

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—133187

⑤ Int. Cl.³
C 10 G 1/06

識別記号

庁内整理番号
6692—4H

④ 公開 昭和57年(1982)8月17日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑤ 石炭の液化方法とその装置

505

① 特 願 昭56—17546

⑦ 出 願 人 宮谷和夫

② 出 願 昭56(1981)2月10日

東京都世田谷区新町1—31—1—304

⑦ 発 明 者 宮谷和夫

⑧ 出 願 人 余田陽一

東京都世田谷区新町1—31—1—304

東京都港区六本木7—17—22—505

⑦ 発 明 者 余田陽一

⑨ 代 理 人 弁理士 茶野木立夫

東京都港区六本木7—17—22—

明 細 書

1. 発明の名称

石炭の液化方法とその装置

2. 特許請求の範囲

(1) 微粉碎された石炭と溶剤との混合スラリーに適量の鉄系触媒を加え、高温、高圧で液化反応を行い、反応終了後の生成スラリーを減圧した後液化油を分離精製する方法において、前記減圧スラリーを磁場に導入して触媒スラリーと液化スラリーに分離して鉄系触媒を回収し再使用することを特徴とする石炭の液化方法。

(2) 鉄系触媒をスラリー状で混合するスラリー槽を有する石炭液化プロセスで得た反応生成スラリーの導入口を設け、該導入口に導通する磁場分離装置に磁場発生器を併設し、触媒スラリー排出口と液化スラリー排出口とを各別に設けた触媒回収系を有することを特徴とする石炭の液化装置。

(3) 鉄系触媒をスラリー状で混合するスラリー槽を有する石炭液化プロセスで得た反応生成スラ

リーの導入口を設け、該導入口に導通する磁場分離装置に磁場発生器を併設し、循環溶剤を導入する洗滌筒を前記磁場分離装置に併設して磁性体又は微弱磁性体を内蔵する濾過室を隔壁を介して複数室有する磁場捕集器を前記磁場分離装置と洗滌筒のX軸方向に滑動可能に設けた触媒スラリー回収系を有することを特徴とする石炭の液化装置。

(4) 複数の洗滌筒を磁場分離装置に併設した特許請求の範囲第3項記載の石炭の液化装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は石炭の液化方法およびその装置に係り特に液化反応における鉄系触媒の効率的な使用方法を目的とした石炭の液化方法とその装置に関する。

従来石炭の液化プロセスに直接水添液化法を採用する時は、触媒が必要であるとされており、グーテナ原料である石炭に対しては安価な使い捨て触媒として、鉄-イオウ系触媒が使われている触媒が酸化鉄の場合は、イオウを併用するが、硫化鉄の場合はイオウを加えなくてもよいと考えら

れている。

第1図は石炭の直接水添液化プロセスの一例である。

図において石炭1は脱水、粉碎等を行う前処理工程2に供給され、所定の脱水、粉碎が行われる。この石炭はスラリー製造工程5に送られ、スラリー化するため循環溶剤3と混合調整し必要に応じて微粉碎され、液化反応に必要な触媒4を添加する。スラリー中の固形分濃度は20~50%程度である。

調整されたスラリーは次の予熱脱気工程6で260~400℃程度に加熱され、液化反応のための熱分解が行われる。この時脱水未了の水分と同時に熱分解したCO₂、H₂O等7を系外に放出する。プロセスによつてはこの工程が予熱のみで脱気を行わず、高圧ポンプ後におかれることもある。

このように不用の成分を除去したスラリーは高圧加圧工程8で高圧ポンプハイドロホイストにより、所定の圧力100~300気圧程度に加圧されて液化工程10の反応器に送られる。

えられるが、従来プロセスでは鉄系触媒は残渣中に含まれ、ガス化により灰中に混合しており廃棄されることになっている。

石炭中に硫化鉄を多く含む時は特に触媒を加えなくてもよいが、一般には触媒を加える必要がある。この時は入手し易い酸化鉄と硫黄が考えられている。

液化反応において特に触媒の量を多くすると、反応に必要な時間が短縮されることが知られており、反応器の容積を小さくできる効果がある。一般に触媒量は石炭(ドライアツシユフリーベース)重量に対して1~5%位であるが、増量効果をねらう時は5~15%位である。

