

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 23758**

(54) Procédé pour mettre en solution du charbon.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 10 G 1/04.

(22) Date de dépôt 6 novembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 6 novembre 1979, n° P 29 44 689.7.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 8-5-1981.

(71) Déposant : RUTGERSWERKE AG, résidant en RFA.

(72) Invention de : Jürgen Stadelhofer et Heinz-Gerhard Franck.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Procédé pour mettre en solution du charbon.

L'invention concerne un procédé perfectionné pour mettre en solution des matériaux carbonés par traitement de charbon broyé avec des mélanges aromatiques ayant le point d'ébullition le plus élevé possible en utilisant une température et une pression élevées.

En raison de la pénurie croissante à long terme de pétrole et de gaz naturel, le charbon qui existe en abondance dans de nombreuses nations industrielles prend une importance croissante comme matière première de l'avenir. Dans lesdites nations industrielles, des organismes privés et publics s'occupent de technologies nouvelles et perfectionnées pour la transformation du charbon afin de permettre de remplacer le pétrole et le gaz naturel par le charbon. Un autre but à moyen terme de la sauvegarde des matières premières est l'utilisation croissante de la transformation de fractions lourdes d'huiles minérales en produits plus légers par un procédé thermique et catalytique, partiellement en utilisant de l'hydrogène moléculaire.

La pénurie prévue à long terme d'huile minérale et la tendance croissante qui en résulte à la transformation de fractions lourdes d'huiles minérales en essence et en fuel léger se traduisent par un fort besoin de technologies permettant la fabrication de produits de remplacement pour des résidus du pétrole, qui conviennent notamment comme matières premières pour la fabrication de produits carbonés. Pour ce qui est du charbon, on a proposé depuis longtemps des procédés d'extraction pour décendre et liquéfier du charbon afin de fabriquer de tels produits.

Dans ces procédés, le charbon est amené en contact intime avec un solvant, en utilisant une pression

et une température importantes, ce qui provoque la dissolution d'une grande partie du charbon. Le produit réactionnel est séparé du résidu riche en cendre et l'extrait de charbon pauvre en cendre peut alors
5 être utilisé comme matière première de bonne qualité, après avoir réglé les propriétés d'écoulement (viscosité, point de ramollissement) sur des valeurs appropriées, pour la fabrication de produits carbonés, par exemple des électrodes ou des fibres de carbone.

10 Comme solvants pour le charbon, on a proposé notamment des mélanges d'hydrocarbures avec de l'hydrogène disponible. De tels solvants, comme la tétraline ou des huiles anthracéniques hydrogénées, permettent de faire passer une grande partie du charbon sous
15 forme soluble. Dans la littérature technique, la partie dissoute est habituellement appelée fraction soluble dans la quinoléine du charbon mis en réaction. (G.O. Davies et al., Journal of the Inst. of Fuel, Sept. 1977, page 121).

20 Suivant ces procédés, en faisant réagir 3 parties de solvant et 1 partie de charbon, avec une pression et une température élevées, suivant le type du charbon, on peut obtenir jusqu'à 90 % du charbon mis en réaction sous forme soluble dans la quinoléine.

25 Ces procédés présentent cependant l'inconvénient que pour fabriquer les aromatiques hydrogénés, on doit prévoir un étage d'hydrogénation coûteux avant l'extraction proprement dite du charbon. Avec d'autres solvants, comme des résidus du traitement d'huiles
30 minérales ou des huiles anthracéniques traditionnellement utilisées, on n'obtient pas le rendement d'extraction des mélanges d'aromatiques hydrogénés, avec les pressions et les températures élevées indiquées dans la littérature, lorsqu'on n'utilise pas d'hydro-
35 gène moléculaire.

Il en résulte qu'il existe un besoin de solvants

dont la disponibilité est assurée à aussi long terme que possible et dont le pouvoir solubilisateur est aussi proche que possible du potentiel de solvatation des aromatiques hydrogénés même dans le cas de conditions douces.

Par conséquent, la présente invention se propose de fournir un procédé perfectionné pour dissoudre des matériaux carbonés solides en utilisant des solvants possédant un pouvoir de solvatation élevé pour produire des matières premières aromatiques à partir du charbon, par raffination à l'aide de solvants, dans des conditions de pression et de température particulièrement douces. L'invention se propose simultanément d'élargir la base des solvants dans ce but.

Ce problème est résolu suivant l'invention grâce à un procédé pour mettre en solution du charbon finement broyé ou d'autres matières premières carbonées similaires au moyen de solvants aromatiques, sous une pression et une température élevées, caractérisé en ce que pour la solubilisation on utilise comme solvant des distillats renfermant une proportion d'aromatiques à point d'ébullition le plus élevé possible provenant du traitement thermique/sous pression de brai de goudron de houille et/ou de résidus riches en aromatiques provenant de la pyrolyse de fractions de pétrole, avec un point d'ébullition moyen supérieur à 380°C.

