

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 82 06063

⑭ Procédé de préparation d'un mélange d'une matière solide carbonée en particules et d'un catalyseur d'hydrogénation.

⑮ Classification internationale (Int. Cl. ³). B 01 J 37/04; C 10 G 1/06.

⑯ Date de dépôt 7 avril 1982.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : RFA, 8 avril 1981, n° P 31 14 168.4.

⑳ Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 41 du 15-10-1982.

㉑ Déposant : Société dite : THE BRITISH PETROLEUM COMPANY PLC, société de droit britannique, résidant en Grande-Bretagne.

㉒ Invention de : Peter Budahn et Jörn Ehlers.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : Cabinet Madeuf, conseils en propriété industrielle,
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer un mélange d'une matière carbonée solide en particules et d'un catalyseur d'hydrogénation.

La matière obtenue peut être utilisée en tant que catalyseur d'hydrogénation sur support ou, en particulier lorsque la matière carbonée consiste en charbon, en tant que matière première auto-catalysée qu'on envoie à l'hydrogénation.

Un procédé pour l'hydrogénation en phase liquide du charbon a été mis au point par la firme I.G. Farbenindustrie A.G. (en abrégé ci-après "IG") et exploité à l'échelle industrielle jusqu'à l'année 1945. En 1973, ce procédé a suscité un nouvel intérêt et a fait l'objet de nouvelles études. Le nouveau procédé IG résultant de ces études opère, comme l'ancien procédé IG, avec un catalyseur au fer, peu coûteux.

Pour la préparation du catalyseur, on broie de l'oxyde ferrique ("Bayermasse", de la firme Bayer, 2 % en poids par rapport au charbon exempt de cendres et d'humidité) avec le charbon dans un broyeur à boulets.

On pulvérise alors sur le charbon finement broyé une solution aqueuse de sulfate ferreux (1 % en poids par rapport au charbon exempt de cendres et d'humidité). La répartition du catalyseur sur le charbon est mauvaise de sorte qu'il faut des quantités relativement fortes de catalyseur pour parvenir à un taux de conversion élevé du charbon en produits liquides.

Des travaux antérieurs dans le domaine de la liquéfaction du charbon ont montré que le taux de conversion (transformation du charbon en produits liquides et gazeux) dépendait de facteurs variés tels que la température, la pression partielle d'hydrogène, la présence et la nature d'un "solvant donneur d'hydrogène" et la présence et la nature d'un catalyseur.

Une étude approfondie de l'influence des divers facteurs a été faite par Charles O. Hawk "Hydrogenation of Coal in the Batch Autoclave", Washington I, US Dept. of

Mines, 1965. Selon cette étude, l'activité d'un catalyseur dépend non seulement de sa nature mais également de sa répartition. L'auteur examine alors les divers procédés permettant d'appliquer un catalyseur sur le charbon : cf.
5 Charles O. Hawk, loc. cit., pages 5 et suivantes.

1. Imprégnation

Ce procédé permet une distribution uniforme du catalyseur sur le charbon. On forme une suspension en agitant le charbon finement broyé avec une solution aqueuse du
10 catalyseur. On évapore ensuite l'eau et on disperse le catalyseur à l'état de fine division sur le charbon. Toutefois, les dépenses d'énergie résultant de l'évaporation de l'eau sont trop fortes pour une utilisation à l'échelle industrielle.

15 En utilisant des solvants organiques polaires, on pourrait diminuer les frais en raison des enthalpies d'évaporation plus faibles. Toutefois, le chlorure ferrique est le seul sel minéral de fer qui soit suffisamment soluble dans les solvants organiques. Malheureusement, les ions
20 chlorure ont tendance à désactiver les catalyseurs au fer; en outre, ils sont corrosifs. C'est la raison pour laquelle cette tentative n'a pas connu de succès. Une situation analogue existe pour d'autres métaux catalytiques.

2. Le mélange dans un broyeur à boulets

25 Dans ce procédé, le catalyseur est finement broyé dans un broyeur à boulets avec du charbon lui-même broyé au préalable. Même avec de longues durées de passage, la dispersion du catalyseur sur le charbon est moins bonne que dans le cas de l'imprégnation. Un procédé analogue a été
30 exploité à l'échelle industrielle dans le procédé IG ci-dessus.

