

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 502 636

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 06222

(54) Procédé de raffinage d'huiles lourdes dérivées de la houille.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 10 G 53/04; C 01 B 31/02; C 10 C 1/18;
C 10 G 1/00.

(22) Date de dépôt..... 27 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 1^{er}-10-1982.

(71) Déposant : Société dite : SUMITOMO METAL INDUSTRIES LIMITED, résidant au Japon.

(72) Invention de : Yoshihiko Sunami, Keiichi Sasaki et Thoru Iwahashi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, avenue Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour raffiner des huiles lourdes dérivées de la houille, et d'une manière plus générale un procédé pour traiter des huiles lourdes dérivées de la houille de manière à donner des produits hydrocarbonés utilisables pour la production de carbones de qualité supérieure (comme du coke aciculaire facilement graphitisable, du carbone isotrope et du charbon actif de qualité supérieure).

Les carbones tels que le coke aciculaire 10 facilement graphitisable, le carbone isotrope et le charbon actif de qualité supérieure sont très utiles, par exemple, dans la fabrication d'électrodes en graphite pour charges électriques extrêmement élevées. Dans le passé, des carbones ont été produits à partir d'une 15 grande variété de matières premières, allant d'huiles lourdes dérivées du pétrole et d'huiles lourdes dérivées de la houille à des polymères synthétiques. Les huiles lourdes dérivées du pétrole et les huiles lourdes dérivées de la houille ont été les matières premières 20 les plus populaires en raison de leur coût peu élevé et de leurs rendements élevés de carbonisation, les huiles lourdes dérivées de la houille en particulier présentant des rendements de carbonisation spécialement élevés.

25 Toutefois, l'utilisation tant d'huiles lourdes dérivées du pétrole que d'huiles lourdes dérivées de la houille présente des inconvénients. Par exemple, comme les huiles lourdes dérivées du pétrole de la plupart des sources contiennent du soufre, qui est un constituant 30 indésirable, il n'y a qu'un nombre très limité de sources capables de produire des huiles lourdes dérivées du pétrole ayant une basse teneur en soufre. Par ailleurs, bien que les huiles lourdes dérivées de la houille aient de très basses teneurs en soufre et, 35 comme indiqué ci-dessus, donnent des rendements de carbonisation très élevés, elles contiennent de très petites quantités de substances carbonées inactives

fines, spécialement de substances insolubles dans la quinoléine, qui, si elles ne sont pas éliminées, ont une influence nuisible sur les propriétés de graphitisation des huiles lourdes dérivées de la houille. Cela 5 est spécialement indésirable quand on essaie de produire à partir de ces huiles les carbones dits de qualité supérieure (contenant du coke aciculaire et du carbone isotrope).

On a imaginé des procédés pour éliminer les 10 substances insolubles dans la quinoléine des huiles lourdes dérivées de la houille classiques de manière à permettre à ces huiles lourdes de produire des carbones de qualité supérieure. Ces procédés peuvent être divisés en fait en quatre catégories.

15 (1) Des procédés selon lesquels on soumet les huiles lourdes dérivées de la houille à un traitement thermique, de manière à augmenter les diamètres des particules des substances insolubles dans la quinoléine contenues et à faciliter leur séparation (par exemple, comme décrit par les demandes de brevet japonais publiées (N° 32722/1972 et 4334/1958);

20 (2) Des procédés selon lesquels on mélange les huiles lourdes dérivées de la houille avec un solvant organique, de manière à causer la précipitation des 25 substances insolubles contenues (qui comprennent les substances insolubles dans la quinoléine) et à permettre leur séparation (par exemple comme décrit par la JA-OS 102303/1977).

30 (3) Des procédés selon lesquels on mélange les huiles lourdes dérivées de la houille avec un solvant aliphatique, on agite le mélange à une température élevée, puis on laisse refroidir au repos le mélange ayant été agité, de manière à causer la précipitation des substances insolubles contenues (qui comprennent 35 les substances insolubles dans la quinoléine) et à permettre leur séparation (par exemple comme décrit par la publication de brevet japonais N° 26481/1974

et la JA-OS 98720/1976), et

(4) Des procédés selon lesquels on mélange les huiles lourdes dérivées de la houille avec un solvant aliphatique et un solvant aromatique, de manière à 5 causer la précipitation des substances insolubles contenues (qui comprennent les substances insolubles dans la quinoléine) et à permettre leur séparation (par exemple comme décrit par la JA-OS 78201/1977).

