

10.

✓

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

PCI

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

04-94964

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO METODO PARA TRATAR MATERIALES CARBONOSOS

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE KARALEE RESEARCH PTY LTD.

DOMICILIO GALSTON, NSW 2159, AUSTRALIA

74. APODERADO RAMIRO CASTRO DUQUE

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C. _____

PETITORIO

AS: 95.237



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 04094964 00000000 Folios: 75
Fecha (AMD): 2004-09-23 16:58:04
Trámite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: KARALEE RESEARCH PTY LTD.

Dirección: 2 Gibran place St Ives New South
Australia Wales 2075 Australia
Nacionalidad o Domicilio: Australia Folio 78
Lugar de Constitución: Australia
Teléfono: Fax
E-mail

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: RAMIRO CASTRO DUQUE

Dirección: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9

Teléfono: 380-2200 Fax: 380-2700

E-mail:

IDENTIFICACION

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 170.322 TP 1003

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: Robert Lloyd

Dirección: 7 Karalee Road, Galston, NSW 2159, Australia

Nacionalidad o Domicilio: Australia

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/AU03/00258 Fecha 05-03-2003

Publicación Internacional No. WO 03/074639 A1 Fecha 12-09-2003

Título (54): METODO PARA TRATAR MATERIALES CARBONOSOS

7 Clasificación Internacional (51)

C01C 9/02

C 10 L 9/02

8 Prioridad

SI ☒

NO ☐

(33) País de
Origen

AU

(32) Fecha

05-03-2002

(31) Número de Solicitud

PS 0911

9 Comprobante de pago No. 04-66-788 Fecha 22-09-2004

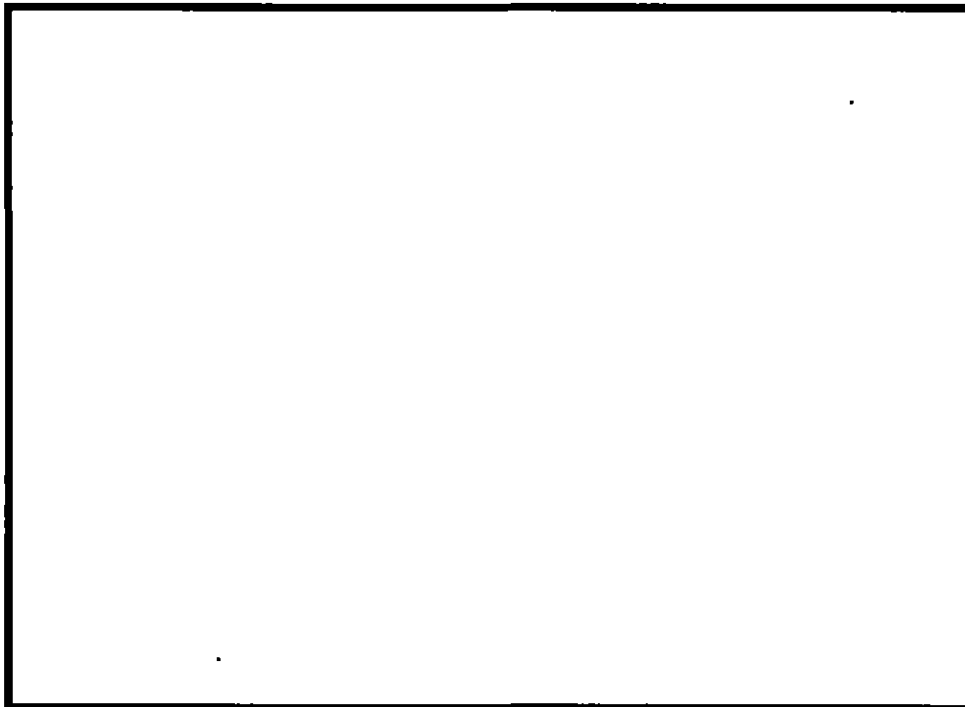
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$422.000
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: Tarjeta de propietarios.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12 Sección de control de patentes

NOMBRE: RAMIRO CASTRO DÍAZ

FIRMA: _____

C.C. 1703224580034 T.P. 100321031

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

33

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radiacion : 04094964 00000000 Folios: 75
Fecha (ANS): 2004-09-23 16:50:04
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

MIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 66,788
FECHA : AGOSTO 24 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	12689625	24/08/2004	4,220,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
		TOTAL :	422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS



RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/074639 A1

- (51) International Patent Classification¹: C10L 9/02 (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/AU03/00258 (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TO).
- (22) International Filing Date: 5 March 2003 (05.03.2003)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
PS 0911 5 March 2002 (05.03.2002) AU
- (71) Applicant (*for all designated States except US*): KARALEE RESEARCH PTY LTD [AU/AU]; 7 Karalee Road, Galston, NSW 2159 (AU).
- (72) Inventor; and
(75) Inventor/Applicant (*for US only*): LLOYD, Robert [AU/AU]; 7 Karalee Road, Galston, NSW 2159 (AU).
- (74) Agent: SPRUSON & FERGUSON; GPO Box 3898, Sydney, NSW 2001 (AU).
- Published:
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: METHOD FOR TREATING CARBONACEOUS MATERIALS

(57) Abstract: Process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials are described. One process comprises contacting the materials with an aqueous solution of hydrofluoroallic acid in the absence of hydrogen fluoride under conditions wherein at least some of the sulfur-containing impurities react with the hydrofluoroallic acid to form reaction products and separating the reaction products from the carbonaceous materials. Another process comprises contacting the materials with an aqueous solution of hydrofluoroallic acid in the absence of hydrogen fluoride under conditions wherein at least some of the sulfur-containing impurities react with the hydrofluoroallic acid to form reaction products, separating the reaction products and the hydrofluoroallic acid from the carbonaceous materials and subsequently treating the carbonaceous materials with a fluorine acid solution which comprises an aqueous solution of hydrofluoroallic acid and hydrogen fluoride. A further process comprises treating the carbonaceous materials with a fluorine acid solution which comprises an aqueous solution of hydrofluoroallic acid and hydrogen fluoride, separating the carbonaceous materials from the aqueous solution of hydrofluoroallic acid and hydrogen fluoride, and then contacting the carbonaceous materials with an organic solvent capable of dissolving elemental sulfur.

6
5

Method For Treating Carbonaceous Materials

Technical Field

The invention relates to methods for treating carbonaceous materials to remove or substantially decrease the amount of non-carbonaceous impurities therein.

Background of the Invention

5 United States Patent No. 4,780,112 describes a process for treating carbon to reduce the ash therein. The process involves treating the carbon with an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid (H_2SiF_6) and hydrofluoric acid (HF), whereby metal oxides in the carbon are converted to metal fluorides and/or metal fluorosilicates, from which carbon is
10 then separated. The process described in United States Patent No. 4,780,112 is effective for removal of metal oxides from carbon, but the present inventor has surprisingly discovered that when carbon that includes sulfur-containing impurities is treated by the process of United States Patent No. 4,780,112, the purified carbon is still contaminated with sulfur. The present inventor has surprisingly discovered that the remaining sulfur is
15 present as elemental sulfur, which in some circumstances is visible when the carbon is viewed under a microscope.

The presence of sulfur in carbon that is intended to be used as a fuel is undesirable, since combustion of the carbon will lead to conversion of the sulfur into sulfur oxides. As a result, the flue gases generated by the combustion of the carbon need to be scrubbed or
20 otherwise substantially freed of the sulfur oxides before they can be discharged into the atmosphere if release of sulfur oxides into the environment is to be avoided.

Accordingly, there is a need for an improved process for treating carbonaceous materials to decrease the amount of non-carbonaceous impurities therein, and in particular there is a need for an improved process for removing or at least substantially reducing the
25 amount of sulfur in carbonaceous materials.

Surprisingly, the present inventor has discovered that the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials can be substantially decreased by a process which involves treating the carbonaceous materials with an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid, or with an organic solvent capable of dissolving elemental sulfur.

Summary of the Invention

According to a first embodiment of the invention there is provided a process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials, comprising (a) contacting the materials with an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid in the absence of hydrogen fluoride under conditions wherein at least some of the sulfur-containing impurities react with the hydrofluorosilicic acid to form reaction products, and (b) separating the reaction products from the carbonaceous materials.

According to a second embodiment of the invention there is provided a process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials, comprising

(a) contacting the materials with an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid in the absence of hydrogen fluoride under conditions wherein at least some of the sulfur-containing impurities react with the hydrofluorosilicic acid to form reaction products;

(b) separating the reaction products and the hydrofluorosilicic acid from the carbonaceous materials and subsequently

(c) treating the carbonaceous materials with a fluorine acid solution which comprises an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride.

According to a third embodiment of the invention there is provided a process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials, comprising treating the carbonaceous materials with a fluorine acid solution which comprises an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride, separating the carbonaceous materials from the aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride, and then contacting the carbonaceous materials with an organic solvent capable of dissolving elemental sulfur.

As used herein, the term "carbonaceous materials" is to be understood to mean materials which consist predominantly of elemental carbon. Examples of carbonaceous materials include coal including brown coal, coke, lignite, anthracite, charcoal, graphite and the like.

As used herein, unless the context clearly indicates otherwise, the words "comprise", "comprises", "comprising" or other variations thereof shall be understood as

meaning that the stated integer or integers is or are included but that other integers are not necessarily excluded from being present.

Detailed Description of the Invention

In the processes of the first and second embodiments of the invention, the concentration of hydrofluorosilicic acid in the step of contacting the materials with an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid under conditions wherein at least some of the sulfur-containing impurities react with the hydrofluorosilicic acid to form reaction products may be in the range of 27% to 37% (w/v or w/w or v/w). The concentration of hydrofluorosilicic acid in the step of contacting the materials with an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid under conditions wherein at least some of the sulfur-containing impurities react with the hydrofluorosilicic acid to form reaction products is typically in the range of 28% to 36%, more typically about 32% (w/v or w/w or v/w). The process is usually carried out at atmospheric pressure, but the pressure can also be above or below atmospheric. The temperature may be in the range 28 to 75°C. Typically, the temperature is in the range of 30 to 70 °C, more usually 30 to 40 °C. The reaction time may be in the range 8 to 120 minutes. The reaction time is typically from 10 to 100 minutes, more usually 15 to 30 minutes, still more usually 12 to 16 minutes. The minimum quantity of aqueous hydrofluorosilicic acid employed is typically enough to enable the mixture of it and the carbonaceous materials to be stirred in the acid. Usually, the carbonaceous materials are mixed with at least about twice their weight of the aqueous hydrofluorosilicic acid. More usually, the aqueous hydrofluorosilicic acid is present in an amount of from about 70% to 90% by weight, relative to the total weight of the mixture, still more usually about 70% to 80% by weight of the total weight of the mixture.

In step (a) of the processes of the first and second embodiments of the invention, many metal oxides and some metals present in the carbonaceous materials are converted, at least partially, into the corresponding metal fluorosilicates, with water being the other product. Examples of metals or metal oxides converted to their fluorosilicates are nickel, aluminium, calcium, and mercury and their oxides. Sulfur compounds present are converted, under the reaction conditions, to sulfur dioxide and/or sulfur tetrafluoride.

After step (a) of the processes of the first and second embodiments of the invention, relatively purified carbonaceous materials remain mixed with an aqueous solution containing dissolved metal fluorosilicates. Suitably, this mixture of carbonaceous

2
8

4

materials and metal fluorosilicates may be filtered or centrifuged to separate the relatively purified carbonaceous materials. Optionally, the filtered relatively purified carbonaceous materials may be treated with further aqueous hydrofluorosilicic acid, typically having a concentration of 32% by weight of hydrofluorosilicic acid, to wash out any residual metal fluorosilicates. Separation of the remaining carbonaceous materials from the aqueous phase, and optionally washing the carbonaceous materials, affords a partially purified carbonaceous material which has a lower content of sulfur and metals compared to the original material. The principal impurities typically present in the partially purified carbonaceous materials at this stage are silica and iron sulfide.

10 The partially purified carbonaceous material may be further purified to remove other impurities that are not removed in step (a). Thus, the process of the second embodiment provides such a process. In the process of the second embodiment, step (c) is typically a process in accordance with United States Patent No. 4,780,112, the disclosure of which is incorporated herein by reference. Similarly, in the process of the
15 third embodiment, the steps of treating the carbonaceous materials with a fluorine acid solution which comprises an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride, and separating the carbonaceous materials from the aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride may be a process as described in United States Patent No. 4,780,112.

20 In step (c) of the process of the second embodiment, and in the process of the third embodiment, the fluorine acid solution may have a composition lying between the following compositions: 4% w/w H_2SiF_6 , 92% w/w H_2O , 4% w/w HF and 35% w/w H_2SiF_6 , 30% w/w H_2O , 35% HF. In step (c) of the process of the second embodiment, and in the process of the third embodiment, the fluorine acid solution typically has a
25 composition lying between the following compositions: 5% w/w H_2SiF_6 , 90% w/w H_2O , 5% w/w HF and 34% w/w H_2SiF_6 , 32% w/w H_2O , 34% HF. More typically the composition of the fluorine acid solution is about 25% w/w H_2SiF_6 , 50% w/w H_2O , 25% w/w HF. This step is conveniently carried out in two stages as described in US Patent No. 4,780,112. That is, the first stage is conveniently carried out in a stirred reactor at a
30 pressure of approximately 100kPa and a temperature of 40-60°C, and the second stage is conveniently carried out in a tubular reactor at a pressure within the range of about 340 to 480 kPa and a temperature of 65°C to 80°C, more usually about 70°C. Typically, the temperature is maintained at this value by the exotherm of the reaction between silica

10
a

5

present in the carbonaceous materials and hydrogen fluoride. In step (c) the minimum quantity of the fluorine acid solution employed is typically enough to enable the mixture of it and the carbonaceous materials to be stirred. Usually, the carbonaceous materials are mixed with at least about twice their weight of the fluorine acid solution. More usually, the fluorine acid solution is present in an amount of from about 70% to 90% by weight, relative to the total weight of the mixture, still more usually about 70% to 80% by weight of the total mixture.

Suitably, in step (c) of the process of the second embodiment, and in the process of the third embodiment, after being mixed with aqueous hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride, the mixture of the carbonaceous material and the fluorine acid solution may be ultrasonically agitated as described in United States Patent No. 4,780,112, in order for any unreacted ferrous sulfide (which is relatively inert to HF and SiF₄) or other relatively dense impurities to be capable of being separated from the bulk of the relatively purified carbonaceous material, which is less dense than the ferrous sulfide and the aqueous phase. The purified carbonaceous material may be separated from the aqueous phase, optionally washed with aqueous H₂SiF₆, separated, dried to remove excess water (at about 100-110°C) and heated to a temperature within the range of about 250°C to 400°C, or 280°C to 340°C, typically about 310°C, to evaporate any residual hydrofluorosilicic acid remaining on the carbonaceous material, before being used for any desired purpose, such as for a fuel. HF and SiF₄ gases and water vapour are typically evolved during this drying step.