3. Le mélange dans un mélangeur basculant

Lorsqu'on ajoute le catalyseur finement broyé au charbon finement broyé dans un mélangeur basculant, il ne
35 se produit qu'un simple mélange. Ce mode opératoire a été utilisé pour le mélange d'un oxyde de fer ("Bayermasse", "Luxmasse", minerai de fer des marais) dans le procédé IG.

De tous les procédés dont il est question ici, celui-ci conduit à la plus mauvaise répartition du catalyseur.

4. Procédé par fusion

On ajoute du sulfate ferreux heptahydraté au charbon finement broyé avant séchage. Au cours du chauffage et séchage subséquent, le sel fond dans sa propre eau de cristallisation et précipite sur le charbon au cours de l'évaporation de l'eau.

5. Procédé par pulvérisation

Ce procédé a déjà été mentionné. La répartition est meilleure que dans le procédé par fusion mais nettement moins bonne que dans le procédé par imprégnation.

6. Catalyseurs solubles dans l'huile

On peut parvenir à une meilleure répartition en utilisant une suspension charbon/huile et un catalyseur soluble dans l'huile. Lorsqu'on le chauffe à la température d'hydrogénation (400 à 500°C) le composé soluble dans l'huile se décompose et le catalyseur se dépose à l'état de fine division sur le charbon. On utilise principalement de cette manière des sels métalliques d'acides gras insaturés, d'acides sulfoniques, d'acides naphthéniques et de phénols. Toutefois, le prix élevé de ces composés ne permet pas leur utilisation à l'échelle industrielle.

7. Application d'émulsions

Dans le procédé dit par émulsion, on émulsionne une solution aqueuse du catalyseur avec l'huile de dispersion de la suspension charbon/huile. Lorsqu'on chauffe à la température d'hydrogénation, l'émulsion se décompose et le catalyseur précipite sur le charbon. Dans le procédé décrit dans le DE 2 808 561, on utilise pour la formation du catalyseur du molybdate d'ammonium et du sulfate ferreux heptahydraté. Selon la solubilité du sel, il faut jusqu'à 30 % d'eau, par rapport au charbon, pour former l'émulsion. La forte teneur en humidité conduit à une diminution correspondante marquée de la pression partielle d'hydrogène dans les conditions d'hydrogénation du charbon. En outre, ce procédé est très exigeant relativement à la qualité de

l'émulsion; ce n'est qu'avec des émulsions très fines qu'on parvient à une distribution suffisante du catalyseur.

La présente invention concerne un procédé pour préparer un mélange d'une matière solide carbonée en particules et d'un catalyseur d'hydrogénation, procédé qui comprend les stades opératoires suivants : on met les particules de la matière carbonée en contact avec une solution aqueuse d'un sel d'un métal hydrogénant, on convertit le sel en un dérivé peu soluble puis on élimine l'eau.

Les matières carbonées qu'on préfère sont les charbons durs, et en particulier les charbons bitumineux.

Ces matières peuvent être utilisées pour catalyser leur propre hydrogénation et/ou l'hydrogénation d'autres produits.

Parmi les autres produits qu'on peut hydrogéner isolément ou avec le charbon, on citera des fractions lourdes obtenues par hydrogénation du charbon, en particulier les fractions bouillant dans l'intervalle de 260 à 550°C, les fractions lourdes et résidus provenant du pétrole, du pétrole lourd, du pétrole de sable bitumineux de fractions de goudron de houille et de brais.

On peut également utiliser différents types de coques en tant que matières carbonées. Toutefois, ces matières font principalement fonction de supports pour le catalyseur à l'état de fine division et restent pratiquement non converties au cours des réactions d'hydrogénation.

De préférence, le dérivé peu soluble en lequel on convertit le sel est un hydroxyde ou un sulfure.

La précipitation du métal catalytique à l'état d'hydroxyde peut être réalisée par addition d'un alcali, en quantité restreinte au volume nécessaire pour provoquer la précipitation du métal. Si, en même temps, on fait passer de l'hydrogène sulfuré, le métal se dépose habituellement à l'état de sulfure. L'hydroxyde ou sulfure du métal précipite à l'état de fine division, colloïdal, et est adsorbé par la matière carbonée.

On a constaté avec surprise qu'il se produisait une

adsorption pratiquement complète du catalyseur finement dispersé sur la matière de sorte qu'à la filtration, on ne trouve pas de composés métalliques dans le filtrat aqueux ou bien on ne trouve que les quantités correspondant au produit de solubilité. La filtration n'est pas essentielle pour l'élimination de l'eau, on peut également se servir d'un hydrocyclone.