Malheureusement, ces procédés connus ne se 10 sont pas révélés utilisables industriellement. En ce qui concerne les procédés de la catégorie (1), comme les substances insolubles qui y sont précipitées ont des diamètres de particules extrêmement petits, leur séparation se produit lentement et avec une efficacité 15 très médiocre, et durant la séparation le filtre utilisé se colmatera invariablement. De plus, comme l'huile lourde dérivée de la houille doit être centrifugée ou filtrée à une température élevée (de manière qu'elle présente une viscosité réduite), l'opération nécessite 20 un équipement coûteux et entraîne des frais d'entretien élevés. En ce qui concerne les procédés de la catégorie (2), comme la quantité de solvant organique qui y est utilisée représente généralement jusqu'à 10 à 100 fois la quantité des huiles lourdes dérivées de la houille, 25 ces procédés sont très coûteux. De plus, comme les substances insolubles précipitées créées par ces procédés ont des diamètres de particules extrêmement petits, leur séparation est effectuée avec une très faible efficacité. En ce qui concerne les procédés de la catégorie (3), comme la précipitation des substances insolubles s'y produit en général lentement à la température ambiante normale, il est nécessaire que le mélange 30 d'huile lourde dérivée de la houille et de solvant soit agité pendant plusieurs heures à une température de 35 pas moins de 200°C et soit laissé à refroidir au repos jusqu'à ce que la précipitation des substances insolubles se produise, cela étant suivi de la séparation

des substances insolubles précipitées. En tant que technique pour la séparation des substances insolubles précipitées, ces procédés ne sont pas utilisables tant du point de vue de l'utilité pratique que de celui 5 de l'efficacité opératoire. Enfin, en ce qui concerne les procédés de la catégorie (4), bien que les substances insolubles précipitées aient de relativement grands diamètres de particules et que l'on obtienne une séparation efficace, les quantités de solvant aromatique 10 et de solvant aliphatique généralement ajoutées sont plusieurs fois celles nécessaires pour traiter des huiles lourdes dérivées du pétrole. Comme ces solvants ajoutés sont coûteux, le traitement n'est pas économique en raison du coût des dispositifs nécessaires 15 pour recycler les solvants. Et même si les solvants ne sont pas recyclés, l'opération se révèle encore peu économique parce que les rendements de carbonisation sont inévitablement abaissés. De plus, comme l'huile lourde est mélangée avec deux types de solvants, 20 l'équipement utilisé doit avoir des dimensions proportionnellement plus grandes pour traiter un volume déterminé d'huile lourde et, en conséquence, ces procédés se révèlent moins avantageux d'un point de vue industriel. En outre, le contrôle de qualité des solvants, 25 qui est rendu nécessaire quand les solvants sont utilisés de manière cyclique, devient difficile.

Comme décrit ci-dessus, aucun des procédés proposés jusqu'à présent ne s'est révélé industriellement utilisable pour l'élimination des substances insolubles 30 dans la quinoléine des huiles lourdes dérivées de la houille classiques.

La présente invention a pour but de fournir un procédé industriellement acceptable pour raffiner des huiles lourdes dérivées de la houille, c'est-à-dire 35 de manière à en éliminer facilement les substances insolubles dans la quinoléine. Elle a aussi pour but de fournir un procédé industriellement acceptable pour

traiter une huile lourde dérivée de la houille de manière à donner des produits hydrocarbonés utilisables pour la production de carbone de qualité supérieure.

Selon la présente invention, on peut éliminer efficacement les substances insolubles dans la quinoléine présentes dans les huiles lourdes dérivées de la houille en préparant d'abord une huile lourde dérivée de la houille dont les constituants volatils ayant des points d'ébullition allant jusqu'à au moins 200°C et au maximum à 270°C ont été éliminés (de telles huiles lourdes dérivées de la houille traitées étant appelées ci-après "huiles lourdes dérivées de la houille résiduelles"), puis en mélangeant les huiles lourdes dérivées de la houille résiduelles avec des solvants du type cétone de manière à extraire les substances insolubles dans la quinoléine et les substances gommeuses poisseuses, puis en séparant les précipités insolubles du liquide surnageant, et en séparant ensuite du liquide surnageant les solvants du type cétone utilisés, laissant ainsi une solution d'hydrocarbures qui est utilisable pour transformation ultérieure en carbone de qualité supérieure. Les substances insolubles dans la quinoléine sont facilement éliminées du liquide surnageant parce qu'elles adhèrent aux substances gommeuses poisseuses et augmentent ainsi leurs diamètres de particules, et les substances gommeuses poisseuses forment un précipité stable de grains plus gros en raison de l'adhésion des substances non-visqueuses insolubles dans la quinoléine.

