燃性ガスを含んでおり、ガス冷却器 9 では水蒸気の大部分が凝縮除去され、常温近傍の約 1 . 0 ~ 4 . 0 M P a A の高圧状態となっている。

#### 【 0 0 4 6 】

本実施形態の水素製造システム 3 0 は、上記原料ガスの精製を行うガス精製部 3 1 と、ガス精製部 3 1 で硫化水素および二酸化炭素を除去した気体から高濃度の水素を分離する水素精製装置 3 3 とを有している。ガス精製部 3 1 は、原料気体から常温・高圧下（1 . 0 ~ 4 . 0 M P a A）で硫化水素の分離を行う硫化水素分離装置 1 0 と、硫化水素を分離した後の気体から常温・高圧下（1 . 0 ~ 4 . 0 M P a A）で二酸化炭素の分離を行う二酸化炭素分離装置 3 2 とを備えている。つまり、硫化水素分離装置 1 0 と二酸化炭素分離装置 3 2 は高圧のガス処理ライン上に配置されている。更に本実施形態では、二酸化炭素分離装置 3 2 で分離された二酸化炭素から水分を除去する除湿器 3 4 と、除湿後の二酸化炭素を圧縮するための二酸化炭素圧縮機 3 5 と、圧縮後の二酸化炭素を貯留する二酸化炭素貯留タンク 3 6 とを備えている。更に、水素製造システム 3 0 は、再生蒸気を硫化水素



分離装置 10 および二酸化炭素分離装置 32 に供給する廃熱回収ボイラ 37 を備えている。廃熱回収ボイラ 37 において生成される蒸気は、硫化水素分離装置 10 における硫化水素の脱着に使用される。また、二酸化炭素分離装置 32 が後述するように多孔性物質にアミン化合物を担持させた二酸化炭素吸着材を用いたタイプである場合には、廃熱回収ボイラ 37 において生成した蒸気は、二酸化炭素の脱着にも使用される。

#### 【0047】

本実施形態においては、ガス精製部 31 における硫化水素分離装置 10 として、図 2 に示したものが使用されている。この硫化水素分離装置 10 には、上述のように、約 1.0 ~ 4.0 MPa の常温近傍の高圧の原料気体（混合ガス）が供給されている。図 2 の硫化水素分離装置 10 においては、吸着材充填塔 11 および 21 の何れか一方にガス冷却器 9 からの混合ガスが供給されて硫化水素の吸着が行われ、他方に廃熱回収ボイラ 37 からの再生蒸気が供給されて硫化水素の脱着が行われる。本実施形態では硫化水素の吸着は乾燥状態で行われるため、混合ガス中に含まれる硫化水素のみが硫化水素吸着材に吸着され、水素、可燃性ガスはもちろんのこと、二酸化炭素も硫化水素吸着材には吸着されることなく通過する。また、本実施形態では硫化水素の吸着は高圧下で行われるため、吸着材の単位重量当たりの硫化水素の回収量が常圧の場合と比べて多くなり、吸着材充填塔 11 および 21 における硫化水素吸着材の量を少なくすることが可能となっている。

#### 【0048】

次に、硫化水素分離装置 10 で硫化水素を分離した後の気体は、二酸化炭素分離装置 32 に移送される。本実施形態では、図 2 に示した硫化水素分離装置 10 における硫化水素吸着材に代えて、二酸化炭素吸着材を充填したものを二酸化炭素分離装置 32 として使用することができる。その場合の二酸化炭素吸着材としては、例えば、多孔質物質として活性炭、アルミナ等を使用し、これに、アミン化合物として、二酸化炭素の吸着に適したモノエタノールアミン、ジエタノールアミン等を担持させたものを使用することができる。アミン化合物を担持した二酸化炭素吸着材を用いた二酸化炭素分離装置を用いる場合には、二酸化炭素分離装置の一方の吸着材充填塔に、硫化水素分離装置 10 から硫化水素を分離した後の気体が供給されて二酸化炭素の吸着が行われ、二酸化炭素分離装置のもう一方の吸着材充填塔に廃熱回収ボイラ 37 からの再生蒸気が供給されて二酸化炭素の脱着が行われることになる。本実施形態では、二酸化炭素分離装置 32 での二酸化炭素の分離に先だって既に硫化水素分離装置 10 において混合ガスから硫化水素が除去されているため、硫化水素の含有量が極めて低い二酸化炭素を回収することができる。また、硫化水素の二酸化炭素吸着材への吸着が起こらないため、後述する図 4 の水素製造システム 40 のように先に二酸化炭素の分離を行う場合に比較して、二酸化炭素分離装置 32 に対する負荷が軽減されている。