Si l'on utilise un charbon à forte teneur en soufre, il suffit de précipiter le catalyseur à l'état d'hydroxyde. Celui-ci réagit dans les conditions de l'hydrogénation du charbon avec les composés du soufre présents dans ce dernier avec formation in situ d'un sulfure métallique à haute activité. Un autre avantage résultant de cette réaction réside en ce que le soufre est combiné chimiquement.

Par contre, avec un charbon à faible teneur en soufre, il est préférable de précipiter en présence d'hydrogène sulfuré.

On peut améliorer l'activité à l'hydrogénation du mélange de la matière carbonée et du catalyseur d'hydrogénation en broyant les mélanges par exemple dans un broyeur à boulets.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la matière carbonée est mise en suspension dans la solution aqueuse contenant le sel métallique. Pour que la teneur en humidité du mélange reste aussi basse que possible, on doit utiliser une solution du sel métallique à forte concentration.

Le rapport de la quantité de la solution aqueuse de catalyseur à la quantité de matière carbonée se situe avantageusement dans l'intervalle de 0,1:1 à 2,0:1, de préférence dans l'intervalle de 0,3:1 à 0,7:1.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le sel métallique peut être dissous dans la phase aqueuse d'une émulsion eau-dans-l'huile. On obtient de cette manière un système qui comprend la matière carbonée en particules en suspension, la solution du sel métallique et de l'huile.

Après réglage du pH de la phase aqueuse, on introduit de l'hydrogène sulfuré : il y a précipitation de

sulfure métallique colloïdal qui est adsorbé par la matière. A l'introduction de l'hydrogène sulfuré ou au plus tard au cours du chauffage du système en émulsion/suspension, l'émulsion est brisée. L'eau est ensuite éliminée, 5 par exemple à l'aide d'un hydrocyclone ou de préférence, comme on le verra en référence à la fig. 2 des dessins annexés, par chauffage dans un stade préliminaire de l'installation de conversion.

Du fait que le sulfure métallique précipite de l'émulsion à l'état colloïdal, il n'est pas nécessaire, contrairement au procédé décrit dans le DE-OS 2 808 561, de former une émulsion finement dispersée : une émulsion en dispersion grossière convient. L'émulsion peut être formée par des techniques connues, par exemple des secousses, un 15 battage, une agitation, un mélange turbulent, l'injection d'une phase dans l'autre ou les vibrations. On peut faciliter la formation de l'émulsion en ajoutant des agents émulsionnants. L'utilisation de sulfates métalliques dans des solutions diluées d'acide sulfurique peut avoir des avantages si les huiles utilisées pour la formation de l'émulsion 20 contiennent des composés azotés basiques. Ceux-ci réagissent avec l'acide sulfurique en formant des agents tensioactifs cationiques qui constituent d'excellents agents émulsionnants.

L'huile composant de cette émulsion est de préférence 25 une fraction lourde obtenue par l'hydrogénation du charbon et qui bout dans l'intervalle de 260 à 550°C. Cependant, on peut aussi utiliser des fractions lourdes et résidus provenant du pétrole brut, du pétrole brut lourd, du pétrole 30 de sable bitumineux, de fractions de goudron de houille et de brais.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la matière carbonée est mise en suspension dans l'huile, la solution aqueuse du sel du métal hydrogénant est émulsionnée 35 avec l'huile, l'émulsion est mélangée avec la suspension et le sel est ensuite converti en dérivé peu soluble.

L'eau contenue dans le système est ensuite de

préférence éliminée par évaporation.

Parmi les sels métalliques hydrosolubles qui conviennent, on citera ceux du fer, de l'étain, du molybdène, du cobalt, du nickel, du zinc, du vanadium, du tungstène, du chrome et de l'antimoine. On utilise de préférence les sulfates.

La combinaison d'un sel de fer et d'un sel d'un autre métal hydrogénéant, de préférence l'étain, est particulièrement avantageuse.

Les catalyseurs contenant du fer en combinaison avec de l'étain, du molybdène, du nickel, du cobalt ou du zinc apportent un autre avantage sous la forme de sulfures à haute activité. Si on les utilise pour hydrogéner une dispersion charbon/huile dans laquelle l'huile de la dispersion est un distillat lourd provenant d'une opération antérieure d'hydrogénation du charbon, le produit contient une concentration relativement forte de substances donneuses d'hydrogène. Auparavant, pour parvenir à cette concentration, il fallait une opération séparée d'hydrogénation. On sait qu'une forte proportion de composés donneurs d'hydrogène a un effet avantageux sur le taux de conversion, le rendement en distillat et même la qualité du produit.