上述のように石炭の液化プロセスは一応完成しているように見えるが、本発明者等は検討の結果下記の欠点があることを見出した。

石炭液化プラントは原料である石炭山元に立地されるが、鉄系触媒の原料となる赤鉄鉱(ヘマタイト)又は黄鉄鉱(パイライト)は石炭山元にはないことが多く輸送しなければならない。又使い

加圧直後および液化反応途中において、反応に必要な水素9を供給する。液化工程においては熱分解したアスファルテンと水素が反応して液化油となるが、この時触媒が重要な働きをなし、これらが充分混合攪拌して流れることが必要である。

このために触媒は微細粒子であることが望まれる。反応を終えた反応生成スラリーは、次の高圧気液分離工程11で過剰な水素等12を分離し、減圧工程13により加圧と減圧を行わせる。

減圧して大気圧近くになるため、スラリー中に溶解していたオフガス等14が分離した反応生成スラリーは、次の分離精製工程15で固液分離、蒸留分離が行われ、残渣17、循環溶剤16、液化油18が取り出される。残渣はガス化することにより水素源又は燃料ガスとして使用され、循環溶剤留分はスラリー製造工程に送られ循環使用される。

液化反応に必要なとされた触媒のうち、イオウは主としてH₂SとしてH₂等12のガス中に含まれて反応系外に出るので、回収再使用することが考

捨てる考えでは後処理も必要である。この外粉碎のための動力も必要であり相当の費用を要するものである。

原料石炭に対して3%程度の添加量としても実用規模のプラントでは1日数百トンにもなり、使い捨てにすることは経済的ではない。酸化鉄触媒は数十ミクロン程度に微粉碎することにより、活性の低下が防止されると共に触媒効果が上るので充分粉碎して使用することが望ましい。

本発明は従来一般的に使い捨て触媒である鉄系触媒を分離回収して再使用しようとするもので、大量触媒使用による液化反応時間の短縮、すなわち反応容器の小型化を計るための手段を提供すると同時に、触媒費用を低減する石炭の液化方法とその装置を提供するものである。

以下本発明を図面に基づいて詳細に説明する。

第2図は本発明の一実施例をブロック線図で示したものである。図において石炭1を前処理工程2で処理し、スラリー製造工程5に送るまでは従来の方法と特に変るところはない。

スラリー製造工程では循環溶剤と混合調整してスラリー化し、必要に応じて微粉碎されるが、液化反応に必要な触媒を添加する方法が異なる。

鉄系触媒は触媒スラリー20のかたちで添加し補給触媒19でイオウと追加する必要がある場合鉄系触媒を補給する。このため追加する鉄系触媒の粉末は極く少量ですまることができる。調整されたスラリーは次の予熱脱気工程6から減圧工程13により、大気圧近くまで減圧する過程については従来と異なるところはない。

減圧された反応生成スラリーは、次の触媒分離工程21により鉄系触媒を分離、触媒スラリー22として温度200～350℃の高温で分離されてスラリー製造工程5に供給される。この触媒分離工程は分離精製工程の中の常圧蒸留工程の次にもつてきてもよい。

次に本発明法の装置例の一例を図面について説明する。

本発明の装置は電磁石又は永久磁石33を床上に配設し、好ましくは非磁性体34を磁石33の上

面を覆うように設ける。磁石33は所望の角度の θ を選んで配設する。

磁場分離装置30は反応生成スラリーダクト32に絞り部42を形成し、排出端部はラツパ状41に設計するとよい。又排出端部には分離板36を設けて先端に案内板35を配設し、液化スラリー排出口38と触媒スラリー排出口37を構成する。

第4図乃至第7図は第3図のX-Y、 X_1-Y_1 、 X_2-Y_2 、 X_3-Y_3 の断面図を示す。

本発明は上述のように構成されるので、反応生成スラリーは減圧工程後または常圧蒸留により、軽油留分までの軽い油分を分離した後のスラリーでもどちらでもよいが、電磁石または永久磁石33を配したスラリーダクト32の中を反応生成スラリー31を流すことにより鉄系触媒は磁場により下側に寄せられ、鉄系触媒の濃厚層を形成しスラリーダクトの出口に設けられた案内板35を有する分離板36よりスラリーは触媒スラリー37と鉄系触媒の希薄になつた液化スラリー38に2分される。