#### 【0049】

本実施形態では、二酸化炭素分離装置 32 において二酸化炭素の分離を終えた気体は P S A 法を用いた水素精製装置 33 に移送され、ここで水素が分離されて高濃度水素が得られるとともに、可燃性オフガスが回収される。水素精製装置 33 としては、P S A 法だけでなく従来より公知のアルカリ吸収法や深冷分離法によるものを使用することができる。回収された可燃性オフガスは、前述のように廃熱回収ボイラ 37 で燃焼に供され、硫化水素分離装置 10 における硫化水素の脱着および二酸化炭素分離装置 32 における二酸化炭素の脱着に使用される蒸気の熱源として利用される。

#### 【0050】

一方、二酸化炭素分離装置 32 における二酸化炭素の脱着過程で二酸化炭素吸着材から分離された二酸化炭素は、除湿器 34 において水分が除去され、二酸化炭素圧縮機 35 で圧縮され、二酸化炭素貯留タンク 36 に貯留される。

#### 【0051】

本実施形態の水素製造システム 30 では、多孔性物質にアミン化合物を担持させた硫化水素吸着材を用いて、乾燥状態で硫化水素の分離を行う硫化水素分離装置 10 を二酸化炭素分離装置 32 の前段に設けたことにより、二酸化炭素の吸着を防止しつつ、硫化水素を

10

20

30

40

50

選択的に分離することが可能となっている。その結果、硫化水素濃度の極めて低い二酸化炭素を回収することができる。

【 0 0 5 2 】

図 4 は、本発明の他の実施形態に係る水素製造システム 4 0 の概略構成を示している。本実施形態の水素製造システム 4 0 は、ガス精製部 3 1 における硫化水素分離装置 1 0 と二酸化炭素分離装置 3 2 との配置が異なっている点を除いて、図 3 に示した水素製造システム 3 0 と同様の構成を有している。従って、図 4 においては、図 3 に対応する構成要素には同じ符号が付されている。

【 0 0 5 3 】

本実施形態の水素製造システム 4 0 では、ガス冷却器 9 で冷却した後の原料気体（混合ガス）は、まず、ガス精製部 3 1 の二酸化炭素分離装置 3 2 に移送される。本実施形態においても、二酸化炭素分離装置 3 2 として多孔性物質にアミン化合物を担持させた二酸化炭素吸着材を用いたものが使用されている。本実施形態では、硫化水素および二酸化炭素の両方を含む原料気体が二酸化炭素分離装置 3 2 に直接供給されるため、原料気体に含まれる二酸化炭素のみならず硫化水素も、二酸化炭素分離装置 3 2 の二酸化炭素吸着材に吸着されることになる、また、二酸化炭素の脱着に際しては、二酸化炭素のみならず硫化水素も脱離することになる。この硫化水素および二酸化炭素の吸着は、図 3 の実施形態と同様に、常温・高圧下（ $1.0 \sim 4.0 \text{ MPa}$ ）で行われる。つまり、二酸化炭素分離装置 3 2 は高圧のガス処理ライン上に配置されている。硫化水素の吸着量は圧力が高いほど大きくなるため、本実施形態においても吸着材の単位重量当たりの硫化水素の吸着量は、常圧の場合と比べて多くなっており、二酸化炭素分離装置 3 2 から排出される気体に含まれる硫化水素の含有量は非常に少なくなっている。二酸化炭素分離装置 3 2 から排出される気体は水素精製装置 3 3 に移送され、ここで高濃度水素ガスが分離されるとともに、可燃性オフガスが回収される。回収された可燃性オフガスは、廃熱回収ボイラ 3 7 で燃焼に供され、硫化水素分離装置 1 0 における硫化水素の脱着および二酸化炭素分離装置 3 2 における二酸化炭素の脱着に使用される再生蒸気の熱源として利用される。

【 0 0 5 4 】

一方、二酸化炭素分離装置 3 2 の再生処理により脱着される廃棄気体は、前述のように二酸化炭素および硫化水素を含んでおり、この気体は、次に硫化水素分離装置 1 0 に移送される。つまり、硫化水素分離装置 1 0 は高圧のガス処理ラインから独立した常圧のガス処理ライン上に配置されている。本実施形態においても、硫化水素分離装置 1 0 として、図 2 に示したものが使用されている。従って、硫化水素分離装置 1 0 においても、廃棄気体と多孔性物質に第三級アミンを担持させた硫化水素吸着材との接触が乾燥状態で行われるため、硫化水素のみの吸着および脱着が選択的に行われ、二酸化炭素は硫化水素吸着材に吸着されることなく通過することになる。なお、本実施形態においては、硫化水素分離装置 1 0 における硫化水素の分離は、常温常圧下で行われるので、硫化水素の吸着に必要な硫化水素吸着材の量は、前述の図 3 の水素製造システム 3 0 よりは多くなる。