Aqueous fluorine acid separated from carbonaceous materials after it has been contacted with them is relatively enriched in SiF₄ and depleted in HF, compared to the fluorine acid solution before it is contacted with the carbonaceous materials, as a result of the reaction:

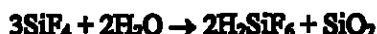


This spent aqueous phase, if is recycled to the step of being contacted with the relatively purified carbonaceous material, thus tends to reach a point where it becomes saturated with respect to SiF₄, at which point any further SiF₄ generated as a result of further reaction is evolved as a gas. Conveniently, the reactor in which the fluorine acid solution is contacted with the relatively purified carbonaceous materials includes a means for SiF₄ to be removed from it. Suitably, the spent aqueous phase from this step may be

10

6

directed to a holding vessel where any excess SiF_4 is vented from it. The concentration of HF in the spent aqueous phase may be increased by directing a gaseous mixture of HF and SiF_4 into the vessel, whereby the HF is absorbed and the SiF_4 passes through. Vented SiF_4 is conveniently directed to a hydrolyser where it is treated with water to produce H_2SiF_6 and SiO_2 according to the equation



The silica so produced may be separated from the acid by filtration or any other convenient means. The acid produced in this way is conveniently used in step (a) of the processes of the first and second embodiments.

Advantageously, aqueous streams of hydrofluorosilicic acid with or without hydrofluoric acid present, that are generated in processing steps associated with the processes of the present invention, may be directed to an acid still in which the streams are combined and distilled. A gaseous mixture of water, HF and SiF_4 is distilled from the still, these substances being more volatile than the 32% w/w aqueous hydrofluorosilicic acid azeotropes. The gaseous mixture of water, HF and SiF_4 can be directed first to a dehydrating system for removal of water and then the resultant dehydrated gaseous mixture of the HF and SiF_4 may be separated by directing it to a holding vessel which contains a solution of H_2SiF_6 that is saturated with respect to SiF_4 , as described above.

Suitably, the dehydration step for a gaseous mixture of water, HF and SiF_4 comprises contacting the gases with a sufficient quantity of anhydrous metal fluoride such as AlF_3 to absorb all the water present. Other metal fluorides that can be used include zinc fluoride and ferrous fluoride. Substantially anhydrous gases may be obtained in this way, together with a hydrated metal fluoride, which may be separated from the anhydrous gases and heated to regenerate substantially anhydrous metal fluoride for recycling to the dehydration step.

In one form of the processes of the first and second embodiments, reaction products separated from carbonaceous materials in step (b) consist of sulfur dioxide and metal fluorosilicates dissolved or suspended in aqueous H_2SiF_6 . Gaseous HCl, derived from inorganic or organic chloride in the carbonaceous material, may also be present. Suitably, these reaction products are directed to a still where they are heated so as to cause gaseous HF, SiF_4 , steam, HCl and sulfur dioxide to be evolved, and so as to cause any metal fluorosilicates present to be concentrated above their solubility limit and to separate as

7

solids, which can be removed from the still for disposal or re-processing. The gaseous mixture leaving this still may suitably be dehydrated by a process as described above, by contacting it with anhydrous aluminium fluoride, and subsequently passed to an activated carbon filter for removal of sulfur oxides and HCl. The remaining HF and SiF₄ gases, dried and freed of sulfur dioxide, may be directed to the holding vessel for spent aqueous phase from step (c) of a process of the second embodiment, for absorption of the HF.

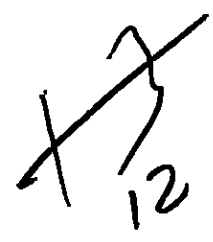
In the process of the third embodiment the process may further comprise after the separating:

- washing the carbonaceous materials to remove any residual acid; and
- optionally drying the carbonaceous materials prior to the contacting.

The washing may be with water. The drying may take place at a temperature within the range 100-120°C, typically at 110°C.

In a process of the third embodiment, the organic solvent capable of dissolving elemental sulfur is typically ethanol, benzene, carbon disulfide, either or carbon tetrachloride, or a mixture of two or more of these or other suitable solvent capable of dissolving elemental sulfur. Typically, the solvent is ethanol. The step of contacting the carbonaceous materials with the organic solvent is typically carried out at ambient temperature and atmospheric pressure, but elevated temperatures (e.g. in the range of 30 - 90°C or elevated pressures (e.g. in the range of 1.01 - 5 atm or 1.2-2.5 atm), or both, may also be used. The quantity of solvent used is not critical, but a minimum quantity for practical purposes is a quantity sufficient to enable the mixture to be stirred or agitated.

Suitably, in the process of the third embodiment the organic solvent is contacted with the carbonaceous materials for sufficient time for at least some of the elemental sulfur, which will be present in it after the step of treating the carbonaceous material with the fluorine acid solution, to be dissolved. Conveniently, the solvent is separated from the carbonaceous materials after this time, and is distilled to recover as much as possible for reuse. The treated carbonaceous materials may also be treated to remove any residual solvent, although if the solvent includes no halogen or sulfur atoms, this step can be omitted. Removal of the residual solvent can be by any convenient means such as air blowing or heating (eg at a temperature within the range of 30-100°C the temperature chosen being dependent on the solvent).



The step of separating in the embodiments of the invention may comprise filtering, separating by centrifuging or other suitable separating means.

The processes of the present invention provide several advantages over prior art processes. In addition to providing carbonaceous materials that have significantly lower levels of sulfur than treated carbonaceous materials obtainable by the process of United States Patent No. 4,780,112, processes of the present invention can also result in removal or partial removal of other undesirable substances in carbonaceous materials such as silica, metal oxides and metal sulfides, metals such as mercury and radioactive elements, and inorganic chlorides. For example, if coal contained sulphur at about 8wt% it may be possible to remove this sulphur to a lower level (e.g. about or less than 2wt% or about or less than 1 wt% or about or less than 0.5wt%) by subjecting the coal to one (or more) cycles of the processes of the first to third embodiments. Removal of inorganic chlorides, mercury and radioactive elements, in particular, is more effective with a process of the second embodiment, than with the process of United States Patent No. 4,780,112. Further, processes of the present invention can lower the levels of bound oxygen in the carbonaceous materials and, when applied to coal, can result in an increase in its calorific value, typically by 3-4%.

In the first to third embodiments the carbonaceous materials may be reduced prior to the treating step to granular form which is less than about 4, 3, 2, 1.75, 1.5, 1.25, 1 or 0.75 mm in particle size. At least 80wt%, 85wt%, 90wt%, or 95wt% of the granular particles may be in the range of 5-0.25 mm, 4-0.25 mm, 3-0.25 mm, 2-0.25 mm, or 1-0.25 mm, for example. Alternatively, the carbonaceous material may be treated in its raw form. If the carbonaceous material contains excess moisture it may be dried (e.g. at 60-120°C or 100-120°C) prior to processing so as to remove excess moisture. The drying may be conducted for long enough so as to result in an inherent moisture content of carbonaceous material in the range 3 to 8% w/w, more usually 3 to 5% w/w, for example. Some coals such as lignite which have a high water content usually have to be predried prior to processing. The carbonaceous material may be air dried (e.g. at 60-120°C or 100-120°C) prior to processing by passing hot air over the carbonaceous material, for example. The temperature of the hot air used for drying the carbonaceous material is lower than that which would cause the carbonaceous material to combust.

13


Brief Description of the Drawings

Figure 1 is a schematic block diagram of a system for purification and combustion of carbonaceous material, incorporating a process in accordance with the present invention.

5 Figure 2 is a schematic block diagram of a still and associated plant for processing an aqueous solution or suspension produced by step (a) of a process of the first or second embodiments of the invention.

Figure 3 is a schematic block diagram of a system for the treatment of carbonaceous materials with a solvent for removal of elemental sulfur, as part of a process of the third
10 embodiment of the invention.

Best Method of Carrying out the Invention

Figure 1 illustrates in schematic block diagram form a system 10 for purification and combustion of carbonaceous materials, incorporating a process in accordance with the present invention.

15 Referring to Figure 1, system 10 includes hopper 20 for holding impure carbonaceous materials which have been reduced to granular form, preferably substantially spherical particles and preferably less than about 2mm in particle size. Associated with hopper 20 is feed unit 25 for conveying carbonaceous materials from hopper 20 to purification reactor 30.

20 Purification reactor 30 is positioned to receive carbonaceous materials from feed unit 25. Purification reactor 30 is also equipped with line 24 to admit an aqueous solution of approximately 32%w/w H_2SiF_6 from a hydrolyser 32. Purification reactor 30 may be a flow through reactor or a stirred or rotating reactor. Typically, purification reactor 30 is a rotating drum reactor. It is also equipped with line 26 for transfer of the contents of
25 reactor 30, after the carbonaceous material has been in contact with the aqueous H_2SiF_6 for a suitable time, to filter 50. Filter 50 is suitably a belt filter and is equipped with line 51 to conduct separated liquids away from filter 50, and conveyor 52 whereby separated solids from filter 50 are transferred to silica removal reactor 55. Reactor 55 is equipped with line 58 for admitting an aqueous fluorine acid solution of HF and H_2SiF_6 from HF
30 absorber 54, and vent line 59 which communicates with hydrolyser 32.

14
/S

10

A bottom outlet of reactor 55 communicates via pump 56 and line 57 with a two-stage tubular reactor 65A, 65B, the first stage 65A of which is capable of being agitated ultrasonically. The distal end of reactor 65B discharges into separator 16 which is equipped with takeoffs 66 and 67 adjacent its upper and lower ends respectively. Upper
5 takeoff 66 communicates with centrifuge or belt filter 70 which is capable of separating solid carbonaceous material from aqueous solution. The liquid removal side of centrifuge or belt filter 70 is equipped with line 69 that leads to HF absorber 54, and the solids removal side of centrifuge or belt filter 70 discharges to a system of mixers and separators for washing.

10 The mixer/separator system consists of three mixing tanks 71, 73 and 75 and three separators, such as centrifuges or belt filters, 72, 74 and 76 arranged so that carbonaceous materials can flow sequentially from mixing tank 71 to separator 72, then to mixing tank 73 followed by separator 74, then to mixing tank 75 and separator 76. The system is arranged so that aqueous phase moves essentially counterflow to the solids.

15 The solids exit of final separator 76 is connected to a drying system which consists of mixing vessel 77, tubular reactor 78 and solids separator 79. The liquid exit of the mixer/separator system is from separator 72 and communicates with a still 80. Separator 79 has a vapour off-take that also communicates with still 80, which is equipped with a jacket heater, vapour outlet 81 and a bottom outlet leading to solids separator 98.

20 Optionally, a solvent extraction system such as described below with reference to Figure 3 may be installed between the solids exit of separator 76 and mixing vessel 77, as shown in phantom in Figure 1.

Vapour outlet 81 of still 80 is connected via pressure fan 82 and mixer 83 to gas dehydration reactor 84. Mixer 83 is also equipped with a connection (not shown)
25 whereby hot gases can be admitted to it. Downstream of dehydration reactor 84 is separator 86 with anhydrous gas takeoff 87 which is connected to HF absorber 54. Separator 86 is also connected to solids transfer line 88 which communicates with fluoride drier 89. Fluoride drier 89 is equipped with water removal lines 91a, 91b and fluoride supply line 90 for transferring substantially anhydrous metal fluoride(s) from
30 drier 89 to mixer 83.

When system 10 is in use, carbonaceous material from hopper 20 is transferred via feed unit 25 to reactor 30. Suitably, the transfer of carbonaceous material via feed unit 25

15
16

11

is by a system of a plurality of disks within a tube or pipe, the disks being approximately the internal diameter of the tube or pipe and connected by a cable whereby they can be drawn through the tube or pipe. A suitable system is marketed under the name "Floveyer" by GPM Australia Pty Ltd of Leichardt, New South Wales. The transfer of material may be continuous or batchwise. Also supplied to reactor 30 is aqueous H_2SiF_6 , from hydrolyser 32 via line 24. Reactor 30 is typically at a temperature of about 30°C and atmospheric pressure.

Carbonaceous material is contacted with the aqueous H_2SiF_6 in reactor 30 for a time sufficient for at least some of any sulfur-containing impurities in the carbonaceous material to react and dissolve. This may be achieved in a flow-through reactor by controlling the flow rate of the reactant aqueous solution to provide a sufficient residence time in reactor 30. Alternatively, the process may be carried out batchwise, with sufficient time being allowed for reaction of each batch. Typically a suitable reaction time is in the range of 10 to 100 minutes, more typically 15 to 30 minutes, still more typically 12 to 16 minutes.

The mixture of aqueous acid and carbonaceous materials from reactor 30 is transferred via line 26 to filter 50 in which the aqueous phase containing aqueous hydrofluorosilicic acid and dissolved metal fluorosilicates, and the like, is separated from partially purified carbonaceous materials. The aqueous phase is transferred by a line 51 to still 110 (not shown in Figure 1) for separation of metal fluorides as described in more detail below with reference to Figure 2.

Partially purified carbonaceous material is transferred via conveyor 52 to reactor 55 where it is mixed with an aqueous fluorine acid solution comprising aqueous hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride so that partially purified carbonaceous materials from purification reactor 30 can remain in contact with the aqueous fluorine acid solution for a sufficient time for at least some of any silica in the partially purified carbonaceous material to be dissolved. Reactor 55 is typically maintained at a pressure in the range of about 100-135 kPa and a temperature of about 70°C. Residence time of the carbonaceous material in reactor 55 is typically from 10 to 20 minutes, more typically about 15 minutes.

From reactor 55 the mixture of the carbonaceous material and aqueous fluorine acid solution is passed via pump 56 to first stage tubular reactor 65A and thence to second

16


12

stage 65B. The temperature in tubular reactor 65A, 65B is typically about 70°C and the pressure is typically from 350 to 500 kPa. In first stage reactor 65A the suspension of carbonaceous material in aqueous acid is agitated sufficiently for any FeS and other relatively dense material present to be separable at separator 16 at the end of second stage
5 reactor 65B. In second stage tubular reactor 65B, the mixture is not ultrasonically agitated. From a lower portion of separator 16 a slurry of solids which are rich in FeS is removed via line 67. A slurry of carbonaceous material in aqueous hydrofluorosilicic acid is removed from an upper portion of separator 16 via line 66 and transferred to centrifuge or belt filter 70 where aqueous acid is removed, leaving a carbonaceous
10 material stream to be transferred to the washer/separator system.

In this system, carbonaceous material is washed with aqueous hydrofluorosilicic acid which flows through the system in the opposite direction to the direction of flow of the carbonaceous materials. That is, the fresh supply of aqueous hydrofluorosilicic acid is supplied from hydrolyser 32 to mixing tank 75 where it mixes with carbonaceous material
15 and is separated in separator 76. From separator 76 the aqueous phase is transferred to mixing tank 73 where it is mixed with carbonaceous material entering that mixing tank, and separated therefrom in separator 74. The aqueous phase separated in separator 74 is transferred to mixing tank 71 where it is mixed with carbonaceous material leaving centrifuge or belt filter 70. The solids and liquids in mixing tank 71 are separated in
20 separator 72, the solids being transferred to mixing tank 73 and the liquids being transferred to still 80. Solids leaving separator 76 are thus washed solids, and liquid leaving separator 72 is relatively impure.