Le catalyseur contenant de l'étain se distingue par une haute activité d'hydrogénation et de craquage conduisant à la formation préférentielle de produits légers.

Les catalyseurs peuvent être utilisés aux proportions suivantes (exprimées en métal contenu dans le catalyseur, par rapport à la matière carbonée ou au mélange de matière carbonée et d'hydrocarbure soumis à la conversion) :

	% en poids		% en poids
30 Fer	0,5 - 5	de préférence	1 - 3
Etain	0,01 - 1	"	0,05 - 0,1
Molybdène	0,01 - 1	"	0,05 - 0,1
Cobalt	0,01 - 1	"	0,05 - 0,1
35 Nickel	0,1 - 2	"	0,1 - 0,5
Zinc	0,1 - 2	"	0,1 - 1
Vanadium	0,1 - 2	"	0,1 - 1
Tungstène	0,1 - 2	"	0,1 - 1
Antimoine	0,05 - 2	"	0,1 - 1

Les autres métaux sont de préférence utilisés avec le fer.

L'addition d'un composé du calcium à l'état de fine division, de préférence le nitrate, en petites proportions, par exemple en proportions de 0,1 à 0,5 % en poids de Ca, par rapport au poids de la matière carbonée, peut accroître
5 l'activité du catalyseur. Toutefois, il faut prendre des précautions car l'addition de composés du calcium, en particulier en fortes quantités, peut susciter à des problèmes résultant de la déposition de carbonate de calcium dans les parties de l'appareillage placées à la suite. Le composé
10 du calcium peut être ajouté avant, durant ou après la préparation du mélange de la matière carbonée et du catalyseur.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description détaillée donnée ci-après en référence aux figures des dessins
15 annexés sur lesquels :

La fig. 1 représente un cycle opératoire complet d'une installation d'hydrogénation du charbon dans laquelle le catalyseur est précipité sur le charbon à partir d'une suspension aqueuse.

20 La fig. 2 représente une installation d'hydrogénation du charbon dans laquelle le catalyseur est précipité sur le charbon à partir d'une émulsion eau-dans-l'huile.

Le cycle opératoire représenté à la fig. 1 a été conçu de manière à donner uniquement des petites quantités
25 d'eau à la sortie. En référence à cette figure, le charbon en particules est amené par le conduit 1 et la solution aqueuse de catalyseur par le conduit 2 au stade I dans lequel on forme une dispersion aqueuse de charbon à forte teneur en substances solides.

30 La séparation de l'eau est favorisée par le caractère hydrophobe des charbons durs utilisés de préférence, de sorte qu'une opération de séparation simple telle qu'une filtration ou un passage à l'hydrocyclone donne satisfaction. L'humidité résiduelle, au maximum 20 %, peut être
35 éliminée par des techniques classiques.

L'opération du stade I peut être effectuée comme une opération de broyage au mouillé dans laquelle on utilise

de longs broyeurs tubulaires à boulets comme dans la pratique de l'industrie des ciments.

La dispersion de charbon formée est pompée par le conduit 3 au stade II et mélangée intimement à cet endroit
5 avec de l'eau de recyclage contenant du sulfure d'hydrogène. Il y a alors précipitation du catalyseur à l'état de sulfure métallique.

La suspension aqueuse passe ensuite par le conduit
10 4 au stade III pour séparer de l'eau, ce qui est effectué comme décrit ci-dessus. L'effluent aqueux contenant le sulfure d'hydrogène est recyclé par le conduit 5 au stade II. La concentration en sulfure d'hydrogène de l'eau de recyclage est réglée de manière que la concentration en catalyseur et la concentration en hydrogène sulfuré soient
15 aussi basses que possible dans l'effluent ou dans le conduit 10. Le pH de l'eau de recyclage est réglé à la valeur optimale pour la précipitation dans le conduit 7.

Le charbon séparé passe ensuite par le conduit 8 au stade IV, c'est-à-dire le séchoir à charbon.

20 Le charbon séché supportant le catalyseur à l'état de fine division est envoyé par le conduit 9 à une opération d'hydrogénation en phase liquide (stade V). Lorsqu'on utilise des catalyseurs coûteux, il peut être avantageux de les séparer par des techniques connues des cendres résultant de la gazéification des résidus (stade VII) et de
25 les recycler par le conduit 11.

