

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4866351号
(P4866351)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月18日(2011.11.18)

(51) Int. Cl.	F I
C 1 O G 1/00 (2006.01)	C 1 O G 1/00 D
C 1 O G 1/06 (2006.01)	C 1 O G 1/00 E
	C 1 O G 1/00 J
	C 1 O G 1/06 B
	C 1 O G 1/06 D

請求項の数 10 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-522903 (P2007-522903)	(73) 特許権者	507030955 神華集団有限責任公司 中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河 路22号
(86) (22) 出願日	平成17年7月27日(2005.7.27)	(73) 特許権者	507030966 中国神華煤制油有限公司 中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河 路22号
(65) 公表番号	特表2008-508369 (P2008-508369A)	(74) 代理人	110000338 特許業務法人原謙三国際特許事務所
(43) 公表日	平成20年3月21日(2008.3.21)	(72) 発明者	張玉卓 中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河 路22号神華集団有限責任公司
(86) 国際出願番号	PCT/CN2005/001132		
(87) 国際公開番号	W02006/010330		
(87) 国際公開日	平成18年2月2日(2006.2.2)		
審査請求日	平成19年6月15日(2007.6.15)		
(31) 優先権主張番号	200410070249.6		
(32) 優先日	平成16年7月30日(2004.7.30)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直接石炭液化のためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程を含む、直接石炭液化のためのプロセス:

(1) 粗石炭を、前処理ユニットにて乾燥および粉碎し、石炭粉に加工すること；触媒準備ユニットにて、前記石炭粉と触媒供給原料とから、微細な石炭液化触媒を調製すること；スラリー調製ユニットにて、石炭スラリーを形成するために、前記石炭液化触媒および別の石炭粉を水素供与性溶剤と混合すること；によって、粗石炭からなる石炭スラリーを準備する工程；

(2) 前記石炭スラリーと水素とを共に混合して予備加熱し、反応流出物を得るために、予備加熱後に、石炭スラリーと水素との混合物を第1の強制循環式の懸濁反応炉に導入して液化反応を行わせること；前記第1の強制循環式の懸濁反応炉からの反応流出物を、準備された水素と混合し、次いで、さらなる液化反応を行わせるために、前記反応流出物と準備された水素との混合物を第2の強制循環式の懸濁反応炉に導入すること；によって、石炭スラリーを前処理する工程；

(3) 前記第2の強制循環式の懸濁反応炉からの反応流出物を、分離器にて分離して、液相および気相を形成する工程であって、該液相を、大気塔にて、軽油成分と残油とに分画する工程；

(4) 前記大気塔の前記残油を減圧塔に送りこんで、蒸留液と残留物とに分離する工程；

(5) 前記軽油成分と、前記蒸留液とを混合し、混合体を形成し、次いで、水素化のた

めに、該混合体を、強制循環式の懸濁水素化反応炉に送り込む工程；

(6) 水素化生成物をオイル製品および水素供与再生溶剤に分画する工程。

【請求項2】

前記石炭液化触媒は、FeOOHである、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記懸濁反応炉は、以下の条件で操作される、請求項2に記載のプロセス：

反応温度：430 465 ；

反応圧力：15 19 MPa ；

ガス/液体比率：600 1000 NL / kg ；

石炭スラリーの空間速度：0.7 1.0 t / m³ · h ；

触媒添加率：Fe / 乾燥石炭 = 0.5 1.0 重量%。

10

【請求項4】

前記工程(3)は、以下を含む、請求項1に記載のプロセス：

(a) 前記反応流出物を、温度が420 に制御された高温分離器に導入して、ガス相および液相に分離すること；

(b) 前記高温分離器からのガス相を、さらに気体と液体とに分離するため、温度が室温に制御されている低温分離器に導入すること。

【請求項5】

前記石炭液化触媒は、直径が20 ~ 30 nm、長さが100 ~ 180 nmであり、該石炭液化触媒には、硫黄が含まれ、その比は、S / Fe = 2 (モル比)である、請求項2に記載のプロセス。

