

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 18693

(54) Procédé de liquéfaction de matières carbonées solides.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 G 1/00; C 01 B 3/36; C 10 J 3/66.

(22) Date de dépôt..... 28 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 28 décembre 1979, n° 107.982.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

(71) Déposant : EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Edward Effron, Irving D. Jr. Crane, Mark L. Merrifield et Michael R. Wise.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de la Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention concerne un procédé perfectionné pour la conversion du charbon ou de matières carbonées solides similaires. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé perfectionné de liquéfaction du charbon et de substances carbonées similaires.

De façon bien connue, le charbon est utilisé depuis longtemps comme combustible dans de nombreux domaines. Pour plusieurs raisons, le charbon n'est pas un combustible particulièrement recherché par le consommateur final. Par suite, le pétrole et le gaz jouissent d'une position dominante dans le monde entier en tant que sources de combustible.

On a proposé dans le passé plusieurs procédés dans lesquels le charbon est liquéfié et/ou gazéifié. Les procédés où l'on liquéfie le charbon apparaissent plus avantageux, car on obtient une plus large gamme de produits et ceux-ci sont plus faciles à transporter et à stocker.

Parmi les différents procédés de liquéfaction proposés antérieurement, ceux où l'on liquéfie le charbon en présence d'un solvant ou d'un diluant et d'un gaz hydrogéné semblent offrir les plus grands avantages. Dans ces procédés, on effectue la liquéfaction à des températures et à des pressions élevées et on obtient une large gamme de produits liquides et gazeux. En outre, après la séparation des produits liquides et gazeux, il reste une queue normalement solide. Généralement, cette queue contient des produits carbonés solides non convertis et on peut la brûler directement pour obtenir de la vapeur d'eau. On a proposé antérieurement la combustion directe des queues, mais ces propositions envisagent la combustion directe par le moyen classique qui consiste à produire d'abord de la vapeur d'eau, puis à utiliser directement la vapeur dans le procédé, ou comme agent de transfert de chaleur, ou dans la production d'énergie électrique. Lorsqu'on utilise la vapeur pour engendrer de la chaleur, le rendement thermique est diminué et, par suite, le coût de l'opération est à nouveau accru. Enfin, on peut brûler des produits

gazeux ou liquides pour obtenir de la chaleur, mais c'est là une source d'énergie très coûteuse. Etant donné que la fourniture de chaleur à une installation convertissant les solides carbonés en liquides et en gaz est appréciable, on a toujours besoin d'un procédé dans lequel la chaleur soit engendrée efficacement et dans lequel la dépense totale de fonctionnement soit réduite le plus possible.

L'invention a pour but de fournir un procédé de liquéfaction perfectionné, dans lequel la conversion et/ou l'amélioration nécessaires des queues soient notablement réduites et, de préférence, dans lequel la chaleur et/ou l'énergie nécessaires soient fournies de façon économiquement intéressante. Les buts et avantages ci-dessus, ainsi que d'autres, apparaîtront mieux à l'étude de la description ci-après et du dessin annexé.

Selon l'invention, les buts ci-dessus sont atteints et les avantages ci-dessus, ainsi que d'autres, sont réalisés par le fait que l'on liquéfie le charbon de façon classique et qu'ensuite on brûle au moins une partie des queues directement à l'état liquide ou solide, pour obtenir à la fois de la chaleur et de la vapeur que l'on peut ^{alors} utiliser directement dans le procédé et/ou pour la production d'énergie électrique. Comme indiqué plus complètement ci-après, on y parvient en brûlant au moins une partie des queues, isolément ou en même temps que d'autres combustibles, dans une chaudière hybride où l'on engendre de la vapeur dans la zone de rayonnement et de la chaleur dans la zone de convection. Comme indiqué aussi plus complètement ci-après, on peut faire face aux besoins du procédé en réunissant les queues à un ou plusieurs autres combustibles carbonés solides ou à l'un quelconque des combustibles liquides ou gazeux classiques, et en effectuant la combustion dans la même chaudière de sorte que l'on produit de la vapeur dans la zone de rayonnement et de la chaleur dans la zone de convection. On peut régler la quantité de chaleur engendrée dans chacune des zones de rayonnement et de convection par

des techniques classiques de commande de chaudière, par exemple en détournant la totalité ou une partie du gaz de combustion ou en réglant l'excès d'air que l'on utilise pour brûler les queues.

5 Le procédé est décrit plus loin en détail, en référence à la figure unique annexée, qui est un organigramme schématique d'un procédé de liquéfaction perfectionné rentrant dans le cadre de l'invention.

