石油系重質油を溶媒とする石炭の ソルボリシス (VIII)

— 汙過法によるソルボリシス残渣の分離 —

—1981. 7. 2 受理—

九州工業技術試験所* 坂木 剛, 有田静児, 垣山仁夫
東京理科大学** 本田 英昌

1. はじめに

石炭のソルボリシス液化物からの固形物残渣の分離に関し、著者らは先にその固形物残渣および液相の性状を調べるとともに^{1)~3)}, 固形物残渣と液相の比重差を利用した分離法, すなわち液体サイクロン法, 沈降法, および遠心分離法を適用した結果について報告した⁴⁾。今回は汉過法による固形物残渣の分離を検討したので報告する。

液化後のソルボリシスピッチ(SP)は軟化点が100℃以上と高いため⁵⁾, SPに適当な溶剤を加えて粘度を下げるか, もしくは粘度の低い高温において分離を行う必要がある。ここでは SP にキノリンもしくはベンゼンを加えて十分抽出した後, 60℃付近でその混合物の定圧汉過を行い, 汉過特性を調べるとともに, ベンゼンを用いた場合の固形物残渣の平均比抵抗および圧縮性指数を求めた。また汉過速度を上げるためにコークス粉末を汉過助剤として用いる方法についても検討し

た。粘稠な石炭とアスファルトの混合物も 360℃ 以上ではかなりその粘度が低下するため⁶⁾, 他の溶剤で希釈せずとも未反応残渣の直接分離が可能となる。そこでソルボリシス反応後ただちに SP を減圧汉過し, その時の生成物すなわち, ガス, 分解油, および汉液,

Table 1 Analysis of sample coals

Coals	Ash	V. M.	C*	H*
Beatrice	4.38	17.7	89.6	4.28
Shinyubari	4.25	37.7	86.7	6.18
Blackwater	4.69	26.5	86.1	4.68
Miike	6.45	41.6	82.9	5.87
Blair Athol	5.12	30.3	80.9	4.73
Millmerran	6.04	51.7	78.9	6.65
Taiheiyo	6.35	52.6	76.1	6.03
Yallourn	0.91	58.7	66.4	4.60

*d. a. f. base

Fig. 1 Apparatus for pressurized filtration

*佐賀県鳥栖市宿町

**理学部 東京都新宿区神楽坂 1-3

Fig. 2 Apparatus for vacuum filtration

汙液の収率を求め、汙液をベンゼンで洗浄した後の残渣量より汙過法で得られた液化収率を求めた。

2. 実験

2.1 試料

石炭としては、三池炭を主とする日本炭3種および外国炭5種の8種類であり、その分析値をTable 1に示した。石油系重質油としてはカフジ、ミナス、大慶、およびクウェートの減圧残油、カフジ常圧残油、およびカフジ減圧残油(K-VR)を420℃で1時間熱処理して得たカフジアスファルトピッチ(K-AP)の6種類を用いた。

2.2 SPのキノリン抽出物の加圧汙過

三池炭1部とK-VRもしくはK-AP2部を用いて通常の熱処理を行い、得られたSPに10倍量のキノリンを加え110℃で200分抽出した後、Fig. 1の(A)に示した100mlのステンレス製加圧汙過装置で汙過した。フィルターは孔径5ミクロン、直径4.7cmのテフロン製メンブランフィルターを用いた。汙過温度65℃で汙過圧3kg/cm²・Gの定圧汙過を行い、汙液をメスシリンダーで受け汙液量を測定した。また、石炭は汙過の途中でできるだけ沈降しないよう200メッシュ以下に粉碎したものをを用いた。

2.3 SPのベンゼン抽出物の加圧汙過

100~200メッシュに粉碎した三池炭1部とK-VR2部を用いて通常の熱処理を行って得たSPに10倍量のベンゼンを加え、十分抽出した後、Fig. 1の(B)に示した2ℓのステンレス製加圧汙過装置で汙過した。粒子の汙面への沈降を防ぐため、汙面を下向きにすると共に汙過室を攪拌した。孔径10ミクロン、直径4.7cmのテフロン製メンブランフィルターを用いて、汙過温度60℃で所定の圧で定圧汙過を行い、汙液を60℃に保