L'huile lourde résiduelle dérivée de la houille selon le procédé de l'invention est la fraction d'huile lourde qui reste après que l'huile lourde dérivée de la houille utilisée comme matière première initiale, par exemple un goudron de houille tel qu'un goudron de haute température ou un goudron de basse température obtenus comme sous-produits durant la carbonisation de la houille, ou encore un produit de liquéfaction

de la houille, a été traitée pour en éliminer la fraction volatile composée de constituants qui ont des points d'ébullition allant jusqu'à au moins 200°C et au maximum 270°C. Dans le mode de mise en oeuvre préféré du 5 procédé, la matière première initiale est chauffée depuis son point initial d'ébullition jusqu'à une température d'au moins 200°C et d'au maximum 270°C, en particulier de 200°C à 230°C, et on laisse échapper les constituants volatils, laissant ainsi une huile lourde résiduelle 10 dérivée de la houille selon l'invention.

A propos de ce qui précède, si la matière première initiale est chauffée à moins de 200°C et si on en élimine seulement les constituants volatils qui ont des points d'ébullition compris entre le point initial 15 d'ébullition de la matière première initiale et la température atteinte inférieure à 200°C, la fraction restante, si elle est utilisée dans les autres étapes du procédé selon l'invention, exigera l'utilisation de quantités grandement accrues du solvant du type cétone, 20 les particules de précipité formées auront de si petits diamètres (seulement des dizaines de microns) qu'il sera difficile de les séparer du liquide surnageant, et la récupération du solvant du type cétone sera empêchée. Par ailleurs, si la matière première initiale 25 est chauffée à des températures supérieures à 270°C, de sorte qu'on en élimine les constituants volatils ayant des points d'ébullition compris entre le point initial d'ébullition de la matière première initiale et la température atteinte supérieure à 270°C, la fraction restante, si elle est utilisée dans les autres 30 étapes du procédé selon l'invention, produira des précipités insolubles grossiers sous la forme de matières noires gommeuses visqueuses qui engorgeront les canalisations et les pompes de l'installation. De plus, certains des constituants que l'on aurait voulu laisser 35 dans le filtrat (constituants du brai) précipiteront, réduisant ainsi le rendement du procédé prévu.

Les solvants du type cétone qui sont utilisés dans l'invention pour transformer les fines particules de substances insolubles dans la quinoléine contenues dans l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille

5 selon l'invention en particules plus grossières sont des dérivés d'hydrocarbures ayant des groupes carbonyle dans leur structure moléculaire. Des exemples de dérivés d'hydrocarbures utilisables sont la méthyléthylcétone, l'isopropylméthylcétone, la méthylpropylcétone, la

10 diéthylcétone, la pinacolone, l'isobutylméthylcétone, la diisopropylcétone, la méthylbutylcétone et la butyrone; la méthylvinylcétone, l'oxyde de mésityle et la méthylheptane; la cyclopentanone et la cyclohexanone; l'éthylamylcétone et l'hexylméthylcétone; et les

15 diverses combinaisons de ces solvants. Pour qu'on puisse le séparer facilement par distillation des huiles lourdes dérivées de la houille résiduelle une fois que les substances insolubles dans la quinoléine en ont été éliminées, le solvant du type cétone utilisé aura avan-

20 tageusement un point d'ébullition au-dessous de 200°C, de préférence au-dessous de 100°C. Quand le solvant du type cétone a un point d'ébullition non inférieur à 200°C, il est difficile de séparer ce solvant de l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille (de laquelle

25 les substances insolubles dans la quinoléine ont été éliminées). En conséquence, il est difficile, dans une mesure indésirable, d'utiliser de tels solvants dans un procédé cyclique comme désiré.