Carbonaceous material leaving the final separator 76 in the sequence of vessels is admitted (optionally via a solvent extraction system) to a drying system which consists of
25 mixing vessel 77 and steel tube reactor 78. The carbonaceous material entering mixing vessel 77 is mixed with oxygen-depleted combustion gases and transferred to reactor 78 where it is baked under inert atmosphere, typically at about 310°C, to remove the remaining hydrofluorosilicic acid from the surface of the carbonaceous material. The hydrofluorosilicic acid is removed as gaseous hydrogen fluoride and silicon tetrafluoride,
30 together with steam, which gases are directed to still 80 after the gases and the dried solids are separated in separator 79. Dried solids exiting separator 79 are purified carbonaceous materials which are suitable for use as a combustible fuel. System 10 further includes carbonaceous materials storage container 93 from which dried

17
2

13

carbonaceous material can be supplied to furnace and gas turbine system 95. Optionally, system 10 includes a solvent extraction stage as described below with reference to Figure 3, between separator 79 and storage container 93 as illustrated in phantom in Figure 1.

Aqueous phase removed from centrifuge or belt filter 70 is passed to HF absorber 54 where gases from drier 84 and separator 86 are admitted for absorption of HF to generate the fluorine acid solution to be supplied to silica removal reactor 55. Also supplied to HF absorber 54, via line 53, and HF and SiF_4 gases from system 100 as illustrated in Figure 2 and described in more detail below. Gases leaving HF absorber 54 pass to hydrolyser 32 to which water 36 is added in sufficient amount to produce aqueous H_2SiF_6 of the desired concentration for use in reactor 30. Silica generated in hydrolyser 32 is removed via a bottom outlet.

Aqueous acid leaving the washer/seperator system at separator 72 is transferred to still 80 where it is heated to sufficient temperature (typically 105 to 110 °C) to cause hydrogen fluoride and silicon tetrafluoride gases to be liberated from the aqueous solution and any metal fluorides that had been contained in the aqueous phase to separate out as solids. It will be appreciated that the pressure difference across fan 82 will affect the pressure in still 80 and hence its temperature. The separated solids are removed from still 80 via separator 98. Still 80 is typically heated by exhaust gas from gas turbine 85. Vapours from mixing vessel 77 and separator 79 are typically returned to still 80 and provide a further source of heat.

Gases leaving still 80 are passed via line 81 and pressure fan 82 to mixer 83 in which they are mixed with substantially anhydrous AlF_3 . The mixture is passed through tubular dehydration reactor 84 leading to removal of substantially all the water from the gaseous phase, thereby producing a substantially anhydrous gaseous mixture of HF and SiF_4 which is transferred from dehydration reactor 84 to HF absorber 54 via line 87. Moist AlF_3 produced in dehydration reactor 84 is transferred to AlF_3 drier 89 in which the moist AlF_3 is heated. Water vapour generated by this heating is removed at 91a and 91b, and substantially anhydrous AlF_3 is recycled via line 90 to mixer 83. Exhaust gases from gas turbine 95 are conveniently used for the purpose of heating drier 89.

Figure 2 illustrates in schematic block diagram form a system 100 comprising a still and associated plant for processing an aqueous solution or suspension produced by step (a) of a process of the first or second embodiments of the invention.

18
✓

14

Referring to Figure 2, system 100 includes still 110 equipped with supply line 115 communicating with filter 50 as illustrated in Figure 1. Still 110 is also equipped with jacket heater 112, vapour outlet 120 and a bottom outlet connected to level controlled separator 150. Gas outlet 120 communicates via pressure fan 125 to water removal system 130, the gas outlet of which is connected to a pair of activated carbon filters 135, 136 which are connected to steam condenser 140. Condenser 140 is equipped with vent 145 and drain 146. Carbon filters 135, 136 are respectively equipped with gas outlets 138 and 139, and are connected to steam supply line 133.

In use, aqueous phase leaving reactor 30 as illustrated in Figure 1 and separated from solids at filter 50 is admitted to still 110 via line 115, and still 110 is heated by jacket heater 112 to a temperature sufficient for gases comprising HF, SiF₄, sulfur dioxide and water vapour to be evolved from still 110 and leave via outlet 120. These gases are pressurised by fan 125, typically to a pressure in the range of about 70-140 kPa, and passed into a water removal system 130 including anhydrous aluminium fluoride, as described above with reference to Figure 1. The temperature of still 110 is dependent on the pressure generated by fan 125, but is typically in the range of 105 to 110 °C. In water removal system 130, water vapour is substantially removed and substantially anhydrous gases leave the water removal system and are admitted to one or the other of activated carbon filters 135, 136. As the gases pass through the activated carbon filter, sulfur dioxide and certain other gases that may be present, such as HCl, are absorbed by the activated carbon, generating a stream of gaseous HF and SiF₄ which is removed at gas outlet 138 or 139 and transferred to HF absorber 54 of system 10 as shown in Figure 1, via line 53 thereof. Conveniently, activated carbon filters 135, 136 are used in tandem so that one of the activated carbon filters is on-stream and being contacted with gases leaving water removal system 130 while the other activated carbon filter is off-stream and is being heated to desorb sulfur dioxide and other absorbed species such as hydrogen chloride. The heating is by means of steam admitted via line 133. The desorbed species are transferred from the activated carbon filter which is being cleaned in this way to steam condenser 140 where the steam is condensed and removed, together with dissolved SO₂ and any HCl present, via drain 146.

Liquids in still 110 become more concentrated as a result of the heating and evaporation of gases therefrom, until a point where dissolved inorganics in the liquids exceed their solubility limit. Inorganic solids accumulating in still 110 can be removed

19


15

from the bottom outlet of the still and passed to a level controlled separator 150 from which solids can be separated from the liquid phase by any convenient means and can be directed either to disposal or to a reprocessing plant to obtain useful materials therefrom. The separated liquids can be returned to still 110.

5 Figure 3 illustrates in schematic form a system 200 for treatment of partially purified carbonaceous materials with a solvent capable of dissolving elemental sulfur, in accordance with a process of the third embodiment of the invention.

Referring to Figure 3, system 200 includes treatment vessel 210 which is equipped with carbonaceous material inlet 215 and solvent inlet 216, as well as outlet 218 to permit
10 transfer of carbonaceous material and solvent from treatment vessel 210 to solid/liquid separator 220. Separator 220 may be any convenient form of separator such as filter or centrifuge, or settler. Separator 220 is equipped with a solids removal outlet connected to stripper 230 and a liquids outlet 225 connected to a still (not shown). Stripper 230 is equipped with a heater (not shown), vapour off-take line 237 and solids outlet 235.

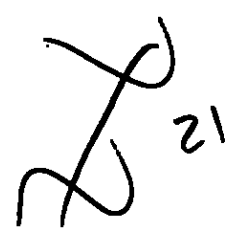
15 When system 200 is in use, carbonaceous material which has been treated with a fluorine acid solution as described, for example, in United States Patent No. 4,780,112, and solvent are charged into treatment vessel 210 where they are mixed and allowed to remain in contact for sufficient time for at least part of any elemental sulfur present in the carbonaceous materials to be dissolved by the solvent. The solvent is typically ethanol,
20 but may be any other solvent which is capable of dissolving elemental sulfur, or a mixture of such solvents. The treatment in the treatment vessel 210 is typically at ambient temperature and atmospheric pressure. After an appropriate contact time, the contents of treatment vessel 210 are conveyed via bottom outlet 218 to separator 220 in which the solids phase is separated from the solvent phase. The solids phase is transferred to
25 stripper 230 where it is heated, causing residual solvent to evaporate. Suitably, the temperature of heating is at or about the boiling point of the solvent used. After sufficient heating time to cause substantially all of the residual solvent to evaporate from the carbonaceous material in stripper 230, the dried carbonaceous material is discharged via outlet 235 for further processing or for use.

30 Liquids leaving separator 220 and vapour leaving stripper 230 may be passed to a solvent still (not shown) in which the solvent is distilled for recovery and reuse, the other major product in the still being elemental sulfur which is removed for disposal or sale.

Example

Coal samples processed by a process as described in United States Patent No. 4,780,112 were dried and examined under an electron microscope. They were observed to contain sulfur in two forms, pyrite and elemental sulfur.

- 5 A raw high-sulfur coal sample was treated with about twice its weight of 32% w/w aqueous hydrofluorosilicic acid for 30 minutes at ambient temperature, then dried and treated with an aqueous fluorine acid solution as described in United States Patent No. 4,780,112. After separation of the solids they were again dried and examined under the electron microscope. No elemental sulfur was visible.

**Claims**

1. A process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials, comprising

(a) contacting said materials with an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid in the absence of hydrogen fluoride under conditions wherein at least some of said sulfur-containing impurities react with said hydrofluorosilicic acid to form reaction products, and

(b) separating said reaction products from said carbonaceous materials.

2. A process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials, comprising

(a) contacting said materials with an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid in the absence of hydrogen fluoride under conditions wherein at least some of said sulfur-containing impurities react with said hydrofluorosilicic acid to form reaction products;

(b) separating said reaction products and said hydrofluorosilicic acid from said carbonaceous materials and subsequently

(c) treating said carbonaceous materials with a fluorine acid solution which comprises an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride.

3. A process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials, comprising:

treating said carbonaceous materials with a fluorine acid solution which comprises an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride,

separating said carbonaceous materials from said aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride, and then

contacting said carbonaceous materials with an organic solvent capable of dissolving elemental sulfur.

4. The process of claim 1 or 2 wherein the concentration of hydrofluorosilicic acid in the step (a) is in the range of 27% to 37% (w/v or w/w or v/w).

5. The process of claim 1 or 2 wherein the concentration of hydrofluorosilicic acid in the step (a) is in the range of 28% to 36% (w/v or w/w or v/w).

22

18

6. The process of claim 1 or 2 wherein the temperature of step (a) is in the range of 28 to 75°C.
7. The process of claim 1 or 2 wherein the temperature of step (a) is in the range of 30 to 70 °C.
- 5 8. The process of claim 1 or 2 wherein the reaction time of step (a) is in the range of 8 to 120 minutes.
9. The process of claim 1 or 2 wherein the reaction time of step (a) is in the range of 10 to 100 minutes.
- 10 10. The process of claim 1 or 2 wherein in step (a) the carbonaceous materials are mixed with at least about twice their weight of the aqueous hydrofluorosilicic acid.
11. The process of claim 1 or 2 wherein after step (b) treating said separated carbonaceous materials with further aqueous hydrofluorosilicic acid to remove residual metal fluorosilicates.
12. The process of claim 2 or 3 wherein the fluorine acid solution has a composition lying between the following compositions: 4% w/w H_2SiF_6 , 92% w/w H_2O , 4% w/w HF and 35% w/w H_2SiF_6 , 30% w/w H_2O , 35% HF.
- 13 13. The process of claim 2 or 3 wherein the fluorine acid solution has a composition lying between the following compositions: 5% w/w H_2SiF_6 , 90% w/w H_2O , 5% w/w HF and 34% w/w H_2SiF_6 , 32% w/w H_2O , 34% HF.
- 20 14. The process of claim 2 or 3 wherein the fluorine acid solution has a composition of about 25% w/w H_2SiF_6 , 50% w/w H_2O , 25% w/w HF.
15. The process of claim 2 wherein in step (c) the carbonaceous materials are treated with at least about twice their weight of the fluorine acid solution.
16. The process of claim 3 wherein in step (a) the carbonaceous materials are treated with at least about twice their weight of the fluorine acid solution.
- 25 17. The process of claim 1 wherein after step (b) comprising washing said separated carbonaceous material with aqueous H_2SiF_6 and heating said washed carbonaceous material at a temperature in the range of about 250°C to about 400°C to evaporate any residual hydrofluorosilicic acid remaining on the carbonaceous material.

23

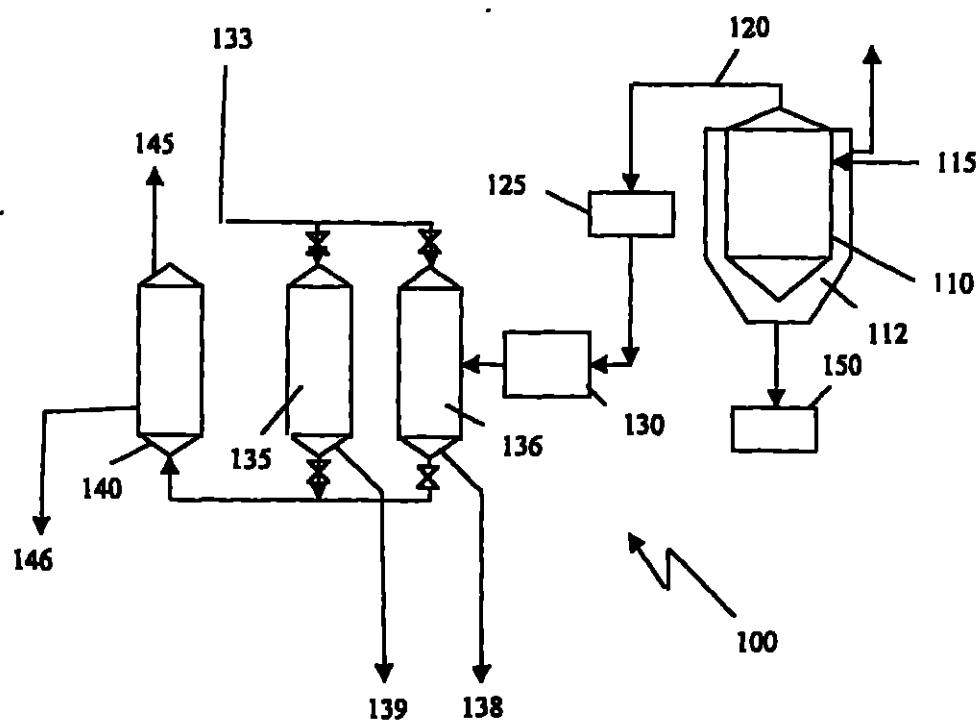


19

18. The process of claim 3 wherein the organic solvent capable of dissolving elemental sulfur is ethanol, benzene, carbon disulfide, either or carbon tetrachloride, or a mixture of two or more of these.
19. The process of claim 3 wherein the step of contacting the carbonaceous materials
s with the organic solvent is at ambient temperature and atmospheric pressure.