った恒温槽内のメスシリンダーで受け、汙液量を測定した。また60℃における汙液の比重および粘度をピクノメータおよび東京計器製E型粘度計を用いて測定した。

2.4 SPの高温での減圧汙過

SPを反応後ただちに高温で汙過できるようにFig. 2に示したような底部に直径3.5cmのG4グラスフィルターを有する300mlの反応容器を作成した。所定重量比の石炭と石油系重質油を反応器に入れ、攪拌しながら3℃/minで昇温し、所定の温度に達したのち所定時間保持した。この間、反応器の下からフィルターを通して窒素ガスを0.4ℓ/minの流量で流し、系の酸化と溶媒の落下を防いだ。反応後SPの温度を反応温度より10℃低く保ち、ただちにコックを真空ポンプ側に切替えて7~8mmHgで減圧汙過した。汙液、汙残および分解油の量よりそれぞれの収率を求めた後、汙液を多量のベンゼンで洗浄し、残渣量より石炭の液化収率を求めた。

なお汙液の灰分に関してはJISM-8812に従って測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 SPのキノリン抽出物の加圧汙過

三池炭1部にK-VRもしくはK-AP2部を用いて390℃および420℃で1時間熱処理して得たSPに10倍量のキノリンを加え、加圧汙過による残渣分離を行った。Fig. 3にその時の汙液量と汙過時間との関係を示した。溶媒にK-VRを用いた場合、熱処理温度が390℃ではその汙過速度は遅いが、420℃で得たSPの場合はきわめて早く、ソルポリシスの反応温度によってその汙過特性が大きく変化することがわかった。すでに報告⁹⁾したようにキノリン不溶分量の収率は

Fig. 3 Filtration of mixture of SP and quinoline as a function of reaction temperature (Filtration; 65°C, 3kg/cm²·G)

Fig. 4 Effect of coke powder as filter aid on filtration of mixture of SP (Miike coal + K-VR, 390°C-60min.) and quinoline

390°C付近で最小となり、420°C付近では石炭粒子の周囲にメソカーボンが発生して灰分が微細に分散するのを防ぐ現象と一致した結果である。

溶媒に K-AP を用いた場合は、K-VR に比較して沝過速度は遅かった。特に 390°C で得た SP の場合は沝過開始後数分で閉そくした。アスファルトビッチを用いたソルボリシス反応の場合、ストレートアスファルトを用いた時よりも石炭の可溶化はさらに進む⁹⁾。従ってキノリン不溶粒子はきわめて微細化され⁹⁾、沝過速度が遅くなったものと思われる。

次に K-VR を溶媒としたソルボリシスで沝過速度の遅かった 390°C で得た SP のキノリン抽出物の沝過速

度を早めるため、原液にあらかじめ沝過助剤を添加させて沝過する方法、すなわちボディフィード法について検討した。沝過助剤としては 200 メッシュ以下に粉碎した一般コークスを用いた。SP とキノリンの混合物に少量のコークス粉末を添加し、同様の定圧沝過を行い、その時の沝液量と沝過時間との関係を Fig. 4 に示した。図中の数字は原液に対して加えた沝過助剤の重量パーセントであるが、沝過助剤を約 1% ボディフィードした時は最初の原液より沝過速度は約 2 倍に上昇しており、一般コークスのボディフィードが沝過速度を上昇させるのに有効であることがわかった。一般に沝過助剤としては、珪藻土系のものが使用される

Table 2 Ash content of filtrate after removal of quinoline

raw slurry	Ash (%)
SP (Miike+K-VR, 390°C-60min.)+Quinoline	0.17
SP (" , ")+ " +Coke	0.19
SP (" , 420°C-60min.)+Quinoline	0.09
SP (Miike+K-AP, 420°C-60min.)+ "	0.21

Fig. 5 Typical filtration data of mixture of SP (Miike coal+K-VR) and benzene at 60°C and 2 kg/cm² · G

が、工業化された場合その所要量も大量となるため助剤の廃棄処分が大きな問題となる。その点、残渣と同じ炭素質である一般コークスを沓過助剤として使用すれば、焼却も可能でかつ残渣と共にガス化原料にもなり得るものであり、きわめて有効な分離手段になるものと思われる。