スラリーダクトの入口はしぼられて若干流速を早め、磁場により移動するにつれて流速を落とし分離をよくする。

磁場は適当に変化させることができ、上下に可動する案内板により鉄系触媒のスラリー濃度を変えることができる。

スラリーダクトの断面は勿論円形とは限らず、電磁石又は永久磁石との整合が容易な短形断面とすることができる。

第8図乃至第11図は本発明の他の装置例の説明図である。

本発明の磁場分離装置30は反応生成スラリー31の導入口62をその上端に、又液化スラリー38の排出口64をその下端に有し、かつ洗滌筒52を配設し、好ましくは水平方向に複数筒設ける。又磁場分離装置30は両側に磁場発生器51で圍繞される。

本発明の磁場捕集器53は濾過室(以下円筒形キヤニスター60という。)を有し、円筒形キヤニスター60は公知の磁場捕集マトリクス58が

充てんされている。

図面においては円筒形キヤニスター60を隔壁65を介して設けた磁場捕集器53が、洗滌筒52a、52b及び磁場分離装置30を水平方向に貫通横断して摺動するように設けられている。59は磁場捕集器53に設けた閉止弁である。

本発明によれば反応生成スラリー31が導入口62から連続的に供給されると、円筒形キヤニスター60に充てんされた磁場捕集マトリクス58bの捕集をうけて鉄系触媒が分離されて液化スラリーが排出口64から次工程に導入される。この間洗滌筒52aには循環溶剤56aが供給されて、磁場捕集マトリクス58aで捕集された鉄系触媒が洗滌され、触媒スラリー57aが回収される。

第9図は第8図のX-Y線の断面図を示す。

第10図は第8図に示す触媒スラリーの分離回収工程後、磁場捕集器53を図面で右側に摺動して洗滌筒52bを使用した触媒スラリーの分離回収工程を示し、第11図は第10図のX'-Y'線の断面図である。

キャニスターの断面は円形とは限らず、電磁石又は永久磁石との斉合が容易な矩形断面とすることができる。

又凶面においては洗滌筒を複数並設して説明したが、勿論これに限定されるものではない。

次に本発明の実施例を説明する。

実施例

試料炭としてヤルーン炭を100メッシュ以下に粉砕し、減圧乾燥して無水試料とした。

溶剤としてクレオソート油を混合比1:2~1:4(乾燥炭:溶剤Wtスラリー中石炭濃度平均30%)の下に混合し、内容積1ℓの誘導回転式オートクレーブを用い、反応温度400~450℃、反応圧力約270 kg/cm² g 反応時間約1時間で水添反応を行わしめた。

酸化鉄触媒は豪州産鉄鉱石を150メッシュ以下に粉砕、分級して、鉄規準で0~11wt%になるよう均一に分散混入した。

助触媒として硫黄を使用した例では、硫黄/酸化鉄比は重量比で1:10とした。

分離回収した触媒スラリーについては反応生成スラリー中の触媒濃度にもよるが79~90%の回収率が得られた。分離回収した触媒スラリーはスラリー製造工程に戻されて循環再使用される。第3凶において液化スラリーの一部又は全部を、反応生成スラリーの入口にフィードバックすることにより、酸化鉄触媒の回収率を著しく改善することができた。

以上本発明について詳述したが、本発明によれば石炭の液化方法において鉄系触媒を有効に回収再生することを可能にして、その工業的効果は大である。

4. 凶面の簡単な説明

第1凶は従来法のフローシート凶、第2凶は本発明のフローシート凶、第3凶は本発明の磁場分離装置の断面説明凶、第4凶は第3凶X-Y断面凶、第5凶は第3凶X₁-Y₁断面凶、第6凶は第3凶X₂-Y₂断面凶、第7凶は第3凶X₃-Y₃断面凶、第8凶は本発明の他の例の部分断面説明凶、第9凶は第8凶X-Y断面凶、第10凶は第8凶の作動