10 Comme indiqué plus haut, l'invention a pour objet un procédé perfectionné de liquéfaction du charbon et de matières carbonées solides similaires, dans lequel on soumet au moins une partie des queues de liquéfaction à la combustion directe dans une chaudière hybride, dans laquelle de la vapeur d'eau est engendrée dans la zone de rayonnement
15 et de la chaleur est engendrée ou transférée dans la zone de convection. Quand la quantité de queues de liquéfaction disponibles pour la combustion est trop petite pour fournir la totalité ou une part notable de la vapeur et de la
20 chaleur nécessaires, on peut réunir les queues dont on dispose à un combustible classique, tel que le charbon, le mazout ou le gaz naturel, de manière à engendrer la quantité désirée de vapeur et de chaleur dans la chaudière hybride. Ou encore, et particulièrement pendant le démarrage, quand
25 on ne dispose généralement pas de queues de liquéfaction, on peut brûler des combustibles de remplacement, tels que le charbon, le mazout ou le gaz naturel, dans la chaudière hybride pour obtenir de la vapeur et de la chaleur. On peut alors utiliser la vapeur pour engendrer de l'électricité
30 ou pour d'autres usages, y compris pour satisfaire les besoins de vapeur du processus de liquéfaction ou une partie de ces besoins.

 En général, on peut utiliser le procédé de l'invention pour liquéfier toute matière carbonée solide pouvant être efficacement hydrogénée. Le procédé selon
35 l'invention est particulièrement utile dans la liquéfaction du charbon et peut servir à liquéfier tous les charbons connus antérieurement, y compris l'anthracite, le charbon bitumineux le charbon sub-bitumineux le lignite, la tourbe,

le charbon jaune, etc...En outre, le procédé selon l'invention est particulièrement utile dans des processus de liquéfaction où l'on utilise un solvant ou diluant approprié, comme véhicule de la matière carbonée solide.

5 En général, on broie la matière carbonée solide jusqu'à un état finement divisé. Toutefois, la grosseur particulière ou la gamme de grosseur effectivement utilisées ne sont pas déterminantes quant à l'invention, et, en fait, on peut utiliser pratiquement n'importe quelle
10 grosseur de particules. Cependant, généralement, la matière carbonée solide que l'on liquéfie selon l'invention est broyée à une grosseur de particules inférieure à 6,35 mm, et de préférence inférieure à 2,38 mm. Une fois que la matière carbonée solide a été tamisée, on la délaie dans un solvant
15 ou diluant approprié. Normalement, le rapport entre le charbon (sur base exempte d'humidité) et le solvant ou diluant de la bouillie est compris entre 1,0 : 1,0 et environ 1,0 : 3,0 en poids.

20 On peut utiliser, dans le procédé de liquéfaction perfectionné selon l'invention, tous les solvants ou diluants connus comme étant utiles, d'après la technique antérieure, à la liquéfaction de matières carbonées solides. Ces solvants ou diluants comprennent tous les types
25 d'hydrocarbures, et en particulier ceux qui ont un point d'ébullition d'environ 204 à 538°C. Le solvant ou diluant peut être un hydrocarbure à chaîne droite ou ramifiée, un hydrocarbure cyclique, naphténique ou aromatique, un phénol ou un phénol substitué, un composé hydroaromatique, un composé hétérocyclique pouvant contenir de l'oxygène, de
30 l'azote, ou du soufre, ou un mélange de ces corps. En outre, le solvant ou diluant peut être inerte dans les conditions de liquéfaction, ou bien il peut céder de l'hydrogène dans ces conditions. Des solvants particulièrement efficaces sont l'huile de créosote et les solvants dérivés de la
35 liquéfaction du charbon, particulièrement ceux qui bouillent entre 204 et 482°C environ. Les solvants provenant de la liquéfaction du charbon sont particulièrement efficaces

lorsqu'on les hydrogène au moins partiellement pour obtenir un solvant contenant des donneurs d'hydrogène. Il semble que de telles espèces soient bien connues dans la technique antérieure et un grand nombre sont décrites dans le brevet US 3.867.275.

Comme indiqué plus haut, le procédé selon l'invention peut servir en combinaison avec tout procédé connu comme efficace pour la liquéfaction du charbon ou d'autres matières carbonées solides et dans lequel on utilise un solvant ou diluant liquide. Dans ces procédés, pour effectuer la liquéfaction du charbon ou de matières carbonées similaires, on soumet à une température et à une pression élevées un mélange du charbon ou de la matière carbonée solide et du solvant, pendant un temps suffisant pour permettre une liquéfaction au moins partielle du charbon. De façon bien connue, la conversion des matières carbonées solides en un liquide nécessite de l'hydrogène et on peut fournir l'hydrogène par tout moyen connu comme efficace dans la technique antérieure, y compris en utilisant de l'hydrogène moléculaire, des solvants donneurs d'hydrogène, d'autres corps connus comme fournissant de l'hydrogène dans les conditions de liquéfaction, et des mélanges de ces corps. La liquéfaction, qui est alors en fait une opération d'hydrogénation, peut s'effectuer avec ou sans addition de catalyseur.

En général, on effectue la liquéfaction à une température d'environ 371 à 482°C et à une pression relative d'environ $6,9 \cdot 10^6$ à $13,7 \cdot 10^6$ Pa. Généralement, on maintient la bouillie de charbon et de solvant dans des conditions se situant dans les gammes indiquées, pendant un laps de temps nominal d'environ 10 à 200 minutes. De façon bien connue, on peut effectuer la liquéfaction en plusieurs stades, et lorsqu'on utilise de multiples stades, on peut utiliser un temps de séjour nominal total dépassant 200 minutes.

