

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭59—105845

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 23/70  
23/94  
C 10 G 1/06

識別記号

庁内整理番号  
6674—4G  
6674—4G  
6692—4H

④ 公開 昭和59年(1984)6月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 石炭水素添加触媒の再循環法

⑦ 発明者 山田洋一

富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

① 特 願 昭57—213261

② 出 願 昭57(1982)12月7日

⑦ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑦ 発 明 者 田村亘弘

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

明 細 書

1. 発明の名称

石炭水素添加触媒の再循環法

2. 特許請求の範囲

1. 鉄系触媒の存在下、高温及び高圧において炭化水素油中の石炭を水素と反応させて石炭を液化するにあたり、得られた生成粗油を高圧雰囲気のまま重力濃縮処理にかけ、それによつて比較的多量の触媒粒子と該粗油に含まれる灰分の70%を越えない量が懸濁している下部油層を形成させ、触媒粒子の少ない上部油層と分離し、そして下部油層を石炭水素添加工程に循環使用することを特徴とする触媒の再循環法
2. 重力濃縮が液体サイクロン中で行なわれることを特徴とする特許請求範囲第1項記載の方法
3. 生成粗油を重力濃縮する工程を150～500℃、80 Kg/cm<sup>2</sup>以上の高温高圧雰囲気中で行うことを特徴とする特許請求範囲第1項記載の方法
4. 重力濃縮処理工程で分離された多量の触媒粒

子を含む下部油層を石炭水素添加工程に循環使用する際に、同時に硫黄あるいは硫黄化合物を同工程に供給することを特徴とする特許請求範囲第1項記載の方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は石炭を水素添加して液状生成物とする液化法の改良に関する。さらに詳しくは、本発明は鉄系触媒の存在下、水素添加された液化スラリーから、触媒を効率的かつ適切な活性形態で分離再循環する方法に関する。

石炭を水素添加してガスまたは液状の生成物を得る方法は近年、オイルクライシスを契機として数多く開発されている。接触法および非接触法が検討されているが、液化率(ここで液化とはヘキサン溶解性のものに転化することを指す)及びナフサ留分の如き軽質分の収得率等を上げるには、接触法の活用が見込まれており、その際方式として固定床型のものスラリー型のものに区分されることもよく知られた事実である。

反応方式によつてプロセス全体の得失が生まれ

るが、固定床型では触媒の一括回収等には有利であるが、触媒層への不溶成分の目詰りおよびそれに伴う活性の劣化等が懸念され、安定運転はおぼつかない。また前もつて灰分の除去を行うにはスラリー粘度が高いので非常に困難を伴う。これに対しスラリー型では、一定の供給がなされれば安定した結果を得やすいが、一方触媒の回収は、特に灰分が存在する分だけ困難の度が高い。

そこで触媒の回収を全くしない、いわゆるディスプレイシステムが検討され、鉱物や粘土、廃土の如き低価格のものを触媒として使用する試みがなされ、その主成分として鉄が用いられるのも公知である。しかしこの方式も触媒を多量に使用する事態になると（通常少なくとも触媒は石炭の3～5%使用する）プラントの外に出てくる廃触媒の捨て場所にも困る状況となる。

一方徹底的に触媒量を減らした方式（石炭あたり50～100ppm）も検討されているが、水添の度合からこの場合は鉄のような安価な金属を使用出来ず、モリブデンやニッケル等が中心成分と

化能及び生成液の軽質化をはかる目的で、鉄系触媒を従来よりも増量して用いる方法を提案した。この際用いた鉄系触媒は自から回収が必須になるが、その際高温下で生成する液化粗油の熱回収効率も考慮して、出来るだけ反応器周辺で回収、再循環させることを念頭に鋭意検討したところ、触媒粒子を含む生成粗油を液体サイクロンにかけ、下層流に含まれる灰分の量を生成粗油中の灰分の70%以下にとどめ、同時に回収される触媒粒子を含む油を、場合により回収ロス分の触媒を添加して、循環することにより、触媒活性をおとさずに再使用が可能であることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、鉄系触媒の存在下、高温及び高圧において炭化水素油中の石炭を水素と反応させて石炭を液化するにあたり、得られた生成粗油を高圧界相のまま重力濃縮処理にかけ、それによつて比較的多量の触媒粒子と該粗油中に含まれる灰分の70%を越えない量が懸濁している下部油層を形成させ、触媒粒子の少ない上部油層と

