

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-210495

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 10 G 1/06

識別記号 庁内整理番号  
Z-8519-4H

⑯ 公開 平成1年(1989)8月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 石炭の液化方法

⑱ 特 願 昭63-36127

⑲ 出 願 昭63(1988)2月18日

⑳ 発 明 者 近 田 司 東京都千代田区大手町1丁目1番3号 住友金属工業株式会社内

㉑ 発 明 者 早 川 恵 一 東京都千代田区大手町1丁目1番3号 住友金属工業株式会社内

㉒ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉓ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

石炭の液化方法

2. 特許請求の範囲

石炭と溶剤と触媒とを混合してスラリーを調製する工程、このスラリーを水素含有ガスと共に高温高压の反応塔に導入して石炭を液化する工程、この液化工程で生成したスラリーを製品油、循環油および残渣に分離する工程、ならびに前記循環油を水素化処理する工程を含み、水素化処理された循環油をスラリー化用の溶剤として前記スラリー調製工程に循環する石炭の液化方法において、前記液化工程を、反応塔内のガス空塔速度が液空塔速度に対して次式を満足するようにガス空塔速度を制御しながら行うことを特徴とする、石炭の液化方法。

$$\ln u_c = a \cdot \ln u_L + c$$

$$\left( \begin{array}{l} u_c : \text{ガス空塔速度 [cm/s]} \\ u_L : \text{液空塔速度 [cm/s]} \\ a, c : \text{定数} \end{array} \right)$$

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は石炭の液化方法に関し、より詳しくは、連続式石炭液化装置の規模に関係なく適正な液化油収率を安定して確保することのできる操業条件で液化反応が実施され、それにより液化油収率を変動させずに装置の大型化を図ることが可能になる石炭の液化方法に関する。

(従来の技術)

石炭の液化は、固体石炭を軽質油、重質油等の液状物に転換する技術であり、通常は高温高压下で石炭に水素を添加して液化する方法がとられる。この反応の原理は古くから知られており、石油代替品を確保するために工業的に実施されたこともある。固体の石炭が常温液状油にまで転化する速度は比較的遅いため、液化には一般に1時間前後の反応時間が必要であるが、この反応を促進し、あるいは良質の液状油を得る目的で反応雰囲気触媒を共存させることも常套的に採用されている。

このような石炭液化反応を連続装置で実施する

ためには、固体石炭粉を連続的に高圧反応系内に圧送する必要があるが、固体粉単独を100気圧以上の高圧反応域に連続的に安定して流送することは現状技術ではほとんど不可能である。そこで、固体石炭を高圧反応域に圧送するために、原料石炭は予め微粉碎され、この微粉末と溶剤とが混合されて疑似液体状のスラリーが形成されることになる。さらに、このスラリー化用の溶剤を予め水素化処理して使用すると、連続装置の運転が安定化すると共に、液化油収率およびその品質が向上することも周知であり、一般に行われている。

このような石炭の液化反応を連続装置で実施することは原理的には可能であり、現在わが国においてはサンシャイン計画に基づいて石炭処理量1t/d規模のプロセス開発ユニット(PDU)迄が実際に建設・操業を実施している。しかしながら、液化反応は気液固3相の高温高圧という化学反応の中で最も困難な範疇に属するため、その商業化規模のプラントを実現するまでにはさらに複数回の実験プラントのスケールアップが必要と考えられ

石油化学工業での水素化精製プロセス等からの半経験則によって、その値が決定されていた。そして、従来のこのような見地に立てば、液化装置サイズによらず、ガス/スラリー供給量比(G/L比)でおよそ1000 Nℓ/ℓというのが適正なガス吹き込み量と考えられてきた。

本発明の目的は、装置を大型化しても良好な液収率を安定して維持することのできる石炭の液化方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、これまで反応や製品収率への影響が詳細には検討されていなかった石炭液化反応におけるガス吹き込み量について各種の検討を試みたところ、まずG/L比を増大させるとそれに伴って液化油収率が向上することを突き止めた。ところが、それに引き続いて実施した大型化を想定した実験検討において、装置規模の変化に伴ってG/L比の絶対値と液収率との関係が変化することが判明した。そこで、本発明者らは、さらに検討を重ねた結果、装置規模に関係なく良好な液

