

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 15550

(54) Procédé pour la fabrication d'un dérivé de charbon hautement aromatique analogue à du brai.

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

(22) Date de dépôt..... 11 août 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 4 septembre 1980, n° P 30 33 228.6.

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

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

(72) Invention de : Jafar Omran et Karl-Heinz Koch.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

Procédé pour la fabrication d'un dérivé de charbon hautement aromatique analogue à du brai.

La présente invention concerne un procédé perfectionné permettant de fabriquer un dérivé de charbon hautement aromatique analogue au brai de goudron de houille en dissolvant du charbon broyé ou des matières premières carbonées analogues par traitement, à haute température, avec des solvants aromatiques à point d'ébullition élevé.

Du fait que le pétrole et le gaz naturel tendent à se raréfier de plus en plus à long terme, le charbon abondamment disponible dans de nombreux pays industriels voit son intérêt en tant que matière première croître sans cesse.

En outre, la tendance à la transformation de fractions lourdes d'huile minérale en essence et en fuel léger s'accroît. Il en découle un grand besoin en technologies permettant de fabriquer des matières susceptibles de remplacer des résidus d'origine pétrolière et aptes à servir en particulier en matières premières pour la fabrication de produits à base de carbone.

Quant à l'obtention de telles matières à partir du charbon il a déjà depuis longtemps été proposé des procédés d'extraction destinés à débarrasser le charbon de cendres et à le liquéfier afin de fabriquer des produits de ce genre.

Dans ces procédés le charbon est, sous une pression élevée supérieure à 10 bars et à haute température, mis en contact intime avec un solvant. Le produit de réaction est séparé du résidu riche en cendres et l'extrait de charbon pauvre en cendres peut alors être utilisé comme matière première de haute valeur, lorsque des propriétés d'écoulement (viscosité, point de ramollissement) appropriées lui ont été communiquées, pour la fabrication de produits à base de carbone comme par exemple des électrodes ou des fibres de car-

bone.

En tant que solvants pour le charbon sont proposés en particulier des mélanges d'hydrocarbures renfermant de l'hydrogène disponible.

5 Des solvants tels que la tétraline ou de l'huile anthracénique hydrogénée sont en mesure de rendre le charbon pour une grande part soluble. A cet égard le degré de solubilisation est dans la littérature spécialisée habituellement indiqué comme partie du charbon utilisé
10 soluble dans la quinoléine (G.O. Davies et coll., Journal of the Inst. of Fuel, septembre 1977, page 121). D'après cette publication l'utilisation de trois parties de solvant et d'une partie de charbon permet, à condition d'effectuer le traitement sous pression et à haute température,
15 en fonction du type de charbon de rendre jusqu'à 90 % du charbon utilisé soluble dans la quinoléine.

Dans des procédés industriels d'hydrogénation ou d'extraction de charbon on préfère toutefois travailler avec de plus faibles rapports huile/charbon. Pour cela il
20 est utilisé dans les procédés d'hydrogénation un rapport huile/charbon de 2 : 1.

Les procédés utilisant des composés aromatiques hydrogénés ont cependant pour inconvénient que pour l'obtention des composés hydroaromatiques une phase d'hydrogénation
25 coûteuse doit précéder l'extraction proprement dite à laquelle le charbon est soumis.

Avec d'autres solvants, comme par exemple des résidus résultant de la mise en oeuvre d'huile minérale ou l'huile anthracénique utilisée traditionnellement, les rendements d'extraction obtenus avec les mélanges de composés
30 aromatiques hydrogénés sous les hautes pressions et aux températures élevées indiquées dans la littérature ne peuvent être atteints qu'en procédant en outre à une hydrogénation au moyen d'hydrogène.

35 Un autre inconvénient de ces procédés réside en ce que leur mise en oeuvre exige des appareils spéciaux à haute résistance à la pression qui influent de manière déterminante sur la rentabilité des procédés connus.