各沓液からキノリンを回収して得たピッチの灰分含有率を Table 2 に示したが、沈降実験の結果⁴⁾と同様、アスファルトピッチを用いたソルポリシスの場合はシャープな灰分分離は困難であるが、ストレートアスファルトを用いた場合は灰分はかなり除去されており、特にメソカーボンの発生する高い熱処理温度で得られた SP の場合は沓液の灰分も 0.09% と少なく、灰分の除去は容易であった。

3.2 SP のベンゼン抽出物の加圧沓過

三池炭 1 部に K-VR 2 部を加えて 380, 400 および 420°C で 30 分の熱処理を行い、得られた SP に 10 倍量のベンゼンを加え定圧沓過を行った。

RUTH の定圧沓過式⁹⁾より

$$\frac{d\theta}{dV} = \frac{2}{K} V + \frac{2}{K} V_0 \quad (1)$$

Fig. 6 Determination of compressibility of benzene insolubles of SP (Miike coal+K-VR, 420°C-30 min.)

ここで θ ; 沓過時間(sec), V ; 沓液量(ℓ), K ; 定圧沓過係数 (m^6/sec), V_0 ; 定数(ℓ), 従って, 沓過データの $d\theta/dV \sim V$ プロットの直線の傾きより係数 K が求められる。その 1 例を Fig. 5 に示したが、直線が得られており定圧沓過が正しく行われたことを示している。こうして得られた K とケーキの平均比抵抗 α (m/kg) との関係は次式⁹⁾で表わされる。

$$\alpha = \frac{2A^2(1-mS)P}{\rho S \mu' K} \quad (2)$$

ここで A ; 沓過面積 ($11.3 \times 10^{-4} m^2$), m ; ケーク湿乾質量比 (ここでは 2 と仮定した), S ; 固形分濃度 (重量分率, -), P ; 圧力差 (kg/m^2), ρ ; 液相密度 (kg/m^3), μ' ; μ/gc ($kg \cdot sec/m^2$, μ は液相粘度)。

以上の物性値を測定し(2)式に代入して平均比抵抗 α を計算しその結果を Table 3 に示した。またケーキの圧縮性指数 n は α と次式の関係があるとし⁷⁾,

$$\ln \alpha = n \ln P + \ln \alpha' \quad (3)$$

$\ln \alpha \sim \ln P$ のプロットの直線の傾きより圧縮性指数 n を求め、Table 3 に示した。ここで α' は $1 kg/m^2$ の圧力差における比抵抗である。 $\ln \alpha \sim \ln P$ のプロットの 1 例を Fig. 6 に示す。

Table 3 の結果より、熱処理温度が 380°C および 420°C の場合は平均比抵抗 α は $10^{11} \sim 10^{12}$ のオーダーでありケーキの抵抗は中程度であるが、400°C の場合は α は 10^{13} 以上でかつ圧縮性指数 n も 3.0 ときわめて

Table 3 Average specific resistivity and compressibility of filter cake (Filtration temp.; 60°C, Slurry; SP and benzene)

Reaction temp. (°C)*	Benzene Insolubles (d.a.f. coal base %)	Filtration pressure (kg/cm ² ·G)	Average specific cake resistivity α (m/kg 10 ¹¹)	Compressibility n
380	63.3	1.5	2.6	2.3
		2.0	10	
		3.0	14	
400	65.5	2.0	140	3.0
		3.0	480	
420	86.1	1.0	3.8	1.2
		1.5	8.3	
		2.0	6.4	
		2.5	11	
		3.0	16	

* Solvolysis reaction; Miike coal+K-VR, for 30 min.

(A) Yield vs Reaction Time
(Reaction Temp.; 380°C) (B) Yield vs Reaction Temp.
(Reaction Time; 30min.)