収率を維持することのできるガス吹き込み量の条件があり、この条件を満たせば、装置をスケールアップしても良好な液収率を安定して確保することができることを見出し、本発明に到達した。

ここに、本発明の要旨は、石炭と溶剤と触媒とを混合してスラリーを調製する工程、このスラリーを水素含有ガスと共に高温高圧の反応塔に導入して石炭を液化する工程、この液化工程で生成したスラリーを製品油、循環油および残渣に分離する工程、ならびに前記循環油を水素化処理する工程を含み、水素化処理された循環油をスラリー化用の溶剤として前記スラリー調製工程に循環する石炭の液化方法において、前記液化工程を、反応塔内のガス空塔速度が液空塔速度に対して次式を満足するようにガス空塔速度を制御しながら行うことを特徴とする、石炭の液化方法。

その場合、高温高圧を要する液化プラントの建設費用は莫大であり、実験プラントといえどもその設計を誤ることはプロセス開発に重大な影響を及ぼすことになる。従って、液化プラントのスケールアップにおいては、装置を大型化した際の状況を的確に予測し、それらを十分に加味した上で装置を設計し、そして所期の製品収率あるいは安定的な運転性能を実現することが不可欠である。

(発明が解決しようとする課題)

以上の理由により、石炭液化反応に関する検討は従来より数多く為されており、特に反応温度、圧力、時間等の操作因子については相当綿密な実験検討が為されている。これは、温度、圧力等が液化プラント材料の材質に直接関係し、また反応時間は装置各ユニットのサイズを決定する上で重要な因子であるためと考えられる。

一方、石炭液化反応においては水素もしくは水素含有ガスが反応塔内に供給されるが、この吹き込み量に関しては、従来は主に反応塔内でのスラリー中の固体粒子の沈降防止の面から、または

収率を維持することのできるガス吹き込み量の条件があり、この条件を満たせば、装置をスケールアップしても良好な液収率を安定して確保することができることを見出し、本発明に到達した。

ここに、本発明の要旨は、石炭と溶剤と触媒とを混合してスラリーを調製する工程、このスラリーを水素含有ガスと共に高温高圧の反応塔に導入して石炭を液化する工程、この液化工程で生成したスラリーを製品油、循環油および残渣に分離する工程、ならびに前記循環油を水素化処理する工程を含み、水素化処理された循環油をスラリー化用の溶剤として前記スラリー調製工程に循環する石炭の液化方法において、前記液化工程を、反応塔内のガス空塔速度が液空塔速度に対して次式を満足するようにガス空塔速度を制御しながら行うことを特徴とする、石炭の液化方法。

$$\ln u_c = a \cdot \ln u_L + c \quad \dots \dots (1)$$

$$\left. \begin{array}{l} u_c : \text{ガス空塔速度 [cm/s]} \\ u_L : \text{液空塔速度 [cm/s]} \\ a, c : \text{定数} \end{array} \right\}$$

(1)式における定数 a および c の値は、操業条件特に所望の液化油収率に応じて異なり、実験的に決定される。定数 a の好ましい値は約 1~1.5 の範囲内、特に約 1.5 である。

(作用)

本発明の石炭の液化方法は、その特徴である、液化反応器へのガス吹き込み量をガス空塔速度が上記(1)式を満足するように制御する点を除いて、従来の方法と同様に実施される。

まず、原料の石炭微粉末を溶剤および触媒と混合して、高圧液化反応域に圧送するのに適したスラリーを調製する。溶剤としては、後述する循環油の水素化工程で生成した重質成分(蒸留塔ボトム)をこのスラリー調製工程に循環させて使用する。触媒は通常は使い捨てになるので、安価かつ入手が容易で、しかも容易に廃棄することができる鉄系触媒(例、赤泥、鉄鉱石、転炉ダスト、石炭ガス化炉ダストなど)が一般に使用され、活性を高めるために助触媒として硫黄化合物を使用することが好ましい。代わりに硫化鉄触媒を使用し