【 0 0 5 5 】

本実施形態では、硫化水素分離装置 1 0 において硫化水素吸着材を通過した二酸化炭素は、図 3 の水素製造システム 3 0 の場合と同様に、除湿器 3 4 において水分が除去され、二酸化炭素圧縮機 3 5 で圧縮され、二酸化炭素貯留タンク 3 6 に貯留される。また、硫化水素分離装置 1 0 で分離された硫化水素は、水素製造システム 4 0 の系外に移送される。

【 0 0 5 6 】

本実施形態の水素製造システム 4 0 においては、硫化水素分離装置 1 0 は常温常圧下で硫化水素の分離を行うため、硫化水素分離装置を高圧仕様に設計する必要がなくなり、システムの低コスト化およびコンパクト化が図れるという利点がある。

【 0 0 5 7 】

図 5 は、本発明の更なる他の実施形態に係る水素製造システム 5 0 の概略構成を示す図である。本実施形態の水素製造システム 5 0 は、除湿器 3 4 が設けられていない点と、ガス精製部 3 1 に熱交換器 3 8 が設けられている点を除いて、図 4 に示した水素製造システ

ム４０と同様の構成を有している。従って、図５においては、図４に対応する構成要素には同じ符号が付されている。

#### 【００５８】

本実施形態の水素製造システム５０においても、ガス冷却器９で冷却した後の原料気体（混合ガス）はガス精製部３１の二酸化炭素分離装置３２に移送される。二酸化炭素分離装置３２では、図４の水素製造システム４０と同様に、原料気体に含まれる二酸化炭素と硫化水素とが二酸化炭素吸着材に吸着され、二酸化炭素分離装置３２から排出される気体は水素精製装置３３に移送される。水素精製装置３３では、二酸化炭素分離装置３２からの気体から高濃度水素ガスが分離されるとともに、可燃性オフガスが回収される。二酸化炭素分離装置３２において二酸化炭素吸着材に吸着された二酸化炭素および硫化水素は、  
10 廃熱回収ボイラ３７から供給される再生蒸気により二酸化炭素吸着材から脱着され、硫化水素分離装置１０に移送される。

#### 【００５９】

本実施形態では、図４の実施形態と同様に、硫化水素は硫化水素分離装置１０における吸着過程で硫化水素吸着材に吸着されるが、硫化水素の脱着に際しては、図４の実施形態とは異なり、水素精製装置３３で回収される可燃性オフガスを加熱することにより得られる１００以上の加熱オフガスが使用される。この加熱オフガスは、水素精製装置３３によって回収された可燃性オフガスを熱交換器３８において加熱することにより調製される。  
20 １００以上の加熱オフガスを使用することにより、本実施形態では、硫化水素吸着材に含まれる水分は硫化水素とともに水素製造システム５０の外部に排出され、硫化水素分離装置１０から排出される二酸化炭素には殆ど水分が含まれていない。従って、本実施形態では、図４における除湿器３４は設けられておらず、硫化水素分離装置１０から排出される二酸化炭素は、直接二酸化炭素圧縮機３５で圧縮された後、二酸化炭素貯留タンク３６に貯留されることになる。

#### 【００６０】

本実施形態の水素製造システム５０では、水素精製装置３３から排出される可燃性オフガスを加熱することにより得られる１００以上の加熱オフガスが硫化水素の脱着に使用されるため、除湿器３４を設ける必要がなくなり、システムの低コスト化が図れるという利点がある。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【００６１】

本発明の硫化水素分離方法および装置並びにこれを用いた水素製造システムは、二酸化炭素の影響を受けることなく硫化水素を分離することができるので、エネルギー産業、環境保全分野、ＣＣＳ（二酸化炭素分離回収貯留）、ＥＯＲ（原油増進回収）等、広汎な分野で利用可能である。

#### 【符号の説明】

#### 【００６２】

7	ガス化炉	
8	シフト反応器	
9	ガス冷却器	
10	硫化水素分離装置	
11, 21	吸着材充填塔	
12, 13, 14, 15	バルブ	
22, 23, 24, 25	バルブ	
28	ライン	
30, 40, 50	水素製造システム	
31	ガス精製部	
32	二酸化炭素分離装置	
33	水素精製装置	
34	除湿器	