Dans le procédé perfectionné de l'invention, pour fournir la chaleur nécessaire à la liquéfaction ou au moins 50 % de cette chaleur, on préchauffe la bouillie

de matière carbonée solide à une température d'environ 371 à 482°C en la faisant passer à travers la section de convection d'une chaudière hybride. Comme indiqué plus complètement ci-après, la chaudière hybride, sous sa forme la plus simple, est une modification d'une structure classique de chaudière dans laquelle on produit la vapeur dans la section de rayonnement et de la chaleur dans la section de convection. La modification consiste, de manière générale, à remplacer simplement des tubes de la section de convection par des tubes ou serpentins conçus pour servir dans le préchauffage d'une bouillie carbonée solide et formés d'un matériau approprié. Comme on l'a indiqué plus haut et comme indiqué plus complètement ci-après la chaleur de la section de convection est transférée du gaz de combustion à la matière carbonée solide de la bouillie. La chaleur du gaz de combustion est engendrée par combustion d'au moins une partie des queues de liquéfaction provenant du procédé de liquéfaction selon l'invention.

Quand on utilise l'hydrogène moléculaire dans le réacteur de liquéfaction, on peut aussi le faire passer à travers la section de convection de la chaudière hybride et le préchauffer à la même température que la bouillie de matière carbonée solide. Ou encore, on peut réunir de l'hydrogène moléculaire avec la bouillie de matière carbonée solide avant de faire passer celle-ci à travers la section de convection de la chaudière hybride.

Une fois que la bouillie de matière carbonée solide a été préchauffée, on la fait alors arriver à une zone de liquéfaction dans laquelle on la soumet à des conditions de liquéfaction. En général, la liquéfaction aboutit à la formation d'un produit gazeux, d'un produit liquide et d'une queue normalement solide. Après liquéfaction, on peut séparer ces produits en les phases respectives, par des techniques classiques. Par exemple, on peut simplement vaporiser à la tête le produit gazeux et le liquide, puis séparer les solides par filtration, centrifugation ou distillation. La distillation est tout particulièrement préférée, car elle fournit le moyen le plus propre et le

plus facile à régler pour la séparation de liquides et de solides. Après la séparation, on peut brûler le produit gazeux pour fournir l'énergie nécessaire au processus de liquéfaction et non fournie par la chaudière hybride.

- 5 En variante, on peut brûler une partie du produit gazeux comme combustible auxiliaire dans la chaudière hybride. On peut aussi réformer la totalité ou une partie du produit gazeux pour obtenir de l'hydrogène pour le processus de liquéfaction, ou bien le vendre comme combustible. On peut
- 10 fractionner le produit liquide pour obtenir une distribution désirée de produit et/ou on peut aussi utiliser directement une partie de ce produit comme combustible, ou l'améliorer par des techniques classiques. De façon similaire, on peut séparer une partie du produit liquide et l'utiliser comme
- 15 solvant ou diluant dans le processus de liquéfaction selon l'invention. Dans un mode d'exécution préférentiel, on hydrogène ce solvant pour augmenter la quantité d'hydrogène pouvant être cédé, avant de l'utiliser comme solvant ou diluant. Enfin, selon un perfectionnement de l'invention,
- 20 on retire au moins une partie des queues et on les soumet à la combustion directe dans la chaudière hybride, pour fournir au moins une partie de la chaleur nécessaire à la liquéfaction. On peut alors cokéfier ou gazéifier le reste pour obtenir un gaz combustible à teneur en chaleur
- 25 intermédiaire, et/ou de l'hydrogène, et l'utiliser dans le processus de liquéfaction. Dans un mode d'exécution spécialement préférentiel, on gazéifie une partie suffisante des queues pour obtenir tout l'hydrogène nécessaire à la liquéfaction et on soumet alors le reste à la combustion
- 30 directe dans la chaudière hybride.

- En général, les queues que l'on soumet à la combustion directe peuvent être amenées à la chaudière hybride sous forme liquide ou solide. Lorsqu'on les amène sous forme solide, on peut récupérer de la chaleur en
- 35 refroidissant les queues et l'utiliser dans le processus, ce qui diminue la quantité de chaleur que doit fournir la chaudière hybride. Quand on amène les queues à la

chaudière hybride sous forme liquide, une atomisation est généralement nécessaire et on peut utiliser les moyens connus antérieurement comme efficaces pour l'atomisation d'un combustible liquide contenant des quantités relativement grandes de résidu solide.