なるので、全体としての触媒価格は前記した鉄敏石の場合とそれほど変わらない上、今度は微量故に回収の立場からは問題が多い。

触媒成分の回収に関しては、特に石炭液化の場合は灰分との分離が必要になるので、灰分とともに液から分離して、その後別途化学処理して回収する方法、触媒成分の特性（例えば磁気の如き）を利用して選択的な分離をする方法（例えば特開昭53-67703号）、さらには触媒粒子を浮遊させて分離する方法（特開昭53-106709号）等が知られている。

このような分離、回収操作は、用いる触媒成分の化学的性質、物理的性質及び形状（粒径や形状等）によつて大きく左右され、分離、回収したい成分に従つて方法が変るし、さらに触媒の回収は再循環と密接な関係にあり、また再活性化とも符号させる必要のあることから、効率を考えると従来の方式はそのまま採用されえない。

このような状況のもとで本発明者らは、石炭の水素添加によるスラリー型の液化反応において液

分離し、下部油層を石炭水素添加工程に循環使用することを特徴とする触媒の再循環法を提供するものである。

本発明のもたらす効果について述べると大略次の如くである。

- (1) 大半の触媒を反応器周辺で回収することが出来、熱エネルギー節約上も有利である。
- (2) 高温下、低粘度スラリーで分離することになるので、分離操作にまつわる欠点が少ない。
- (3) 分離、回収された触媒液スラリーがそのまま触媒として使用でき、触媒にかかるコストを低減し得る。
- (4) 石炭液化に必須な循環媒体油も同時にある程度の量が確保され、媒体油（量的に石炭の1～2重畳倍必要とされる）のあらたな準備は少なくてよい。
- (5) 触媒に化学的処理をしないので、当初の性状、形状をほとんどそのまま維持し得る。
- (6) 高圧界相中において触媒粒子の大半を反応器中に循環使用するため、昇圧工程及び減圧工

程を通過する固形分濃度を減少させることができ、石炭液化反応プロセスで最も問題になる両工程におけるエロージョン等の現象を抑制しうる。

- (7) 循環液中に同伴される灰分が少ないために、反応器に導入されるスラリーの固形分濃度が運転に支障をきたす程には増えず、スムーズな運転を永続し得る。

以上のように本発明を実施することで従来よりプロセス上の不利益のあつた石炭液化法が、その不利益を解消し、比較的安価な鉄系触媒をうまく使いこなせることになり、その意義は大きい。

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明は石炭の接触水素添加による液化に関するものであり、この反応は通常  $100 \sim 350 \text{ Kg/cm}^2$ 、 $400 \sim 500 \text{ C}$  の条件で実施される。この際炭化水素油（通常液化処理流出油から再循環された油）中に粉砕された石炭を  $20 \sim 50$  含量加えて供給スラリーとする。その中に触媒として鉄系一詳しくは鉄の酸化物、硫化物あるいは無機酸塩、有

機酸塩等からなる微粒子、場合により硫黄を鉄と原子比にして  $1 \sim 3$  の割合で加えたもの、あるいは鉄化合物をアルミナ等に担持あるいは混練したもの、さらには鉄と他のメタルとの合金ないし金属間化合物等一の組成を有するものを石炭に対して  $1 \sim 20$  重量%、好ましくは  $3 \sim 15$  重量%程度添加して反応に供する。

触媒を添加したスラリーは予熱器を通し、所定の温度で、通常  $20 \sim 120$  分の滞留時間で接触水素化され、生成した液（液化粗油）は気液分離器を通つて次工程に入る。

本発明はこの液化粗油をベースとして触媒の分離、回収を実施するが、本発明に於ては同一液分離とともに出来るだけ触媒と灰分の同一固分離、いかえると出来るだけ選択的な触媒の分離を旨とするので、分離の基本的な要因となるスラリー液の粘性と粒子の粒径は重要である。

第1図には液体サイクロン分離に及ぼすスラリー液の粘性の影響（コールドモデルテスト）を、第2図には同様に粒子の粒径の影響を示す。（実

験条件は後述の実施例1及び実験例1にそれぞれ記した通りである。）第1図より、触媒の粒径が  $2 \sim 3 \mu$  の場合でも粘性がある程度小さくなると触媒と灰分の分離巾が大きくなるのがわかるが、このことは液の粘性の低下、すなわち高温での液体サイクロン分離に意味があることおよび石炭液化反応の反応のさせ方による生成粗油そのものの粘性がポイントにもなるということを示唆している。本発明者らは別途、生成粗油の粘性低下に対する触媒の増量効果や、二段反応効果に関し発明をなしているが、本発明もそれら方法を利用するとさらに効果が增加する。