10

20

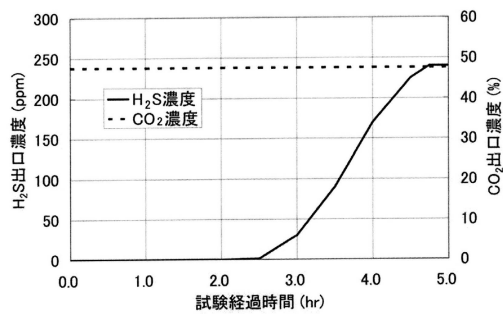
30

40

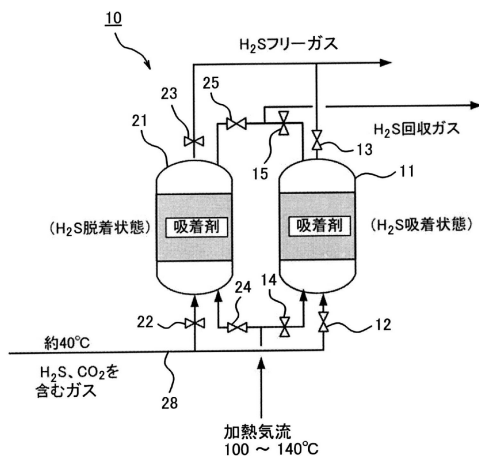
50

- 3 5 二酸化炭素圧縮機
- 3 6 二酸化炭素貯留タンク
- 3 7 廃熱回収ボイラ
- 3 8 熱交換器

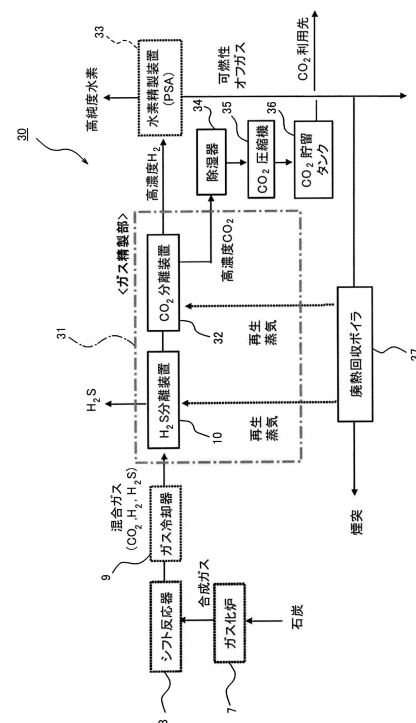
【図 1】



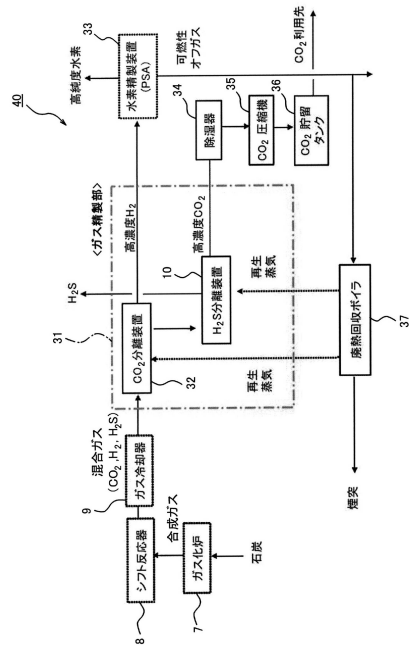
【図 2】



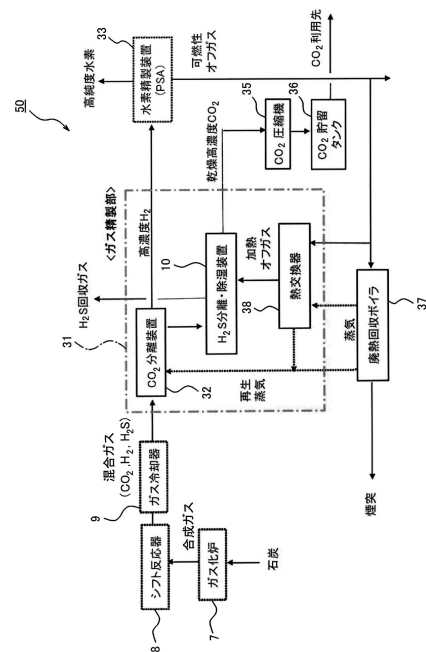
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 熊田 恵彦  
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社 明石工場内
- (72)発明者 廣川 雅俊  
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社 明石工場内
- (72)発明者 庄司 恭敏  
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社 明石工場内

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開平07-256096(JP,A)  
特開平07-258664(JP,A)  
特開昭64-056114(JP,A)  
特開2004-284875(JP,A)  
特開2004-292240(JP,A)  
国際公開第2011/108212(WO,A1)  
国際公開第01/028916(WO,A1)  
特表2008-500941(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 17/16  
B01D 53/14-53/18  
C01B 3/00-6/34  
C01B 31/00-31/36  
B01D 53/02-53/12  
B01D 53/34-53/73