Les queues, jointes à tout combustible auxiliaire ou de rechange éventuellement nécessaire, sont brûlées dans la section de combustion d'une chaudière hybride. La chaleur de la section de rayonnement est dissipée par formation de vapeur d'eau. La vapeur passe alors généralement à travers des turbines à vapeur d'extraction/condensation entraînant des générateurs pour la production d'énergie électrique. La quantité de vapeur nécessaire dans le processus de liquéfaction est extraite en des points de pression appropriée, le long des turbines à vapeur. La vapeur qui n'est pas nécessaire au processus de liquéfaction se condense dans la section à basse pression de la turbine à vapeur, ce qui donne un supplément d'énergie électrique. La quantité de vapeur effectivement produite détermine la quantité de chaleur disponible dans le gaz de combustion qui arrive à la zone de convection. Selon la quantité de queues effectivement soumise à la combustion et la quantité de combustible auxiliaire utilisée, la quantité de vapeur effectivement obtenue peut varier. Dans un mode d'exécution préférentiel, on produit suffisamment de vapeur pour satisfaire tous les besoins en vapeur du processus. Toutes les variations de la chaleur libérée dans la chaudière, ou du besoin de chaleur du processus dans la section de conversion, ou du besoin de vapeur du processus entraînent une variation de la quantité de chaleur condensée et donc de la quantité d'énergie électrique engendrée. On peut donc commander tout le fonctionnement en faisant varier la quantité d'électricité acquise. En variante, lorsqu'on dispose d'une quantité insuffisante de queues de liquéfaction, on peut commander la quantité de vapeur effectivement produite et la quantité d'électricité effectivement produite en commandant la quantité de combustible auxiliaire brûlée dans la chau-

dière hybride. En général, l'aire de transfert de chaleur dans la section de convection est déterminée, pour toute installation de liquéfaction donnée, en fonction de la quantité de gaz de combustion disponible pour le transfert de chaleur.

En général, 25 à 100 % en poids environ des queues sont brûlées dans la chaudière hybride et environ 0 à 75 % en poids sont cokéfiées et gazéifiées, ou gazéifiées. Pour s'assurer que les queues soient combustibles, il est important de commander la liquéfaction de façon telle qu'il reste au moins 50 % en poids de charbon dans les queues et, de préférence, on règle le fonctionnement de telle façon qu'il reste environ 60 à 90 % en poids de charbon dans les queues.

Selon un mode de mise en oeuvre préférentiel de l'invention, on liquéfie du charbon à une température d'environ 399 à 510°C, à une pression relative d'environ $103 \cdot 10^6$ à $206 \cdot 10^6$ Pa, en présence d'un solvant donneur d'hydrogène dérivé du charbon et en présence d'hydrogène moléculaire. Le temps de séjour nominal pendant la liquéfaction est d'environ 25 à 120 minutes. Après la liquéfaction, on soumet le mélange liquide-solides à la distillation atmosphérique et aussi à la distillation sous vide, de sorte que les queues sont la matière qui se sépare du récipient de liquéfaction et qui a un point d'ébullition initial d'environ 454 à 593°C. Lorsqu'on opère dans ces conditions, les queues contiennent environ 60 à 90 % en poids de carbone. Dans un mode d'exécution préférentiel, on soumet environ 40 à 100 % en poids de ces queues à la combustion directe dans une chaudière hybride. On soumet le reste des queues à une oxydation partielle pour obtenir la totalité ou une partie de l'hydrogène nécessaire à la liquéfaction. Les queues soumises à la combustion directe sont amenées sous forme de liquide, ou bien on les refroidit et on les amène sous forme de solides à la chaudière hybride. Lorsqu'on a besoin d'un supplément de combustible pour fournir de

la chaleur, les queues solides ou liquides brûlent avec le charbon. Généralement, le même charbon qui sert au processus de liquéfaction sert à fournir la chaleur supplémentaire.

5 Dans le mode de mise en oeuvre préférentiel, on brûle une quantité suffisante de queues, ou de queues et de charbon, pour engendrer toute la vapeur nécessaire au fonctionnement du processus de liquéfaction et pour
10 fournir au moins 60 % de toute la chaleur nécessaire à la liquéfaction. Dans ce mode de mise en oeuvre préférentiel aussi, la quantité de queues, ou de charbon et de queues, que l'on soumet à la combustion est suffisante, pour former assez de vapeur pour fournir au moins 50 % de l'énergie électrique nécessaire au fonctionnement de
15 l'installation de liquéfaction.

L'invention sera mieux comprise grâce à la figure annexée, qui illustre un mode de mise en oeuvre particulièrement préférentiel. Comme le montre la figure, on introduit un charbon finement divisé, ou une matière
20 carbonée solide similaire, dans le récipient de mélange 10, par le tuyau 11, où il est délayé avec un solvant ou diluant introduit par le tuyau 12. Dans un mode de mise en oeuvre préférentiel, le solvant est tiré du solide soumis à liquéfaction, on l'hydrogène pour obtenir une
25 espèce solvante donneuse d'hydrogène et on le recycle au récipient de mélange par le tuyau 13. Toutefois, pendant le démarrage, ou lorsqu'on n'utilise pas de solvant de recyclage, on peut introduire dans le tuyau 12, par le tuyau 14, n'importe quel solvant ou diluant utile connu.
30 On retire du récipient de mélange la bouillie de charbon ou de matière carbonée solide, par le tuyau 15, et on la réunit à de l'hydrogène introduit dans le tuyau 15 par le tuyau 16. Selon la variante préférée, l'hydrogène est tiré de queues de liquéfaction et amené au tuyau 16 par
35 le tuyau 17. Toutefois, pendant le démarrage ou lorsqu'on n'utilise pas les queues pour former de l'hydrogène, on peut introduire dans le tuyau 16, par le tuyau 18, de

l'hydrogène provenant d'autres sources. En outre, bien que ce ne soit pas représenté, on peut introduire directement l'hydrogène dans le récipient de liquéfaction, auquel cas celui-ci est généralement préchauffé par
5 d'autres moyens, ou bien on peut le faire passer par un serpentín de préchauffage séparé, dans la chaudière hybride. En tous cas, on introduit suffisamment d'hydrogène pour représenter environ 2 à 8 % en poids d'hydrogène relativement au charbon sec exempt de cendre.