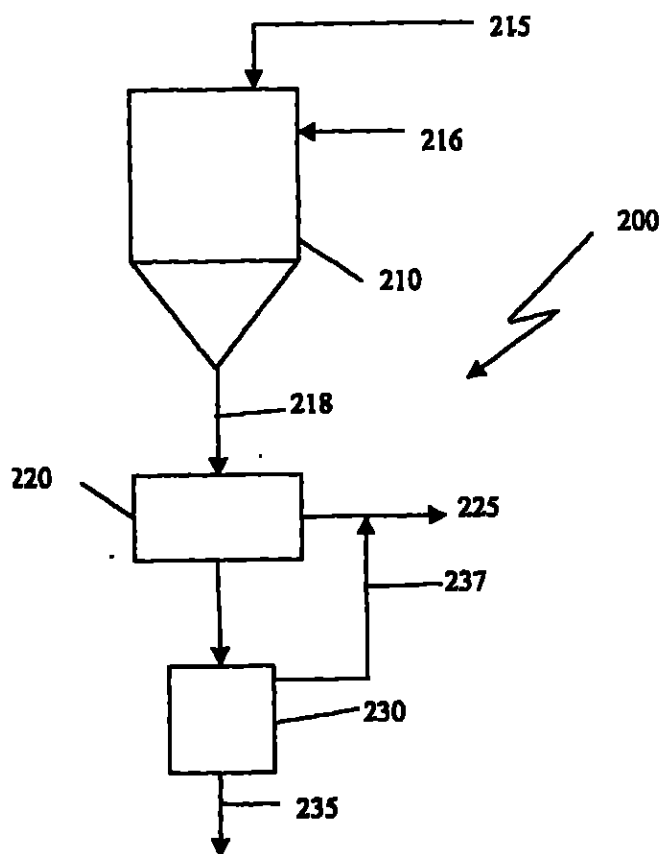
25

FIGURE 2



26
J

FIGURE 3



(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(18) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación Internacional
12 de Septiembre de 2003 (12.09.2003)

(10) Número de Publicación Internacional

PCT

WO 03/074639 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C10L 9/02

(21) No. Solicitud Internacional: PCT/AU03/00258

(22) Fecha de Presentación Internacional:
5 de Marzo de 2003 (05.03.2003)

(25) Idioma de Presentación: Inglés

(26) Idioma de Publicación: Inglés

(30) Datos relativos a la Prioridad:
PS 0911 5 de Marzo de 2002 (05.03.2002) AU

(71) Solicitante (para todos los países destinatarios con
excepción de US): KARALEE RESEARCH PTY LTD
[AU/AU]: 7 Karalee Road, Galston, NSW 2159 (AU).

(72) Inventores, e

(75) Inventores/Solicitantes (para US únicamente):
LLOYD, Robert (AU/AU); 7 Karalee Road, Galston,
NSW 2159 (AU).

(74) Agentes: SPRUSON & FERGUSON; GPO Box 3898,
Sydney, NSW 2001 (AU).

(51) Países designados (nacional): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(54) Países designados (regional): Patente ARIPO
(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), Patente Eursiática (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente Europea (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),
Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— con Informe Internacional de búsqueda

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas,
remítase a las "Notas Guía sobre Códigos y
Abreviaturas" que aparece al comienzo de cada edición
regular del Boletín Oficial PCT.

(54) Título: MÉTODO PARA TRATAR MATERIALES CARBONOSOS

(57) Extracto: Se describen procesos para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos. Un proceso comprende contactar los materiales con una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico en la ausencia de fluoruro de hidrógeno bajo condiciones en donde por lo menos algunas de las impurezas con contenido de azufre reaccionan con el ácido hidrofluorosilícico para formar productos de reacción y separar los productos de reacción de los materiales carbonosos. Otro proceso comprende contactar los materiales con una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico en la ausencia de fluoruro de hidrógeno bajo condiciones en donde por lo menos algunas de las impurezas con contenido de azufre reaccionan con el ácido hidrofluorosilícico para formar productos de reacción, separar los productos de reacción y el ácido hidrofluorosilícico de los materiales carbonosos y, subsecuentemente, tratar los materiales carbonosos con una solución ácida de flúor que comprende una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico y fluoruro de hidrógeno. Un proceso adicional comprende tratar los materiales carbonosos con una solución ácida de flúor que comprende una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico y fluoruro de hidrógeno, separar los materiales carbonosos de la solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico y fluoruro de hidrógeno, y luego contactar los materiales carbonosos con un disolvente orgánico capaz de disolver azufre elemental.

WO 03/074639 A1

28


Método para Tratar Materiales Carbonosos

Campo Técnico

La invención se relaciona con métodos para tratar materiales carbonosos con el fin de retirar o disminuir sustancialmente la cantidad de impurezas no carbonosas contenidas en ellos.

Antecedentes de la Invención

La Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112 describe un proceso para tratar carbón con el fin de reducir la ceniza contenida en él. El proceso implica tratar el carbón con una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico (H_2SiF_6) y ácido fluorhídrico (HF), por lo cual los óxidos de metal en el carbón se convierten en fluoruros de metal y/o fluorosilicatos de metal, de los que se separa entonces el carbón. El proceso descrito en la Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112 es efectivo para el retiro de óxidos de metal del carbón, pero el presente inventor ha descubierto sorprendentemente que cuando el carbón que incluye impurezas con contenido de azufre se trata por el proceso de la Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112, el carbón purificado está aún contaminado con azufre. El presente inventor ha descubierto sorprendentemente que el azufre restante está presente como azufre elemental, que en algunas circunstancias es visible cuando el carbón se ve bajo un microscopio.

La presencia de azufre en el carbón destinado a ser empleado como combustible es indeseable, puesto que la combustión del carbón llevará a la conversión del azufre en óxidos de azufre. Como resultado, se necesita lavar los gases de chimenea generados por la combustión del carbón necesitan o, de lo contrario, depurarlos sustancialmente de los óxidos de azufre antes de poderlos descargar a la atmósfera, cuando la descarga de óxidos de azufre al medio ambiente está prohibida.

En consecuencia, existe una necesidad de un proceso mejorado para tratar materiales carbonosos con el fin de disminuir la cantidad de impurezas no carbonosas contenidas en ellos y, en particular, existe una

29 

necesidad de un proceso mejorado para retirar o por los menos reducir sustancialmente la cantidad de azufre en materiales carbonosos.

Sorprendentemente, el presente inventor ha descubierto que la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos puede reducirse sustancialmente por un proceso que implica tratar los materiales carbonosos con una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico, o con un disolvente orgánico capaz de disolver azufre elemental.

Sumario de la Invención

De acuerdo con una primera incorporación de la invención se provee un proceso para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos, que comprende (a) contactar los materiales con una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico en la ausencia de fluoruro de hidrógeno bajo condiciones en donde por lo menos algunas de las impurezas con contenido de azufre reaccionan con el ácido hidrofluorosilícico para formar productos de reacción, y (b) separar los productos de reacción de los materiales carbonosos.

De acuerdo con una segunda incorporación de la invención se provee un proceso para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos, que comprende

(a) contactar los materiales con una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico en la ausencia de fluoruro de hidrógeno bajo condiciones en donde por lo menos algunas de las impurezas con contenido de azufre reaccionan con el ácido hidrofluorosilícico para formar productos de reacción;

(b) separar los productos de reacción y el ácido hidrofluorosilícico de los materiales carbonosos y subsiguientemente

(c) tratar los materiales carbonosos con una solución ácida de flúor que comprende una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico y fluoruro de hidrógeno.

De acuerdo con una tercera incorporación de la invención se provee un proceso para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre

30


en materiales carbonosos, que comprende tratar los materiales carbonosos con una solución ácida de flúor, que comprende una solución acuosa de ácido hidrof fluorosilícico y fluoruro de hidrógeno, separar los materiales carbonosos de la solución acuosa de ácido hidrof fluorosilícico y fluoruro de hidrógeno, y luego contactar los materiales carbonosos con un disolvente orgánico capaz de disolver azufre elemental.

Tal como se emplea aquí, el término "materiales carbonosos" tiene que entenderse que significa materiales que constan predominantemente de carbón elemental. Ejemplos de materiales carbonosos abarcan carbón incluidos hulla, coque, lignito, antracita, carbón de leña, grafito y similares.

Tal como se emplea aquí, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, las palabras "comprenden", "comprende", "que comprende" u otras variaciones del mismo se entenderán con el significado de que se incluye o se incluyen el entero o enteros, pero que no se excluye necesariamente la presencia de otros enteros.

Descripción Detallada de la Invención

En los procesos de las incorporaciones primera y segunda de la invención, la concentración de ácido hidrof fluorosilícico en el paso de contactar los materiales con una solución acuosa de ácido hidrof fluorosilícico bajo condiciones en donde por lo menos algunas de las impurezas con contenido de azufre reaccionan con el ácido hidrof fluorosilícico para formar productos de reacción puede estar en el rango de 27% a 37% (p/v o p/p o v/p). La concentración de ácido hidrof fluorosilícico en el paso de contactar los materiales con una solución acuosa de ácido hidrof fluorosilícico bajo condiciones en donde por lo menos algunas de las impurezas con contenido de azufre reaccionan con ácido hidrof fluorosilícico para formar productos de reacción se encuentra típicamente en el rango de 28% a 36%, más típicamente alrededor de 32%(p/v o p/p o v/p). El proceso se lleva usualmente a cabo a presión atmosférica, pero la presión puede estar asimismo por encima o debajo de la atmosférica. La temperatura puede estar en el rango 28 a 75°C.

Típicamente, la temperatura está en el rango de 30 a 70 °C, más usualmente 30 a 40 °C. El tiempo de reacción puede estar en el rango 8 a 120 minutos. El tiempo de reacción es típicamente de 10 a 100 minutos, más usualmente 15 a 30 minutos, aún más usualmente 12 a 16 minutos. La cantidad mínima de ácido hidrof fluorosilícico acuoso empleado es típicamente suficiente para posibilitar la mezcla de éste y los materiales carbonosos a agitarse en el ácido. Usualmente, los materiales carbonosos se mezclan con por lo menos alrededor de dos veces su peso del ácido hidrof fluorosilícico acuoso. Más usualmente, el ácido hidrof fluorosilícico acuoso está presente en una cantidad de desde alrededor de 70% a 90% en peso, relativa al peso total de la mezcla, aún más usualmente alrededor de 70% a 80% en peso del peso total de la mezcla.

En el paso (a) de los procesos de las incorporaciones primera y segunda de la invención, muchos óxidos de metal y algunos metales presentes en los materiales carbonosos se convierten, por lo menos parcialmente, en los fluorosilicatos de metal correspondientes, siendo agua el otro producto. Ejemplos de metales u óxidos de metal convertidos a sus fluorosilicatos son níquel, aluminio, calcio, y mercurio y sus óxidos. Compuestos de azufre presentes se convierten, bajo las condiciones de reacción, en dióxido de azufre y/o tetrafluoruro de azufre.

Luego del paso (a) de los procesos de las incorporaciones primera y segunda de la invención, los materiales carbonosos relativamente purificados permanecen mezclados con una solución acuosa que contiene fluorosilicatos de metal disueltos. Convenientemente, esta mezcla de materiales carbonosos y fluorosilicatos de metal pueden filtrarse o centrifugarse para separar los materiales carbonosos relativamente purificados. Opcionalmente, los materiales carbonosos filtrados, relativamente purificados, pueden tratarse con más ácido hidrof fluorosilícico acuoso, que tiene típicamente una concentración de 32% en peso de ácido hidrof fluorosilícico, para eliminar por lavado cualesquiera fluorosilicatos de metal residuales. La separación de los materiales carbonosos restantes de la fase acuosa, y opcionalmente el lavado de los materiales carbonosos,

proporciona un material carbonoso parcialmente purificado, que tiene un contenido menor de azufre y metales, comparado con el material original. Las principales impurezas típicamente presentes en los materiales carbonosos parcialmente purificados en esta fase son sílice y sulfuro de hierro.

El material carbonoso parcialmente purificado puede purificarse aún más para retirar otras impurezas que no se retiran en el paso (a). Así, el proceso de la segunda incorporación provee tal proceso. En el proceso de la segunda incorporación, paso (c) es típicamente un proceso de acuerdo con la Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112, cuya divulgación se incorpora aquí por referencia. Análogamente, en el proceso de la tercera incorporación, los pasos de tratar los materiales carbonosos con una solución ácida de flúor que comprende una solución acuosa de ácido hidrofúorosilícico y fluoruro de hidrógeno, y separar los materiales carbonosos de la solución acuosa de ácido hidrofúorosilícico y fluoruro de hidrógeno puede ser un proceso como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112.

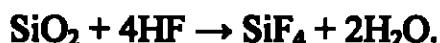
En el paso (c) del proceso de la segunda incorporación, y en el proceso de la tercera incorporación, la solución ácida de flúor puede tener una composición que se ubica entre las siguientes composiciones: 4% p/p H_2SiF_6 , 92% p/p H_2O , 4% p/p HF y 35% p/p H_2SiF_6 , 30% p/p H_2O , 35% HF. En el paso (c) del proceso de la segunda incorporación, y en el proceso de la tercera incorporación, la solución ácida de flúor típicamente tiene una composición que se ubica entre las siguientes composiciones: 5% p/p H_2SiF_6 , 90% p/p H_2O , 5% p/p HF y 34% p/p H_2SiF_6 , 32% p/p H_2O , 34% HF. Más típicamente la composición de la solución ácida de flúor es alrededor de 25% p/p H_2SiF_6 , 50% p/p H_2O , 25% p/p HF. Este paso se lleva convenientemente a cabo en dos fases como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112. Es decir, la primera fase se lleva convenientemente a cabo en un reactor agitado a una presión de aproximadamente 100kPa y una temperatura de 40-60°C, y la segunda fase se lleva convenientemente a cabo en un reactor tubular a una presión en el

rango de alrededor de 340 a 480 kPa y una temperatura de 65°C a 80°C, más usualmente alrededor de 70°C. Típicamente, la temperatura se mantiene en este valor por la exoterma de la reacción entre sílice presente en los materiales carbonosos y fluoruro de hidrógeno. En el paso (c) la cantidad mínima de la solución ácida de flúor empleada es típicamente suficiente para permitir la mezcla de ésta y los materiales carbonosos a agitarse. Usualmente, los materiales carbonosos se mezclan con por lo menos alrededor de dos veces su peso de la solución ácida de flúor. Más usualmente, la solución ácida de flúor está presente en una cantidad de desde alrededor de 70% a 90% en peso, relativa al peso total de la mezcla, aún más usualmente alrededor de 70% a 80% en peso de la mezcla total.

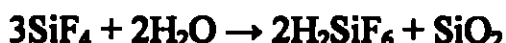
Convenientemente, en el paso (c) del proceso de la segunda incorporación, y en el proceso de la tercera incorporación, luego de mezclarse con ácido hidrofluorosilícico acuoso y fluoruro de hidrógeno, la mezcla del material carbonoso y la solución ácida de flúor pueden agitarse por ultrasonido como se describe en Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112, con el fin de que cualquier sulfuro ferroso, que no haya reaccionado (el cual es relativamente inerte a HF y SiF₄) u otras impurezas relativamente densas, sean susceptible de separarse del grueso del material carbonoso relativamente purificado, que es menos denso que el sulfuro ferroso y la fase acuosa. El material carbonoso purificado puede separarse de la fase acuosa, lavarse opcionalmente con H₂SiF₆ acuoso, separarse, secarse para retirar el exceso de agua (a alrededor de 100-110°C) y calentarse a una temperatura en el rango de alrededor de 250°C a 400°C ó 280°C a 340°C, típicamente alrededor de 310°C, para evaporar cualquier ácido hidrofluorosilícico residual que quede en el material carbonoso, antes de usarse para cualquier propósito deseado, tal como combustible. Gases de HF y SiF₄ y vapor de agua evolucionan típicamente durante este paso de secamiento.

