

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 472 008

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 26319

(54)

Procédé d'extraction hydrogénante du charbon à l'aide d'un solvant gazeux supercritique.

(51)

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

(22)

Date de dépôt..... 11 décembre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 14 décembre 1979, n° 79 43239.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 26-6-1981.

(71)

Déposant : Société dite : COAL INDUSTRY (PATENTS), LTD, résidant en Grande-Bretagne.

(72)

Invention de : Donald Bremmer Urquart, Haydn Charles Starkie et David George Wardle.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Simonnot,
49, rue de Provence, 75442 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne un procédé de traitement de la houille ou du charbon (que l'on appellera ci-après "charbon"), plus particulièrement le traitement du charbon à l'aide d'un solvant qui est au-dessus de sa température critique. Plus spécialement encore, l'invention concerne un procédé d'extraction hydrogénante du charbon à l'aide d'un solvant gazeux, selon lequel on sépare l'extrait obtenu en phase gazeuse d'avec le résidu solide puis l'on sépare, par diminution de la température et/ou de la pression, les produits obtenus par extraction d'avec la solution en phase gazeuse.

Les techniques d'extraction par un gaz, également connues sous le nom d'extraction supercritique, sont connues en pratique. La Demanderesse a trouvé que la substance du charbon peut être extraite pour former une solution en phase gazeuse lorsque du charbon finement divisé est mis au contact d'une substance qui est supercritique, c'est-à-dire qui se trouve au-dessus de sa température critique et généralement au-dessus de sa pression critique. En général, les rendements sont alors nettement inférieurs à ceux obtenus lorsque du charbon est extrait à l'aide d'un liquide, mais l'extraction à l'aide d'un gaz permet une séparation relativement facile de l'extrait et du résidu charbonneux solide restant et elle permet également une récupération relativement facile de la substance extraite du charbon, par précipitation de la solution en phase gazeuse par abaissement de la pression ou température de la solution.

Le brevet britannique n° 1 482 690 décrit et revendique un procédé d'extraction hydrogénante du charbon, impliquant l'utilisation d'un solvant gazeux en présence d'un donneur d'hydrogène. Ce brevet se fonde sur la découverte selon laquelle l'utilisation de donneurs d'hydrogène, à titre d'additif à des gaz supercritiques lors de l'extraction du charbon par un gaz, permet d'amé-

liorer le rendement nettement au delà des rendements obtenus par l'extraction à l'aide d'un gaz supercritique sans hydrogénation. On a décrit des rendements allant jusqu'à 38 % du charbon sec et sans cendres lors de
5 l'utilisation d'un agent d'extraction constitué par du toluène contenant 10 % de tétraline.

La Demanderesse vient de trouver qu'il est possible, dans certaines conditions choisies d'obtenir des rendements de l'ordre de 50 % ou même davantage, ce
10 qui, comme on l'étudiera ci-après, présente une importance industrielle considérable.

Donc, la présente invention propose un procédé d'extraction hydrogénante du charbon, selon lequel on extrait le charbon, à une température comprise entre
15 420° et 500°C, à l'aide d'un solvant gazeux comprenant au moins 25 % en poids d'un donneur d'hydrogène sous une pression excédant 100 bars, on sépare l'extrait obtenu en phase gazeuse d'avec le résidu solide, puis l'on sépare, par diminution de la température et/ou de la
20 pression, les produits obtenus par extraction d'avec la solution en phase gazeuse.

Le charbon peut être un lignite, un charbon brun, un charbon sub-bitumineux ou bitumineux, mais il s'agit de préférence d'un charbon bitumineux à forte
25 teneur en matières volatiles, et dont la teneur en matières volatiles excède avantageusement 30 % du poids du charbon sec sans cendres.

Le solvant peut être entièrement constitué par un donneur d'hydrogène ou par un mélange de donneurs
30 d'hydrogène, ou bien il peut s'agir d'un mélange d'un ou plusieurs solvants classiques, se trouvant au-dessus de sa ou de ses température(s) critique(s) à la température indiquée pour la réaction, avec un donneur d'hydrogène. De nombreux donneurs d'hydrogène sont connus dans
35 le domaine de l'extraction du charbon par un solvant liquide et ils peuvent être utiles dans la présente

invention. Cependant, des matières convenant particulièrement bien comprennent la tétraline et ses dérivés alkylés, ainsi que des phénanthrènes et anthracènes partiellement hydrogénés et leurs dérivés alkylés. Le
5 donneur d'hydrogène est utilisé à une température supérieure à sa température critique ou bien, lorsqu'il est mélangé à un ou plusieurs autres solvants, il peut se trouver en solution en phase gazeuse. De nombreux solvants supercritiques ont été suggérés en pratique et
10 il peut s'agir de composés simples comme le toluène ou bien de mélanges, comme des solvants industriels à base de pétrole.