---- amount of filter cake after washing by benzene

Fig. 7 Relation between yield of products from direct filtration after solvolysis of Miike coal using K-VR and reaction conditions (K-VR/coal ratio; 2/1)

大きく沝過が困難であることを示している。熱処理温度が高くなるにつれ石炭はベンゼン可溶分に転化していくと共に石炭粒子は崩壊していく。そして 400°C, 30分の熱処理では50%以上が10ミクロン以下の微細粒子となり⁹⁾, 沝過はきわめて困難となる。しかしさらに温度が高くなると重縮合反応により崩壊した石炭粒子の周囲にメソカーボンが発生するため残渣粒子の圧縮性指数 n も再び 1.2 と小さくなり, 沝過も容易にな

ったものと思われる。

なお圧縮性指数 n はいずれも 1 以上であり残渣粒子が高度の圧縮性をもつことを示したが, これは用いた石炭が粘着炭であるためで, 反応温度が上昇するにつれ石炭粒子は膨潤し冷却後の60°C付近でも高度の圧縮性を持つが, 420°C ではメソカーボンが石炭粒子の周囲に厚く付着してくるため, 冷却後は圧縮性は再び小さくなったものと思われる。なお先に示した 390°C,

60分の熱処理で得た SP とキノリンの混合物にコークスが汙過助剤として有効であったのは、圧縮性の高い残渣粒子にコークスを添加することによりケーキの圧縮性が低下したためと考えられる。

3.3 SP の高温での減圧汙過

3.3.1 K-VR を用いた三池炭の SP の汙過

三池炭 1 部に K-VR 2 部を用い、Fig. 2 に示した装置中で熱処理を行い、そののち反応温度より 10℃低い温度で減圧汙過を行った。反応温度 380℃ で反応時間を変えて熱処理した時の、反応および汙過の過程で得られたガス、分解油、汙液およびケーキの収率と反応時間との関係を Fig. 7 の (A) に示した。また反応時間を 30 分とし反応温度を変えて熱処理した時のおのの収率と反応温度との関係を Fig. 7 の (B) に示した。また汙過後、粒子表面および粒子間に残存するアスファルト分を除去するため、ケーキをベンゼンで洗浄し乾燥した後の残渣収率も求め、点線で示した。熱処理が進むにつれガスおよび分解油の収率は増加するが、石炭質の一部が溶解している汙液の収率は減少し、最初のケーキの収率も減少した。しかしベンゼンで洗浄した後の残渣の収率は 380℃ 付近で極小値を示す変化をした。反応温度が高くなるにつれ、ケーキ収率とベンゼンで洗浄した後の残渣収率とが接近するのは、高温になるほど三池炭粒子が軟化し汙過により変形されて充てんが進行したためと思われる。従って反応温度が 420℃ の場合は、抵抗が大きくて汙過できなかった。ちなみに軟化しない太平洋炭の場合は

420℃ でも汙過可能であった。

原料 100 部のうち仕込み石炭は 33.3 部であるため、得られたケーキ収率および残渣収率は少なくない。従って低分子化された石炭質が充分マトリックス中に分散するよう、石炭に対し 10 倍量の K-VR を用いて同様の熱処理および汙過を行い、おのの収率を求め、またベンゼンで洗浄した後の残渣量から無灰の石炭基準の液化率を求め、Table 4 に示した。

石炭に対して 2 倍量のアスファルトを用いた場合はケーキ量は仕込石炭量より多かったが、多量のアスファルトを用いることによりケーキ収率は減少した（無灰基準で原料の 8.58% が仕込石炭）。また反応条件を選べば 50% 以上の液化率が得られることがわかった。

3.3.2 種々の溶媒を用いた三池炭の SP の汙過

次に溶媒の種類を変えて 400℃ で 30 分間三池炭のソルボリシスを行い、汙過した後の結果を Table 5 に示した。パラフィン系のミナス、大慶の減圧残油を用いた場合はガスおよび分解油の収率が少なく汙液の収率が多かったが、液化率は低かった。それに比べ、カフジ、クウェートの減圧残油を用いた場合は液化率が高く、用いる溶媒によって石炭との相互作用が異なることがわかった。

3.3.3 K-VR を用いた種々の石炭の SP の汙過

K-VR を用いて 400℃、30 分の条件で種々の石炭のソルボリシスを行い、汙過した後の結果を Table 6 に示した。三池炭やミルメラン炭などの粘着炭はケーキ収率も低く液化率が高いが、ビートリス炭やブラック