El ácido de flúor acuoso separado de los materiales carbonosos, luego de que se lo ha contactado con ellos, se enriquece relativamente en SiF₄ y se agota en HF, comparado con la solución ácida de flúor antes de

que ésta se ponga en contacto con los materiales carbonosos, como resultado de la reacción:



Esta fase acuosa usada, si se recicla al paso de contactarse con el material carbonoso relativamente purificado, tiende así a alcanzar un punto en donde se vuelve saturado con respecto al SiF_4 , punto en el cual cualquier SiF_4 generado como resultado de reacción adicional evoluciona como un gas. Convenientemente, el reactor en el cual la solución ácida de flúor se contacta con los materiales carbonosos relativamente purificados incluye un medio para que el SiF_4 se retire de él. Convenientemente, la fase acuosa usada de este paso puede dirigirse a un recipiente contenedor en donde cualquier SiF_4 en exceso se desfoga de él. La concentración de HF en la fase acuosa usada puede aumentarse dirigiendo una mezcla gaseosa de HF y SiF_4 al recipiente, mediante lo cual el HF es absorbido y el SiF_4 pasa a través de él. El SiF_4 desfogado se dirige convenientemente a un hidrolizador donde se trata con agua para producir H_2SiF_6 y SiO_2 de acuerdo con la ecuación



El sílice así producido puede separarse del ácido por filtración o cualquier otro medio conveniente. El ácido producido en esta forma se usa convenientemente en el paso (a) de los procesos de las incorporaciones primera y segunda.

Ventajosamente, corrientes acuosas de ácido hidrofluorosilícico con o sin ácido fluorhídrico presente, que se generan en los pasos de procesamiento asociados con los procesos de la presente invención, pueden dirigirse a un alambique de ácido, en el cual las corrientes se combinan y destilan. Una mezcla gaseosa de agua, HF y SiF_4 se destila del alambique, siendo estas sustancias más volátiles que el azeotropo de ácido

hidrofluorosilícico acuoso 32% p/p. Esta mezcla gaseosa de agua, HF y SiF_4 puede dirigirse primero a un sistema deshidratante para el retiro de agua, y luego la mezcla gaseosa deshidratada resultante del HF y SiF_4 puede separarse dirigiéndola a un recipiente contenedor que contiene una solución de H_2SiF_6 que es saturada con respecto a SiF_4 , como se describe anteriormente.

Convenientemente, el paso de deshidratación para una mezcla gaseosa de agua, HF y SiF_4 comprende contactar los gases con una cantidad suficiente de fluoruro de metal anhidro tal como AlF_3 para absorber toda el agua presente. Otros fluoruros de metal que pueden usarse incluyen fluoruro de cinc y fluoruro ferroso. Sustancialmente pueden obtenerse gases anhidros de este modo, junto con un fluoruro de metal hidratado, el cual puede separarse de los gases anhidros y calentarse para regenerar fluoruro de metal sustancialmente anhidro para reciclarlo al paso de deshidratación.

En una forma de los procesos de las incorporaciones primera y segunda, productos de reacción separados de materiales carbonosos en el paso (b) constan de dióxido de azufre y fluorosilicatos de metal disueltos o suspendidos en H_2SiF_6 acuoso. También puede estar presente HCl gaseoso, derivado de cloruro orgánico o inorgánico en el material carbonoso. Convenientemente, estos productos de reacción se dirigen a un alambique donde se calientan de modo que se desarrollen HF gaseoso, SiF_4 , vapor, HCl y dióxido de azufre, y de modo que cualesquiera fluorosilicatos de metal presentes se concentren por encima de su límite de solubilidad y se separen como sólidos, los cuales pueden retirarse del alambique para disposición final o re-procesamiento. La mezcla gaseosa que sale de este alambique puede deshidratarse convenientemente por un proceso como se describe anteriormente, contactándola con fluoruro de aluminio anhidro y, subsiguientemente, pasarse a un filtro de carbón activado para el retiro de los óxidos de azufre y HCl. Los gases restantes de HF y SiF_4 , secados y liberados de dióxido de azufre, pueden dirigirse al recipiente contenedor para la fase acuosa usada del paso (c) de un proceso de la segunda



incorporación, para absorción del HF.

En el proceso de la tercera incorporación, el proceso puede comprender adicionalmente, luego de separarlos:

lavar los materiales carbonosos para retirar cualquier ácido residual;

y

opcionalmente secar los materiales carbonosos antes de contactarlos.

El lavado puede ser con agua. El secamiento puede tener lugar a una temperatura en el rango 100-120°C, típicamente a 110°C.

En un proceso de la tercera incorporación, el disolvente orgánico capaz de disolver azufre elemental es típicamente etanol, benceno, bisulfuro de carbono, cualquiera de los dos o tetracloruro de carbono, o una mezcla de dos o más de éstos u otro disolvente apropiado capaz de disolver azufre elemental. Típicamente, el disolvente es etanol. El paso de contactar los materiales carbonosos con el disolvente orgánico se lleva típicamente a cabo a la temperatura ambiente y presión atmosférica, pero también pueden emplearse temperaturas elevadas (por ejemplo, en el rango de 30 -90°C o presiones elevadas (por ejemplo en el rango de 1.01 -5 atm ó 1.2-2.5 atm), o ambas. La cantidad de disolvente usado no es crítica, pero una cantidad mínima para efectos prácticos es una cantidad suficiente para permitir mezclar o agitar la mezcla.

Convenientemente, en el proceso de la tercera incorporación el disolvente orgánico se contacta con los materiales carbonosos durante un tiempo suficiente para disolver por lo menos algo del azufre elemental, que estará presente en él después del paso de tratar el material carbonoso con la solución ácida de flúor. Convenientemente, el disolvente se separa de los materiales carbonosos después de este tiempo, y se destila para recuperar tanto como sea posible para reutilización. Los materiales carbonosos tratados pueden tratarse igualmente para retirar cualquier disolvente residual, aunque, si el disolvente no incluye halógeno o átomos de azufre, este paso puede omitirse. El retiro del disolvente residual puede efectuarse por cualquier medio conveniente tal como soplado de aire o calentamiento (por ejemplo a una temperatura en el rango de 30-100°C, dependiendo la



temperatura elegida del disolvente).

El paso de separación en las incorporaciones de la invención puede comprender filtración, separación por centrifugación u otro medio de separación adecuado.

Los procesos de la presente invención ofrecen varias ventajas sobre los procesos del arte previo. Aparte de proveer materiales carbonosos que tienen niveles significativamente menores de azufre que los materiales carbonosos tratados obtenibles por el proceso de la Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112, los procesos de la presente invención pueden tener también como resultado el retiro parcial de otras sustancias indeseadas en materiales carbonosos tales como sílice, óxidos de metal y sulfuros de metal, metales tales como mercurio y elementos radioactivos, y cloruros inorgánicos. Por ejemplo, si el carbón contenía azufre a alrededor de 8% en peso, puede ser posible retirar este azufre a un nivel inferior (por ejemplo, alrededor de o menos de 2% en peso o alrededor de o menos de 1 % en peso o alrededor de o menos de 0.5% en peso) sometiendo el carbón a uno (o más) ciclos de los procesos de las incorporaciones primera a tercera. El retiro de los cloruros inorgánicos, mercurio y elementos radioactivos, en particular, es más efectivo con un proceso de la segunda incorporación, que con el proceso de la Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112. Además, los procesos de la presente invención pueden bajar los niveles de oxígeno enlazado en los materiales carbonosos y, cuando se aplican al carbón, pueden tener como resultado un aumento en valor calórico, típicamente en 3-4%.

En las incorporaciones primera a tercera los materiales carbonosos pueden reducirse, antes del paso de tratamiento, a forma granular que sea menos de alrededor de 4, 3, 2, 1.75, 1.5, 1.25, 1 ó 0.75 mm en tamaño de partícula. Por lo menos 80% en peso, 85% en peso, 90% en peso, ó 95% en peso de las partículas granulares puede estar en el rango de 5-0.25 mm, 4-0.25 mm, 3-0.25 mm, 2-0.25 mm, ó 1-0.25 mm, por ejemplo. Alternativamente, el material carbonoso puede tratarse en su forma cruda. Si el material carbonoso contiene exceso de humedad, puede secarse (por

ejemplo, a 60-120°C ó 100-120°C) antes de procesarlo de modo que se retire el exceso de humedad. El secamiento puede conducirse durante tiempo suficiente, de modo que resulte en un contenido de humedad inherente de material carbonoso en el rango 3 a 8% p/p, más usualmente 3 a 5% p/p, por ejemplo. Algunos carbones tales como lignito, que poseen un alto contenido de agua, usualmente tienen que secarse previamente al procesamiento. El material carbonoso puede secarse con aire (por ejemplo a 60-120°C ó 100-120°C) antes del procesamiento pasando aire caliente sobre el material carbonoso, por ejemplo. La temperatura del aire caliente usado para secar el material carbonoso es menor del que causaría la combustión del material carbonoso.

Breve Descripción de los Dibujos

Figura 1 es un diagrama esquemático de bloques de un sistema para la purificación y combustión del material carbonoso, que incorpora un proceso de acuerdo con la presente invención.

Figura 2 es un diagrama esquemático de bloques de un alambique la planta asociada para procesar una solución acuosa o suspensión producida por el paso (a) de un proceso de las incorporaciones primera o segunda de la invención.

Figure 3 es un diagrama esquemático de bloques de un sistema para el tratamiento de materiales carbonosos con un disolvente para el retiro de azufre elemental, como parte de un proceso de la tercera incorporación de la invención.

Mejor Método de Llevar a Cabo la Invención

Figura 1 ilustra en forma de un diagrama esquemático de bloques un sistema 10 para la purificación y combustión de materiales carbonosos, que incorpora un proceso de acuerdo con la presente invención.

Con referencia a la Figura 1, el sistema 10 incluye la tolva 20 para contener materiales carbonosos impuros que se han reducido a forma granular, de preferencia partículas sustancialmente esféricas y,

preferiblemente, menos de alrededor de 2mm en tamaño de partículas. Asociada con la tolva 20 se encuentra la unidad alimentadora 25 para transportar materiales carbonosos de la tolva 20 al reactor de purificación 30.

El reactor de purificación 30 está localizado para recibir los materiales carbonosos de la unidad alimentadora 25. El reactor de purificación 30 está también equipado con la línea 24 para admitir una solución acuosa de aproximadamente 32% p/p H_2SiF_6 de un hidrolizador 32. El reactor de purificación 30 puede ser un reactor de flujo continuo o un reactor agitado o rotatorio. Típicamente, el reactor de purificación 30 es un reactor de tambor rotatorio. Está igualmente equipado con la línea 26 para la transferencia de los contenidos del reactor 30, después de que el material carbonoso ha estado en contacto con H_2SiF_6 acuoso durante un tiempo apropiado, al filtro 50. El filtro 50 es convenientemente un filtro de banda y está equipado con la línea 51 para conducir separadamente los líquidos lejos del filtro 50, y el transportador 52 por lo cual los sólidos separados del filtro 50 se transfieren al reactor de retiro de sílice 55. El reactor 55 está equipado con la línea 58 para admitir una solución ácida de flúor, acuosa, de HF y H_2SiF_6 del absorbedor de HF 54, y la línea de desfogue 59 que comunica con el hidrolizador 32.

Una boca de salida de fondo del reactor 55 comunica mediante la bomba 56 y la línea 57 con un reactor tubular de dos etapas 65A, 65B, cuya primera etapa 65A es capaz de agitarse por ultrasonido. El extremo distal del reactor 65B descarga en el separador 16 que está equipado con tomas 66 y 67 adyacentes a sus extremos superiores e inferiores respectivamente. La toma superior 66 comunica con la centrífuga o filtro de banda 70 que es capaz de separar el material carbonoso sólido de la solución acuosa. El lado del retiro de líquidos de la centrífuga o filtro de banda 70 está equipado con la línea 69 que lleva al absorbedor de HF 54, y el lado del retiro de sólidos de la centrífuga o filtro de banda 70 descarga a un sistema de mezcladores y separadores para lavado.

El sistema de mezcladores/separadores consta de tres tanques

mezcladores 71, 73 y 75 y tres separadores, tales como centrífugas o filtros de banda, 72, 74 y 76 dispuestos de modo que los materiales carbonosos puedan fluir secuencialmente del tanque mezclador 71 al separador 72, luego al tanque mezclador 73 seguido por el separador 74, luego al tanque mezclador 75 y al separador 76. El sistema está dispuesto de modo que la fase acuosa se mueva esencialmente a contracorriente de los sólidos.

La salida de los sólidos del separador final 76 está conectada a un sistema de secamiento que consta de un recipiente de mezclado 77, un reactor tubular 78 y un separador de sólidos 79. La salida de los líquidos del sistema de mezcladores/separadores va del separador 72 y comunica con un alambique 80. El separador 79 tiene una toma de vapor, que comunica también con el alambique 80, el cual está equipado con un calentador enchaquetado, la boca de salida de vapor 81 y una boca de salida de fondo que lleva al separador de sólidos 98.

Opcionalmente, un sistema de extracción de disolventes tal como el descrito a continuación con referencia a la Figura 3 puede instalarse entre la salida de los sólidos del separador 76 y el recipiente mezclador 77, como se muestra en forma representativa en la Figura 1.

La boca de salida de vapor 81 del alambique 80 está conectada por medio de un ventilador de presión 82 y el mezclador 83 al reactor de deshidratación de gas 84. El mezclador 83 está equipado igualmente con una conexión (no mostrada) mediante la cual los gases calientes pueden admitirse a él. Corriente abajo del reactor de deshidratación 84 se encuentra el separador 86 con la toma de gas anhidro 87 que está conectado al absorbedor HF 54. El separador 86 está asimismo conectado a la línea de transferencia de sólidos 88 que comunica con el secador de fluoruro 89. El secador de fluoruro 39 está equipado con las líneas de retiro de agua 91a, 91b y la línea de suministro de fluoruro 90 para transferir fluoruro(s) de metal sustancialmente anhidro(s) del secador 89 al mezclador 83.

Cuando el sistema 10 está en uso, el material carbonoso proveniente de la tolva 20 se transfiere mediante la unidad alimentadora 25 a reactor 30. Convenientemente, la transferencia del material carbonoso mediante la

41

unidad alimentadora 25 se realiza por un sistema de una pluralidad de discos dentro de un tubo o tubería, teniendo los discos aproximadamente el diámetro interno del tubo o tubería y conectados por un cable mediante el cual pueden extraerse a través del tubo o tubería. Un sistema apropiado se comercializa bajo la marca "Floveyer" por GPM Australia Pty Ltd de Leichardt, Nueva Gales del Sur. La transferencia del material puede ser continua o en forma de lotes. También se suministra al reactor 30 H_2SiF_6 acuoso del hidrolizador 32 por la línea 24. El reactor 30 se halla típicamente a una temperatura de alrededor de 30°C y presión atmosférica.

El material carbonoso se contacta con el H_2SiF_6 acuoso en el 30 durante un tiempo suficiente para que al menos algunas de cualesquiera impurezas con contenido de azufre en el material carbonoso reaccionen y se disuelvan. Esto puede lograrse en un reactor de flujo continuo controlando la velocidad de flujo de la solución acuosa reactiva para proporcionar un tiempo de residencia suficiente en el reactor 30. Alternativamente, el proceso puede llevarse a cabo en lotes, dejándose tiempo suficiente para la reacción de cada lote. Típicamente un tiempo de reacción apropiado está en el rango de 10 a 100 minutos, más típicamente 15 a 30 minutos, aún más típicamente 12 a 16 minutos.