さらに重要な因子は触媒の粒径である。第2図に示すように、灰分の沈降速度（回収率に対応する）は粒径を変えてもそれ程大きく振れないのに対し、触媒の沈降速度は  $10 \mu$  を越えると飛躍的に大きくなる。従つて平均粒径  $10 \mu$  以上、好ましくは  $20 \mu$  以上の触媒を液化反应用到に供することが可能ならば、本発明のもたらす効果は大巾に増加する。ただし粒径があまりにも大きくなりす

ぎると、スラリー法とは云えない領域となり、また反応管内での触媒濃度勾配が生ずるので限界があるし、さらに活性の面でも制限が加わることが考えられ、 $100 \mu$  が上限である。

このようなことを前提として本発明は実施される。本発明は重力濃縮（常用重力による沈降や人工強化重力による沈降を含む）を基にした任意の便利な方法が採用しうるが、反応器の近傍で熱回収を行うにも有利な方式として連続供給式遠心分離器が特に好適であり、液体サイクロン分離器は特に適している。この液体分離に於ては、用いるスラリー粘度の低い状態で操作することが運転効率の上で好適であり、 $100 \text{ C} \sim 350 \text{ C}$  程度の高温で運転するのが好ましい。その際液化粗油内に含まれているナフサ留分は存在してもしなくても良いが、ガス化しやすい液は気泡の発生上避ける方が望ましい。従つて高温で運転する場合には加圧下で実施して気化を防止することとなる。

この重力または遠心分離は一段階以上、多段階で分離することも出来る。第一段階である程度触

媒を沈降させた残りの上層油液を第二段の分離装置にかけ、粘度や粒度を考慮して然るべき遠心条件で効率よく触媒の濃縮をさせること等が可能である。

かくして、石炭の液化粗油に当初存在していた触媒の大部分は効率的に、かつ灰分の回収を抑えながら回収することが出来、好適な条件では70～90%の触媒の回収は可能である。

このようにして回収された触媒（正確には触媒粒子の懸濁したスラリー液）は直ちに昇圧された反応フィード液と混合されるが、反応フィード液には上澄みとして失われた触媒の分だけが混合されていれば足りることになる。

一方、硫黄ないし硫黄化合物、たとえば硫化水素、メルカプタン等の還元性ガスを反応フィード液に加えると、触媒活性が上り、かつ長期にわたってその活性を維持することができる。この硫黄あるいは硫黄化合物の添加量は、回収された触媒粒子に含まれる鉄の量に対し、硫黄の原子比で0.5～1.5倍、好ましくは0.8～1.2倍添加する

液体サイクロンによる分離試験は、スラリー流量400 l/Hで行った。使用した液体サイクロンの胴部径は10 mmφであり、かつ下部の口径は1.5 mmφである。こうして行つた分離試験の結果を第1図に示す。第1図に示した回収率とは、液体サイクロンの下流に含有される触媒あるいは灰分の量のそれぞれのフィード液に含有される量に対する比である。この時下流液量のフィード液量に対する流量比Rfは約15%であつた。

続いてスラリー粘度0.5 cpで分離した液体サイクロンの下流スラリー（触媒回収率86%、灰分回収率63%）に、失つた分に相当する14%のFeS<sub>2</sub>を添加し、更に回収した86%の触媒中の鉄量に対して原子比で1対1の硫黄粉末を添加し、これに不足分のアントラセン油と幌内炭を加え、再度同一の流通反応装置で石炭液化反応実験（反応圧；200 Kg/cm<sup>2</sup>、反応温度460℃）を行つた。この2回の石炭液化実験の結果を表1に示す。

ことによつて充分活性化される。この添加は反応フィード液と混合される時、あるいはその前後、どのようなところで行つても差し支えない。

後述の実験例2は、触媒活性の維持に上記方法が顕著な効果を有することを示している。

#### 実施例1

流通反応装置による石炭液化反応実験（石炭；幌内炭、媒体油；脱晶アントラセン油、触媒種；FeS<sub>2</sub>、触媒濃度；無水無灰炭当り鉄重量として10%、反応圧；200 Kg/cm<sup>2</sup>、反応温度；460℃）で生成した粗油からの固形分を遠心分離器で分離した。