10 Dans le mode de mise en oeuvre décrit, on fait passer la bouillie de matière carbonée solide réunie à l'hydrogène à travers un serpentín de préchauffage 19 situé dans la section de convection 20 de la chaudière hybride 21. Dans le serpentín de préchauffage, le mélange bouillie-
15 hydrogène est préchauffé à une température d'environ 399 à 482°C.

Dans la section de convection 20 de la chaudière hybride 21, de la chaleur est transférée au mélange de bouillie et d'hydrogène par le gaz de combustion formé
20 dans la section de combustion 22 de la chaudière hybride 21. Bien que ce ne soit pas essentiel à l'invention, le gaz de combustion suit un parcours comme celui que représentent les flèches 23 à 25 et il est retiré de la chaudière hybride par le tuyau 26 après avoir traversé, de façon
25 usuelle, un économiseur et une section de préchauffeur d'air pour améliorer le rendement global de la chaudière.

On retire le mélange préchauffé de bouillie et d'hydrogène du serpentín de préchauffage 19 par le tuyau 28 et on l'amène directement au récipient de liquéfaction
30 29. Dans le récipient de liquéfaction 29, la matière carbonée solide se liquéfie au moins partiellement et, en général, elle se gazéifie au moins partiellement. En général, le récipient de liquéfaction a la grandeur voulue pour assurer un temps de séjour nominal d'environ 25 à
35 120 minutes et, bien que l'on ait représenté un seul récipient, on peut en utiliser plusieurs. D'autre part, la température dans la zone de liquéfaction est générale-

ment d'environ 399 à 482° C et la liquéfaction s'effectue à une pression relative d'environ $10,3 \cdot 10^6$ à $20,6 \cdot 10^6$ Pa .

Dans le mode de mise en oeuvre représenté, le produit mixte venant du récipient de liquéfaction 29 est retiré par le tuyau 30 et amené au séparateur 31. Dans le mode de mise en oeuvre représenté, le séparateur peut être une colonne combinée de distillation atmosphérique et sous vide, dans laquelle on retire à la tête des produits gazeux et des produits bouillant en dessous de 121°C environ, par le tuyau 32, tandis que l'on retire par le tuyau 33 une matière carbonée solide non convertie et une matière minérale, ainsi que des matières converties bouillant à une température supérieure à environ 454 à 593°C. On fractionne alors le produit liquide en fractions désirées et, dans le mode de mise en oeuvre représenté, on retire par le tuyau 34 un naphte bouillant entre 121 et 204°C environ, par le tuyau 35 une matière bouillant entre 204 et 427°C environ, et par le tuyau 36 une fraction plus lourde bouillant entre 427 et 593°C environ. En général, la matière gazeuse de tête comprend des hydrocarbures gazeux et à bas point d'ébullition, de la vapeur d'eau, des gaz acides tels que SO_2 et H_2S , et l'ammoniac éventuellement formé pendant la liquéfaction. On peut laver ce courant et le diviser encore pour obtenir un gaz à haute teneur en chaleur et des hydrocarbures plus légers. On peut soumettre le courant de naphte à une nouvelle amélioration pour obtenir une essence de bonne qualité et on peut améliorer le courant lourd retiré par le tuyau 36 pour obtenir un mazout lourd, ou le craquer et le réformer pour obtenir une fraction de l'intervalle d'ébullition des essences. Généralement, on hydrogène la matière ayant l'intervalle d'ébullition du solvant, ou au moins une partie de celle-ci, pour augmenter la concentration d'espèces donneuses d'hydrogène et on la recycle au récipient de mélange 10 comme solvant ou diluant.

Comme indiqué plus haut, le mode de séparation particulier que l'on utilise n'est pas déterminant quant

à l'invention et, en fait, on pourrait utiliser toutes les techniques de séparation antérieurement connues pour effectuer la séparation des produits gazeux, liquides et solides. Mais, en tout cas, on dispose d'un produit de
5 queue contenant du charbon inaltéré, de la matière minérale et des hydrocarbures à point d'ébullition élevé, pouvant être traité ensuite selon le procédé perfectionné de l'invention. De même, on peut récupérer une matière
10 ayant l'intervalle d'ébullition du solvant pour la recycler comme solvant ou diluant.