S'il peut s'avérer commode, dans un travail expérimental effectué à l'échelle du laboratoire, d'utili-
15 ser comme solvant un seul donneur d'hydrogène ou un mélange simple d'un donneur d'hydrogène et d'un seul composé, une installation à grande échelle trouvera extrêmement convenable d'utiliser comme solvant un liquide produit dans le procédé de traitement. Le procédé donne
20 une substance de charbon partiellement hydrogénée qui peut être traitée pour donner des matières servant à alimenter des procédés chimiques ou des combustibles liquides ou carburants, avantageusement par une hydrogénation supplémentaire, par exemple une hydrogénation dans
25 des conditions classiques sur un catalyseur d'hydrocraquage. Il a été trouvé qu'une fraction de l'extrait hydrogéné constitue en fait un solvant très satisfaisant pour le procédé de l'invention, car l'extrait hydrogéné contient de la matière pouvant jouer le rôle de donneurs
30 d'hydrogène.

Des études préliminaires indiquent qu'un solvant contenant 25 à 35 % en poids d'un donneur d'hydrogène peut donner un rendement en extrait de 50 à 55 % en poids. Chaque passage du solvant diminue de
35 quelques % la quantité du donneur d'hydrogène, car ce donneur d'hydrogène cède son hydrogène à la substance

du charbon, et une hydrogénation ménagée et destinée à régénérer le solvant est nécessaire avant le recyclage. Une telle hydrogénation peut être effectuée d'un certain nombre de façons et l'homme de l'art peut déterminer

5 par une expérimentation facile la façon la plus convenable. Le solvant d'appoint sera commodément une fraction d'extrait hydrogéné, de préférence une fraction moyenne ou lourde comme une fraction ayant entre 170° et 250°C.

La pression utilisée dans le procédé de

10 l'invention est considérablement supérieure à celle qui a été proposée dans le travail antérieur concernant l'extraction à l'aide d'un gaz et dans lequel les pressions étaient voisines de la pression critique du solvant choisi. La Demanderesse pense que l'utilisation d'une

15 pression élevée, se situant avantageusement entre 100 et 300 bars, constitue un facteur majeur pour obtenir des rendements élevés et éviter les difficultés. Un problème très grave lors de l'utilisation d'un solvant contenant un donneur d'hydrogène dans les conditions suggérées

20 antérieurement, réside dans la tendance du charbon à se ramollir et à se gonfler, ce qui peut se développer jusqu'à provoquer un blocage du réacteur et des tubulures associées. La Demanderesse a trouvé que dans les conditions de l'invention, une plus forte proportion du donneur

25 d'hydrogène peut être utilisée sans que l'on rencontre de gonflement du charbon. On pense que l'accroissement de pression augmente la densité du solvant gazeux et en augmente le pouvoir dissolvant, et que les liquides provenant des particules de charbon passent ainsi rapidement

30 en solution plutôt que de rester sur le charbon et de le plastifier. Cette suppression des effets inopportuns se rencontre également lorsqu'on augmente la température à une pression fixe. Par exemple, lorsqu'on extrait un

35 charbon bitumineux, à haute teneur en matières volatiles, provenant de la mine "Daw Mill Colliery" (Grande Bretagne), on peut inclure jusqu'à 40 % de tétraline dans le toluène

à 420°C et sous 200 bars pour éviter un gonflement. Par contre, si la température est portée à 450°C, il n'existe pas de limite pour la quantité de tétraline pouvant être incluse.

5 La proportion du solvant représente avantageusement de 2 à 20:1, de préférence de 4 à 10:1 en poids, par rapport au poids sec et sans cendres du charbon à extraire.

10 Le charbon est de préférence sous forme finement divisée, mais son calibre n'est pas déterminé de façon critique par des exigences liées au procédé, il dépend plutôt de la dimension et du type d'appareillage, c'est-à-dire de la nécessité de faire passer le charbon dans des tuyaux, de la robinetterie et des
15 pompes. Un calibre convenable pour un fonctionnement à l'échelle industrielle correspondrait à des particules ayant moins de 0,32 cm, mais, dans un extracteur continu de 5 kg à l'heure, un calibre convenable pour le charbon correspond à des particules de moins de 0,021 cm.

20 Le charbon peut être extrait en lit fixe ou, encore mieux, dans un système de mise continue en contact, comme sous forme d'un lit fluidisé ou d'un appareillage de mise en contact avec transport.