En conséquence, la présente invention a pour objet de créer un procédé perfectionné permettant de dissoudre des matières carbonées solides par l'utilisation de solvants à haut pouvoir de solvatation afin d'obtenir à partir de ces
5 matières, par extraction avec des solvants dans des conditions de pression et de température particulièrement modérées et sans hydrogénation, avec un haut rendement des matières premières aromatiques analogues à du brai.

Suivant l'invention ce but est atteint par un procédé
10 dé permettant de fabriquer un dérivé de charbon hautement aromatique analogue à du brai en dissolvant du charbon broyé ou des matières premières carbonées analogues au moyen de solvants aromatiques et de températures élevées, le procédé étant caractérisé en ce que ces matières solides sont dis-
15 soutes sous pression atmosphérique au moyen de mélanges de composés aromatiques provenant de charbon et présentant un point d'ébullition moyen supérieur à 350°C, éventuellement en ajoutant d'autres solvants aromatiques et en recyclant les parties condensables du gaz de réaction.

20 Dans ce procédé 20 à 50 % de charbon broyé sont malaxés avec 30 à 80 % de mélanges de composés aromatiques à point d'ébullition très élevé, éventuellement additionnés de 10 à 30 % d'autres solvants aromatiques provenant de charbon ou d'huile minérale, puis sont traités pendant 1 à 3 h,
25 entre 280 et 380°C sous pression atmosphérique. Les vapeurs ainsi produites sont condensées et peuvent être recyclées. Le procédé suivant l'invention peut être mis en oeuvre par exemple dans des cornues à agitateur chauffées usuelles munies d'un condenseur à reflux. Des durées de réaction inférieures à 1 h se traduisent par une diminution considérable
30 de la part de charbon dissous. D'autre part, des durées de réaction supérieures à 3 h ne permettent plus d'accroître le rendement.

Le produit de réaction peut, par les moyens technologiques connus tels que filtration, distillation ou décantation accélérée par des réactifs spéciaux, être séparé en un
35 extrait de charbon pauvre en cendres, approprié à la fabrication de produits à base de carbone tels que coke pour

électrodes, liants et fibres de carbone, et en un résidu riche en matières minérales.

Les caractéristiques d'écoulement du produit de réaction peuvent être modifiées sans problème par des mélanges de composés aromatiques provenant de goudron comme par exemple de l'huile d'absorption ou de l'huile anthracénique.

Le type de charbon est variable dans de larges limites mais il convient d'utiliser de préférence des houilles à teneur relativement élevée en matières volatiles, comme par exemple de la houille flambante grasse ou de la houille flambante sèche, en tant que matières premières. Ces houilles représentent la majeure partie de tous les gisements charbonniers ; elles sont peu appropriées à l'obtention de coke de houille. Entrent cependant également en ligne de compte des types de charbon à faible teneur en matières volatiles comme par exemple des houilles maigres ou d'autres matières premières carbonées telles que des lignites ou de la tourbe. En tant que solvants aromatiques à très haut point d'ébullition sont utilisés suivant l'invention, outre du brai normal de goudron de houille, surtout des distillats obtenus par la mise en oeuvre de ce brai. Sont cependant utilisés notamment des distillats obtenus lors du traitement thermique sous pression de brai de goudron de houille ou lors de la cokéfaction de brai dur.

Lors de la distillation primaire de goudron de houille sont obtenus 50 à 55 % de brai de goudron de houille présentant un point de ramollissement de 65 à 75°C (Krämer-Sarnow). Des brais qui se ramollissent dans cet intervalle de température ne sont cependant pas directement aptes à être utilisés en tant que produits préliminaires à base de carbone tels que liants pour électrodes, brai dur ou coke de brai mais doivent à cette fin être améliorés suivant des procédés connus par traitement thermique sous pression (voir par exemple le brevet américain n° 2 985 577).