Le mélange de l'huile lourde résiduelle dérivée

30 de la houille selon l'invention et du solvant du type cétone est effectué dans une mesure suffisante quand on l'effectue à la température ambiante et sous la pression atmosphérique; l'application de chaleur n'est pas nécessaire. On continue l'agitation du mélange jusqu'à

35 ce que le précipité insoluble, qui comprend les substances insolubles dans la quinoléine, se sépare sous la forme d'une matière solide granulaire stable. Normalement,

le précipité insoluble, comprenant les substances insolubles dans la quinoléine, est transformé en particules solides grossières séparables en quelques minutes.

La quantité du solvant du type cétone à ajouter 5 à l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille selon l'invention est comprise entre 10 et 60%, de préférence entre 30 et 40% en poids par rapport au poids du mélange total. Quand cette quantité dépasse 60%, le précipité insoluble est transformé en une substance 10 gommeuse visqueuse qui manque de fluidité, laquelle substance adhérera à l'équipement (on engorgera les canalisations) et empêchera généralement un fonctionnement régulier de l'installation. De plus, comme le précipité se produit en quantité excessive par rapport 15 à la quantité de l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille, même les constituants que l'on aurait voulu laisser dans le filtrat seront éliminés comme matière étrangère en même temps que le précipité, avec le résultat que le rendement du procédé sera réduit. Par 20 ailleurs, quand la quantité est inférieure à 10%, le précipité insoluble résultant sous la forme de fines particules se produit en très petite quantité, ce qui rend difficile de le séparer du liquide surnageant. Le fait que l'élimination des substances insolubles dans 25 la quinoléine est effectuée avantageusement par utilisation d'une très petite quantité du solvant du type cétone constitue en lui-même une des particularités caractéristiques du procédé selon la présente invention.

Comme la matière solide granulaire formée 30 selon le procédé de la présente invention présente un grand diamètre de particules et permet donc à la précipitation de s'effectuer à une grande vitesse, la séparation du précipité solide est effectuée facilement par abandon ou centrifugation. Quand la séparation 35 est effectuée par filtration, comme les particules solides ont de grands diamètres, le passage du filtrat à travers le filtre s'effectue facilement sans

causer de colmatage. Ainsi, les particules solides peuvent être séparées rapidement. Les diverses techniques de séparation qui viennent d'être décrites ci-dessus peuvent être adoptées dans diverses combinaisons appro-
5 priées. Par ailleurs, avec les procédés classiques, le mélange qui est soumis à la séparation doit être traité à une température élevée ou sous une pression accrue pour réduire la viscosité de la matière première et faciliter la séparation. Le procédé selon la présente
10 invention a l'avantage que l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille selon l'invention a sa viscosité réduite par l'addition du solvant du type cétone bouillant à des températures peu élevées, et ainsi la séparation du précipité insoluble est effectuée complètement
15 sans qu'on ait besoin de chauffer le mélange qui est à séparer.

Après que le précipité insoluble, qui comprend les fines particules de substances insolubles dans la quinoléine contenues initialement à une très faible
20 concentration dans l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille selon l'invention, a été séparé comme décrit ci-dessus, le solvant restant dans le filtrat de solution mixte résultant peut être facilement séparé par distillation parce que son constituant solvant a
25 un point d'ébullition peu élevé et le constituant huile lourde ne contient pas du tout de constituants volatils ayant des points d'ébullition jusqu'à 200°C ou jusqu'à 270°C, de préférence jusqu'à un niveau compris entre 200°C et 230°C. Ainsi, le solvant peut être facilement
30 récupéré et renvoyé à un réservoir de stockage pour utilisation cyclique. Le produit hydrocarboné restant est utilisable pour des traitements ultérieurs en vue de produire des carbone de qualité supérieure.

Le procédé selon la présente invention va
35 maintenant être illustré encore par référence à la figure annexée et par les exemples et les expériences comparatives ci-après.

La figure est un schéma de principe du traitement d'une huile lourde résiduelle dérivée de la houille selon l'invention pour en éliminer les substances insolubles et pour récupérer le solvant utilisé, donnant 5 ainsi un produit hydrocarboné utilisable pour former des carbone.