Comme indiqué ci-dessus, une importance
25 industrielle considérable s'attache à la réalisation, dans le procédé de l'invention, d'un rendement excédant 50 %. Bien entendu, toute augmentation du rendement d'un procédé est intéressante du point de vue économique, mais, dans le procédé de l'invention, la réalisation
30 d'un procédé intégré et complet en soi ou autonome pour la production de liquides hydrocarbonés à partir du charbon est au moins admise. Le produit charbonneux résiduel est réactif et la possibilité de sa gazéification a déjà été suggérée. Il est peu probable que
35 l'exportation du produit charbonneux loin du site de l'installation puisse être profitable, mais, lorsque le

rendement en du produit charbonneux tombe au-dessous de 45 %, tout ce produit charbonneux peut être consommé sur place pour fournir la chaleur, l'énergie et l'hydrogène utile pour l'installation.

5 Ainsi, l'invention propose également un procédé de production d'hydrocarbures liquides à partir du charbon, selon lequel le charbon est extrait dans un extracteur à une température comprise entre 420° et 500°C à l'aide d'un solvant gazeux comprenant au moins 10 25 % en poids d'un donneur d'hydrogène, sous une pression excédant 100 bars, l'extrait est séparé en phase gazeuse d'avec le résidu solide, le solvant est hydrogéné après un passage dans l'extracteur pour régénérer ce solvant et le recycler vers l'extracteur, les produits obtenus par 15 extraction étant hydrogénés ou hydrocraqués pendant qu'ils sont en solution en phase gazeuse ou après leur récupération de cette solution, pour donner des hydrocarbures liquides, l'hydrogène utilisé dans le procédé étant produit par gazéification du résidu solide.

20 La solution en phase gazeuse peut être séparée en des produits obtenus par extraction et en du solvant récupéré, chacun étant séparément hydrogéné, le solvant récupéré étant régénéré en vue du recyclage et les produits obtenus par extraction étant hydrogénés ou, 25 encore mieux, hydrocraqués de façon connue en soi pour donner d'intéressantes huiles hydrocarbonées. En variante, la solution en phase gazeuse, essentiellement à la température et à la pression élevées, utilisées dans l'extraction, peut être mélangée avec une quantité convenable 30 d'hydrogène et envoyée traverser un réacteur de traitement catalytique par l'hydrogène de façon connue en soi. De cette façon, le solvant sera réhydrogéné et l'extrait recevra une hydrogénation primaire qui le traitera dans une certaine mesure et en diminuera le poids moléculaire 35 en en rendant plus facile la manutention au cours de traitements subséquents. On pense qu'une meilleure durée

de service ou "vie" du catalyseur est obtenue lorsque la solution en phase gazeuse est hydrogénée.

Les hydrocarbures liquides conviennent, tels quels ou après un traitement ultérieur à l'hydrogène et un traitement d'élaboration de façon connue en soi, comme charges pour l'alimentation de procédés chimiques ou comme combustible liquide.

L'hydrogénation, l'hydrocraquage et le traitement utilisables dans la présente invention sont analogues à ceux bien établis dans le domaine du raffinage du pétrole et, l'ingénieur chimiste compétent peut effectuer sans difficulté toutes les modifications nécessaires en raison de la nature plus aromatique de la charge d'alimentation.

L'invention sera maintenant illustrée plus en détail par les exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1

Extraction semi-continue

Un lit de charbon de rang ou degré 902 de carbonification /selon "The Coal Classification System used by the National Coal Board" (révision de 1964), (système de classification du charbon utilisé par le service national (britannique) du charbon), publié par National Coal Board Scientific Control, Londres/, ayant les propriétés suivantes : humidité 6,6 % ; cendres 13,7 % ; matières volatiles 39,4 % du charbon sec sans cendres, (79,3 % ; H 5,1 % ; O 11,7 % ; N 1,3 % et 52,0 % de matières sèches et sans cendres, de calibre ou granulométrie se situant entre moins de 0,168 cm et plus de 0,021 cm), a été confiné dans un autoclave tubulaire avec une quantité d'un mélange de solvant de poids égal à celui du charbon. L'autoclave a été rapidement chauffé, à la vitesse de 100°C par minute, jusqu'à la température de 420°C dans un dispositif de chauffage à sable fluidisé et, lorsque cette température a été atteinte, un courant du mélange des solvants a été introduit à un débit égal à quatre fois

le poids du charbon, en 20 minutes. La pression est de 207 bars. Le lit de charbon a été maintenu à 420°C durant 20 minutes cependant que la matière extractible a été enlevée dans la phase gazeuse supercritique. La phase gazeuse a été envoyée dans un groupe de dispositifs de condensation à la température et à la pression atmosphériques et la substance extraite du charbon a été ensuite récupérée en chassant par distillation le mélange des solvants à 250°C sous une pression de 66,66 millibars. Une analyse, par chromatographie gaz/liquide, du distillat récupéré a permis de déterminer la quantité de tétraline transformée en naphthalène. Le tableau A ci-après indique les résultats de cette extraction.