L'huile de la dispersion amenée par le conduit 12 pour la formation de la dispersion charbon/huile peut consister en totalité ou en partie en fractions de produits
30 lourds provenant du stade VI.

En outre, il peut être avantageux, pour diminuer la quantité de l'effluent aqueux évacué par le conduit 6, de recycler au stade I une partie de l'eau provenant du stade de séparation de l'eau par le conduit 10 avant l'addition
35 de l'hydrogène sulfuré, et de la réutiliser pour la formation de la dispersion aqueuse de charbon. Cette option est possible si l'on n'utilise pas un excès de sulfure

d'hydrogène ou si l'on n'en utilise qu'un léger excès.

En référence maintenant à la fig. 2 des dessins annexés, l'installation pour l'hydrogénation du charbon représentée dans cette figure comprend un réservoir 13 dans lequel le charbon broyé et séché au préalable est mélangé avec de l'huile de dispersion (distillat de liquéfaction du charbon bouillant dans l'intervalle d'environ 350 à 550°C). Il y a formation d'une émulsion de l'huile de dispersion et d'une solution aqueuse concentrée de sel métallique dans un émulsifieur 14. Cette émulsion est ajoutée dans le réservoir 15 à la dispersion de charbon et d'huile provenant du réservoir 13 avec formation d'une émulsion à faible concentration en eau. La teneur en eau de l'émulsion dépend de la solubilité du sel métallique utilisé. Habituellement, dans le réservoir de mélange 15, la concentration est d'environ 2 à 20, plus spécialement de 4 à 10 % en poids (par rapport au poids sec du charbon). Dans le réservoir de mélange 15, on introduit par un conduit 16 de l'hydrogène sulfuré. Un réglage du pH peut être nécessaire. La suspension émulsion/charbon est ensuite chauffée dans les échangeurs de chaleur 17 et 18 ou par mélange avec un courant de produit chaud amené par le conduit 20, à un niveau tel que l'excès d'hydrogène sulfuré, l'eau et les composants très volatils de l'huile de dispersion sont éliminés dans le séparateur 19 sous la pression opératoire (100 à 300 bars). Ces substances sont séparées dans un séparateur 21.

De préférence, la teneur en substances solides dans le réservoir de mélange 15 est au maximum de 60 % en poids et de préférence de 35 à 55 % en poids lorsqu'on utilise du charbon. Si on utilise comme huiles de dispersion des huiles lourdes, il faut travailler à de plus basses teneurs en substances solides, selon la nature de ces huiles.

L'introduction d'une fraction de produit bouillant à peu près dans l'intervalle de 260 à 400°C par un conduit 20 permet de régler la qualité de l'huile de dispersion, car la proportion maximale des composants donneurs

d'hydrogène est contenue dans cette fraction. Comme on le verra par la suite, les catalyseurs préparés conformément à l'invention et dans lesquels le fer est combiné avec de l'étain, du molybdène, du nickel, du cobalt ou du zinc, 5 ont un autre avantage : au cours de l'hydrogénation, la concentration des composants donneurs d'hydrogène est considérablement accrue.

L'huile amenée par les conduits 22 et/ou 23 et également 24 ou 25 pour la formation de la suspension charbon/ 10 huile ou de l'émulsion solution de catalyseur/huile peut consister en totalité ou en partie en fractions de produits lourds obtenues par hydrogénation du charbon.

Le reste des opérations exploite des techniques classiques d'hydrogénation du charbon et est représenté 15 schématiquement à la fig. 2.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

Mode opératoire expérimental

20 La matière carbonée est un charbon bitumineux flam-
bant séché par l'azote en lit fluidisé puis broyé en un
produit à une dimension de particule maximale de 0,2 mm, à
partir duquel on sépare par tamisage une fraction à une di-
mension de particule dans l'intervalle de 0,125 à 0,04 mm.

25 Le charbon a les propriétés suivantes :

teneur en humidité	10 %
cendres	10 %
fer	1 %
soufre	1 %
30 chlore	0,4 %
azote	1,4 %
calcium	0,4 %
carbone	73 %
hydrogène	5,3 %
35 dimension de particule	0,125 à 0,04 mm
densité apparente à l'état tassé : environ	0,5 à 0,6 g/ml.