On voit sur la figure un réservoir de stockage 1 qui contient une huile lourde résiduelle dérivée de la houille obtenue selon l'invention et un réservoir 10 de stockage 2 contenant un solvant du type cétone. L'huile lourde résiduelle dérivée de la houille et le solvant du type cétone sont conduits à une cuve d'agitation 3 dans laquelle ils sont combinés et mélangés, et le mélange résultant est amené ensuite à un séparateur 15 4 dans lequel les précipités insolubles (comprenant les substances insolubles dans la quinoléine) sont séparés du liquide surnageant ou du filtrat (les précipités étant avacués à partir du fond du séparateur). Le filtrat est conduit ensuite à une tour de récupération 20 5 dans laquelle on le traite de manière à recueillir le produit hydrocarboné désiré (goudron raffiné) et le solvant, le solvant étant ramené au réservoir 2.

EXEMPLE 1 :

Une huile lourde dérivée de la houille sous la 25 forme de goudron de houille contenant 3,6% de substances insolubles dans la quinoléine et ayant les caractéristiques indiquées dans le Tableau 1 est chauffée à 270°C pour élimination des constituants volatils ayant des points d'ébullition jusqu'à 270°C. Cela laisse une 30 huile lourde résiduelle dérivée de la houille. L'huile lourde résiduelle dérivée de la houille est ensuite mélangée à la température ambiante et à la pression atmosphérique avec une quantité égale en poids de méthyl-éthylcétone ayant un point d'ébullition d'environ 80°C. 35 Il apparaît une matière solide granulaire brun foncé en particules d'environ 1,0 mm de diamètre. Quand la solution mixte est passée à travers un grillage de 0,25 mm

d'ouverture de mailles à la température ambiante pour séparation de la matière solide granulaire, on peut séparer une quantité de 5,6% de matière solide granulaire, par rapport au poids initial de l'huile lourde 5 résiduelle dérivée de la houille.

Le filtrat restant après la séparation de la matière solide granulaire est distillé sous la pression atmosphérique pour récupération de la méthyléthylcétone. On soumet ensuite la solution restante à une distillation sous vide pour chasser la fraction d'huile bouillant à des températures comprises entre 270°C et 350°C (calculées pour la pression atmosphérique) et il reste 10 un brai noir. Comme on le voit d'après les caractéristiques indiquées dans le Tableau 1, le brai a d'excellentes qualités et est parfaitement exempt de substances 15 insolubles dans la quinoléine.

Expérience comparative 1

Quand on mélange et agite à la température ambiante et à la pression atmosphérique 10% en poids de 20 la même huile lourde résiduelle dérivée de la houille qu'utilisée dans l'exemple 1 avec 90% en poids de pyridine ayant un point d'ébullition de 116°C environ, on n'observe aucune apparition détectable de précipité insoluble. Quand la solution mixte résultante est 25 filtrée comme dans l'exemple 1, il n'en résulte aucune séparation de matière solide. Ainsi, il est difficile de séparer par filtration les substances insolubles dans la quinoléine. Le brai qui est obtenu par concentration du filtrat de la même manière que dans l'exemple 1 présente les caractéristiques indiquées dans le 30 Tableau 1. D'après le tableau, on voit que des substances solubles dans la quinoléine y sont contenues.

TABLEAU 1

Rapport de mélange (%)	Huile lourde résiduelle dérivée de la houille	Matière première		Exemple comparative 1
		100	50	
	Méthylethylcétone	-	50	-
	Pyridine	-	-	90
Quantité de matière solide granulaire recueillie (%)				
		-	5,6	0
Caractéristiques	Substances insolubles dans le solvant (%)	Insolubles dans le n-heptane	32,4	68,5
de la matière première et du brai	Insolubles dans le benzène	Insolubles dans le benzène	9,1	21,9
	Insolubles dans la quinoléine	Insolubles dans la quinoléine	3,6	0
Point de ramollissement (°C)	22	72		76
Rendement en brai (%)	-	60		66

EXEMPLE 2 :

Une huile lourde dérivée de la houille sous la forme de goudron de houille contenant 3,2% de substances insolubles dans la quinoléine et ayant les caractéristiques indiquées dans le Tableau 2 est chauffée à une température de 230°C pour élimination des constituants volatils ayant des points d'ébullition jusqu'à 230°C. Il reste une huile lourde résiduelle dérivée de la houille. On combine et agite à la température ambiante 60% en poids de l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille et 40% en poids d'acétone ayant un point d'ébullition de 56°C. Il apparaît une matière solide granulaire brun foncé similaire à la matière solide granulaire de l'exemple 1. Quand la solution mixte résultante est traitée dans un séparateur centrifuge capable de 2000 G pendant une minute pour séparation de la matière solide granulaire, on obtient un précipité granulaire avec un rendement de 4,7% par rapport à l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille utilisée comme matière première.