更に遠心分離器で分離した上澄油とトルエンを混合し、種々の粘度に調製した液に、前もつて分離しておいた固形分を固形分濃度2.5%になるように添加し、かつ良く分散させて調製したスラリーを用いて液体サイクロンによる分離試験を行つた。この時に使用した回収触媒はFe<sub>1-x</sub>S（ピロタイト）であり、平均粒径は2μである。又この時の回収灰分の平均粒径は3μである。

表 1

	1回目	2回目
オイル収率 (対無水無灰炭)(%)	90.2	89.5
オイル中の N-Oil含有率(%)	21.6	22.1
液比重	1.06	1.06
液粘度(cp)	9.3	9.1

#### 実験例1

流通反応装置による石炭液化反応実験（石炭種；幌内炭、媒体油；脱晶アントラセン油、反応圧；200 Kg/cm<sup>2</sup>、反応温度；460℃）で生成した粗油にトルエンを添加して粘度を2 cpに調製したスラリーを用いて、液体サイクロンによる分離試験を行つた。この時の粗油中に含有される触媒はピロタイトである。分離試験はスラリー流量350 l/Hで行い、使用した液体サイクロンの胴部径は10 mmφ、かつ下部の口径は2.5 mmφであり、流量比Rfは43%であつた。

媒を沈降させた残りの上層油液を第二段の分離装置にかけ、粘度や粒度を考慮して然るべき遠心条件で効率よく触媒の濃縮をさせること等が可能である。

かくして、石炭の液化粗油に当初存在していた触媒の大部分は効率的に、かつ灰分の回収を抑えながら回収することが出来、好適な条件では70～90%の触媒の回収は可能である。

このようにして回収された触媒（正確には触媒粒子の懸濁したスラリー液）は直ちに昇圧された反応フィード液と混合されるが、反応フィード液には上澄みとして失われた触媒の分だけが混合されていれば足りることになる。

一方、硫黄ないし硫黄化合物、たとえば硫化水素、メルカプタン等の還元性ガスを反応フィード液に加えると、触媒活性が上り、かつ長期にわたってその活性を維持することができる。この硫黄あるいは硫黄化合物の添加量は、回収された触媒粒子に含まれる鉄の量に対し、硫黄の原子比で0.5～1.5倍、好ましくは0.8～1.2倍添加する

液体サイクロンによる分離試験は、スラリー流量400 l/Hで行った。使用した液体サイクロンの胴部径は10 mmφであり、かつ下部の口径は1.5 mmφである。こうして行つた分離試験の結果を第1図に示す。第1図に示した回収率とは、液体サイクロンの下流に含有される触媒あるいは灰分の量のそれぞれのフィード液に含有される量に対する比である。この時下流液量のフィード液量に対する流量比Rfは約15%であつた。

続いてスラリー粘度0.5 cpで分離した液体サイクロンの下流スラリー（触媒回収率86%、灰分回収率63%）に、失つた分に相当する14%のFeS<sub>2</sub>を添加し、更に回収した86%の触媒中の鉄量に対して原子比で1対1の硫黄粉末を添加し、これに不足分のアントラセン油と幌内炭を加え、再度同一の流通反応装置で石炭液化反応実験（反応圧；200 Kg/cm<sup>2</sup>、反応温度460℃）を行つた。この2回の石炭液化実験の結果を表1に示す。

ことによつて充分活性化される。この添加は反応フィード液と混合される時、あるいはその前後、どのようなところで行つても差し支えない。

後述の実験例2は、触媒活性の維持に上記方法が顕著な効果を有することを示している。

実施例1

流通反応装置による石炭液化反応実験（石炭；幌内炭、媒体油；脱晶アントラセン油、触媒種；FeS<sub>2</sub>、触媒濃度；無水無灰炭当り鉄重量として10%、反応圧；200 Kg/cm<sup>2</sup>、反応温度；460℃）で生成した粗油からの固形分を遠心分離器で分離した。

更に遠心分離器で分離した上澄油とトルエンを混合し、種々の粘度に調製した液に、前もつて分離しておいた固形分を固形分濃度2.5%になるように添加し、かつ良く分散させて調製したスラリーを用いて液体サイクロンによる分離試験を行つた。この時に使用した回収触媒はFe<sub>1-x</sub>S（ピロタイト）であり、平均粒径は2μである。又この時の回収灰分の平均粒径は3μである。