り、液化工程に溶剤として必要な量の循環油が供給されるように考慮して行われる。蒸留残渣は、未反応石炭、触媒およびピッチ状物質などを含む。

循環油は次いで水素化工程において慣用の水素化触媒の存在下に水素化処理される。水素化処理条件は、例えば、反応温度 300~400 °C、反応時間 0.5~2.0 時間、水素ガス圧力 100~200 atm である。水素化触媒の例は、Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などである。

水素化工程の生成物は、気液分離後に、再び蒸留により軽質油と重質油(蒸留塔ボトム)に分離され、軽質油は製品油として系外に抜き出され、重質油は前記スラリー調製工程に溶剤として循環される。こうして、溶剤は系外から補給することなく、循環使用される。

したがって、系外に取り出される製品油は、液化工程の軽質油(および場合により一部の中質油)と水素化工程の軽質油となる。本発明で液化油収率とは、液化工程において液状油(1BP~538 °C)に転化した石炭の割合を意味する。

てもよい。鉄系触媒と硫黄化合物はいずれも石炭に対して 1~5 重量%程度の量を使用するのが普通である。

石炭の液化工程では、上記スラリーが水素ガス(又は水素含有ガス)と共に高温・高圧の反応塔に装入され、石炭が水素化分解して液化油が生成する。この反応の通常の反応条件は、温度 430~470 °C、水素ガス圧力 100~200 atm、反応時間(空塔基準の反応塔みかけ滞留時間) 0.5~2.0 時間である。本発明によれば、液化反応塔内のガス空塔速度を液空塔速度に応じて上記の(1)式を満足するように制御する。この点に関しては、後出の実験例に関して詳しく説明する。

液化反応塔からは、液化油、未反応石炭残渣および触媒を含んだスラリーが生成物として流出する。この生成物を気液分離後に、適当な分離手段、通常は蒸留により、製品油、循環油、および蒸留残渣に分離する。一般には、製品油は蒸留の軽質留分(例えば、軽質油+中質油の一部)であり、循環油は残りの重質留分である。製品油の抜き取

本発明において、ガス空塔速度と液空塔速度の関係を上記(1)式のように定めた理由を次の実験例により説明する。

#### 実験例 1

内径 12cm、高さ 60cm の同一タイプの反応器を 3 基直列に接続した小型石炭液化連続装置を用いて、それぞれ第 1 表、第 2 表および第 3 表に性状を示す石炭微粉末(最大粒径 149 $\mu$ m) 1 重量部、溶剤 1.5 重量部および鉄系触媒 0.03 重量部を混合して調製したスラリーの連続式液化実験を各回 12 時間実施した。

第 1 表 — 石炭の性状

元素分析値 (wt.%, daf*)					灰分 (wt.%)	揮発分 (wt.%)
C	H	N	S	O**		
75.0	4.2	1.6	0.5	18.7	11.0	41.6

\* daf = dry ash free

\*\* 酸素量は、100% から他元素の含有量の合計を差し引いた量として算出。

第2表 - 溶剤の性状

元素分析値 (wt.%)					平均沸点 (°C)	芳香族性***
C	H	N	S	O**		
90.2	8.7	0.5	0.0	0.6	302	0.65

\*\*\*芳香族性：全炭素に対する芳香族炭素の割合

第3表 - 触媒の性状

化学組成 (wt.%)						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	C	FeO	T-Fe
2.7	7.5	6.5	1.9	22.0	0.8	37.1
比表面積 76 m <sup>2</sup> /g		細孔容積 0.32 cc/g				

反応条件は、温度450 °C、圧力 200kg/cm<sup>2</sup>G、空塔基準のみかけ平均滞留時間60分（各反応器での滞留時間20分）であり、スラリーの供給速度を 3.3 l/hrの一定値に保持しながらガス供給速度を変化させることによりガス/スラリー供給量比（G/L比）を種々変化させた。滞留時間は、反応器内出側ノズルの長さを調節することにより上記の値に調整した。反応器から流出したスラリー

の状況を比較検討するためには短時間反応でも差し支えなく、例えばみかけの滞留時間が10分以下の実験において液収率が40%程度に達すれば、実際の滞留時間の長い液化反応条件下では十分に良好な液化油収率（50%以上）が達成できるものと考えられる。