TABLEAU A

	Mélange des solvants % de tétraline dans le mélange toluène/tétraline)	Rendement en extrait (% du charbon *)	Résidu charbonneux (% du charbon *)	% de tétraline transformée en naphthalène
15	0	29	64	-
	10	40	54	19
	25	44	46	13
25	40	53	41	10
	50	le charbon a gonflé ; l'essai n'a pas été achevé.		

*) Pourcentage par rapport au charbon sec et sans cendres.

Le mode opératoire ci-dessus a été suivi, sauf que la température a été portée à 450°C et maintenue à cette valeur.

TABLEAU B

	Mélange des solvants (% de tétraline dans le mélange toluène/tétraline)	Rendement de l'extrait *	Résidu charbonneux *
5	0	32	63
	25	45	43
10	50	61	29
	75	69	21
	100	76	18

*) En pourcentage du charbon sec et sans cendres.

A cette température et à cette pression, il n'y a pas eu de problème de gonflement et de ramollissement, contrairement à des tentatives antérieures d'utiliser de la tétraline à 100 % à des pressions voisines de la pression critique de la tétraline et se situant entre 40 et 50 bars.

Exemple 2

Extraction continue

On a concassé le même charbon que celui utilisé dans l'exemple 1 de façon que 99 % traversent un tamis de 0,012 cm d'ouverture de maille. Le charbon a été dispersé dans 8 fois son propre poids d'un mélange de solvant consistant en 25 parties en poids de tétraline et 75 parties en poids d'un solvant aromatique, disponible dans le commerce et dont la gamme d'ébullition se situe entre 185° et 214°C. La suspension résultante a été pompée à 207 bars pour lui faire traverser un tube de chauffage, dans lequel sa température a été portée à 420°C, et la faire parvenir dans un appareil de contact à lit fluidisé dans lequel la durée moyenne de séjour de la matière solide a été de 10 minutes. Dans cet appareil de contact, la substance extractible du charbon s'est dissoute dans le

mélange des solvants gazeux supercritiques. La solution de gaz et les solides ont été continuellement transférés dans un récipient de séparation dans lequel la plupart des solides ont été enlevés de la solution et sont demeurés

5 sur un filtre, et la solution a été continuellement soumise à une diminution de pression jusqu'à la pression atmosphérique dans un dispositif de condensation d'où la matière obtenue par extraction a été recueillie en chassant par distillation le mélange des solvants. La

10 mesure du rendement de l'extrait sans solvant a indiqué 56 % du poids du charbon sec et sans cendres. Le poids du résidu charbonneux, sec et sans cendres, a été de 38 % du charbon sec et sans cendre.

Il va de soi que, sans sortir du cadre de l'in-

15 vention, de nombreuses modifications peuvent être apportées au procédé décrit.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'extraction hydrogénante du charbon à l'aide d'un solvant gazeux, selon lequel on sépare l'extrait obtenu en phase gazeuse d'avec le résidu solide
5 puis l'on sépare, par diminution de la température ou de la pression ou des deux, les produits obtenus par extraction d'avec la solution en phase gazeuse, procédé caractérisé en ce que le solvant gazeux comprend au moins 25 % en poids d'un donneur d'hydrogène, la pression
10 d'extraction excède 100 bars et la température se situe entre 420° et 500°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le charbon est un charbon bitumineux comportant plus de 30 % de matières volatiles par rapport au poids du
15 charbon sec et sans cendres.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le donneur d'hydrogène est ou comprend de la tétraline ou un dérivé alkylé de la tétraline ou un phénanthrène ou un anthracène partiellement
20 hydrogéné ou son dérivé alkylé.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la proportion du donneur d'hydrogène représente 25 à 35 % du poids du solvant total.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la pression d'extraction se situe entre 100 et 300 bars.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité de
30 solvant utilisé se situe entre 4:1 et 10:1 en poids, par rapport au poids sec et sans cendres du charbon à extraire.
7. Procédé de production d'hydrocarbures liquides à partir du charbon à l'aide d'un solvant gazeux, procédé caractérisé en ce que le charbon est extrait dans un
35 extracteur à une température comprise entre 420° et 500°C et à une pression excédant 100 bars, à l'aide d'un solvant

gazeux comprenant au moins 25 % en poids d'un donneur
d'hydrogène, l'extrait obtenu en phase gazeuse est séparé
du résidu solide, le solvant est hydrogéné après un
passage dans l'extracteur pour le régénérer et le recycler
5 vers l'extracteur, les produits obtenus par extraction
étant hydrogénés ou hydrocraqués pendant qu'ils sont en
solution en phase gazeuse ou après leur récupération de
cette solution pour donner des hydrocarbures liquides,
l'hydrogène utilisé dans le procédé étant produit par
10 gazéification du résidu solide.