Dans le mode de mise en oeuvre préférentiel, on hydrogène la fraction de solvant retirée par le tuyau 35 avant de la recycler au récipient de mélange 10. De préférence, on effectue l'hydrogénation catalytiquement
15 dans des conditions antérieurement connues comme efficaces à cet effet. Dans le mode de mise en oeuvre représenté, on réalise l'hydrogénation dans le récipient d'hydrogénation 37, avec de l'hydrogène moléculaire introduit par le tuyau 38 et obtenu par gazéification d'une partie
20 des queues de liquéfaction. Toutefois, pendant le démarrage et lorsqu'on ne dispose pas d'une quantité suffisante d'hydrogène fourni par la gazéification des queues, on peut introduire dans le tuyau 38, par le tuyau 39, de l'hydrogène provenant d'autres sources. Dans le mode de mise
25 en oeuvre représenté, on retire, par le tuyau 40, de l'hydrogène inaltéré et les produits gazeux à base d'hydrogène. Si on le désire, on peut traiter ce produit gazeux pour récupérer de l'hydrogène de recyclage que l'on peut réunir à nouveau à l'hydrogène provenant de la
30 gazéification des queues de liquéfaction, par le tuyau 41. Egalement dans le mode de mise en oeuvre représenté, on retire le produit d'hydrogénation par le tuyau 42. Dans les cas où la quantité de liquide retirée par le tuyau 35 dépasse la quantité de solvant nécessaire lors de la
35 liquéfaction, on peut retirer l'excès par le tuyau 43 et recycler le reste vers le récipient de mélange 10, par les tuyaux 13 et 12.

Normalement, on réalise l'hydrogénation à une température d'environ 343 à 454°C et à une pression relative d'environ $4,5 \cdot 10^6$ à $13,7 \cdot 10^6$ Pa. Le débit d'hydrogène de traitement, lors de l'hydrogénation, est généralement d'environ 178 à 1780 m³/m³, calculé à la pression et à la température normales. On peut utiliser tous les catalyseurs d'hydrogénation connus, mais un catalyseur nickel-molybdène est spécialement préférentiel.

Selon le procédé préférentiel conforme à l'invention, on peut diviser les queues retirées par le tuyau 33, gazéifier une partie de celles-ci pour former de l'hydrogène et soumettre le reste à la combustion directe dans la chaudière hybride 21. Dans le mode de mise en oeuvre représenté, on amène à l'appareil de gazéification 45, par le tuyau 44, environ 0 à 60 % des queues. On amène les 40 à 100 % restants, par les tuyaux 46 et 47, à la section de combustion 22 de la chaudière hybride 21.

En général, on peut utiliser toute technique de gazéification connue pour convertir les queues en hydrogène. Toutefois, dans un mode de mise en oeuvre préférentiel, on utilise un appareil de gazéification à courant entraîné pour obtenir un gaz de synthèse par combustion des queues en présence de vapeur d'eau et d'oxygène. On améliore alors le gaz de synthèse selon des techniques classiques pour obtenir de l'hydrogène. En général, dans l'appareil de gazéification à courant entraîné, on utilise environ 0 à 1 kg de vapeur d'eau et environ 0,5 à 1 kg d'oxygène par kg de queues et la gazéification s'effectue à une température d'environ 1093 à 1649°C. Dans le mode de mise en oeuvre représenté, on retire par le tuyau 46 l'hydrogène formé dans l'appareil de gazéification et on le réunit à l'hydrogène de recyclage éventuellement fourni par les récipients d'hydrogénation et de liquéfaction. On fait alors passer l'hydrogène réuni par le tuyau 47, puis on le divise,

en ce sens que l'on retire par le tuyau 48 l'hydrogène nécessaire à l'hydrogénation du solvant et par le tuyau 17 l'hydrogène nécessaire à la liquéfaction. On réunit alors l'hydrogène retiré pour l'hydrogénation du solvant
5 au complément d'hydrogène éventuellement nécessaire et on amène le tout à la zone d'hydrogénation 37 par le tuyau 38. De même, on peut réunir l'hydrogène nécessaire à la liquéfaction au complément d'hydrogène éventuellement
nécessaire, puis réunir le tout à la bouillie de matière
10 carbonée solide et de solvant dans le tuyau 15. On retire par le tuyau 49 le résidu provenant de l'appareil de gazéification 45.

Dans le mode de mise en oeuvre représenté, on fait arriver séparément de l'hydrogène à la zone de liquéfaction et à la zone d'hydrogénation du solvant. Toutefois,
15 ainsi qu'il est bien connu d'après la technique antérieure, cela n'est pas essentiel à la liquéfaction et, en fait, on pourrait amener d'abord à la zone d'hydrogénation du solvant tout l'hydrogène formé dans la gazéification et
20 ensuite l'amener à la zone de liquéfaction, ou bien l'amener d'abord à la zone de liquéfaction et ensuite à la zone d'hydrogénation du solvant. Toutefois, des procédés intégrés comme ceux-ci ne peuvent pas être commandés au même degré que lorsqu'on amène l'hydrogène
25 séparément aux deux zones d'hydrogénation.