20

【請求項6】

前記工程(5)の水素化の反応条件は、下記のとおりである、請求項1に記載のプロセス：

反応温度：330 390 ；

反応圧力：10 15 MPa ；

ガス/液体比：600 1000 NL / Kg ；

空間速度：0.8 2.5 h⁻¹。

【請求項7】

前記水素供与再生溶剤は、水素化された液化オイル製品であり、その沸点範囲は、220 450 である、請求項1に記載のプロセス。

30

【請求項8】

前記減圧塔からの残留物は、固形成分が50 55 重量%である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項9】

前記大気塔からの前記軽油成分および前記減圧蒸留液の前記混合体は、沸点の範囲が、C₅ 530 である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項10】

前記強制循環式の懸濁水素化反応炉が、内部装置を備えた反応炉であり、循環ポンプが、該反応炉の底部に隣接して備えられており、前記反応炉中の触媒が、運転中に取り替えられ得る、請求項1に記載のプロセス。

40

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[発明が属する技術]

本発明は、直接石炭液化のためのプロセスに関する。

【0002】

[従来技術]

1913年に、ドイツのベルギウス(Bergius)博士は、高圧と高温の下での水素化を介した石炭もしくはコールタールからの液体燃料を形成する研究に従事していた。

50

その結果、彼は、直接石炭液化技術に関する特許を取得した。その特許は、その分野における最初の特許であり、直接石炭液化の基礎を成している。1927年に、世界における最初の直接石炭液化プラントはロイナにドイツの燃料会社 (I. G. Farbenindustrie) によって建設された。第二次世界大戦の間、全てで12のこの種のプラントが建設され、年間の総収容力が、 423×104 tで運営されていた。この量は、航空燃料の2/3であり、モーターの燃料の50%およびタンク燃料の50%をドイツ軍のために供給していた。その時、プロセスが採用した直接石炭液化は、気泡タイプの液化反応炉、濾過器または遠心分離機、天然の鉍石を含む鉄触媒を採用していた。濾過または遠心分離の工程により分離される再生溶剤は、活性の低い液化触媒と共に、活性の低いアスファルテンを含むため、液化反応の処理条件が非常に厳しかった、たとえば、処理条件は、
10

【0003】

第二次世界大戦の後に、ドイツの全ての石炭液化プラントが操業を停止した。70年代前半の石油危機は、先進国に油の代用品の模索を促すこととなり、その結果、直接石炭液化のための多くの新技術が、研究開発された。

【0004】

80年代の初期段階に、HCOALのプロセスは米国で開発された。HCOALプロセスでは、処理圧力が20 MPa、処理温度が約455の強制循環式の懸濁反応炉が採用された。使用された触媒は、処理キャリアーとしての Al_2O_3 とNiMoまたはCoMoであった。これらの触媒は、水素化処理における触媒と同様であった。プロセスでは、処理再生溶剤はヒドロサイクロンと減圧蒸留で分離された。強制循環の懸濁反応炉の利点と、水素化処理の触媒を使用することにより、プロセス製品の品質を安定にすることができた。しかしながら、石炭液化反応システムでは、元来石油処理に使用された水素化処理する触媒が、すぐに非活性化してしまい、短期間に取り替えなければならなかった。このことは、液体油の製品コストの上昇をもたらした。
20

【0005】

IGOR+プロセスは、ドイツの80年代後半で開発された。これは、気泡タイプ反応炉と、再生溶剤を回収する減圧塔と、再生溶剤と製品とを異なるレベルで水素化するためのオンライン固定床反応炉とを採用している。赤泥は、このプロセスの触媒として使用されている。このプロセスは、水素化された再生溶剤を使用しているため、このようにして準備された石炭スラリーは、安定した特性と高い石炭濃度を有していた。そのうえ、容易に予備加熱を行うことができ、高温分離器から、ガスと熱を交換することができる。そのため、高い熱再生速度を得ることができた。しかしながら、赤泥の低い触媒活性のために、採用された処理条件は依然厳しかった。典型的な処理条件は、反応温度が470で、反応圧力が30 MPaである。オンライン固定床反応炉は、依然、コークス化による触媒に非活性化のため、処理サイクルが短くなるという問題点を有していた。加えて、さらに、石炭給送時のカルシウム含有量が高い場合に、気泡タイプ反応炉へのカルシウム塩の沈殿を避けることができなかった。
30