La mezcla de ácido acuoso y materiales carbonosos del reactor 30 se transfiere por la línea 26 al filtro 50 en el cual la fase acuosa, que contiene ácido hidrofúorossilícico acuoso y fluorosilicatos de metal disueltos, y similares, se separa de los materiales carbonosos parcialmente purificados. La fase acuosa se transfiere por una línea 51 al alambique 110 (no mostrado en la Figura 1) para la separación de fluoruros de metal como se describe con más detalle a continuación con referencia a la Figura 2.

El material carbonoso parcialmente purificado se transfiere mediante el transportador 52 al reactor 55 donde se mezcla con una solución ácida de flúor acuoso que comprende ácido hidrofúorossilícico acuoso y fluoruro de hidrógeno, de modo que los materiales carbonosos parcialmente purificados del reactor de purificación 30 puedan permanecer en contacto con la solución ácida de flúor acuoso durante un tiempo suficiente para

disolver por lo menos alguno de cualquier sílice en el material carbonoso parcialmente purificado. El reactor 55 se mantiene típicamente a una presión en el rango de alrededor de 100-135 kPa y una temperatura de alrededor de 70°C. El tiempo de residencia del material carbonoso en el reactor 55 es típicamente de 10 a 20 minutos, más típicamente alrededor de 15 minutos.

Del reactor 55 la mezcla del material carbonoso y la solución de solución ácida de flúor acuoso se pasan mediante la bomba 56 al reactor tubular de primera etapa 65A y, de allí, a la segunda etapa 65B. La temperatura en el reactor tubular 65A, 65B es típicamente alrededor de 70°C y la presión es típicamente de 350 a 500 kPa. En el reactor de primera etapa 65A la suspensión del material carbonoso en ácido acuoso se agita suficientemente para que cualquier FeS y otro material relativamente denso presentes sean separables en el separador 16 al final del reactor de segunda etapa 65B. En el reactor tubular de segunda etapa 65B, la mezcla no se agita por ultrasonido. De una porción inferior del separador 16 se retira por la línea 67 una mezcla aguada de sólidos que son ricos en FeS. Una mezcla aguada de material carbonoso en ácido hidrof fluorosilícico acuoso se retira de una porción superior del separador 16 por la línea 66 y se transfiere a la centrífuga o filtro de banda 70, donde se retira el ácido acuoso, dejando una corriente de material carbonoso para ser transferida al sistema de lavadores/separadores.

En este sistema, el material carbonoso se lava con ácido hidrof fluorosilícico acuoso, que fluye a través del sistema en la dirección opuesta de flujo de los materiales carbonosos. Es decir, el suministro fresco de ácido hidrof fluorosilícico acuoso se provee del hidrolizador 32 al tanque mezclador 75 donde se mezcla con el material carbonoso y se separa en el separador 76. Del separador 76 la fase acuosa se transfiere al tanque mezclador 73 donde se mezcla con el material carbonoso que entra a ese tanque mezclador, y se separa de allí en el separador 74. La fase acuosa separada en el separador 74 se transfiere al tanque mezclador 71 donde se mezcla con el material carbonoso que sale de la centrífuga o filtro de banda

70. Los sólidos y los líquidos en el tanque mezclador 71 se separan en el separador 72, transfiriéndose los sólidos al tanque mezclador 73 y transfiriéndose los líquidos al alambique 80. Los sólidos que salen del separador 76 son por lo tanto sólidos lavados, y el líquido que sale del separador 72 es relativamente impuro.

El material carbonoso que sale del separador final 76 en la secuencia de recipientes se admite (opcionalmente mediante un sistema de extracción de disolvente) a un sistema de secamiento que consta del recipiente mezclador 77 y el reactor de tubos de acero 78. El material carbonoso que entra al recipiente mezclador 77 se mezcla con gases de combustión agotados de oxígeno y se transfiere al reactor 78 en donde se hornea bajo atmósfera inerte, típicamente a alrededor de 310°C, para retirar el ácido hidrofluorosilícico remanente de la superficie del material carbonoso. El ácido hidrofluorosilícico se retira como fluoruro de hidrógeno gaseoso y tetrafluoruro de silicio, junto con vapor, gases que se dirigen al alambique 80 luego que los gases y los sólidos secos se separan en el separador 79. Los sólidos secados que salen del separador 79 son materiales carbonosos purificados que son aptos para uso como material combustible. El sistema 10 incluye además el silo de almacenamiento de materiales carbonosos 93 del cual el material carbonoso seco puede suministrarse a un sistema de horno y turbina de gas 95. Opcionalmente, el sistema 10 incluye una etapa de extracción de disolvente como se describe más adelante con referencia a la Figura 3, entre el separador 79 y el silo de almacenamiento 93 como se ilustra en forma representativa en la Figura 1.

La fase acuosa retirada de la centrífuga o filtro de banda 70 se pasa al absorbedor HF 54 donde los gases del secador 84 y el separador 86 se admiten para absorción de HF para generar la solución ácida de flúor a suministrarse al reactor de retiro de sílice 55. Igualmente se suministran al absorbedor HF 54, por la línea 53, los gases HF y SiF₄ gases del sistema 100 como se ilustra en la Figura 2 y se describe con más detalle a continuación. Los gases que salen del absorbedor HF 54 pasan al hidrolizador 32 al cual se adiciona agua 36 en cantidad suficiente para

producir H_2SiF_6 acuoso de la concentración deseada para uso en el reactor 30. El sílice generado en el hidrolizador 32 se retira mediante una boca de salida de fondo.

El ácido acuoso que sale del sistema de lavadores/separadores en el separador 72 se transfiere al alambique 80 donde se calienta a temperatura suficiente (típicamente 105 a 110 °C) para liberar gases de fluoruro de hidrógeno y tetrafluoruro de silicio de la solución acuosa y cualesquiera fluoruros de metal que hayan estado contenidos en la fase acuosa para separarlos como sólidos. Se observará que la diferencia de presión a través del ventilador 82 afectará la presión en el alambique 80 y, por lo tanto, su temperatura. Los sólidos separados se retiran del alambique 80 mediante el separador 98. El alambique 80 se calienta típicamente por el gas de escape de la turbina de gas 85. Los vapores del recipiente mezclador 77 y el separador 79 se devuelven típicamente al alambique 80 y proporcionan una fuente adicional de calor.

Los gases que salen del alambique 80 se pasan por la línea 81 y el ventilador de presión 82 al mezclador 83 en el cual se mezclan con AlF_3 sustancialmente anhidro. La mezcla se pasa a través del reactor de deshidratación tubular 84 lo que lleva al retiro de sustancialmente toda el agua de la fase gaseosa, produciendo de este modo una mezcla gaseosa sustancialmente anhidra de HF y SiF_4 que se transfiere del reactor de deshidratación 84 al absorbedor HF 54 por la línea 87. El AlF_3 húmedo producido en el reactor de deshidratación 84 se transfiere al secador de AlF_3 89 en el cual el AlF_3 húmedo se calienta. El vapor de agua generado por este calentamiento se retira en 91a y 91b, y el AlF_3 sustancialmente anhidro se recicla por la línea 90 al mezclador 83. Los gases de escape de la turbina de gas 95 se emplean convenientemente para el propósito de calentar el secador 89.

La Figura 2 ilustra en la forma esquemática de diagrama de bloques un sistema 100 que comprende un alambique y una planta asociada para procesar una solución acuosa o suspensión producida por el paso (a) de un proceso de las incorporaciones primera o segunda de la invención.

45

Con referencia a la Figura 2, el sistema 100 incluye el alambique 110 equipado con la línea de suministro 115 que comunica con el filtro 50 como se ilustra en la Figura 1. El alambique 110 viene equipado igualmente con el calentador enchaquetado 112, la boca de salida de vapor 120 y una boca de salida de fondo conectada al separador con control de nivel 150. La boca de salida de gas 120 comunica mediante un ventilador de presión 125 al sistema de retiro de agua 130, cuya boca de salida de gas se conecta a un par de filtros de carbón activado 135, 136 los cuales se conectan al condensador de vapor 140. El condensador 140 está equipado con el desfogue 145 y el drenaje 146. Los filtros de carbón 135, 136 están respectivamente equipados con bocas de salidas de gas 138 y 139, y se conectan a la línea de suministro de vapor 133.

En uso, la fase acuosa que sale del reactor 30 como se ilustra en la Figura 1 y separada de sólidos en el filtro 50 se admite al alambique 110 por la línea 115, y el alambique 110 se calienta por el calentador enchaquetado 112 a una temperatura suficiente para que evolucionen los gases que comprenden HF, SiF₄, dióxido de azufre y vapor de agua del alambique 110 y salgan mediante la boca de salida 120. Estos gases se presurizan por el ventilador 125, típicamente a una presión en el rango de alrededor de 70-140 kPa, y se pasan a un sistema de retiro de agua 130 incluyendo fluoruro de aluminio anhidro, como se describe más arriba con referencia a la Figura 1. La temperatura del alambique 110 depende de la presión generada por el ventilador 125, pero está típicamente en el rango de 105 a 110 °C. En el sistema de retiro de agua 130, se retira sustancialmente vapor de agua y gases sustancialmente anhidros salen del sistema de retiro de agua y se admiten al uno o al otro de los filtros de carbón activado 135, 136. A medida que los gases pasan a través del filtro de carbón activado, el dióxido de azufre y algunos otros gases que puedan estar presentes, tales como HCl, se absorben por el carbón activado, generando una corriente de HF gaseoso y SiF₄ que se retiran en la boca de salida de gas 138 ó 139 y se transfieren al absorbedor HF 54 del sistema 10 como se muestra en la Figura 1, por la línea 53 del mismo. Convenientemente, los filtros de

carbón activado 135, 136 se usan en tándem de modo que uno de los filtros de carbón activado se encuentra en corriente y contactado con los gases que salen del sistema de retiro de agua 130, mientras que el otro filtro de carbón activado se encuentra fuera de corriente y calentado para deabsorber dióxido de azufre y otras especies absorbidas tales como fluoruro de hidrógeno. El calentamiento se realiza por medio de vapor admitido por la línea 133. Las especies reabsorbidas se transfieren del filtro de carbón activado que se está limpiando en esta forma al condensador de vapor 140 donde el vapor se condensa y se retira, junto con el SO₂ disuelto y cualquier HCl presente, por el drenaje 146.

Los líquidos en el alambique 110 se vuelven aún más concentrados como resultado del calentamiento y la evaporación de gases de allí, hasta un punto en donde los inorgánicos disueltos en los líquidos exceden su límite de solubilidad. Los sólidos inorgánicos que se acumulan en el alambique 110 pueden retirarse de la boca de salida de fondo del alambique y pasarse a un separador con control de nivel 150, del cual los sólidos pueden separarse de la fase líquida por cualquier medio conveniente y pueden dirigirse bien sea a la disposición final o bien a una planta de reprocesamiento para obtener materiales de ella. Los líquidos separados pueden devolverse al alambique 110.

La Figura 3 ilustra en forma esquemática un sistema 200 para el tratamiento de materiales carbonosos parcialmente purificados con un disolvente capaz de disolver azufre elemental, de acuerdo con un proceso de la tercera incorporación de la invención.

Con referencia a la Figura 3, el sistema 200 incluye el tanque de tratamiento 210 el cual está equipado con la boca de entrada de material carbonoso 215 y la boca de entrada del disolvente 216, así como la boca de salida 218 para permitir la transferencia de material carbonoso y disolvente del tanque de tratamiento 210 al separador sólido/líquido 220. El separador 220 puede ser cualquier forma conveniente de separador tal como filtro o centrífuga, o decantador. El separador 220 está equipado con una boca de salida para retiro de sólidos conectada al separador por arrastre

230 y una boca de salida de líquidos 225 conectado a un alambique (no mostrado). El separador de arrastre 230 está equipado con un calentador (no mostrado), línea de toma de vapor 237 y la boca de salida de sólidos 235.

Cuando el sistema 200 está en uso, el material carbonoso que se ha tratado con una solución ácida de flúor como se describe, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112, y el disolvente se cargan en el tanque de tratamiento 210 donde se mezclan y se dejan permanecer en contacto durante tiempo suficiente para disolver por lo menos parte de cualquier azufre elemental presente en los materiales carbonosos por el disolvente. El disolvente es típicamente etanol, pero puede ser cualquier otro disolvente que es capaz de disolver azufre elemental, o una mezcla de tales disolventes. El tratamiento en el tanque de tratamiento 210 es típicamente a temperatura ambiente y presión atmosférica. Luego de un tiempo apropiado de contacto, los contenidos del tanque de tratamiento 210 se transportan por la boca de salida de fondo 218 al separador 220 en el cual la fase de sólidos se separa de la fase disolvente. La fase de sólidos se transfiere al separador de arrastre 230 donde se calienta, produciendo la evaporación del disolvente residual. Convenientemente, la temperatura de calentamiento es al punto de ebullición, o alrededor de él, del disolvente usado. Luego de un tiempo de calentamiento suficiente para hacer que se evapore sustancialmente la totalidad del disolvente residual del material carbonoso en el separador de arrastre 230, el material carbonoso seco se descarga por la boca de salida 235 para procesamiento posterior o para uso.

Los líquidos que salen del separador 220 y el vapor que sale del separador de arrastre 230 pueden pasarse a un alambique de disolvente (no mostrado) en el cual el disolvente se destila para recuperación y reutilización, siendo el otro producto principal en el alambique azufre elemental, el cual se retira para disposición final o venta.

Ejemplo

Muestras de carbón procesadas por un proceso como se describe en la

Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112 se secaron y examinaron bajo un microscopio electrónico. Se observó que contenían azufre en dos formas, pirita y azufre elemental.

Una muestra de carbón crudo con alto contenido de azufre se trató con alrededor de dos veces su peso de 32% p/p de ácido hidrofluorosilícico acuoso durante 30 minutos a temperatura ambiente, luego se secaron y trataron con una solución ácida de flúor acuoso como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 4,780,112. Luego de la separación de los sólidos, se secaron nuevamente y se examinaron bajo el microscopio electrónico. No fue visible azufre elemental.

Reivindicaciones

1. Un proceso para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos, que comprende

(a) Contactar dichos materiales con una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico en la ausencia de fluoruro de hidrógeno bajo condiciones en donde por lo menos algunas de las impurezas con contenido de azufre reaccionan con dicho ácido hidrofluorosilícico para formar productos de reacción, y

(b) separar dichos productos de reacción de dichos materiales carbonosos.

2. Un proceso para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos, que comprende

(a) contactar dichos materiales con una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico en la ausencia de fluoruro de hidrógeno bajo condiciones en donde por lo menos algunas de dichas impurezas con contenido de azufre reaccionan con dicho ácido hidrofluorosilícico para formar productos de reacción;

(b) separar dichos productos de reacción y dicho ácido hidrofluorosilícico de dichos materiales carbonosos y, subsiguientemente

(c) tratar dichos materiales carbonosos con una solución ácida de flúor que comprende una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico y fluoruro de hidrógeno.

3. Un proceso para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos, que comprende:

tratar dichos materiales carbonosos con una solución ácida de flúor que comprende una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico y fluoruro de hidrógeno,

separar dichos materiales carbonosos de dicha solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico y fluoruro de hidrógeno, y luego

contactar dichos materiales carbonosos con un disolvente orgánico

capaz de disolver azufre elemental.