Au cours de ces opérations de mise en oeuvre on obtient, en tant que distillats, des mélanges d'hydrocarbures hautement aromatiques à point d'ébullition élevé. Ces mé-

langes d'hydrocarbures présentent un point d'ébullition moyen supérieur à 350°C et bouillent donc à des températures nettement plus élevées que les fractions d'huile anthracénique habituellement recommandées pour soumettre le charbon à une extraction.

Etant donné que ce distillats ne sont disponibles qu'en quantité limitée et que des brais normaux ne sont pas non plus disponibles de façon illimitée en raison de leur transformation en brais servant de liants pour électrodes, les bases de solvants utilisés ont été étendus à de l'huile anthracénique filtrée et à des résidus aromatiques de processus de craquage et de distillation du raffinage d'huile minérale. Ces autres solvants peuvent être utilisés en combinaison avec les mélanges de composés aromatiques à très haut point d'ébullition obtenus à partir de charbon.

Il s'est avéré de manière surprenante que dans ce procédé perfectionné, effectué à la pression atmosphérique normale et avec un recyclage complet des parties condensables des gaz de réaction, le degré de solubilisation de charbon était considérablement plus important que pour des procédés comparables utilisant des pressions accrues.

Le procédé suivant l'invention est décrit dans les exemples 1 à 5.

L'exemple 6 est un exemple comparatif qui fait ressortir l'avantage du procédé sans pression par rapport au procédé sous pression accrue. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau faisant suite à la description. Ils donnent un aperçu de l'action des différents solvants.

EXEMPLE 1

Sous la pression atmosphérique et à 350°C sont dissoutes :

34 parties en poids de houille flambante grasse Westerholt broyée (teneur en cendres 6,5 %, teneur en matières volatiles, à l'état exempt d'eau et de cendres, 38,5 %) au moyen de
66 parties en poids de distillat de brai issu du traitement thermique sous pression de brai de goudron de houille normal (point d'ébullition

moyen 420°C)

dans des conditions de reflux et d'agitation. La durée de réaction est de deux heures.

Dans le dérivé de charbon, analogue à du brai, ainsi
5 obtenu et présentant un point de ramollissement de 82°C
(Krämer-Sarnow) le charbon se trouve solubilisé, c'est-à-
dire amené sous une forme soluble dans la quinoléine, à 81%.

EXEMPLE 2

L'exemple 2 se distingue de l'exemple 1 en ce qu'il
10 est utilisé comme solvant un mélange de

33 parties en poids de distillat de brai issu du trai-
tement thermique sous pression de brai nor-
mal de goudron de houille et de

15 33 parties en poids d'huile anthracénique filtrée (in-
tervalle d'ébullition 300 à 385°C).

Le dérivé de charbon, analogue à du brai, ainsi ob-
tenu présente un point de ramollissement de 78°C (Krämer-
Sarnow). Le degré de solubilisation de charbon est de 79 %.

EXEMPLE 3

20 L'exemple 3 se distingue de l'exemple 1 en ce qu'il
est utilisé comme solvant un mélange de

33 parties en poids de distillat de brai issu du trai-
tement thermique sous pression de brai nor-
mal de goudron de houille et de

25 33 parties en poids d'huile résiduelle hautement aro-
matique issue de la pyrolyse de naphte (dé-
but d'ébullition 207°C).

On obtient ainsi un dérivé de charbon analogue à du
brai et présentant un point de ramollissement de 126°C
30 (Krämer-Sarnow). Le charbon se trouve solubilisé à 77 %.

EXEMPLE 4

Cet exemple se distingue des exemples précédents en
ce qu'il est utilisé comme solvant un mélange de

35 33 parties en poids de distillat de brai issu du trai-
tement thermique sous pression de brai nor-
mal de goudron de houille et de

33 parties en poids d'huile résiduelle issue du craquage
catalytique de gasoil lourd (aromaticité =

76 %, début d'ébullition 210°C).

Le point de ramollissement du dérivé de charbon analogue à du brai est de 117° C (Krämer-Sarnow) et le degré de solubilisation du charbon est de 63 %.