On procède à des essais d'hydrogénation du charbon

dans un autoclave en 1 heure à 450°C sous une pression d'hydrogène de 300 bars et à un rapport charbon/huile de 2:3. On utilise comme huile de dispersion de l'huile anthracénique bouillant de 260 à 350°C, rapport atomique C/H environ 0,98, obtenue par liquéfaction du charbon.

Les produits sont traités de la manière suivante.

Analyse des gaz

Lorsque l'autoclave est ouvert, les gaz sont recueillis, un échantillon des gaz prélevé et la teneur en hydrocarbures en C 1-C 5 déterminée par chromatographie en phase gazeuse.

Distillation

Le produit est homogénéisé et fractionné par distillation jusqu'à 100°C à pression normale et 100°C sous vide. Les produits gazeux obtenus en cours de distillation sont inclus dans les rendements en gaz indiqués.

Taux de conversion

Un échantillon du produit total, y compris l'huile de dispersion résiduelle, est extrait au Soxhlet pendant 20 heures par le toluène. On pèse la fraction insoluble et on détermine le taux de conversion par le pourcentage en poids de la fraction insoluble par rapport à la quantité de charbon utilisée, à l'exclusion de l'humidité et des cendres, après avoir pris en compte la teneur en cendres et en catalyseur de la fraction insoluble.

Teneur en asphaltènes

La détermination est faite, selon le mode opératoire de la norme allemande DIN 51 595, sur l'extrait obtenu au Soxhlet.

Rendement en extrait

La fraction du produit qui est soluble dans le toluène chaud mais ne peut pas être distillée est considérée comme étant l'extrait.

Exemple 1

35 Essais 1 à 3

Dans les essais 1 et 2, on décrit la préparation des mélanges charbon/catalyseur de la technique antérieure et

dans l'essai 3 cette préparation par le procédé en suspension aqueuse selon l'invention.

Essai 1

On broie 1 kg de charbon en particules et 45,8 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pendant 6 heures dans un broyeur à boulets tournant à la vitesse de 1,3 tours/s. Le chargement du broyeur est d'environ 50 %.

Essai 2

On mélange 1 kg de charbon en particules avec une solution de 45,8 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans 175 litres d'eau. On agite le mélange pendant 2 heures. On élimine ensuite l'eau par évaporation à l'étuve à vide.

Essai 3

On mélange 15,5 g de charbon avec 40 ml d'eau et 8,1 ml d'une solution contenant 100 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre et on agite pendant 15 mn. On ajoute ensuite 15 millimoles de NaOH 0,1N et on introduit environ 40 ml d' H_2S à l'état gazeux afin de précipiter le sulfure ferreux sur le charbon. Le mélange obtenu est ensuite filtré et séché.

Les produits des essais 1, 2 et 3 ont ensuite été soumis à l'hydrogénation dans un autoclave comme décrit ci-dessus.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau ci-après.

Essai N°	Catalyseur	Taux de conversion, %	Rendement en gaz, %	Rendement en distillat, %	Rendement en asphaltène, %
1	1% de Fe (broyé au broyeur à boulets)	78,0	15,5	24,1	23,8
2	1% de Fe (par imprégnation)	83,2	17,0	26,7	19,3
3	1% de Fe (selon l'invention) *	83,4	16,2	34,5	22,0

* suspension charbon/eau; fer précipité à l'état de sulfure.

Toutes les indications de pourcentage rapportées dans le tableau I pour le rendement et le taux de conversion se rapportent à la quantité de charbon mise en oeuvre (exempt d'humidité et de cendres).

- 5 Les essais n^os 1 et 2 sont conformes à la technique antérieure et l'essai 3 conforme à l'invention. Avec le mélange charbon/catalyseur préparé conformément à l'invention, on obtient un plus fort rendement en distillat. Cela prouve que le sulfure ferreux précipité conformément à
- 10 l'invention est plus actif que le sulfate ferreux appliqué par imprégnation et converti en sulfure ferreux dans les conditions de l'hydrogénation du charbon.

Essai 4

- On dissout 25 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 0,95 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 700 ml d'eau. On ajoute 500 g de charbon par petites portions sous agitation vigoureuse. Lorsque l'addition est terminée, on agite la suspension pendant 30 mn avec une intensité accrue. On règle alors le pH à 9 par addition d'ammoniaque concentrée. Immédiatement après, on
- 20 fait barboter H_2S pendant 35 mn sous agitation. On filtre ensuite la dispersion et on sèche le résidu à 105°C . Il contient 1 % en poids de Fe et 0,1 % de Sn.