4. El proceso de la reivindicación 1 ó 2 en donde la concentración de ácido hidrofluorosilícico en el paso (a) está en el rango de 27% a 37% (p/v o p/p o v/p).
5. El proceso de la reivindicación 1 ó 2 en donde la concentración de ácido hidrofluorosilícico en el paso (a) está en el rango de 28% a 36% (p/v o p/p o v/p).
6. El proceso de la reivindicación 1 ó 2 en donde la temperatura del paso (a) está en el rango de 28 a 75°C.
7. El proceso de la reivindicación 1 ó 2 en donde la temperatura del paso (a) está en el rango de 30 a 70 °C.
8. El proceso de la reivindicación 1 ó 2 en donde el tiempo de reacción del paso (a) está en el rango de 8 a 120 minutos.
9. El proceso de la reivindicación 1 ó 2 en donde el tiempo de reacción del paso (a) está en el rango de 10 a 100 minutos.
10. El proceso de la reivindicación 1 ó 2 en donde en el paso (a) los materiales carbonosos se mezclan con por lo menos alrededor de dos veces su peso del ácido hidrofluorosilícico acuoso.
11. El proceso de la reivindicación 1 ó 2 en donde después del paso (b) tratar dichos materiales carbonosos separados con más ácido hidrofluorosilícico acuoso para retirar fluorosilicatos de metal residuales.
12. El proceso de la reivindicación, 2 ó 3 en donde la solución ácida de

flúor tiene una composición que se sitúa entre las siguientes composiciones: 4% p/p H_2SiF_6 , 92% p/p H_2O , 4% p/p HF y 35% p/p H_2SiF_6 , 30% p/p H_2O , 35% HF.

13. El proceso de la reivindicación 2 ó 3 en donde la solución ácida de flúor tiene una composición que se sitúa entre las siguientes composiciones; 5% p/p H_2SiF_6 , 90% p/p H_2O , 5% p/p HF y 34% p/p H_2SiF_6 32% p/p H_2O , 34% HF.
14. El proceso de la reivindicación 2 ó 3 en donde la solución ácida de flúor tiene una composición de alrededor de 25% p/p H_2SiF_6 , 50% p/p H_2O , 25% p/p HF.
15. El proceso de la reivindicación 2 en donde en el paso (c) los materiales carbonosos se tratan con por lo menos alrededor de dos veces su peso de la solución ácida de flúor.
16. El proceso de la reivindicación 3 en donde en el paso (a) los materiales carbonosos se tratan con por lo menos alrededor de dos veces su peso de la solución ácida de flúor.
17. El proceso de la reivindicación 1 en donde después del paso (b) que comprende lavar dicho material carbonoso separado con H_2SiF_6 acuoso, y calentar dicho material carbonoso lavado a una temperatura en el rango de alrededor de 250°C a alrededor de 400°C evaporar cualquier ácido hidrofluorosilícico residual que quede en el material carbonoso.
18. El proceso de la reivindicación 3 en donde el disolvente orgánico capaz de disolver azufre elemental es etanol, benceno, disulfuro de carbono, cualquiera de los dos o tetracloruro de carbono, o una mezcla de dos o más de éstos.

19. El proceso de la reivindicación 3 en donde el paso de contactar los materiales carbonosos con el disolvente orgánico es a temperatura ambiente y presión atmosférica.

53

PATENT COOPERATION TREATY
PCT
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT
(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 575163C	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416).
International Application No. PCT/AU2003/000258	International Filing Date (day/month/year) 5 March 2003	Priority Date (day/month/year) 5 March 2002
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC Int. Cl. 7 C10L 9/02		
Applicant KARALIFE RESEARCH PTY LTD et al		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 1 sheet(s).

3. This report contains indications relating to the following items:

I	☒ Basis of the report
II	☐ Priority
III	☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV	☐ Lack of unity of invention
V	☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
VI	☐ Certain documents cited
VII	☐ Certain defects in the international application
VIII	☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 3 October 2003	Date of completion of the report 13 April 2004
Name and mailing address of the IPEA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaaustralia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929	Authorized Officer THARU FERNANDO Telephone No. (02) 6283 2486

54

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-16 as originally filed,
pages , filed with the demand,
pages , received on with the letter of
- ☒ the claims, pages 18-19 as originally filed.
pages , as amended (together with any statement) under Article 19,
pages , filed with the demand,
page 17 received on 1 April 2004 with the letter of 31 March 2004
- ☒ the drawings, pages 1-3, as originally filed,
pages , filed with the demand,
pages , received on with the letter of
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages , as originally filed
pages , filed with the demand
pages , received on with the letter of

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/fig.

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/AU2003/000258

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims 1-19	YES
	Claims	NO
Inventive step (IS)	Claims 1-19	YES
	Claims	NO
Industrial applicability (IA)	Claims 1-19	YES
	Claims	NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

The current invention is directed to a process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials by adding an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid in absence of hydrogen fluoride and a strong mineral acid, so that some of the sulphur containing impurities react with the hydrofluorosilicic acid to form reaction products, and then separating these reaction product from the carbonaceous materials.

The closest prior art document to this invention is US 1537286. This document discloses the use of hydrofluorosilicic acid in the absence of hydrogen fluoride to treat carbonaceous materials to remove sulphur, and then separating the reaction product from the carbonaceous material. However it directs the person skilled in the art to treat the carbonaceous material with the hydrofluorosilicic acid in the presence of a strong mineral acid, such as hydrochloric acid or sulphuric acid. Therefore it teaches away from the current invention.

Therefore the invention defined in claims 1-19 complies with the requirements as to novelty, inventive step and industrial applicability.

Claims

1. A process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials, comprising

(a) contacting said materials with an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid in the absence of hydrogen fluoride and a strong mineral acid under conditions wherein at least some of said sulfur-containing impurities react with said hydrofluorosilicic acid to form reaction products, and

(b) separating said reaction products from said carbonaceous materials.

2. A process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials, comprising

(a) contacting said materials with an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid in the absence of hydrogen fluoride under conditions wherein at least some of said sulfur-containing impurities react with said hydrofluorosilicic acid to form reaction products;

(b) separating said reaction products and said hydrofluorosilicic acid from said carbonaceous materials and subsequently

(c) treating said carbonaceous materials with a fluorine acid solution which comprises an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride.

3. A process for reducing the amount of sulfur-containing impurities in carbonaceous materials, comprising:

treating said carbonaceous materials with a fluorine acid solution which comprises an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride,

separating said carbonaceous materials from said aqueous solution of hydrofluorosilicic acid and hydrogen fluoride, and then

contacting said carbonaceous materials with an organic solvent capable of dissolving elemental sulfur.

4. The process of claim 1 or 2 wherein the concentration of hydrofluorosilicic acid in the step (a) is in the range of 27% to 37% (w/v or w/w or v/w).

5. The process of claim 1 or 2 wherein the concentration of hydrofluorosilicic acid in the step (a) is in the range of 28% to 36% (w/v or w/w or v/w).

PCT

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL
(Artículo 36 y Regla 70 PCT)

No. de Expediente del Solicitante o Apoderado 575163C	PROCEDIMIENTO POSTERIOR Véase comunicación sobre el envío del informe de examen preliminar internacional (Formulario PCT/IPEA/416)	
No. Solicitud Internacional PCT/AU2003/000258	Fecha Internacional de Presentación (día/mes/año) 5 de Marzo de 2003	Fecha de Prioridad (día/mes/año) 5 de Marzo de 2002
Clasificación Internacional de Patente (IPC) o Clasificación Nacional e IPC Int. Cl. ⁷ C10L 9/02		
Solicitante KARALEE RESEARCH PTY et al.		

1. Este informe de examen preliminar internacional fue elaborado por la Oficina Encargada del Examen Preliminar Internacional y se envía al solicitante según Artículo 36.

2. Este INFORME comprende un total de 3 hojas, inclusive esta portada

☒ Además se adjuntan ANEXOS al informe; en este caso se trata de hojas con descripciones, reivindicaciones y/o dibujos, que se modificaron y que sirven de base a este informe, y/o hojas con correcciones efectuadas por esta oficina (véase Regla 70.16 y Sección 607 de las instrucciones administrativas al PCT).

Estos anexos comprenden en total de 1 hoja(s).

3. Este informe contiene datos con respecto a los siguientes puntos:

- I ☒ Base del informe
- II ☐ Prioridad
- III ☐ Sin elaboración de un dictamen sobre novedad, actividad inventiva y posibilidad de aplicación industrial
- IV ☐ Uniformidad deficiente de la invención
- V ☒ Declaración justificada según Artículo 35(2) con respecto a la novedad, la actividad inventiva y la posibilidad de aplicación industrial; documentos y explicaciones que sustentan esta declaración
- VI ☐ Ciertos documentos enumerados
- VII ☐ Ciertas deficiencias del registro internacional
- VIII ☐ Ciertas observaciones relacionadas con la solicitud internacional

Fecha de presentación de la petición 3 de octubre de 2003	Fecha de la conclusión de este informe 13 de abril de 2004
Nombre y dirección postal de la Oficina Encargada del Examen Preliminar Internacional IPEA AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustralia.gov.au Fax No. (02) 6285 3929	Empleado Autorizado THARU FERNANDO Teléfono No. (02) 6283 2486

58

**INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR
INTERNACIONAL**

Solicitud internacional No.
PCT/AU2003/000258

I. Base del informe

1. Con respecto a los elementos de la solicitud internacional:*
☐ la solicitud internacional tal como se radicó originalmente
☒ la descripción: páginas 1-18, como se radicarón originalmente
páginas , radicadas con la petición
páginas , recibido el con la carta de
☒ las reivindicaciones: páginas 18-19 como se radicarón originalmente
páginas , como se modificaron (junto con cualquier declaración) bajo artículo 19
páginas , radicadas con la petición
páginas 17 recibidas el 1 de abril de 2004 con la carta de 31 de marzo de 2004
☒ los dibujos: páginas 1-3 como se radicarón originalmente
páginas , radicadas con la petición
páginas , recibido el con la carta de
☐ la parte del listado de secuencias de la descripción:
páginas , como se radicarón originalmente
páginas , radicadas con la petición
páginas , recibido el con la carta de
2. En lo concerniente al idioma, todos los elementos indicados más arriba estuvieron a disposición de la administración o le fueron enviados en el idioma en el cual se radicó la solicitud internacional, salvo indicación en contrario consignada bajo este punto.
Estos elementos estuvieron a disposición de la administración o le fueron enviados en el idioma siguiente que es:
☐ el idioma de una traducción enviada para efectos de la búsqueda internacional (según la regla 23.1 (b)).
☐ el idioma de publicación de la solicitud internacional (según la regla 48.3 (b)).
☐ el idioma de la traducción enviada para efectos del examen preliminar internacional (según la regla 55.2 y/o 55.3).
3. En lo que concierne a la secuencia de nucleótidos y/o aminoácidos divulgados en la solicitud internacional (en caso dado), el examen preliminar internacional se llevó a cabo sobre la base del listado de secuencias:
☐ contenido en la solicitud internacional, por escrito.
☐ radicado con la solicitud internacional, en formato de lectura por computador.
☐ remitido posteriormente a la administración, por escrito.
☐ remitido posteriormente a la administración, en formato de lectura por computador.
☐ se ha prestado la declaración, según la cual el listado de secuencias por escrito y suministrado posteriormente no va más allá de la divulgación hecha en la solicitud tal como se radicó.
☐ se ha prestado la declaración, según la cual las informaciones registradas en formato de lectura por computador son idénticas a las de los listados de secuencias, presentados por escrito.
4. ☐ Las modificaciones han acarreado la anulación de:
☐ la descripción, páginas
☐ las reivindicaciones, Nos.
☐ los dibujos, hojas/fig.
5. ☐ El presente informe se preparó sin tener en cuenta (algunas de) las modificaciones, que se consideraron que van más allá de la exposición de la invención tal como se radicó según se indica a continuación en el Cuadro Suplementario (regla 70.2 (c)).**

* Hojas intercambiables, que se presentaron a la Oficina de Radicación con base en una solicitud según Artículo 14, se consideran en el marco de este informe como "presentadas inicialmente" y no se le adjuntan porque no contienen ningún tipo de modificaciones (Reglas 70.16 y 70.17).

** Toda hoja intercambiable que incluya modificaciones de esta índole debe indicarse en el punto 1 y anexarse al presente informe.

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

Solicitud internacional No.
PCT/AU2003/000258

59

V. Declaración motivada según el artículo 35(2) en cuanto a la novedad, la actividad inventiva y la posibilidad de aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

1. DECLARACIÓN

Novedad (N)	Reivindicaciones 1 – 19	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad Inventiva (IS)	Reivindicaciones 1 – 19	SI
	Reivindicaciones	NO
Posibilidad de Aplicación Industrial (IA)	Reivindicaciones 1 – 19	SI
	Reivindicaciones	NO

2. Citas y explicaciones (Regla 70.7)

La presente invención se dirige a un proceso para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos agregando una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico en la ausencia de fluoruro de hidrógeno y un ácido mineral fuerte, de modo que algunas de las impurezas con contenido de azufre reaccionen con el ácido hidrofluorosilícico para formar productos de reacción, y luego separar estos productos de reacción de los materiales carbonosos.

El documento de arte previo más próximo a esta invención es US 1537286. Este documento divulga el uso de ácido hidrofluorosilícico en la ausencia de fluoruro de hidrógeno para tratar materiales carbonosos con el fin de retirar azufre, y luego separar el producto de reacción del material carbonoso. Sin embargo, instruye al experto en el arte a tratar el material carbonoso con el ácido hidrofluorosilícico en la presencia de un ácido mineral fuerte, tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Por lo tanto, sus enseñanzas difieren de la presente invención.

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 1-19 cumple con los requerimientos en cuanto a novedad, actividad inventiva y posibilidad de aplicación industrial.

Reivindicaciones

1. Un proceso para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos, que comprende

(a) contactar dichos materiales con una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico en la ausencia de fluoruro de hidrógeno y un ácido mineral fuerte bajo condiciones en donde por lo menos algunas de las impurezas con contenido de azufre reaccionan con dicho ácido hidrofluorosilícico para formar productos de reacción, y

(b) separar dichos productos de reacción de dichos materiales carbonosos.

2. Un proceso para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos, que comprende

(a) contactar dichos materiales con una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico en la ausencia de fluoruro de hidrógeno bajo condiciones en donde por lo menos algunas de dichas impurezas con contenido de azufre reaccionan con dicho ácido hidrofluorosilícico para formar productos de reacción;

(b) separar dichos productos de reacción y dicho ácido hidrofluorosilícico de dichos materiales carbonosos y, subsiguientemente

(c) tratar dichos materiales carbonosos con una solución ácida de flúor que comprende una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico y fluoruro de hidrógeno,

3. Un proceso para reducir la cantidad de impurezas con contenido de azufre en materiales carbonosos, que comprende:

tratar dichos materiales carbonosos con una solución ácida de flúor que comprende una solución acuosa de ácido hidrofluorosilícico y fluoruro de hidrógeno,

separar dichos materiales carbonosos de dicha solución de ácido hidrofluorosilícico y fluoruro de hidrógeno, y luego

contactar dichos materiales carbonosos con un disolvente orgánico

capaz de disolver azufre elemental.