Il s'agit d'un procédé dans lequel du charbon broyé est mouillé avec des mélanges d'aromatiques à point d'ébullition le plus élevé possible possédant un point d'ébullition moyen supérieur à 380°C, et est dissout sous une pression élevée et en augmentant la température. Le type de charbon peut varier dans une large gamme, mais on utilise de préférence cependant des houilles possédant une teneur élevée en produits volatiles, par exemple des charbons flambants gras ou des charbons flambants, comme matières premières. Ces

charbons représentent la plus grande partie de tous les gisements de charbon. Ils conviennent mal pour la production de coke de houille.

On peut cependant utiliser des charbons peu volatils, par exemple des charbons maigres, ou d'autres matières premières carbonées, par exemple du lignite, de la tourbe, des vieux pneus ou d'autres déchets contenant du carbone.

Dans ce procédé, le degré de broyage est d'importance secondaire. Suivant l'invention, comme solvants aromatiques, on utilise des distillats provenant du traitement de brai de goudron de houille ou de processus de transformation de résidus d'huiles minérales qui sont obtenus par exemple dans l'unité de cokéfaction retardée ou dans l'unité de craquage thermique (voir par exemple la demande de brevet allemand mise à l'inspection publique sous le n° 2 129 281 ou le brevet américain n° 3 547 804).

Cependant, on utilise notamment des distillats qui sont obtenus lors du traitement thermique/sous pression de brai de goudron de houille ou lors de la cokéfaction de brai sec.

On obtient du brai de goudron de houille lors de la distillation primaire de goudron de houille, dans une quantité de l'ordre de 50 à 55 %, avec un point de ramollissement compris entre 65 et 75°C (Krämer-Sarnow). Cependant, les brais qui se ramollissent dans cette gamme de températures ne conviennent pas directement pour être utilisés comme produits précurseurs du carbone, par exemple des liants pour électrodes, du brai sec ou du coke de goudron, mais doivent dans ce but être transformés, suivant des procédés connus, par un traitement thermique/sous pression (voir par exemple le brevet américain n° 2 985 577 et K. Raja, A.K. Moitra, Central Fuel Research Inst. News, Inde, 19, 1969, p. 57-63).

Lors de ces processus, on obtient comme distillats des mélanges d'hydrocarbures fortement aromatiques et à haut point d'ébullition. Ces mélanges d'hydrocarbures ont un point d'ébullition moyen supérieur à 380°C et bouillent par conséquent nettement au-delà des fractions d'huiles anthracéniques recommandées habituellement pour l'extraction du charbon.

D'après des études antérieures (premier document cité) avec des fractions d'huiles anthracéniques, on a déduit que le pouvoir solubilisateur d'aromatiques de goudron doit en principe augmenter lorsque le point d'ébullition du solvant augmente ; en outre, on a admis comme postulat que des aromatiques hydrogénés, tels que les huiles anthracéniques hydrogénées ou la tétraline, utilisés dans le procédé Pott-Broche (Ullmann, Encyklopädie der Techn. Chemie, Vol. 10, p. 570, 1958), ont un meilleur pouvoir solubilisateur que des mélanges d'aromatiques non hydrogénés.

Dans des études ultérieures, il s'est cependant avéré que la tendance mentionnée ci-dessus pour le pouvoir solubilisateur ne peut pas être étendue de façon générale au-delà des fractions d'huiles anthracéniques étudiées par Davies et al., étant donné que conformément à une telle loi, le brai de goudron de houille, en tant que mélange d'aromatiques de goudron à point d'ébullition maximum, devrait présenter le meilleur pouvoir solubilisateur pour le charbon, ce qui est démenti par l'exemple comparatif 3.

De façon surprenante, cependant, des distillats provenant de la transformation de brai de goudron de houille présentent un pouvoir solubilisateur extrêmement important dans des conditions (pression, température) très douces, pouvoir qui dans les conditions douces utilisées suivant l'invention est même supérieur à celui des aromatiques de goudron hydrogénés avec de l'hydrogène transférable.

De préférence, les composants réactionnels sont amenés en contact intime dans une proportion de 10 à 50 % de charbon broyé pour 90 à 50 % de distillat de brai à haut point d'ébullition, et réagissent à une
5 température de 200 à 500°C, sous une pression de 3 à 30 bars, pendant 0,5 à 5 heures, une grande partie du charbon prenant de ce fait une forme soluble dans la quinoléine.

Les conditions réactionnelles préférées sont une
10 température de 340°C et une pression de 10 bars.