5

EXEMPLE 5

A 180° C on fait fondre :

33 parties en poids de brai normal de goudron de houille
(point de ramollissement 63° C) dans

10 33 parties en poids d'huile anthracénique filtrée (inter-
valle d'ébullition 300 à 385°C).

Dans ce mélange de solvants sont dissoutes :

34 parties en poids de houille flambante sèche Wester-
holt comme dans l'exemple 1.

15 Le dérivé de charbon analogue à du brai présente un
point de ramollissement de 110°C. Le degré de solubilisation
du charbon est de 68 %.

EXEMPLE COMPARATIF 6

A 350°C sont traitées durant un temps de réaction de
deux heures :

20 34 parties en poids de houille flambante grasse Wester-
holt avec

66 parties en poids de distillat de brai issu du traite-
ment thermique sous pression de brai de gou-
dron de houille et présentant un point d'ébul-
25 lition moyen de 420°C,

en assurant un brassage énergique. La pression réactionnelle
maximale est de 13 bars. Dans le dérivé de charbon ainsi ob-
tenu et présentant un point de ramollissement de 82°C
(Krämer-Sarnow) le charbon n'est solubilisé qu'à 61 %.

TABLEAU : Propriétés des dérivés de charbon

Exemple	Solvant	Rendement %	P. ^t de ram. (K.-S.) (w) °C	IT (x) %	IQ (y) %	Coke (B.M.) (z) %	Cendres %	Degré de so- lubilisation de charbon %
1	Distillat de brai	97,3	82	31,1	7,6	24,7	2,40	81
2	Distillat de brai Huile anthracéni- que filtrée	97,0	78	31,8	8,3	23,7	2,35	79
3	Distillat de brai Huile résiduelle de pyrolyse de naphte	97,0	126	37,9	8,8	28,8	2,41	77
4	Distillat de brai Huile résiduelle de craquage cata- lytique de gasoil	97,1	117	38,1	13,1	33,0	2,35	63
5	Brai normal de goudron de houille Huile anthracéni- que filtrée	97,0	110	39,3	11,6	33,8	2,40	68
6 Comp. sous 13 bars	Distillat de brai	97,5	82	38,5	14,6	24,5	2,40	61

(w) Point de ramollissement (Krämer-Sarnow)
(x) Partie insoluble dans le toluène
(y) Partie insoluble dans la quinoléine
(z) Résidu de cokéfaction (Brockmann/Muck)

REVENDICATIONS

1 - Procédé permettant de fabriquer un dérivé de charbon hautement aromatique analogue à du brai en dissolvant du charbon broyé ou des matières premières carbonées analogues par traitement, à haute température, avec des solvants aromatiques, caractérisé en ce que ces matières solides sont dissoutes sous la pression atmosphérique au moyen de mélanges de composés aromatiques provenant de charbon et présentant un point d'ébullition moyen supérieur à 350°C, éventuellement en ajoutant d'autres solvants aromatiques et en recyclant les fractions condensables du gaz de réaction.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que des mélanges de composés aromatiques provenant de charbon et présentant un intervalle d'ébullition de 350 à 500° C sont utilisés.

3 - Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que des huiles de goudron aromatiques bouillant au-dessous de 350°C sont ajoutées en tant que solvants additionnels.

4 - Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que des résidus de processus de craquage et de distillation du raffinage d'huile minérale sont incorporés, en tant que solvants aromatiques additionnels, aux matières utilisées.

5 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que 20 à 50 % de charbon à haute teneur en matières volatiles, en particulier de la houille flambante sèche et de la houille flambante grasse, sont mélangés, à l'état broyé, intimement avec 30 à 80 % du mélange de composés aromatiques à point d'ébullition élevé, en ajoutant éventuellement 10 à 30 % d'autres solvants, et en ce que la suspension ainsi obtenue est homogénéisée dans une cornue à agitateur durant 1 à 3 heures, dans l'intervalle de température de 280 à 380°C, sous la pression atmosphérique en recyclant la fraction condensable du gaz de réaction.