### 実験例3

第1図に示す通り、G/L比を増大させると液化油収率が向上する。実験例1において、スラリー供給速度（L）は一定であるから、G/L比の増大とはガス供給量（G）の増大を意味する。ここで、液化反応塔内におけるガス空塔速度（ $u_g$ ）はガス供給量に比例するから、Gの増大は  $u_g$  の増大を意味することになる。一方、液化装置をスケールアップした場合、反応塔形状が相似系であるとする、装置を大型化するに従って液空塔速度（ $u_L$ ）が増大する。例えば、具体的には、反応塔の塔高/塔径比を5とし、石炭処理量が 1、250 および6,000 t/d の場合を想定すれば、このときの  $u_L$  はそれぞれ0.03、0.18および0.52 cm/s 程度

を、蒸留塔で常圧・減圧蒸留し、大気圧換算沸点が 538°Cまでの留出油を液化油として回収した。

この実験で得られた結果を、液化油収率（液収率）とG/L比との関係として第1図に示す。この図より、G/L比の増大と共に液化油収率は顕著に向上することが分かる。したがって、G/L比の増大は液化油収率向上のための一つの有効な手段であると言える。

### 実験例2

実験例1と同様の装置およびスラリーを用いて、温度450 °C、圧力 200kg/cm<sup>2</sup>G、G/L比=10 l/lの条件下、スラリーの供給速度を変化させることによりその空塔基準のみかけ平均滞留時間を種々変化させて液化実験を実施し、液化油収率との関係を調べた。

結果を第2図に示すが、液化反応は反応時間のごく初期に急激に進行し、例えば反応時間10分以下でも反応時間60~90分あたりのところで得られる最高収率の6割ないし7割程度の液化油収率が達成されていることが分かる。従って、液化反応

となる。そこで、液空塔速度  $u_L$  がこのような値になるように調整して石炭の液化実験を次のように実施した。

実験は実施例1と同様の装置およびスラリーを使用し、反応温度 450°C、圧力 200kg/cm<sup>2</sup>G の条件下、液空塔速度  $u_L$  を0.52 cm/s と一定として、G/L比を変化させることにより行った。この時のスラリーのみかけ平均滞留時間は 5.8分であった。次いで、実施例1の装置の3基の反応器のうちの1基のみを使用し、液空塔速度を0.18 cm/s としてG/L比を変化させて液化実験を実施した。この時の平均滞留時間は 5.6分であった。さらに、内径 7.2mm、長さ36mmの反応器3本が直列に接続したマイクロリアクターを使用し、液空塔速度を0.03 cm/s として同様の液化実験を実施した。この時の平均滞留時間は 5.6分であった。

これらの実験における実験条件と液化油収率との関係を第3図に示す。第3図から、液空塔速度が0.03 cm/s と小さい場合にはG/L比の増大、すなわちガス空塔速度の増大と共に液収率が向上

することが分かる。ところが、液空塔速度  $u_L$  が 0.18 および 0.52 cm/s の場合には、ガス空塔速度  $u_G$  がある一定値以上にならないと液収率が向上しない。この一定値、すなわち液収率が上昇に転じる  $u_G$  値を下限値とし、液収率40%が得られる  $u_G$  値を適正值として読み取り、これらの  $u_G$  値を  $u_L$  値に対してそれぞれ自然対数でプロットした結果を第4図に示す。

第4図からわかるように、下限値と適正值のいずれをプロットした場合も  $\ln u_G$  と  $\ln u_L$  とは直線関係になることがわかる。図示していないが、例えば液収率が35%もしくは40.5%の場合の  $u_G$  をとった場合にも、この直線関係は成立する。すなわち、第4図から、 $u_G$  と  $u_L$  が、

$$\ln u_G = a \cdot \ln u_L + c \quad \dots \dots (1)$$

(a, c は定数)

なる関係を満たすと一定の液収率が確保されることがわかる。逆にいうと、液空塔速度  $u_L$ 、すなわち装置規模が変動した場合、 $u_L$  に対してガス空塔速度  $u_G$  を上記(1)式を満たすように制御する