Le produit de la réaction peut être séparé, par les technologies connues telles que la filtration, la distillation ou le dépôt accéléré par un promoteur, en un extrait de charbon pauvre en cendre qui con-
15 vient pour la fabrication de produits carbonés tels que du coke pour électrodes, des liants et des fibres de carbone, et un résidu riche en produits minéraux. Le réglage des propriétés d'écoulement du produit de la réaction peut se faire sans problème au moyen de
20 mélanges aromatiques provenant du goudron, par exemple de l'essence de genièvre ou des huiles anthracéniques.

Le procédé suivant l'invention sera mieux compris à l'aide des exemples suivants qui ne sont pas limitatifs. L'exemple 4 est un exemple comparatif qui montre
25 que les solvants suivant l'invention ont un meilleur pouvoir solubilisateur que les aromatiques hydrogénés dans les conditions douces suivant l'invention.

Le traitement appelé traitement thermique/sous pression désigne un traitement par la chaleur, avec
30 utilisation éventuelle d'une pression.

EXEMPLE 1.

Dans un autoclave à agitateur pouvant être chauffé, on fait réagir 1 partie de charbon flambant gras finement broyé (type Westerholt ; teneur en cendre :
35 4,6 % ; teneur en eau : 1,9 % ; teneur en produits volatils dépourvus d'eau et de cendres : 38,1 %) avec

3 parties de distillat de brai provenant du traitement thermique/sous pression de brai de goudron de houille. Le distillat de brai peut être caractérisé par le comportement à l'ébullition suivant :

- 5 Début de l'ébullition : 305°C ; 20 % à 387°C ; 50 % à 416°C ; 80 % à 455°C.

Après un temps de réaction de 3 heures, on refroidit l'autoclave et on évacue la pression du récipient réactionnel.

- 10 D'autres paramètres de l'expérience et certains résultats typiques sont donnés dans le tableau 1.

EXEMPLE 2.

On procède comme dans l'exemple 1.

- 15 Comme solvant, on utilise un distillat qui est obtenu lors de la cokéfaction de brai sec pour la fabrication de coke de goudron par distillation du distillat du coke de goudron.

Ce distillat fortement aromatique peut être caractérisé par le comportement à l'ébullition suivant :

- 20 Début de l'ébullition : 302°C ; 20 % à 390°C ; 50 % à 424°C ; 80 % à 460°C.

Les degrés de désagrégation du charbon pouvant être obtenus avec ce solvant sont indiqués dans le tableau 2 à l'aide de plusieurs résultats d'expérience.

- 25 EXEMPLE 3 (exemple comparatif).

On procède comme dans les exemples 1 et 2.

Comme solvant, on utilise un brai de goudron de houille typique qui est obtenu par distillation continue de goudron de houille.

- 30 (Point de ramollissement : 73°C ; IQ : 3,6 %).

Cette expérience comparative montre qu'une conclusion générale n'est pas admissible quant à l'augmentation du pouvoir solubilisateur avec un domaine d'ébullition plus élevé (tableau 3).

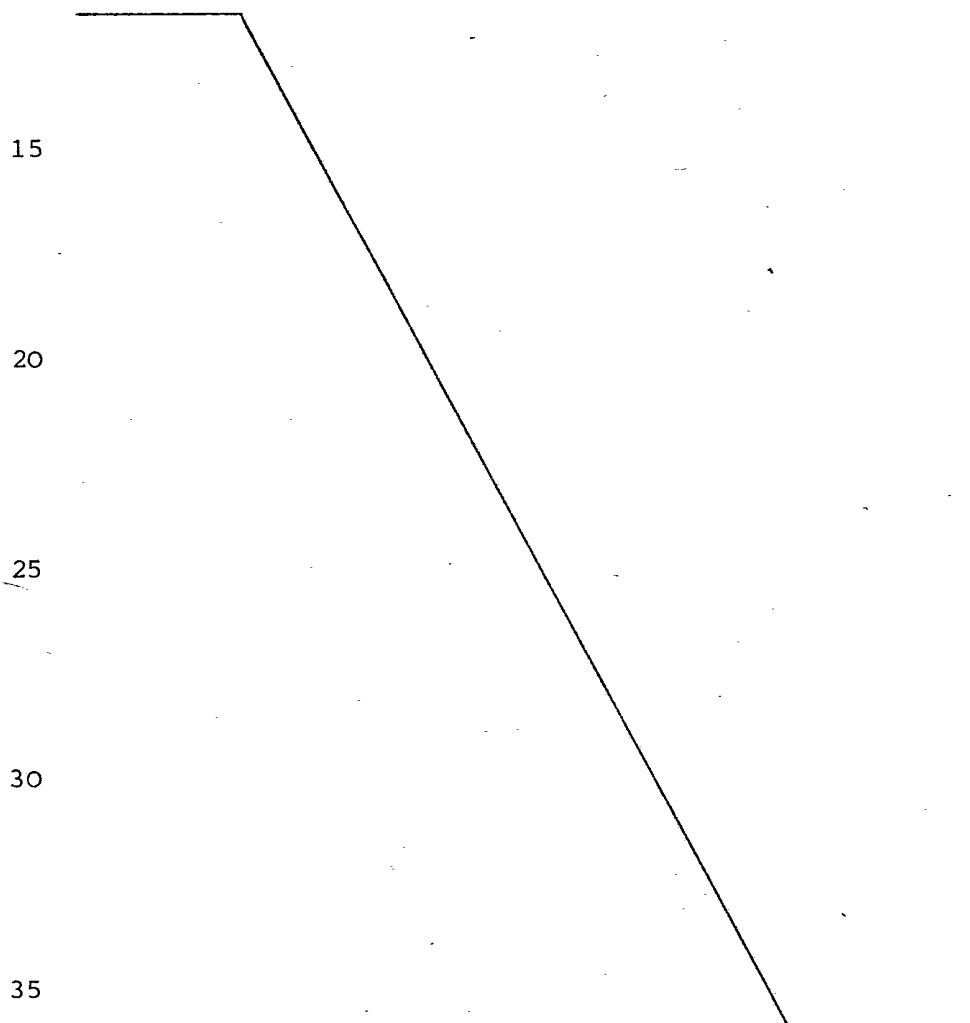
- 35 EXEMPLE 4 (exemple comparatif).