【0006】

90年代の遅くに、NEDOLのプロセスが日本で開発された。NEDOLプロセスでは、気泡型反応炉がやはり使用され、再生溶剤が減圧蒸留により準備された。非直結式の固定水素化反応炉 (an off line fixed bed hydrogenation reactor) で水素化され、および微細パイライト (0.7μ) が触媒として使用されている。このプロセスでは、全ての再生水素供与性溶剤が水素化されるため、石炭スラリーの特性が安定し、高い石炭濃度を有する石炭スラリーを準備することができた。さらに、石炭スラリーは、容易に予備加熱をすることができ、高温分離器から熱をガスに交換することができた。したがって、高い熱再生速度を得ることができた。さらに、プロセスの処理状態が比較的温和であり、例えば、典型的な処理条件としては、処理圧力は、17 MPa、処理温度が450である。しかしながら、パイライト鉍石の硬度のために、超細粉の粉末にするのが、かなり困難であった。その結果、触媒準備のコストが高
40
50

なくなりました。気泡型反応炉に関しては、その高いガスの残存により、反応炉の容積利用率が低かった。他に、反応炉内での低液体速度のため、有機鉍物の沈殿が起こりえることで、このプロセスで採用している固定床水素化反応炉の処理周期が短くなるというリスクは依然存在していた。

【 0 0 0 7 】

[発明の概略]

本発明の目的は、反応炉の高い容積利用率と、鉍物の沈殿を抑制し、長期間安定した処理を実現できる直接石炭液化のプロセスを提供することである。さらに、高い品質の液体製品を最大の収率が得られる、温和な反応条件で処理することができる。

【 0 0 0 8 】

直接石炭液化のためのプロセスは、以下の工程を含む：

(1) 粗石炭からなる石炭スラリーを準備する工程；
(2) 石炭スラリーを前処理し、次いで、液化反応を行うために該石炭スラリーを反応システムに供給する工程；

(3) 前記反応システムからの反応流出物を、分離器 (9 、 1 0) にて分離して、液相および気相を形成する工程であって、該液相を、大気塔 (1 1) にて、軽油成分と残油とに分画する工程；

(4) 前記大気塔の前記残油を減圧塔 (1 2) に送りこんで、蒸留液と残留物とに分画する工程；

(5) 前記軽油成分と、前記蒸留液とを混合し、混合体を形成し、次いで、水素化のために、該混合体を、強制循環式の懸濁水素化反応炉 (1 3) に送り込む工程；

(6) 水素化生成物をオイル製品および水素供与再生溶剤に分画する工程。

【 0 0 0 9 】

本発明の好ましい実施形態では、前記工程 (1) では、さらに以下の工程を含む：

前記工程 (1) は、さらに以下を含む、請求項 1 に記載のプロセス：

(a) 粗石炭を、前処理ユニットにて乾燥および粉碎した後、好ましい粒径を有する石炭粉に加工すること；

(b) 微細な石炭液化触媒を調製するために、前記石炭粉と触媒供給原料 (3) とを、触媒準備ユニット (4) にて処理すること；

(c) スラリー調製ユニット (5) にて、石炭スラリーを形成するために、前記石炭液化触媒および前記石炭粉を水素供与性溶剤 (1 6) と混合すること。

【 0 0 1 0 】

本発明のプロセスでは、前記石炭液化反応は、以下の工程を含む：

前記石炭液化反応は、以下を含む、請求項 1 に記載のプロセス：

(a) 前記石炭スラリーと水素 (6) とを共に混合し、反応流出物を得るために、予備加熱後に、第 1 の強制循環式の懸濁反応炉 (7) に導入して液化反応を行わせること；