Dans le mode de mise en oeuvre représenté, on amène environ 40 à 100 % en poids des queues à la zone de combustion 22 de la chaudière hybride 21, par le
tuyau 47. Toutefois, pendant le démarrage et lorsqu'on
30 ne dispose pas d'une quantité suffisante de queues pour fournir la chaleur nécessaire dans la chaudière hybride, on introduit dans la section de combustion 22, par le
tuyau 50, un combustible de remplacement tel qu'un gaz
à haute teneur en chaleur, une huile ou du charbon. Puis,
35 dans la section de combustion 22, on brûle les queues de liquéfaction et le combustible auxiliaire éventuel pour obtenir de la chaleur et un gaz de combustion contenant

de la chaleur. Environ 50 à 80 % de la chaleur ainsi engendrée servent à produire de la vapeur dans la section de rayonnement 51 de la chaudière hybride 21. Pour produire la vapeur, on fait passer, à travers le serpentín à vapeur 54, de l'eau d'alimentation d'une chaudière introduite par les tuyaux 52 et 53. En général, la vapeur formée est retirée des serpentins 54 par le tuyau 56 à une température d'environ 427 à 538°C et à une pression relative d'environ $6,9 \cdot 10^6$ à $13,7 \cdot 10^6$ Pa. On amène alors cette vapeur à un turbogénérateur 57 et on l'utilise pour produire de l'électricité. L'électricité ainsi produite est transférée à la barre omnibus 58 par la ligne 59. La barre omnibus 58, qui sert alors de source d'une partie ou de la totalité de l'énergie électrique nécessaire à l'opération de liquéfaction, peut être reliée à un réseau de distribution d'électricité ou à une autre source, par la ligne 60, de manière à fournir toute l'électricité nécessaire au processus de liquéfaction. Dans le mode de mise en oeuvre représenté, toute la vapeur ainsi produite n'est pas utilisée pour engendrer de l'électricité et, en fait, on peut retirer de la vapeur presque à n'importe quelle pression pour l'utiliser dans le processus de liquéfaction. Dans le mode de mise en oeuvre représenté, on peut retirer par le tuyau 61 de la vapeur à haute pression, généralement à une pression d'environ 28 à 56 kg /cm² et, par le tuyau 62, de la vapeur à une basse pression, généralement d'environ 1,05 à 14 kg /cm². On retire ^{par} le tuyau 55 le condensat venant du turbogénérateur et on le recycle aux serpentins à vapeur 54 par le tuyau 53. On retire par le tuyau 63 au moins une partie de la cendre provenant des queues de liquéfaction brûlées dans la zone de combustion 22, ainsi que la cendre des combustibles auxiliaires éventuellement introduits par le tuyau 50. On peut retirer le reste en aval par tous moyens appropriés, non représentés, comme par exemple au moyen de précipitateurs électrostatiques.

On a donc décrit généralement l'invention et un mode de mise en oeuvre préférentiel, et il semble qu'elle sera mieux comprise grâce à l'exemple suivant. Toutefois, il est entendu que l'exemple ci-après est seulement présenté à titre d'illustration et ne doit pas être interprété comme limitant l'invention.

Exemple

Si l'on entreprenait de liquéfier 21.800 t par jour (base sèche) d'un charbon n° 6 de l'Illinois, dans un processus où l'on délaie en continu le charbon finement divisé avec un solvant à une température de 204 à 427°C, tiré de charbon n° 6 de l'Illinois, le rapport solvant/charbon étant de 1,2, et si ensuite on le liquéfiait à une température de 449°C, à une pression relative de 140 kg /cm² avec un temps de séjour nominal de 40 minutes et en présence d'hydrogène moléculaire, à raison de 0,04 kg de H₂ par kg de charbon, on obtiendrait par jour 10.900 t de queues bouillant à 538°C et au-dessus. Les queues contiendraient 70 % en poids de charbon. Si l'on soumettait alors la moitié de ces queues à la gazéification dans des appareils de gazéification à couche entraînée où l'on effectue la gazéification en présence de 0,4 kg de vapeur d'eau par kg de queues et 0,8 kg de O₂ par kg de queues, à une température de 1427°C et à une pression relative de 6,9.10⁶ Pa, on obtiendrait, après la réaction du gaz à l'eau, suffisamment d'hydrogène pour effectuer aussi bien la liquéfaction que l'hydrogénation du solvant, en récupérant et en recyclant l'hydrogène non converti provenant aussi bien de la liquéfaction que de l'hydrogénation du solvant. On peut alors brûler les 5.400 t/jour de queues qui restent, dans la section de combustion de chaudières hybrides. On peut alors utiliser la chaleur de combustion pour produire environ 907 t/h de vapeur d'eau à 502°C et 10,3.10⁶ Pa. On peut alors satisfaire les besoins de vapeur du processus en extrayant de la vapeur à la pression désirée. On pourrait aussi utiliser des générateurs à turbine à vapeur pour produire environ 80 % des besoins en électricité de l'installation de liquéfaction. La chaleur restante du gaz de combustion.

est alors suffisante pour fournir 80 % des besoins en chaleur du processus de liquéfaction, dans la section de convection de la chaudière hybride. Chaque chaudière effectivement utilisée serait conçue pour brûler 53,5 t/h de queues de distillation sous vide en engendrant $1,5 \cdot 10^9$ J/h. Dans le fonctionnement normal, 70 % de la chaleur engendrée serviraient à produire de la vapeur et les 30 % restants à fournir de la chaleur dans la section de convection. On peut régler le fonctionnement de la chaudière hybride en recyclant du gaz de combustion, en détournant du gaz de combustion, ou en faisant varier la quantité d'air en excès amenée à la zone de combustion. Pendant le fonctionnement, il faut veiller à maintenir, à la paroi du pont, une température de 1038°C au maximum, afin de minimiser ou d'éliminer l'encrassement de la zone de convection par la cendre. Il est à prévoir que les serpentins de la zone de convection auront besoin d'être débarrassés de coke tous les 6 mois environ.

