

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-115487

⑤ Int. Cl.³
C 10 G 1/06

識別記号

庁内整理番号
6794-4H

④ 公開 昭和57年(1982)7月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ 石炭の水素添加反応法

⑦ 出願人 東洋エンジニアリング株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

① 特願 昭56-81

② 出願 昭56(1981)1月6日

⑦ 出願人 三井コークス工業株式会社
東京都中央区日本橋室町二丁目一番地一

⑦ 発明者 内山汎
八千代市萱田町1085-6

⑦ 発明者 大坪俊勝
大牟田市平原町300三井東圧ア
パート323

⑦ 出願人 三井石炭液化株式会社
東京都中央区日本橋室町二丁目一番地一

⑦ 発明者 井口憲二
大牟田市青葉町129

⑦ 代理人 弁理士 若林忠

明 細 書

1. 発明の名称

石炭の水素添加反応法

2. 特許請求の範囲

油性溶剤に石炭粉を懸濁させてなるスラリーが上向流として流通する連続式反応器内において、該スラリーと水素含有ガスとを高温高圧下に接触させ反応させるに際して、下記(1)式で算出される U_m と、

$$U_m = \left(\frac{4g^2 (\rho_p - \rho)^2 D_p^3}{2.25 \mu \rho} \right)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots (1)$$

- 但し g : 重力加速度定数 [9.8 m/秒^2]
- ρ_p : 常温における石炭粒子の真の密度 [kg/m^3]
- ρ : 反応温度における溶剤の真の密度 [kg/m^3]
- D_p : 原料として使用する石炭粉を大粒から分離する際に使用した篩の目の開き [m]
- μ : 反応温度における溶剤の粘度 [kg/m秒]

下記(2)式で算出される反応器内流体の見掛けの上昇速度 U_e

$$U_e = 4Q / \pi D^2 \dots\dots\dots (2)$$

但し π : 円周率

Q : 反応温度及び圧力下の該反応器への該スラリー供給量 [$\text{m}^3/\text{秒}$] 並びに該水素含有ガス供給実体積量 [$\text{m}^3/\text{秒}$] の合計量

D : 反応器の水平断面の内径 [m]

との間に下記(3)式

$$1 \leq U_m / U_e \leq 6.6 \dots\dots\dots (3)$$

に示す関係を満たす条件下で反応を実施することを特徴とする石炭の水素添加反応法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は石炭の直接液化方法に関する。

石炭の液化方法には種々の方法があり、油性溶剤に石炭粉を懸濁させたスラリーを高温高圧下に水素と反応させる直接液化方法はベルギウス法を代表例として古くから知られている。

直接液化方法は通常スラリーを数十 kg/cm^2 以上に

加圧し、約400℃以上の温度のもとに、必要によりFe₂O₃あるいはSnS等の触媒を加え、略同じ圧力と温度の水素含有ガスと接触させて、石炭の熱分解反応と水素添加反応とを同時に進行させて実施される。この方法の実施にあつては、具体的にはスラリーは耐圧製の円筒型反応器内の反応室の下部から上部に流れる上向流となる様に供給されるのが通例である。しかし、上向流としてスラリーを供給しても、スラリー中の石炭粉が沈降し反応器の下部に堆積しやすい。堆積した石炭粉に対しては、水素の供給が不十分となりやすく、その結果そこでは熱分解反応のみが進行し、石炭粉及び灰分粒子が熱分解生成物を粘結剤として固結したと考えられる固結塊が生成、生長し、連続操業をするための大きな障害となる。

反応器内のスラリー上向流の流速を速くすれば、石炭粉は沈降せず、前記の問題を解決できるが、この方法ではスラリーの反応器内の滞在時間が短くなるため、反応転化率が低くなり、経済性の面で問題が生じる。

- 3 -

このように、直接液化法による石炭の液化においては、反応器内の上向流の流速を適切な値に設定することは、操業の安定性並びに経済性に極めて重要な影響を与える。

一方この様な石炭の直接液化法に使用される油性溶剤は後記の如く多種類のものが使用可能であり、又石炭の特性は産地毎に異なる故、石炭粉と油性溶剤よりなるスラリーの流動特性は非常に複雑であり従つてスラリーの流動特性をも考慮に入れたスラリーの上向流速の適当な値を求める為には大規模な実験的検討を必要とする。

本発明者らは、上記課題の重要性に鑑み鋭意研究を重ねた結果、油性溶剤、石炭粉、ガス量の特徴を考慮した特別に限定された条件のもとに反応を実施すれば、上向流の流速を比較的遅くしても、反応器下部に前記のような固結塊を生成することなく、スラリーの反応器内滞留時間を長くして石炭粉への水素添加率を高め得ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は油性溶剤に石炭粉を懸濁さ