Table 4 Yield of products from direct filtration after solvolysis of Miike coal using K-VR (K-VR/Miike coal ratio; 10/1)

Reaction condition	Yield (d. a. f. raw material base %)				Liquefaction Yield (%)*
	Gas	Oil	Filtrate	Filter cake	
370℃-30min.	1.71	1.36	84.50	12.43	25.3
390℃-30min.	4.24	3.08	85.22	7.46	44.9
400℃- 0min.	4.23	1.60	85.76	8.41	42.4
400℃-15min.	5.49	2.91	85.27	6.33	48.5
400℃-30min.	5.86	4.91	84.80	4.43	50.5
400℃-60min.	7.96	9.68	76.38	5.98	51.1
410℃- 0min.	5.97	1.21	86.51	6.31	45.6
410℃-15min.	4.58	4.92	83.35	7.15	50.0
410℃-30min.	5.58	7.52	80.60	6.30	52.2
410℃-60min.	6.52	16.05	68.38	9.05	47.5

$$\text{*Liquefaction Yield} = \frac{\text{Coal fed} - \text{F. C.}}{\text{Coal fed} (1 - \text{Ash}(\%) / 100)} \times 100$$

where F. C.; amount of filter cake after washing by benzene

Table 5 Yield of products from direct filtration after solvolysis of Miike coal using various kind of asphalt as solvent at 400°C for 30 min. (Solvent/Miike coal ratio; 10/1)

Solvent	Yield (%)				Liquefaction Yield (%)
	Gas	Oil	Filtrate	Filter cake	
Minas-VR*	3.09	1.14	89.31	6.46	35.0
Taching-VR*	2.65	1.58	89.77	6.00	42.1
Khafji-AR**	5.64	15.85	73.06	5.45	44.8
Khafji-VR*	5.86	4.91	84.80	4.43	50.5
Kuwait-VR*	3.99	3.74	85.50	6.77	52.6

*VR; Vacuum Residue

**AR; Atomospheric Residue

Table 6 Yield of products from direct filtration after solvolysis of various kind of coals using K-VR at 400°C for 30min. (K-VR/coal ratio; 10/1)

Coal	Yield (%)				Liquefaction Yield (%)
	Gas	Oil	Filtrate	Filter cake	
Beatrice	4.96	2.31	81.33	11.40	1.7
Blackwater	4.75	3.58	80.94	10.73	9.2
Miike	5.86	4.91	84.80	4.43	50.5
Blair Athol	5.47	1.98	81.09	11.46	7.9
Millmerran	6.20	4.26	82.72	6.82	42.4
Taiheiyo	4.73	5.82	80.34	9.11	29.8
Yallourn	6.52	5.57	78.62	9.29	22.2

Table 7 Ash content of filtrate from direct filtration of SP using K-VR

Coal	Reaction condition	Solvent/coal ratio	Ash content (%)
Miike	390°C-30min.	2/1	0.03
"	400°C-30min.	"	0.02
"	410°C-30min.	"	0.02
"	400°C-60min.	10/1	0.02
"	410°C-30min.	"	0.02
Taiheiyo	400°C-30min.	"	0.06
"	410°C-30min.	"	0.04

ウォーター炭などの低揮発性強粘結炭の場合は液化率は低かった。また 400°C のソルボリシスを行った新夕張炭の場合は濾過できなかった。新夕張炭はきわめて軟化熔融性の高い石炭であるため、濾過可能な上限温度が三池炭よりさらに低いものと思われる。

3.3.4 K-AP を用いた三池炭の SP の濾過

三池炭 1 部に K-AP 2 部を用いて、390°C で 30 分間保持して得た SP の直接濾過は不可能であった。アスファルトピッチを用いたソルボリシスの場合、SP の粘度は高温でも 100~200 CP と非常に高いため²⁾、

溶媒で希釈しない直接の濾過は困難である。

最後に直接濾過で得られた濾液の灰分含有率を Table 7 に示した。いずれの場合も灰分含有率は 0.06 % 以下ときわめて低く、ソルボリシス反応後ただちに濾過を行えばシャープな灰分分離が可能ながわかった。