On distille le liquide surnageant sous la pression atmosphérique pour récupérer l'acétone. On distille ensuite sous vide la solution restante pour séparer une fraction bouillant à des températures comprises entre 230°C et 350°C et on obtient un brai noir. Ce brai présente les caractéristiques indiquées dans le Tableau 2. D'après le tableau, on voit que ce brai ne contient absolument pas de substances insolubles dans la quinoléine.

Expérience comparative 2

À la température ambiante normale et à la pression atmosphérique, on mélange et agite 30% en poids de la même huile lourde résiduelle dérivée de la houille qu'utilisée dans l'exemple 2 et 70% en poids de benzène ayant un point d'ébullition de 80°C. Quand la solution mixte résultante est centrifugée

dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2, on obtient un précipité insoluble avec un rendement de 0,3% par rapport à l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille utilisée comme matière première. On 5 distille le liquide surnageant sous la pression atmosphérique pour récupérer le benzène. Quand la solution restante est concentrée de la même manière que dans les exemples 1 et 2, on obtient un brai noir. Ce brai présente les caractéristiques indiquées dans 10 le Tableau 2. On voit d'après ce tableau que le brai contient des substances insolubles dans la quinoléine.

TABLEAU 2

Rapport de mélange (%)	Acétone	Benzène	Matière première	Exemple 2	Expérience comparative 2
			Huile lourde résiduelle dérivée de la houille	100	60
Rendement en précipité (%)					
Caractéristiques	Teneur en substances insolubles	Substances insolubles dans le solvant n-heptane (%)	29,8	69,7	70,3
de la matière première et du brai	Insolubles dans le benzène	4,5	22,3	23,1	
	Insolubles dans la quinoléine	3,2	0	3,5	
Point de ramollissement (°C)					
Rendement en brai (%)	6	73	75		
	53	58			

Ainsi qu'il est évident d'après les exemples ci-dessus, la séparation par filtration des substances insolubles dans la quinoléine qui s'était révélée jusqu'à présent difficile à effectuer peut être effacée efficacement par le procédé selon la présente invention avec un grillage d'environ 0,25 mm d'ouverture de maille sans qu'il en résulte un phénomène de colmatage. Ainsi, l'élimination des substances insolubles dans la quinoléine peut être effectuée très facilement. De plus, par centrifugation, l'élimination des substances insolubles dans la quinoléine peut être obtenue rapidement avec une faible force centrifuge. Le procédé selon la présente invention est très avantageux pour le raffinage industriel d'une huile lourde dérivée de la houille.

EXEMPLE 3 :

Un produit de liquéfaction bouillant à des températures de pas moins de 230°C obtenu par extraction de houille par un solvant, contient 12% de substances insolubles dans la quinoléine telles que de la houille non-dessoute et des cendres comme indiqué dans le Tableau 3.

Quand on mélange et agite à 60°C pendant 30 minutes 65% en poids de ce produit de liquéfaction et 35% en poids d'isopropylméthylcétone ayant un point d'ébullition de 95°C, une matière solide granulaire brun foncé apparaît. Quand on laisse reposer et refroidir la solution mixte résultante, la matière solide granulaire se dépose au fond. Quand le liquide surnageant est séparé par décantation, le sédiment est obtenu avec un rendement de 18% en poids par rapport au produit de liquéfaction. On distille le produit de liquéfaction restant après l'élimination du sédiment pour récupérer l'isopropylméthylcétone. On le distille encore sous vide pour recueillir les fractions bouillant jusqu'à 450°C (en calculant sous la pression atmosphérique). En fin de compte, un brai noir est obtenu

avec un rendement de 32% en poids par rapport au produit de liquéfaction comme matière de départ. Le brai noir présente les caractéristiques indiquées dans le Tableau 3. On voit d'après le tableau qu'il est complètement exempt de substances insolubles dans la quinoléine.

Expérience comparative 3

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3, on mélange et agite le même produit de liquéfaction de houille et une quantité à peu près double d'isopropylméthylcétone et on laisse reposer et refroidir le mélange. Une matière noire gommeuse visqueuse se fixe solidement aux palettes d'agitation et à l'intérieur de l'agitateur. Après que le liquide surnageant de la solution mixte a été séparé par décantation, la matière visqueuse est obtenue avec un rendement de 32% en poids par rapport au produit de liquéfaction de matière de départ.