4. El proceso de la reivindicación 1 ó 2 en donde la concentración de ácido hidrofluorosilícico en el paso (a) está en el rango de 27% a 37% (p/v o p/p o v/p).

5. El proceso de la reivindicación 1 ó 2 en donde la concentración de ácido hidrofluorosilícico en el paso (a) está en el rango de 28% a 36% (p/v o p/p o v/p).

62 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU03/00258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. ⁷ : C10L 9/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DWPI: C10L 9/IC Keywords: hydrofluorosilicic acid, hydrofluorosili+, +sulphur+, +sulfur+, +fluor+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 1537286 A (BARNEBEY) 12 May 1925 See column 1, lines 31-45	1
A	US 4780112 A (LLOYD ET AL) 25 October 1988 See whole document	1-19
A	EP 0016624 B (KINNERET ENTERPRISES LIMITED) 25 May 1983 See whole document	1-19
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C ☒ See patent family annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 March 2003		Date of mailing of the international search report 08 APR 2003
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaaustralia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929		Authorized officer THARU FERNANDO Telephone No : (02) 6283 2486

63

[Handwritten signature]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU03/00258

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0120499 A (JAPAN AUSTRALIA PROCESS COAL COMPANY) 3 October 1984 See whole document	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/AU03/00258

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Member			
US	1537286	NONE			
US	4780112	AU	55848/86	BR	8605483
		CN	86101114	EP	215029
		WO	8604917	ZA	8601243
EP	0016624	AR	221757	AU	5623680
		JP	55133487	ZA	8001403
EP	0120499	AU	2620084		
END OF ANNEX					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU03/00258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER												
Int. Cl. ⁷ : C10L 9/02												
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED												
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched												
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)												
DWPI: C10L 9/IC Keywords: hydrofluorosilicic acid, hydrofluoroalil+, +sulphur+, +sulfur+, +fluor+												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	US 1537286 A (BARNEBEY) 12 May 1925 See column 1, lines 31-45	1										
A	US 4780112 A (LLOYD ET AL) 25 October 1988 See whole document	1-19										
A	EP 0016624 B (KINNERET ENTERPRISES LIMITED) 25 May 1983 See whole document	1-19										
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C ☒ See patent family annex												
* Special categories of cited documents: <table border="0"><tr><td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td><td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td></tr><tr><td>"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td><td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td></tr><tr><td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td><td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td></tr><tr><td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td><td>"&" document member of the same patent family</td></tr><tr><td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td><td></td></tr></table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 18 March 2003		Date of mailing of the international search report 08 APR 2003										
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustralia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929		Authorized officer THARU FERNANDO Telephone No : (02) 6283 2486										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU03/00258

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0120499 A (JAPAN AUSTRALIA PROCESS COAL COMPANY) 3 October 1984 See whole document	1-19

67

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/AU03/00258

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Member			
US	1537286	NONE			
US	4780112	AU	55848/86	BR	8605483
		CN	86101114	EP	215029
		WO	8604917	ZA	8601243
EP	0016624	AR	221757	AU	5623680
		JP	55133487	ZA	8001403
EP	0120499	AU	2620084	END OF ANNEX	

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

68

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) 575163C

Box No. I TITLE OF INVENTION
Method For Treating Carbonaceous Materials

Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

KARALEE RESEARCH PTY LTD
7 Karalee Road
Galston, NSW 2159
AUSTRALIA

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
Australia

State (that is, country) of residence:
Australia

This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ The States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

LLOYD, Robert
7 Karalee Road
Galston, NSW 2159
AUSTRALIA

This person is:

☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:
Australia

State (that is, country) of residence:
Australia

This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ The States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent ☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country)

SPRUSON & FERGUSON
GPO BOX 3898
Sydney
New South Wales 2001
AUSTRALIA

Telephone No.
+61 2 9207 0777

Facsimile No.
+61 2 9232 8555

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Box No. 1 DESIGNATION OF STATES Mark the applicable check-boxes: at least one must be marked.

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a):

Regional Patent

- ☒ AP ARIPO Patent: GH Ghana, GN Guinea, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZM Zambia, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☒ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, BG Bulgaria, CH & LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, CZ Czech Republic, DE Germany, DK Denmark, EE Estonia, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, SI Slovenia, SK Slovakia, TR Turkey, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GQ Equatorial Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | | |
|---|--|---|
| ☒ AE United Arab Emirates | ☒ GM Gambia | ☒ NZ New Zealand |
| ☒ AG Antigua and Barbuda | ☒ HR Croatia | ☒ OM Oman |
| ☒ AL Albania | ☒ HU Hungary | ☒ PH Philippines |
| ☒ AM Armenia | ☒ ID Indonesia | ☒ PL Poland |
| ☒ AT Austria | ☒ IL Israel | ☒ PT Portugal |
| ☒ AU Australia | ☒ IN India | ☒ RO Romania |
| ☒ AZ Azerbaijan | ☒ IS Iceland | ☒ RU Russian Federation |
| ☒ BA Bosnia and Herzegovina | ☒ JP Japan | |
| ☒ BB Barbados | ☒ KE Kenya | ☒ SC Seychelles |
| ☒ BG Bulgaria | ☒ KG Kyrgyzstan | ☒ SD Sudan |
| ☒ BR Brazil | ☒ KP Democratic People's Republic of Korea | ☒ SE Sweden |
| ☒ BY Belarus | ☒ KR Republic of Korea | ☒ SG Singapore |
| ☒ BZ Belize | ☒ KZ Kazakhstan | ☒ SK Slovakia |
| ☒ CA Canada | ☒ LC Saint Lucia | ☒ SL Sierra Leone |
| ☒ CH & LI Switzerland and Liechtenstein | ☒ LK Sri Lanka | ☒ TJ Tajikistan |
| ☒ CN China | ☒ LR Liberia | ☒ TM Turkmenistan |
| ☒ CO Colombia | ☒ LS Lesotho | ☒ TN Tunisia |
| ☒ CR Costa Rica | ☒ LT Lithuania | ☒ TR Turkey |
| ☒ CU Cuba | ☒ LU Luxembourg | ☒ TT Trinidad and Tobago |
| ☒ CZ Czech Republic | ☒ LV Latvia | |
| ☒ DE Germany | ☒ MA Morocco | ☒ TZ United Republic of Tanzania |
| ☒ DK Denmark | ☒ MD Republic of Moldova | ☒ UA Ukraine |
| ☒ DM Dominica | ☒ MG Madagascar | ☒ UG Uganda |
| ☒ DZ Algeria | ☒ MK The former Yugoslav Republic of Macedonia | ☒ US United States of America |
| ☒ EC Ecuador | ☒ MN Mongolia | |
| ☒ EE Estonia | ☒ MW Malawi | ☒ UZ Uzbekistan |
| ☒ ES Spain | ☒ MX Mexico | ☒ VC Saint Vincent and the Grenadines |
| ☒ FI Finland | ☒ MZ Mozambique | ☒ VN Viet Nam |
| ☒ GB United Kingdom | ☒ NO Norway | ☒ YU Yugoslavia |
| ☒ GD Grenada | | ☒ ZA South Africa |
| ☒ GE Georgia | | ☒ ZM Zambia |
| ☒ GH Ghana | | ☒ ZW Zimbabwe |

Check-boxes below reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

☐	☐	☐
☐	☐	☐

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed by the designated State is not effective.

Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | | |
|----|---|---|--------|
| 1. | translation of International application | : | sheets |
| 2. | amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. | copy (or, where required, translation) of
of amendments under Article 19 | : | sheets |
| 4. | copy (or, where required, translation) of
statement under Article 19 | : | sheets |
| 5. | letter | : | sheets |
| 6. | other (specify) | : | sheets |

For International Preliminary
Examining Authority use only

Received

not received

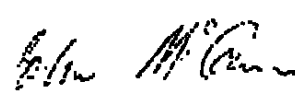
☐
☐
☐
☐
☐
☐
☐
☐
☐
☐
☐
☐

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | | | |
|----|--|----|---|
| 1. | ☒ fee calculation sheet | 5. | ☐ statement explaining lack of signature |
| 2. | ☐ original separate power of attorney | 6. | ☐ sequence listing in computer readable form |
| 3. | ☐ original general power of attorney | 7. | ☐ other (specify): |
| 4. | ☐ copy of general power of attorney;
reference number, if any: | | |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand).


John McCann
Registered Patent Attorney
SPRUSON & FERGUSON

For International Preliminary Examining Authority use only

- | | | |
|----|---|---|
| 1. | Date of actual receipt of DEMAND | |
| 2. | Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b): | |
| 3. | ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 and 5. below, does not apply. | ☐ The applicant has been informed accordingly. |
| 4. | ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the period of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 30.5 | |
| 5. | ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 52. | |

For International Bureau use only

Demand received from IPEA on:

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or, if two or more Authorities are competent, with the one chosen by the applicant. The full name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line below:

IPEA/ _____

PCT

CHAPTER II

DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:
the undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty and hereby elects all eligible States (except where otherwise indicated).

For International Preliminary Examining Authority use only

Identification of IPEA *		Date of receipt of DEMAND
Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION		Applicant's or agent's file reference 575163C
International application No. PCT/AU03/00258	International filing date (day/month/year) 5 March 2003 (05/03/03)	(Earliest) Priority date (day/month/year) 5 March 2002 (05/03/02)
Title of invention Method For Treating Carbonaceous Materials		
Box No. II APPLICANT(S)		
Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) KARALEE RESEARCH PTY LTD 7 Karalee Road Galston, NSW 2159		
State (i.e. country) of nationality Australia		State (i.e. country) of residence Australia
Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) LLOYD, Robert 7 Karalee Road Galston, NSW 2159		
State (i.e. country) of nationality: Australia		State (i.e. country) of residence: Australia
Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)		
State (i.e. country) of nationality:		State (i.e. country) of residence:
☐ Further applicants are indicated on a continuation sheet.		

Form PCT/IPEA/401 (first sheet) (March 2001; reprint July 2002)

See Notes to the demand form

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The following person is ☒ agent ☐ common representative
 and ☒ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination.
☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked.
☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.

Name and address: (Family name followed by given names; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Spruson & Ferguson
 GPO Box 3898
 Sydney, New South Wales 2001
 AUSTRALIA

Telephone No:
 +61 2 9207 0777

Facsimile No:
 +61 2 9261 5486

Agent's registration No with the Office:

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION

Statement concerning amendments: *

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

- ☒ the international application as originally filed
 the description ☐ as originally filed
☐ as amended under Article 34
- the claims ☐ as originally filed
☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)
☐ as amended under Article 34
- the drawings ☐ as originally filed
☐ as amended under Article 34

2. ☐ The applicant wishes any amendment to claims under Article 19 to be considered as reversed

3. ☐ The applicant wishes the start of the international preliminary examination to be postponed until the expiration of 20 months from the priority date unless the International Preliminary Examination Authority receives a copy of any amendments made under Article 19 or a notice from the applicant that he does not wish to make such amendments (Rule 69.1(d)). (This check-box may be marked only where the time limit under Article 19 has not yet expired.)

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination: English.....

- ☒ which is the language in which the international application was filed.
☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.
☐ which is the language of publication of the international application.
☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.

Box No. V ELECTION OF STATES

The applicant hereby elects all eligible States (that is, all States which have been designated and which are bound by Chapter II of the PCT)

excluding the following States which the applicant wishes not to elect:

Form PCT/IPEA/401 (second sheet) (March 2001; reprint July 2002)

See Notes to the demand form

Box No. VI PRIORITY CLAIM				
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country or Member of WTO	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
Item (1) 05 Mar 2002	PS0911	Australia		

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

☒ The receiving Office is hereby requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as item(s): (1)

* Where the earlier application is an ARIPO application, please indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)).

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (If five or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen: the two-letter code may be used):

ISA/ _____

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority)

Date (day/month/year)

Number

Country (or regional Office)

Box No. VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII(i) to (v) (mark the applicable) Number of declarations

- | | | |
|--|--|---|
| ☐ Box No. VIII(i) | Declaration as to the identity of the inventor | : |
| ☐ Box No. VIII(ii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent | : |
| ☐ Box No. VIII(iii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application | : |
| ☐ Box No. VIII(iv) | Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America) | : |
| ☐ Box No. VIII(v) | Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty | : |

Box No. IX CHECK LIST: LANGUAGE OF FILING

This international application contains:

- (a) the following number of sheets in paper form:
- request (including declaration sheets) : 4
- description (including sequence listing part) : 16
- claims : 3
- abstract : 1
- drawings : 3

Sub-total number of sheets : 27

sequence listing part of description (actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form; see (b) below) :

Total number of sheets : 27

(b) sequence listing part of description filed in computer readable form

- (i) ☐ only (under Section 801(a)(i))
- (ii) ☐ in addition to being filed in paper form (under Section 801(a)(ii))

Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which the sequence listing part is contained (additional copies to be indicated under item 9(ii), in right column):

This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item)

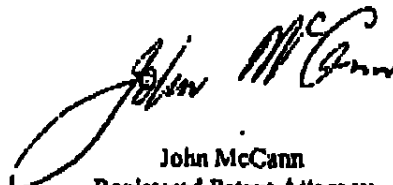
1. ☒ fee calculation sheet : 2
2. ☐ original separate signed power of attorney : 0
3. ☐ original general power of attorney : 0
4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any: : 0
5. ☐ statement explaining lack of signature : 0
6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): : 0
7. ☐ translation of international application into (language): : 0
8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material : 0
9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate also type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other):
- (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) : 0
- (ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (b)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter : 0
- (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing part mentioned in left column : 0
10. ☐ other (specify): : 0

Figure of the drawings which should accompany the abstract:

Language of filing of the international application: English

Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).



John McCann
Registered Patent Attorney
SPRUSON & FERGUSON

For receiving Office use only

1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings ☐ received: ☐ not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA/	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

76 25

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radiazion: 84894964 00000000 Folios 75
Fecha (APP): 2004-09-23 16:58:04
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL
- TRAMITE -

USUARIO RADICADOR

PATENTE DE INVENCION () MODELO DE UTILIDAD ()
Indicacion de que se solicita la concesion de una patente ()
Datos de Identificacion del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud. ()
Descripcion de la invencion. ()
Dibujos de ser estos pertinentes. X ()
Comprobante de Pago de las tasas establecidas. ()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

DISENO INDUSTRIAL ()
Indicacion de que se solicita el registro de Diseno Industrial ()
Datos de Identificacion del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ()
Representacion grafica o fotografica del Diseno Industrial o muestra del Material que incorpora el diseno ()
Comprobante de pago de las tasas establecidas ()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

ESQUEMA DE TRAZADO ()
Indicacion de que solicita el registro de un Esquema de trazado ()
Datos de Identificacion del solicitante o de la persona que presenta La solicitud ()
Representacion grafica del esquema de trazado ()
Comprobante de pago de las tasas establecidas ()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma Responsable *Cordia M Nueva*

Fecha



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

76

2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
RAMIRO CASTRO DUQUE
Apoderado
KARALEE RESEARCH PTY LTDA.

Oficio N° 9584

ASUNTO:	Radicación N°	04-94964
	Solicitud internacional	PCT/AU2003/00258
	Fecha inicio fase nacional	05/10/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).
- La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 15 OCT. 2004

202057