液化反応生成物は吸引濾過器で未反応水素やオフガスを分離した後、300~350℃の温度で第3凶に示した構造の触媒回収装置に供給し、酸化鉄触媒を分離回収した。

触媒回収率は鉄規準で(触媒スラリー中の鉄重量)/(反応生成スラリー中の鉄重量)×100を以てあらわした。

これらの結果をとりまとめると第1表のようになる。

第 1 表

触 媒	スラリー中 触媒濃度 (%)	触媒粒度 (メッシュ)	触媒回収率 (%)
酸化鉄	4.3	-150	79
	6.7	-150	85
	10.2	-150	89
酸化鉄 + 硫 黄	11.3	-150	90

スラリー中石炭濃度平均30%

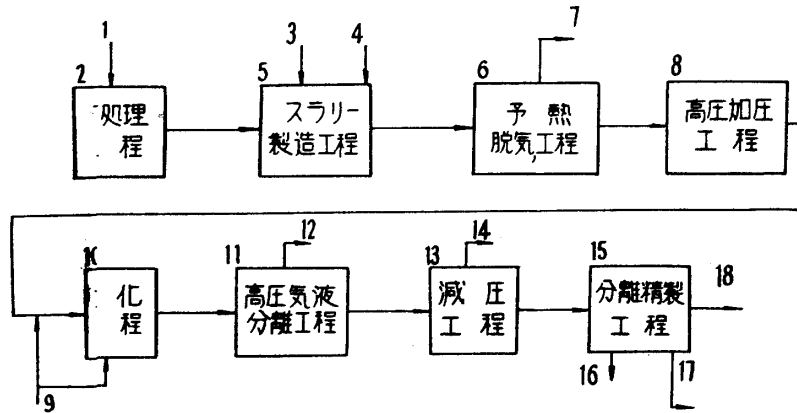
を示す部分断面説明凶、第11凶は第10凶のX'-Y'断面凶である。

- | | |
|---------------|---------------|
| 30; 磁場分離装置 | 33; 電磁石 |
| 34; 非磁性体 | 35; 案内板 |
| 36; 分離板 | 37; 触媒スラリー排出口 |
| 38; 液化スラリー排出口 | |
| 41; 絞り部 | 51; 磁場発生器 |
| 52; 洗滌筒 | 53; 磁場捕集器 |
| 60; 円筒形キャニスター | |