(b) 前記第 1 の強制循環式の懸濁反応炉 (7) からの反応流出物を、準備された水素と混合し、次いで、さらなる液化反応を行わせるために、第 2 の強制循環式の懸濁反応炉 (8) に導入すること；

ここで、前記懸濁反応炉は、以下の条件で操作される：

反応温度：4 3 0 4 6 5 ；

反応圧力：1 5 1 9 M P a ；

ガス/液体比率：6 0 0 1 0 0 0 N L / k g ；

石炭スラリーの空間速度：0 . 7 1 . 0 t / m ³ · h ；

触媒添加率：F e / 乾燥石炭 = 0 . 5 1 . 0 重量 % 。

【 0 0 1 1 】

本プロセスは、前記工程 (3) は、以下の工程を含む：

(a) 前記反応流出物を、温度が 4 2 0 に制御された高温分離器 (9) に導入して、ガス相および液相に分画すること；

(b) 前記高温分離器 (9) からのガス相を、さらに気体と液体とに分画するため、温

10

20

30

40

50

度が室温に制御されている低温分離器（10）に導入すること。

【0012】

本発明の好ましい実施形態によると、前記液化触媒は、直径が20～30nm、長さが100～180nmのFeOOHであり、前記液化触媒は、硫黄を含みその比は、S/Fe=2（モル比）である。

【0013】

本プロセスでは、前記工程（5）の水素化の条件は、下記のとおりである：

反応温度：330～390℃；

反応圧力：10～15MPa；

ガス/液体比：600～1000NL/Kg；

空間速度：0.8～2.5h⁻¹。

10

【0014】

前記水素供与再生溶剤は、水素化された液化オイル製品であり、沸点範囲は、220～450℃である。

【0015】

減圧蒸留物は、固形成分が50～55重量%である。

【0016】

前記大気塔からの前記軽油成分および減圧蒸留液の前記混合体は、沸点範囲が、C5～530℃である。

【0017】

さらに、強制循環式の懸濁水素化反応炉は、内部装置を備えた反応炉であって、循環ポンプが、該反応炉の底部に隣接して備えられており、前記反応炉中の触媒を運転中に取り替えることができる。

20

【0018】

本発明は以下の特徴を有する直接石炭液化のプロセスを提供する。高い活性を有する液化触媒を採用する；プロセスでは、水素供与再生溶剤、強制循環式の懸濁反応炉および強制循環式の懸濁水素化反応炉を採用している；アスファルテンおよび固体は、減圧蒸留で分離される。それ故、安定した長期間の処理および高い容積利用率を達成できる。さらに、反応は、温和な条件で制御され、効果的に鉱石物質の沈殿を抑制する。その結果、液体油収率の最大化を図る目的と、後のプロセスのための高品質な原料油を得ることができる。

30

【0019】

[発明の詳細な説明]

添付の図面を参照することで、本発明の技術的解決策を理解することが容易になる。

【0020】

図1において示されている参照符号は、それぞれ下記のとおりである。1．粗石炭供給；2．石炭前処理ユニット；3．触媒供給原料；4．触媒準備ユニット；5．スラリー準備ユニット；6．水素；7．第1の強制循環式の懸濁反応炉；8．第2の強制循環式の懸濁反応炉；9．高温分離器；10．低温分離器；11．大気中の分留塔；12．減圧（真空）分留塔；13．強制循環式の懸濁水素化反応炉；14．ガス-液体分画器；15．製品分留塔；16．水素供与性溶剤。

40

【0021】

図1に参照されるように、触媒供給原料3は、超微細粒子の触媒を得るために、触媒準備ユニット4で加工される。石炭スラリーユニット5において、石炭スラリーを形成するために、石炭粉および触媒は、水素供与溶剤16とともに混合される。混合および予備加熱後の石炭スラリーおよび水素6は、第1の強制循環式の懸濁反応炉7に導入される。第1反応炉からの流出物は、準備した水素と混合した後、強制循環式の第2懸濁反応炉8に導入される。第2反応炉8からの反応流出物を高温分離器9に導入し、ガスと液体とに分離する。高温分離器9の温度は、420℃に制御されている。高温分離器9からのガス相は、さらに、ガスと液体とに分離するために、温度が室温に制御された低温分離器10へ