Quand on distille le liquide surnageant de la même manière que dans l'exemple 3, on obtient un brai noir avec un rendement de 14% en poids par rapport à la matière de départ.

Ce brai présente les caractéristiques indiquées dans le Tableau 3.

D'après les exemples, on trouve que les précipités insolubles séparés par le procédé selon la présente invention sont sous la forme de grains grossiers, non-visqueux, qui se déposent facilement. Comme les constituants de l'huile lourde dérivée de la houille à retenir avantageusement dans le filtrat ne précipitent pas, le rendement est accru par rapport aux rendements obtenus dans les expériences comparatives comportant l'élimination de matière gommeuse visqueuse. De plus, les substances insolubles dans la quinoléine sont éliminées sous la forme de précipités. Tous ces résultats indiquent que le procédé selon la présente invention se prête bien à des applications industrielles.

TABLEAU 3

Rapport de mélange (%)	Isopropylméthyl-cétone	Matière première	Exemple	Expérience comparative
			3	30
Rendement en précipité (%)	-	18	32	
Caractéristiques	Teneur en substances insolubles dans le n-heptane	Insolubles dans le n-heptane	41	76
de la matière première et du brai	solvant (%)	Insolubles dans le benzène	22	32
	Insolubles dans la quinoléine	12	0	0
Point de ramollissement (°C)	45	105		70
Rendement en brai (%)	-	32		14

REVENDICATIONS

1. Un procédé pour raffiner des huiles lourdes dérivées de la houille, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes selon lesquelles
- 5 (a) on prépare une huile lourde résiduelle dérivée de la houille, qui est exempte de constituants volatils ayant des points d'ébullition allant jusqu'à au moins 200°C et au maximum à 270°C,
- (b) on mélange l'huile lourde résiduelle
- 10 (1) dérivée de la houille de l'étape (a) avec un solvant du type cétone (2) ayant un point d'ébullition de moins de 200°C pour former un précipité insoluble et un liquide surnageant,
- (c) on sépare (en 4) le précipité insoluble
- 15 de l'étape (b) du liquide surnageant,
- (d) on traite (en 5) le liquide surnageant de l'étape (c) de manière à en éliminer le solvant du type cétone et à laisser un mélange d'hydrocarbures pouvant être distillé sous vide pour donner un produit
- 20 hydrocarboné utilisable pour la production de carbones de qualité supérieure.
2. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille de l'étape (a) est obtenue en chauffant une huile lourde dérivée de la houille à une température comprise entre 200°C et 270°C et en laissant s'échapper les constituants volatils.
3. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'huile lourde dérivée de la houille est chauffée à une température comprise entre 200°C et 230°C de manière que l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille soit dépouillée des constituants volatils ayant des points d'ébullition allant jusqu'à au moins de 200°C et au maximum à 230°C.
- 35 4. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'huile lourde dérivée de la houille est du goudron de houille.

5. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'huile lourde dérivée de la houille est un produit de liquéfaction de la houille.

6. Un procédé selon la revendication 2, 5 caractérisé en ce que le solvant du type cétone est un dérivé d'hydrocarbure ayant un groupe carbonyle dans sa structure moléculaire.

7. Un procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant du type cétone est 10 au moins un composé choisi parmi l'acétone, la méthyl-éthylcétone, l'isopropylméthylcétone, la méthyl-propylcétone, la diéthylcétone, la pinacolone, l'isobutylméthylcétone, la diisopropylcétone, la méthyl-butylicétone, la butyrone, la méthylvinylcétone, 15 l'oxyde de mésityle, la méthylheptanone, la cyclopentanone, la cyclohexanone, l'éthylamylcétone et l'hexylméthylcétone.

8. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le solvant du type cétone a un 20 point d'ébullition de pas plus de 100°C.

9. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la proportion du solvant du type cétone à ajouter à l'huile lourde résiduelle dérivée de la houille est comprise entre 10% et 60% 25 en poids, par rapport au poids total du mélange résultant.

10. Un procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la proportion est comprise entre 30 et 50% en poids, par rapport au poids total 30 du mélange résultant.

11. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le mélange d'hydrocarbures de l'étape (d) est distillé sous vide pour donner un produit hydrocarboné utilisable pour la production 35 de carbones de qualité supérieure.

1 - 1