4. ま と め

SP に溶剤を加えて残渣粒子を濾過分離する方法を検討したが、反応温度が高くなるにつれ石炭は低分子化すると共に崩壊し、ケーキの平均比抵抗は 10^{13} m/kg のオーダまで増大しケーキの圧縮性もきわめて高くなった。しかし反応温度が 420°C になるとメソカーボンが石炭粒子の周囲に付着してくるため²⁾ ケーキの抵抗および圧縮性も再び減少し濾過速度も早くなった。可溶化が進み濾過が困難な SP の場合も、SP と溶剤の混合物にコークス粉末を濾過助剤としてボディフィードすれば、ケーキの圧縮性は低下し濾過速度が早くなることがわかった。

次に、ソルボリシス反応後 SP を溶剤で希釈せず、粘度の低い高温で直接減圧濾過する方法を検討した。K-VR を用いた三池炭のソルボリシスの場合、反応温

度が 360℃～410℃ の範囲において汙過は可能であった。350℃以下では粘度が高く、また420℃以上では三池炭が軟化溶解するため汙過できなかった。軟化しない太平洋炭の場合は 420℃ でも汙過は可能であった。汙液の灰分含有率はいずれも 0.06%以下と低く、シャープな分離ができた。今回はケーキの抵抗などを測定するに至らなかったが、汙液 80g が 4～5 分で得られたため、汙過速度は 0.3～0.09 kg/sec・m² 程度と推定され、重質なアスファルトを溶媒とする限り、操作の簡単な減圧汙過は有効な分離手段となると思われる。

文 献

- 1) 坂木, 長船, 有田, 垣山, 本田, 燃協誌, **58**, 343 (1979)
- 2) 長船, 坂木, 有田, 垣山, 本田, 燃協誌, **57**, 721 (1978)
- 3) 坂木, 安田, 有田, 垣山, 本田, 九工試報告, **27**, 1691 (1981)
- 4) 坂木, 有田, 垣山, 本田, 九工試報告, **25**, 1561 (1980)
- 5) 長船, 有田, 山田, 垣山, 本田, 田川, 安部, 燃協誌, **55**, 173 (1976)
- 6) 長船, 有田, 山田, 垣山, 本田, 田川, 燃協誌, **57**, 132 (1978)
- 7) S. Katz, B. R. Rodgers, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 407 (1976)
- 8) 杉本, 汙過と汙過助剤, 地人書館, p. 212～215 (1978)

Solvolysis of Coal by Petroleum Vacuum Residue (VIII)

—Separation of Solid Residue from Solvolysis Pitch by Filtration—

Tsuyoshi SAKAKI, Seiji ARITA, Hitoo KAKIYAMA and Hidemasa HONDA*

(Government Industrial Research Institute of Kyushu, *Science University of Tokyo)

SYNOPSIS: —The applicability of filtration method to the separation of solid residue from solvolysis pitch has been investigated.

After extraction of solvolysis pitch with benzene or quinoline, the slurry containing solvent insolubles was filtered at a constant pressure at 60℃. The average specific resistivity and the compressibility of filter cake increased with an increase in reaction temperature because of the disintegration of coal particles by solvolysis reaction. The order of the cake resistivity was 10¹¹—10¹² m/kg for solvolysis pitch from Miike coal and Khafji asphalt (1:2) at 380℃ for 30 min. On the other hand, for solvolysis pitch at 400℃, the cake resistivity was 10¹³ m/kg and the compressibility of the cake was 3.0, and in this case, it was found to be more difficult to separate solid residue by filtration. By the addition of coke powder to the slurry as a filter aid (body-feed), however, the compressibility of filter cake was lowered and filtration of the slurry became easy. From the slurry of solvolysis pitch obtained at a temperature above 420℃, the solid residue was easily removed by filtration because of the formation of hard carbonaceous mesophase on the surface of coal particles. The filtration rate of the slurry was about 0.2 kg/sec・m² at 60℃.

The direct filtration of solvolysis pitch at reduced pressure was carried out at a elevated temperature without solvent. In the case of Miike coal and Khafji asphalt, the filtration was possible in the range of 360℃ to 410℃, and the filtrate containing ash less than 0.06 wt% was obtained at the rate of 0.3—0.09 kg/sec・m².