Essais 5 à 7

- On prépare de manière analogue des mélanges charbon/catalyseur à partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de sels d'autres métaux en quantités calculées pour donner les concentrations rapportées dans le tableau II ci-après :

<u>Essai N^o</u>	<u>Autre sel métallique</u>
5	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
30 6	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dans l'essai 7, le pH est réglé à 7 avant introduction d' H_2S .

- L'essai 8 est un autre essai comparatif, sortant du
- 35 cadre de l'invention. Dans cet essai, le sulfate ferreux est ajouté à l'oxyde de fer du commerce "Bayermasse" par le mode opératoire par imprégnation de la technique antérieure.

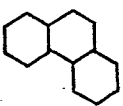
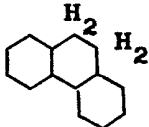
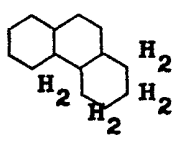
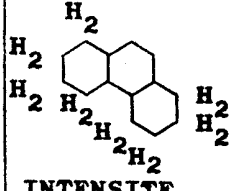
Les produits obtenus dans les essais 4 à 8 ont ensuite été soumis à hydrogénation dans un autoclave comme décrit plus haut. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau II ci-après (voir page 18).

5 Les combinaisons d'étain, de cobalt, de nickel et de zinc avec du fer manifestent des avantages surprenants, spécialement pour ce qui concerne le rendement en la seconde fraction, comparativement au catalyseur de l'IG de l'essai 8.

10 Toutes les indications de % données pour le rendement et le taux de conversion se rapportent à la quantité de charbon utilisée (exempt d'humidité et de cendres). Les chiffres qui, dans certains cas sont négatifs pour la troisième fraction de distillats s'expliquent par le fait
15 qu'une partie de l'huile de dispersion est convertie et que la quantité d'huile de dispersion présente à l'origine est déduite de la quantité obtenue de troisième fraction de distillat.

20 Les résultats, rapportés dans le tableau III ci-après, mettent en évidence l'amélioration de l'huile de dispersion en matière de composés donneurs d'hydrogène lorsqu'on utilise les deux catalyseurs préparés conformément à l'invention.

Les chiffres donnés pour l'intensité sont proportionnels à la concentration des composés indiqués.

25	M = 178 Z = - 18	M = 180 Z = - 16	M = 182 Z = - 14	M = 186 Z = - 10
30	 INTENSITE	 INTENSITE	 INTENSITE	 INTENSITE
35	huile de dispersion Essai N° 4 Essai N° 6	11,3 6,4 6,0	9,0 6,5 5,8	5,9 8,3 6,6
				2,4 3,6 2,6

M est le poids moléculaire et le facteur Z est une mesure de l'aromaticité.

Dans le tableau III, on a comparé l'huile de dispersion utilisée dans les essais avec des fractions provenant de la troisième fraction de distillat et présentant l'intervalle d'ébullition correspondant de 260 à 350°C.

Exemple 2

Dans cet exemple, on utilise les mélanges charbon/catalyseur obtenus par le procédé de précipitation en émulsion selon l'invention.

Essais 9 à 12

On donne ci-après, sous le titre "essai 12", les détails du mode de préparation des catalyseurs en référence à l'utilisation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

On forme de manière analogue des mélanges charbon/catalyseur à partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de sels d'autres métaux en quantités calculées pour donner les concentrations indiquées dans le tableau IV ci-après.

<u>Essai N°</u>	<u>Autre sel métallique</u>
20 9	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
10	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
11	-

Essai 12

On dissout 25 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 0,92 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 40 ml d'eau. On émulsionne la solution obtenue avec 84 g d'huile anthracénique par agitation au turbo-agitateur.

L'émulsion est immédiatement ajoutée sous agitation à une dispersion contenant 500 g de charbon dans 677 g d'huile anthracénique. On poursuit l'agitation en faisant barboter H_2S pendant 30 mn.

L'eau est ensuite éliminée, par chauffage du mélange avec précaution à 120°C; sous un courant d'azote dirigé à la surface du mélange. Dans l'essai 10, l'eau n'est pas éliminée complètement.

Les produits des essais 9 à 12 ont ensuite été soumis à hydrogénation dans un autoclave comme décrit plus haut.

Les résultats obtenus sont rattachés dans le tableau IV ci-après (voir page 19).