また、スラリーの上向流流速を上げかつ滞在時間を延長するため反応器上部から排出されるスラリーを再循環させて、同一反応器下部に石炭粉が沈降堆積するのを防止する方法も考えられるが、このような高温高圧下のスラリーを長時間再循環させるに耐えるポンプは現存しないし、冷却して再循環させることはエネルギーの損失が大きい。

溶剤、スラリー又はガスを駆動力とするエジェクターを使用すれば前記の問題は幾分改善されるが、ポンプ、エジェクター、場合によつては冷却の為の機器等の追加設備が必要となる上、これ等追加設備がスラリー中の石炭粉により損耗を受け易く、短寿命となる等の欠点があり、実用に耐えない。

また、反応器上部から排出されるスラリーを温度圧力を変更せずに次の段の反応器の下部に供給する形式の複数反応器を直列に使用する方法もあるが、その場合には各反応器に対し水素含有ガスの循環設備をも反応器と同一数設置する必要が生じ、望ましい方法とは言えない。

- 4 -

せてなるスラリーが上向流として流通する連続式反応器の反応室内において、該スラリーと水素含有ガスとを高温高圧下に接触させ反応させるに際して、下記(1)式で算出されるU_mと、

$$U_m = \left(\frac{4g^2 (\rho_p - \rho)^2 D_p^3}{225\mu\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots (1)$$

但しg：重力加速度定数〔9.8 m/秒²〕

ρ_p：常温における石炭粒子の真の密度
〔kg/m³〕

ρ：反応温度における溶剤の真の密度
〔kg/m³〕

D_p：原料として使用する石炭粉を大粒から分離する際に使用した篩の目の開き
〔m〕

μ：反応温度における溶剤の粘度〔kg/m秒〕

下記(2)式で算出される反応器内流体の見掛けの上昇速度U_e

$$U_e = 4Q/\pi D^2 \dots\dots\dots (2)$$

但しπ：円周率

Q：反応温度及び圧力下の該反応器への該

スラリー供給量〔 m^3 /秒〕並びに該水素含有ガス供給実体積量〔 m^3 /秒〕の合計量

D：反応器の水平断面の内径〔m〕

との間に下記(3)式

$$1 \leq U_m/U_e \leq 6.6 \quad \dots\dots\dots (3)$$

に示す関係を満たす条件下で反応を実施することを特徴とする石炭の水素添加反応法である。

本発明を更に詳細に説明する。

本発明において使用する石炭粉は全ての炭類の粉体が使用でき、例えば歴青炭、褐炭、リグナイト、草炭等を原料とするものであり、粉化処理は公知の破砕方法が適用できる。また褐炭、草炭等で水分の多いもの場合には、予め周知の手段で水分を除去後反応に供する。粉化された石炭は篩分けにより一定粒度以上のものを選別除去するが、前述した固結塊の生成並びに反応転化率の面から少なくとも10mm、好ましくは5mm以上の篩の目の開きを通過しないものは除外することが実用上好ましい。

- 7 -

発明者らが検討した結果、前記のような限定された条件下では、驚くべきことに、使用する溶剤の静止状態中における石炭粒子の最終沈降速度を表わす(1)式で算出される U_m の値が供給流体の反応器内の平均上昇速度を表わす U_e の値より大きくとも、6.6倍を越えない程度であれば石炭粉の沈降により、反応器下部に固結塊が発生することはない。

そして、(3)式の関係を満たす程スラリー供給量並びに水素供給量を低下させ得ることは全く知られていなかったことであり、これほど供給量を低下させ得ることは、スラリーの構成成分である油性溶剤の反応器内滞在時間を大巾に延長出来ると共に、この油性溶剤中で沈降しつつある石炭粉の反応器内滞在時間を油性溶剤の滞在時間より長くし得る故、反応転化率を向上させる上で極めて大きな意味を持つ。

U_e の値が U_m の値より大きい場合にも、当然固結塊の生成は無い。しかし、この場合には前述のようにスラリーの反応器内滞在時間不足による

- 9 -

スラリーに用いる油性溶剤としてはその溶剤の含有する水素原子/炭素原子比が0.90~1.20好ましくは0.93~1.10であつて且つASTM(米国標準試験法)蒸留試験法による30容積%留出温度が200℃を超える炭化水素を生成成分とする油であれば良くその発生源が石油、又は石炭であることを問わない。アンストラセン油の如き石炭タール系油は好ましい具体例である。

また、石炭粉と油性溶剤の混合比は、石炭中の水分と灰分を除外した可燃分の重量/単位当り油性溶剤0.7~1.0の範囲内とするのがスラリーの経済性並びにスラリーの取扱い上から要請される。

石炭粉と油性溶剤の混合物は十分攪拌されスラリー化され、加熱脱水化した後、反応器へ供給されるが、反応器の入口の温度並びに圧力は通常380~480℃、30~200kg/cm²程度である。