50

導入される。低温分離器 10 からのガスは、水素と混合され、再利用のため再生され、廃ガスは、システムから放出される。高温分離器 9 および低温分離器 10 の双方からのガスは、軽油成分を分離するために、大気塔 11 に送りこまれる。塔の下層は、アスファルテンおよび固形分を除去するために、減圧塔 12 に送りこまれる。減圧塔の底部は、いわゆる減圧残油と呼ばれる。残油を特定の温度条件下で自由に除去するために、一般的には、残留物中の固形成分は、50～55 重量%である。大気塔 11 と、減圧塔 12 とからの蒸留液は、水素 6 と混合した後、強制循環式の懸濁水素化反応炉 13 に送りこまれる。多環芳香族化合物、異種原子の高い含有量および石炭液化油の構造の複雑さにゆえに、液化触媒はコークス化によって容易に非活性化される。強制循環式の懸濁水素化反応炉を使用することで、触媒を定期的に置き換えることができる。そして、流動時間を適宜長くすることができ、コークス化による圧力低下の危険は避けることができる。強制循環式の懸濁反応炉 13 からの流出物は、ガスと液体に分離するために分離器 14 に送り込まれる。分離器 14 からのガス相は、水素と混合され、再利用され、そして廃ガスはシステムが排出される。分離器 14 からの液相は、製品分留塔 15 に導入され、そこで、製品と水素供与性溶剤が分離される。最終製品として、ガソリンとディーゼル蒸留液が得られる。

10

【0022】

前述の石炭粉は褐炭または低級の瀝青炭のいずれかであり、水分含有量は、0.5～4.0 重量%であり、粒径は 0.15 mm である。

【0023】

プロセスにおいて、使用される触媒は、超微細な $FeOOH$ であり、その直径は、20～30 nm であり、その長さは 100～180 nm である。触媒には、硫黄が添加されていてもよく、その場合、硫黄と鉄の比は、 $S/Fe = 2$ である。触媒の高活性のために、その添加率は低く、 $Fe/乾燥石炭 = 0.5～1.0$ 重量%である。そして、プロセスにおける石炭の転化率は高い。残留物中に含まれる触媒により行われたオイルが少ないため、その結果、オイルの収率が向上することになる。

20

【0024】

プロセスによる水素供与体再生溶剤は、その沸点範囲が、220～450 である水素化された石炭液体から得られる。溶剤は、水素化されることで、安定かつ容易に石炭濃度 (45～55 重量%) が高く、良い流動性、および低い粘着性 (60 における 400 cP) の石炭スラリーを形成することができる。水素化によって、溶剤は良好な水素供与体の特性を有する。さらに、非常に活性の液化触媒を使用することで、たとえば、反応圧力 17～19 MPa や、反応温度 440～465 などのように穏やかな反応条件で反応を行うことができる。再生溶剤が水素化処理されることで、良好な特性を有する水素供与体得られ、石炭の熱分解の間、コークスの形成を避けることができる。そのため、処理周期 (オペレーティング・サイクル) を長くすることができ、同時に熱効率を増加させることができる。

30

【0025】

プロセスでは、強制循環式の懸濁反応炉の使用により、ガス低下の低減、反応炉の容積利用率の向上を図ることができる。さらに、強制循環ポンプの適用により、速い液体速度は維持され、鉱物塩の沈殿がおきることがない。本発明の好ましい実施例によると、2つの強制循環式の懸濁反応炉が使用される。2つの反応炉中の反応物質を混合することにより、反応炉の軸の温度プロファイルをかなり一定にすることができる。そして、反応温度は反応炉の側面から注入される冷却水素を使用することなく、容易に制御することができる。また、プロセスの製品品質もかなり安定している。強制循環式の懸濁反応炉のガス低下の抑制のため、反応炉の液体容量利用率が高くなる。また、速い液体速度のために、反応炉において、鉱物塩の堆積物が起きない。