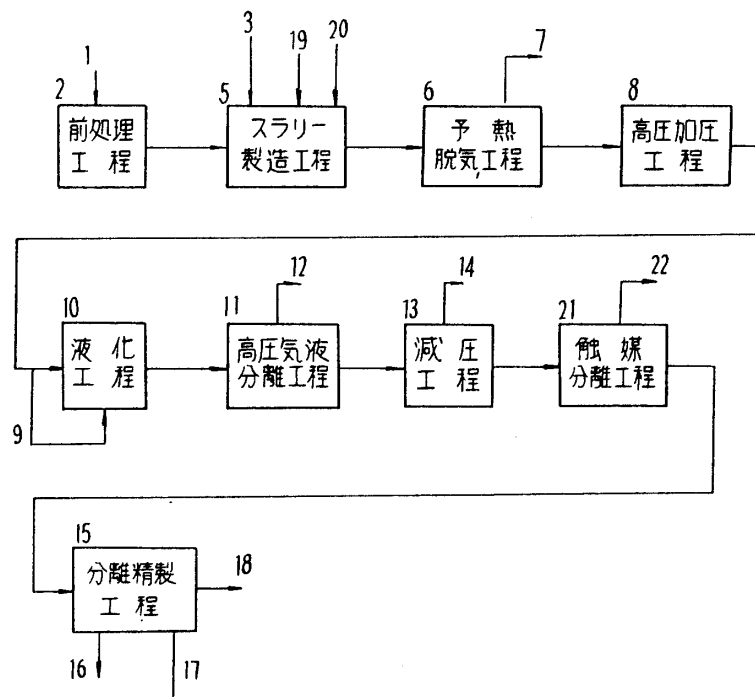
代理人 弁理士 茶野木 立 夫



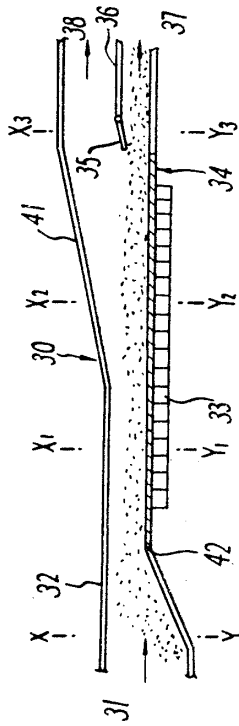
第1図



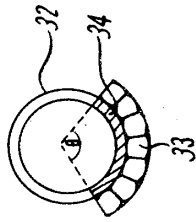
第2図



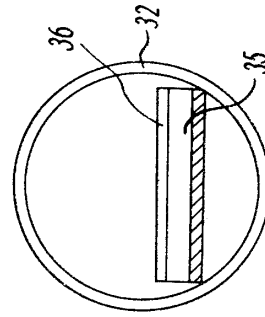
第3図



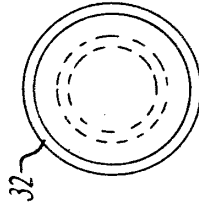
第5図



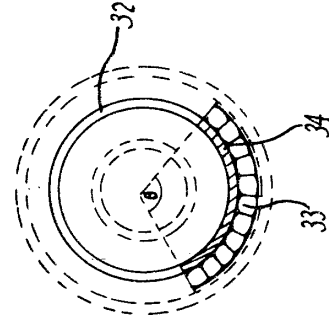
第7図



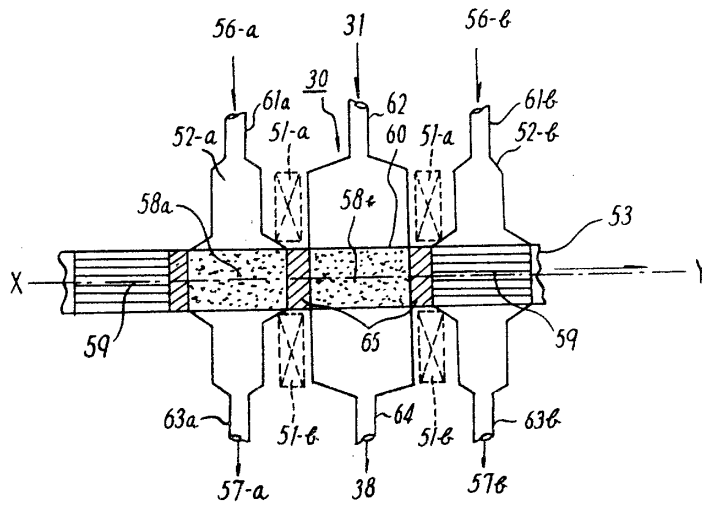
第4図



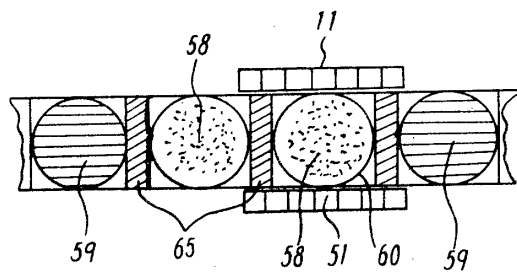
第6図



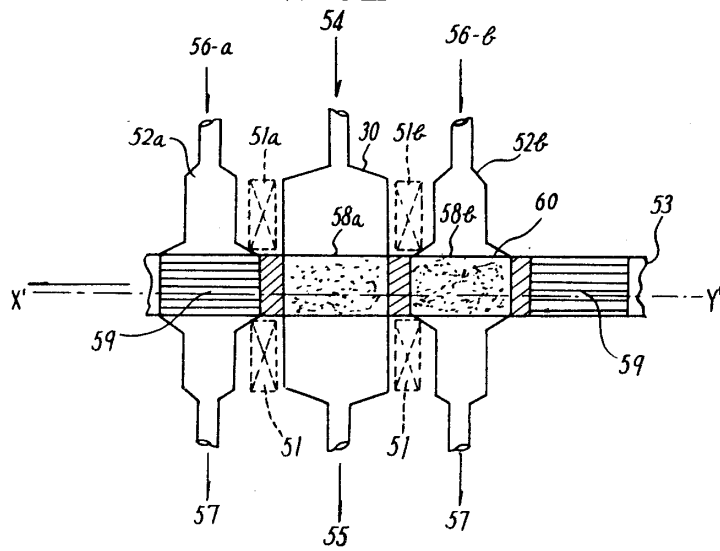
第8図



第9図



第10図



第11図