Les résultats rapportés dans le tableau IV montrent que les catalyseurs contenant du fer et un autre métal, préparés conformément à l'invention, sont particulièrement efficaces.

Les essais 9 et 11 montrent que l'activité du fer, un peu moins actif, est accrue par l'addition d'un autre métal; les chiffres de taux de conversion et de quantités de produit dans l'intervalle C 5-550°C, dans l'essai 9, sont supérieurs d'environ 10 et 30 % aux chiffres correspondants de l'essai 11. La différence entre les essais 9 et 10 réside dans la teneur en humidité du mélange de réaction. Le mélange de réaction sur l'essai 9 contient 0,4 % d'humidité et celui de l'essai 10 13 % d'humidité. Les résultats obtenus mettent clairement en évidence l'influence nocive de l'eau sur l'hydrogénation du charbon.

TABLEAU II

Essai N°	Catalyseur	Gas en C ₁ -C ₄ %	1ère frac- tion C ₅ -170°C %	2ème frac- tion 170-260°C %	3ème frac- tion 260-550°C %	Somme des fractions 1 à 3, C ₅ -550°C %	Ex- trait %	Taux de conver- sion %
4	Fe 1% Sn O, 1%	17	14,8	45,0	-5	54,8	20	96
5	Fe 1% Co O, 1%	15,1	12,2	18,1	18,2	48,5	26,9	93
6	Fe 1% Ni O, 5%	14,2	8,0	12,5	31,1	51,6	21,6	98
7	Fe 1% Zn O, 5%	9,9	13,6	35,4	-15,1	33,9	16,2	95
8	Fe 1% "Bayermas- se" 2% Na ₂ S O, 3%	17,5	9,0	4,1	98,0	51,1	22,3	98

TABLEAU 4

Essai N°	Catalyseur	Gaz en C ₁ -C ₄	1ère fraction C ₅ -170°C	2ème fraction 170-260°C	3ème fraction 260-550°C	Somme des fractions 1 à 3 C ₅ -550°C	Ex-trait	Taux de conversion
		%	%	%	%	%	%	%
9	Fe 1% Sn O,1%	12,9	12,6	66,0	-23,5	55,1	20,8	94
10	Fe 1% Sn O,1%	15,9	8,9	24,7	5,7	39,3	26,2	90
11	Fe 1%	12,7	7,3	53,3	-19,2	41,4	28	85
12	Fe 1% Mo O,1%	14,3	9,3	37,4	12,2	58,9	18,2	98

Toutes les indications de % indiquées pour le rendement et le taux de conversion se rapportent à la quantité de charbon mise en oeuvre (exempt d'humidité et de cendres). Les résultats, qui dans certains cas sont exprimés par des nombres négatifs pour la troisième fraction de distillat s'expliquent par le fait qu'une partie de l'huile de la dispersion est convertie et que la quantité de l'huile de dispersion présente à l'origine est déduite de la quantité obtenue de troisième fraction de distillat.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'un mélange d'une matière carbonée solide en particules et d'un catalyseur d'hydrogénation, ce procédé se caractérisant en ce que l'on met les particules de la matière carbonée en contact avec une solution aqueuse d'un sel d'un métal hydrogénant, on convertit le sel en un dérivé peu soluble et on élimine ensuite l'eau.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière carbonée consiste en charbon dur.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le dérivé peu soluble est un hydroxyde ou un sulfure.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la matière carbonée est mise en suspension dans la solution aqueuse contenant le sel métallique.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le sel du métal hydrogénant est dissous dans la phase aqueuse d'une émulsion eau-dans-l'huile.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on met la matière carbonée en suspension dans l'huile, on émulsionne la solution aqueuse du sel du métal hydrogénant avec l'huile, on mélange l'émulsion avec la suspension et on convertit le sel en le dérivé peu soluble.
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le métal hydrogénant consiste en un ou plusieurs des métaux suivants : fer, étain, molybdène, cobalt, nickel, zinc, vanadium, tungstène, chrome et antimoine.
- 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise au moins deux métaux hydrogénants dont l'un est le fer.
- 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les métaux hydrogénants sont le fer et l'étain.
- 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, avant, durant et après l'imprégnation

de la matière carbonée, on ajoute un composé du calcium en quantité correspondant à une concentration en calcium de 0,1 à 0,5 % en poids par rapport à la matière carbonée.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10,
5 caractérisé en ce que le mélange de la matière carbonée et du catalyseur d'hydrogénation est ensuite soumis à broyage.

FIG.1