石炭粉の反応器下部への沈降堆積を防止するために、従来スラリー上向流の流速はかなり大きな値に設定する必要があると考えられていたが、本

- 8 -

石炭の水素添加率不足の問題を生ずる為、 U_e の値は U_m の値と等しくなる程度に留めることが實際上望ましい。

なお、反応器内でスラリーと接触する水素含有ガスは、水素含有率70~95容量%の水素とメタン、エタン等の低級炭化炭化水素及び少量の窒素との混合ガスであり、反応器の下部からスラリーと共にあるいは別途供給される。低級炭化水素は主として、油性溶剤及び石炭から発生するものである。水素含有ガスの供給量は水素ガス換算でスラリー供給量/kg時当り0.1~0.5Nm³/時程度が適当であり、水素含有量が70~95容量%となるよう成分調節を行ないつつ、繰り返し使用することが可能である。

また、石炭の水素添加反応が実施される連続式反応器は、通常円筒型の耐圧反応器であるが、その形状が円筒状からずれる場合には、先に定義した反応器の水平断面の内径Dは周知の相当直径で代替される値を使用する。

本発明は、操業の障害となる固結塊を生成する

ことなく、かつ反応転化率の高い石炭の水素添加法を提供するものであり、その工業的利用価値は極めて高いものである。

以下に本発明の実施例を示す。

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 2

オーストラリア産ミルメラン (Millmerran) 炭 (真比重 1.28) を乾燥後粉碎し、8メッシュ篩通過のものを原料石炭粉とする。この原料炭 35部とアンスラセン油 (比重 1.08) 65部を混合してスラリー化し、ポンプにて昇圧した後、高压水素ガスを混入し、このスラリーとガスの混合物を加熱炉で昇温して、内径 0.284 m、高さ 8.0 m の耐圧円筒型の上向流式反応器の下部に供給して、反応器内で石炭の水素添加反応を実施した。

この際の反応器入口における温度は 435℃、圧力は 120 kg/cm² である。この温度における石炭の密度は 945 kg/m³、溶剤の密度は 800 kg/m³、石炭粉の最大粒子径は 0.0025 m であり、また前記 (1) 式により算出された U_m は 0.0150 m/秒 である。

この条件下に、スラリー供給量及び水素ガス供給量を種々変化させ、前出の固結塊の発生の有無並びに石炭中の可燃分の反応率について調査した結果を表 1 に示す。なお、反応率は、原料炭から水分と灰分とを除いた可燃分に対する反応により油性溶剤に移行した可燃分の重量%を示す。また U_m/U_e が 1 より大なるものについての反応率は示さなかつたが、全て実施例 1 の結果 (反応率 94%) と同等以上である。

表 1 に掲げた結果から明らかなように、 U_m/U_e が 6.6 以下であれば固結塊は生じない。

- 11 -

- 12 -

表 1

実施例番号	スラリー供給量 (m ³ /時)	水素ガス供給量 (Nm ³ /時)	U_e (m/秒)	U_m (m/秒)	U_m/U_e	固結塊の有無	石炭中の可燃分の反応率 (%)
比較例 1	3.44	400	0.0530	0.0150	0.283	無	47
" 2	1.72	200	0.0265	"	0.567	"	84
実施例 1	0.860	100	0.0132	"	1.13	"	94
" 2	0.440	500	0.00670	"	2.25	"	—
" 3	0.340	400	0.00528	"	2.84	"	—
" 4	0.260	300	0.00398	"	3.77	"	—
" 5	0.170	200	0.00264	"	5.68	"	—
比較例 3	0.130	150	0.00199	"	7.53	有	—
" 4	0.090	100	0.00134	"	11.18	有	—
" 5	1.72	400	0.0455	"	0.330	無	50
" 6	0.860	200	0.0227	"	0.660	"	86
実施例 6	0.430	100	0.0114	"	1.32	"	—
" 7	0.220	500	0.00570	"	2.63	"	—
" 8	0.170	400	0.00453	"	3.31	"	—
" 9	0.120	300	0.00337	"	4.45	"	—
" 10	0.090	200	0.00229	"	6.55	"	—
比較例 7	0.060	150	0.00168	"	8.91	有	—
" 8	0.040	100	0.00112	"	13.36	有	—
" 9	0.860	400	0.0417	"	0.360	無	55
" 10	0.430	200	0.0208	"	0.720	"	86
実施例 11	0.220	100	0.0104	"	1.44	"	—
" 12	0.110	500	0.00522	"	2.87	"	—
" 13	0.090	400	0.00418	"	3.59	"	—
" 14	0.070	300	0.00315	"	4.76	"	—
" 15	0.040	200	0.00207	"	7.25	有	—
比較例 11	0.030	150	0.00155	"	9.66	有	—
" 12	0.020	100	0.00103	"	14.49	有	—