40

【0026】

本発明の他の好ましい実施例によると、減圧蒸留でアスファルテンと固体を効果的に取り除くことができる。減圧蒸留は、アスファルテンと固体を取り除くためには効果的な方法である。減圧蒸留液は、アスファルテンを含んでいないため、水素化の後に、高い特性

50

の再生溶剤を準備するための適切な供給原料となりえる。減圧残留物は、50～55重量%の固形分を含む。採用された触媒の高い活性のために、プロセスの触媒添加率が低く、残留物中の残りの油量もまた低く、およびより多くのディーゼル成分を得ることができる。

【0027】

本発明の他の好ましい実施形態によると、再生溶剤と油製品は、強制循環式の懸濁反応炉にて、水素化処理をされる。水素化処理する反応炉は、上向流タイプであるため、反応炉中の触媒を定期的に変更することができ、水素化後の再利用溶剤の水素供与特性の向上および高品質な製品とを得ることができる。さらに、処理周期を長くすることができ、コーキングを排除できることにより、圧力低下が増えるという危険を排除することができる。

【0028】

本発明の好ましい実施例に従うと、直接石炭液化の試験は、供給原料として低級の瀝青炭を使用することで行われ、処理条件と試験結果は以下の通りである。

テスト処理条件：

反応炉温度：第1反応炉455、第2反応炉455；

反応炉圧：第1反応炉19.0MPa、第2反応炉19.0MPa；

石炭スラリーの石炭濃度：45/55(乾燥石炭/溶剤、質量比)；

触媒添加率：液化触媒：1.0重量%(Fe/乾燥石炭)；

硫黄の添加率：S/Fe=2(モル比)；

ガス/液体：1000NL/Kgスラリー；

リサイクルガス中の水素：85容量%；

本発明のCFU試験ユニットにおける、低級瀝青炭の直接石炭液化の結果を表1に示す。ここで、表1の数字がMAF石炭に基づいている。他の直接石炭液化CFUにおける同種の石炭液化の結果を表2に示す。ここで、表2に数字は、MAF石炭に基づいている。

【0029】

【表1】

表1. CFUユニットでの低ランク瀝青炭の直接石炭液化の結果

	転化 %	油の収率 %	ガス収率 %	H ₂ O収率 %	有機残留物 %	H ₂ の消費 %
本発明のプロセス	91.22	57.17	13.11	12.51	23.99	6.8

【0030】

【表2】

表2. CFUユニットでの低ランク瀝青炭の直接石炭液化の結果

	転化 %	油の収率 %	ガス収率 %	H ₂ O収率 %	有機残留物 %	H ₂ の消費 %
従来技術のプロセス	89.69	52.84	17.89	7.3	28.1	6.75