表 1

	1回目	2回目
オイル収率 (対無水無灰炭)(%)	90.2	89.5
オイル中の N-Oil含有率(%)	21.6	22.1
液比重	1.06	1.06
液粘度(cp)	9.3	9.1

実験例1

流通反応装置による石炭液化反応実験（石炭種；幌内炭、媒体油；脱晶アントラセン油、反応圧；200 Kg/cm<sup>2</sup>、反応温度；460℃）で生成した粗油にトルエンを添加して粘度を2 cpに調製したスラリーを用いて、液体サイクロンによる分離試験を行つた。この時の粗油中に含有される触媒はピロタイトである。分離試験はスラリー流量350 l/Hで行い、使用した液体サイクロンの胴部径は10 mmφ、かつ下部の口径は2.5 mmφであり、流量比Rfは43%であつた。

実験の結果分離された上向流及び下向流それぞれに含有される触媒および灰分の量と粒径分布を測定し、その粒径ごとの回収率を示したのが第2図である。ここでいう回収率の定義も実施例1と同様である。

実験例2

鉄鉱石（イスコールヘマタイト、成分は表2参照）を、乾燥無灰石炭に対して、鉄重量として10%加えた。反応温度；460℃、反応時間；1時間、石炭種；幌内炭、媒体油；脱晶アントラセン油、水素仕込初圧；140 kg/cm<sup>2</sup>の条件で、500 mlのオートクレーブを用いて石炭液化反応を行い、反応後の固型分を全量回収し、媒体油と鉄と鉄に対して等モルの硫黄を加え、再び液化反応を同条件で行った。

この実験結果を第3図に示す。（図中N-Oilとは炭素数5以上であつて沸点が200℃以下の炭化水素成分を意味し、またH-Oilとはヘキサン可溶であつて沸点が340℃以上の成分を意味する。）

同図は、鉄鉱石の触媒活性が回収後も充分維持されるばかりでなく、むしろ向上することを示している。

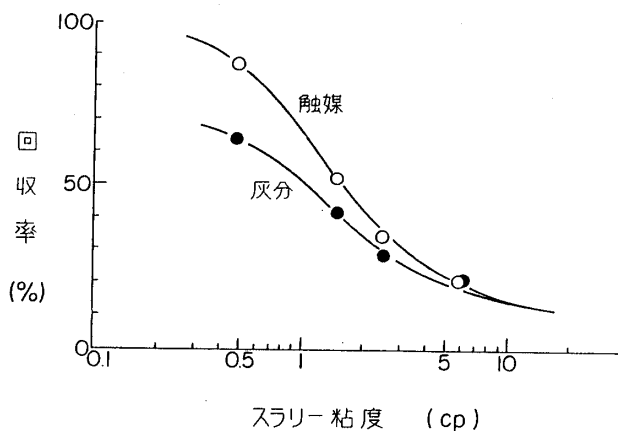
表 2. イスコールヘマタイトの成分表 (wt%)

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	S	FeO
93.6	2.8	1.1	0.02	0.08	0.23

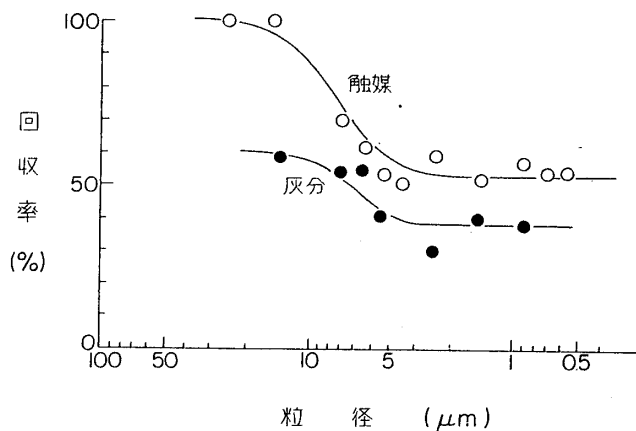
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の重力濃縮の例であるサイクロン分離において、粒子の回収率に及ぼすスラリー液の粘性の影響を示す図であり、第2図は同じく粒子の粒径の影響を示す図である。第3図は本発明による回収触媒と新触媒との活性の比較を示す図である。

第1図



第2図



第3図