D'après ce qui précède, il semble manifeste que le procédé perfectionné selon l'invention offre plusieurs avantages par rapport aux procédés antérieurs dans lesquels on utilise des fours de préchauffage pour fournir de la chaleur et/ou on brûle du charbon dans des chaudières à charbon extérieures pour produire de la vapeur. Par exemple, de tels fours de préchauffage ne seront plus nécessaires, ce qui réduira les investissements initiaux. En outre, des étapes de traitement telles que la cokéfaction et la gazéification visant à donner un gaz combustible de processus tiré de queues de distillation sous vide ne sont plus nécessaires, ce qui réduit l'investissement initial et augmente le rendement thermique global du processus. Par ailleurs, les gaz formés dans l'étape de liquéfaction, et qui pouvaient être brûlés comme combustible dans ces fours de préchauffage, peuvent maintenant être vendus comme produit de remplacement du gaz naturel, qui a une valeur considérable. En outre, étant donné qu'il se forme beaucoup de vapeur dans la combustion des queues de distillation

sous vide dans une chaudière hybride, la majeure partie ou la totalité des chaudières à charbon qui sont souvent nécessaires dans le processus de liquéfaction pour fournir de la vapeur peuvent être éliminées, ce qui réduit les investissements initiaux. Enfin, la production sur place d'une partie du besoin total d'énergie électrique du processus de liquéfaction a pour effet de réduire le prix de l'énergie achetée et, chose plus importante, constitue un moyen de faire face aux fluctuations des besoins de vapeur et de chaleur qui se produisent normalement dans tous les processus de liquéfaction par l'achat de quantités variables d'énergie à un réseau de distribution d'électricité, ce qui réduit les investissements initiaux nécessités par les procédés de remplacement sur le site, nécessaires pour assurer ce mécanisme de maîtrise des fluctuations d'énergie.

On a décrit l'invention à propos de modes d'exécution particuliers, mais le praticien moyen comprendra qu'elle se prête à des variantes qui ne sont pas nécessairement décrites ici dans leur détail et qui font malgré tout partie de la présente invention.

Revendications

1. Procédé pour la liquéfaction de matières carbonées solides, de préférence de charbon, dans lequel on délaie la matière carbonée solide avec un solvant ou diluant, on préchauffe la bouillie puis on la soumet à des conditions de liquéfaction pour obtenir un produit gazeux, un produit liquide et des queues normalement solides, caractérisé en ce qu'on préchauffe la bouillie dans la section de convection d'une chaudière hybride et ^{on} brûle une partie des queues à l'état liquide ou solide dans la section de combustion de la chaudière hybride.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la combinaison des étapes suivantes, qui consistent à :

- a) réunir une matière carbonée solide finement divisée, de préférence du charbon, à un solvant ou diluant pour former une bouillie,
- b) préchauffer la bouillie dans la section de convection d'une chaudière hybride,
- c) maintenir la bouillie préchauffée à une température et à une pression élevées, pendant un temps suffisant pour liquéfier au moins une partie de la matière carbonée solide et obtenir ainsi un produit normalement gazeux, un produit normalement liquide et des queues normalement solides,
- d) séparer les produits gazeux, liquide et solide,
- e) séparer les queues normalement solides en au moins deux fractions,
- f) brûler au moins une partie des queues provenant de l'étape e) dans la section de combustion de la chaudière hybride, et gazéifier l'autre partie pour obtenir de l'hydrogène et,
- g) faire fonctionner la chaudière hybride de façon telle qu'au moins une partie du gaz provenant de la combustion des queues entre en contact avec la bouillie provenant de l'étape a) dans la section de convection de la chaudière hybride.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on règle les conditions de liquéfaction de manière à obtenir des queues normalement solides

contenant environ 60 à 90 % en poids de carbone.

5 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on brûle, dans la section de combustion de la chaudière hybride, environ 40 à 100 % des queues normalement solides.

5 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on gazéifie le reste des queues pour obtenir de l'hydrogène.

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on produit de la vapeur d'eau, dans la section de rayonnement de la chaudière hybride, en une quantité suffisante pour couvrir tous les besoins en vapeur et pour engendrer au moins une partie de l'énergie électrique nécessaire au fonctionnement du processus de liquéfaction.

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on brûle aussi, dans la chaudière hybride, un combustible classique.

20 8. Produits gazeux, liquides et/ou solides, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