【0031】

表1と表2とを比較したところ、転化率と収率とが従来技術と比較して向上していることが明確になった。また、有機残留物の低下およびよりよい液化効率の実現された。

【図面の簡単な説明】

【0032】

10

20

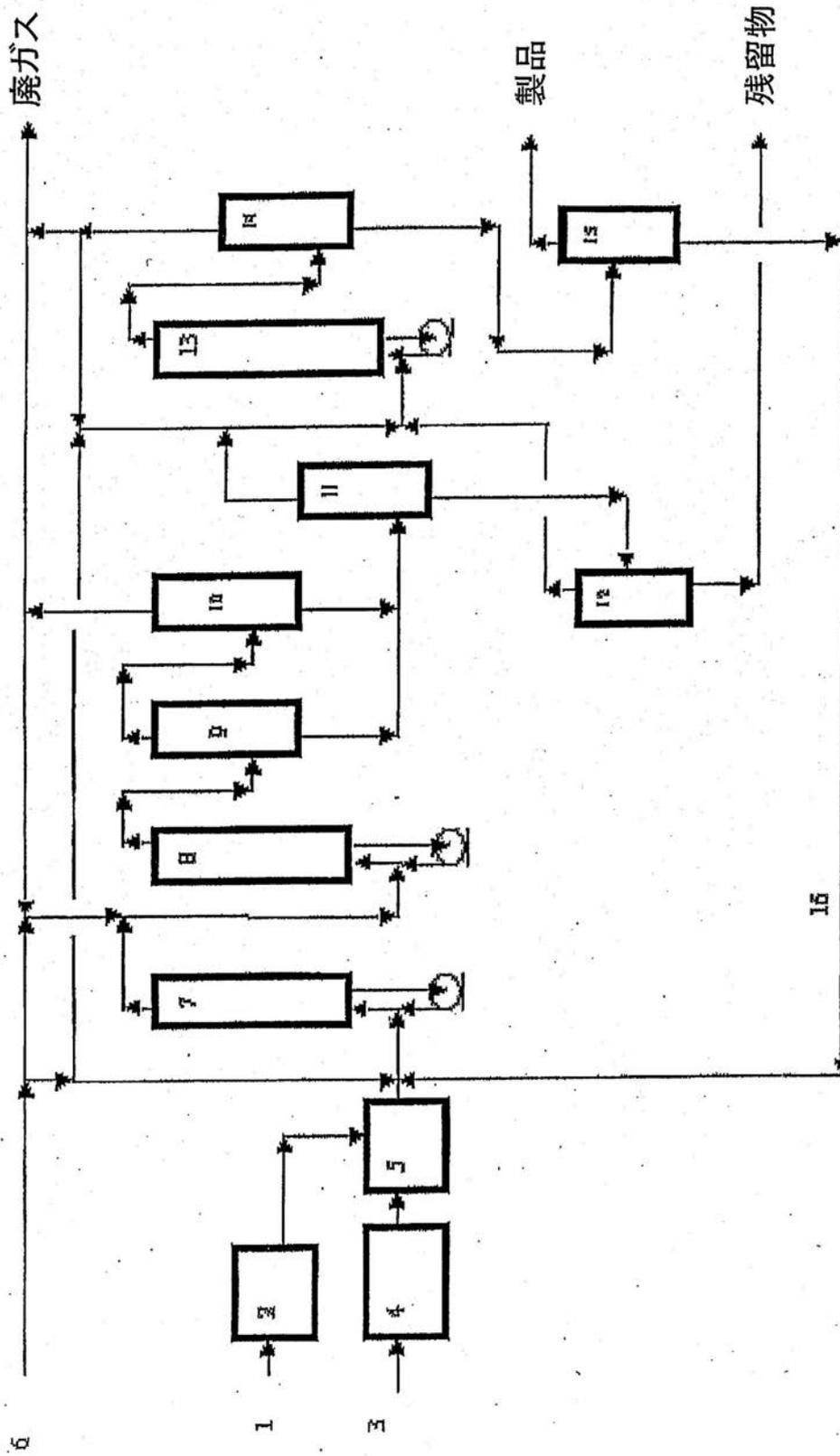
30

40

50

【図 1】図 1 は本発明の実施形態のフローチャートである。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 舒歌平
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号中国神華煤制油有限公司
- (72)発明者 金嘉 ろ
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号中国神華煤制油有限公司
- (72)発明者 崔民利
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号中国神華煤制油有限公司
- (72)発明者 呉秀章
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号神華集団有限責任公司
- (72)発明者 任相坤
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号中国神華煤制油有限公司
- (72)発明者 徐耀武
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号中国神華煤制油有限公司
- (72)発明者 梁仕普
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号神華集団有限責任公司
- (72)発明者 黄劍薇
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号中国神華煤制油有限公司
- (72)発明者 袁明
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号中国神華煤制油有限公司
- (72)発明者 高聚忠
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号中国神華煤制油有限公司
- (72)発明者 朱豫飛
中華人民共和国北京市東城区安定門西濱河路22号中国神華煤制油有限公司

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開昭57-155290(JP,A)
特表2003-535689(JP,A)
特開平10-324877(JP,A)
特開平08-041463(JP,A)
米国特許第6190542(US,B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G 1/00-99/00