On procède comme dans les exemples 1 et 2.

Comme solvant, on utilise de la tétraline (tétra-hydronaphtaline). Les conditions réactionnelles et les degrés de désagrégation du charbon sont indiqués dans le tableau 4.

5 On peut voir que ce solvant de charbon auquel on attribue le meilleur pouvoir solubilisateur de charbon est nettement inférieur aux solvants utilisés suivant l'invention dans les conditions douces pouvant être réalisées de façon simple du point de vue technique.

10 Dans les tableaux, IQ signifie insoluble dans la quinoléine et IT signifie insoluble dans le toluène.



T A B L E A U 1

Conditions réactionnelles et caractéristiques de la production suivant l'exemple 1.

Température de la réaction (°C)	Pression max. de la réaction (bar)	Rendement en produit (%)	Caractérisation du produit (%) I.Q. I.T.	Degré de désagrégation du charbon (%) (considéré comme soluble dans la quinoléine)
300	7	98	7,2 25,2	73
340	10	98	5,5 23,2	80

9

T A B L E A U 2

Conditions réactionnelles et caractéristiques de la production suivant l'exemple 2.

Température de la réaction (°C)	Pression max. de la réaction (bar)	Rendement en produit (%)	Caractérisation du produit (%) I.Q. I.T.	Degré de désagrégation du charbon (%) (considéré comme soluble dans la quinoléine)
300	8	98	7,5 26,1	72
340	11	98	6,5 23,5	76

T A B L E A U 3

Conditions réactionnelles et caractéristiques de la production suivant l'exemple 3.

Température de la réaction (°C)	Pression max. de la réaction (bar)	Rendement en produit (%)	Caractérisation du produit (%) I.Q.	Degré de désagrégation du charbon (%) (considéré comme soluble dans la quinoléine)
---------------------------------	------------------------------------	--------------------------	--	--

300	7	98	11,4	71
340	14	98	11,5	71

10

T A B L E A U 4

Conditions réactionnelles et caractéristiques de la production suivant l'exemple 4.

Température de la réaction (°C)	Pression max. de la réaction (bar)	Rendement en produit (%)	Caractérisation du produit (%) I.Q.	Degré de désagrégation du charbon (%) (considéré comme soluble dans la quinoléine)
---------------------------------	------------------------------------	--------------------------	--	--

300	8	98	16,6	34
340	12	98	14,8	41

2468636

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour mettre en solution du charbon finement broyé ou d'autres matières premières carbonées similaires au moyen de solvants aromatiques, sous une pression et une température élevées, caractérisé en ce que pour la solubilisation, on utilise comme solvant des distillats renfermant une proportion d'aromatiques à point d'ébullition le plus élevé possible provenant du traitement thermique/sous pression de brai de goudron de houille et/ou de résidus riches en aromatiques provenant de la pyrolyse de fractions de pétrole, avec un point d'ébullition moyen supérieur à 380°C.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en contact intime 10 à 50 % en poids de charbon broyé et 90 à 50 % en poids de distillat de brai à haut point d'ébullition, et qu'on laisse réagir à 200-500°C, à une pression comprise entre 3 et 30 bars, pendant 0,5 à 5 heures.

3. Procédé suivant les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction se déroule à une température de 340°C et une pression de 10 bars.