て  $u_G$  を制御すると、石炭液化工程において非常に良好な液収率を達成することができ、有利である。(1)式のc値は、第4図の  $\ln u_G$  と  $\ln u_L$  とのグラフから決定され、a値、すなわち所望の液収率に応じて変動する。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明の方法によれば、装置を大型化した場合、すなわち、液空塔速度  $u_L$  が増大した場合の適正ガス空塔速度  $u_G$  を決定することが可能となり、それにより装置規模に関係なく確実に良好な液収率を安定的に維持しながら石炭液化装置の運転を行うことができる。したがって、装置のスケールアップが容易となり、莫大な設備費用を要する石炭液化において、その技術的・経済的価値は非常に意義のあるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図～第4図は、実験例の結果をまとめて示すグラフであり、

第1図は、G/L比と液収率との関係を、

と、常に一定の液収率を安定して確保することができ、反応をこの関係式で制御できることが判明した。

第4図の2本の直線の傾き、すなわち、(1)式における定数aは、 $u_G$  が下限値の場合で約1.0、適正值の場合で約1.5である。第3図から明らかなように、 $u_G$  が下限値に達しないと液収率は停滞して好ましくない。一方、適正值以上の  $u_G$  を採用することも可能であるが、この適正值(液収率40%となる  $u_G$  値)は滞留時間5.6～5.8分で得られた結果であり、第2図に示したようにこの液収率から滞留時間60～90分の最大収率を推定すると50%を優に超える非常に良好な液収率に相当することになり、既に良好な液収率がこの適正值で達成されている限り、これ以上のガス供給量の増大を図ることは経済的に好ましいことではない。

したがって、(1)式のaの好ましい範囲は、上記の  $u_G$  の下限値と適正值の間、すなわち約1.0～1.5の範囲内となる。特に、この適正值の場合のa、すなわち  $a = \text{約}1.5$  となるように  $u_L$  に対し

第2図は、空塔基準の反応器みかけ平均滞留時間と液収率との関係を、

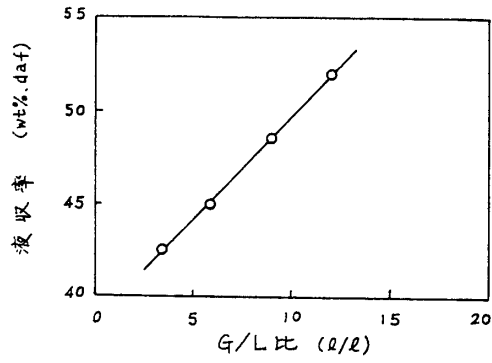
第3図は、ガス空塔速度  $u_G$  と液収率との関係を、および

第4図は、ガス空塔速度が下限値および適正值での液空塔速度  $u_L$  とガス空塔速度  $u_G$  との関係を示す。

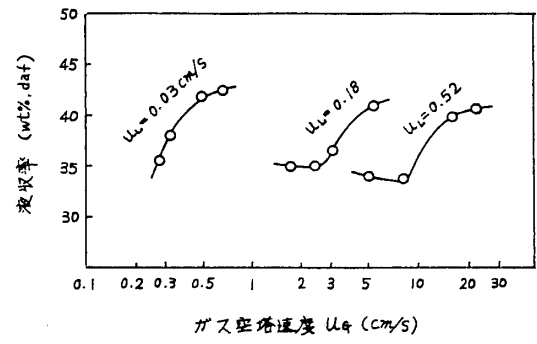
出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 広 瀬 章 一 (外1名)

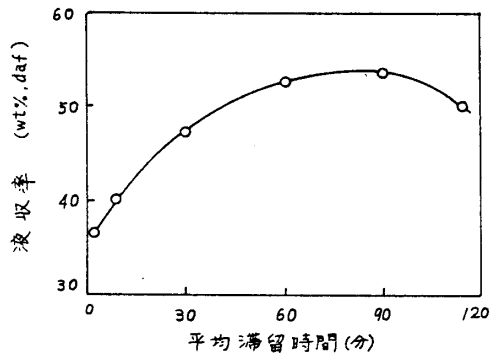
第1図



第3図



第2図



第4図

