COMPOSICIONES DE PETRÓLEO CRUDO SOLIDO-LÍQUIDO Y PROCESOS DE FRACCIONAMIENTO DE ESTAS

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La invención es del campo de los productos combinados derivados de hidrocarburos sólidos con hidrocarburos líquidos, en particular, la combinación de carbón con petróleo crudo, para crear un producto combinado que se puede someter a refinación y procesamiento adicionales. En particular, la invención es del campo de la introducción de hidrocarburos sólidos, tales como carbón, en el proceso de refinación de petróleo crudo para mejorar el hidrocarburo sólido y reemplazar una proporción del petróleo crudo en el flujo de refinación.

Los finos y ultrafinos de carbón, que incluyen microfinos, son las pequeñas partículas de carbón generadas de grumos de carbón más grandes durante el proceso de minería y preparación. Aunque los finos de carbón retienen el mismo potencial de energía del carbón, estos se consideran, en general, un producto residual, ya que la naturaleza particulada del producto provoca que sea difícil su comercialización y su transporte. Por lo tanto, los finos de carbón, en general, se descartan como desperdicios cerca de la mina, y forman grandes pilas de desperdicios, o se contienen en grandes balsas que requieren un control futuro cuidadoso para evitar la contaminación ambiental o incluso una amenaza a la vida humana, como demostró la catástrofe de Aberfan de 1966 en Gales del Sur, Reino Unido.

No obstante, los finos de carbón ofrecen un suministro barato y abundante de hidrocarburos, en particular, ricos en carbono. Se conoce agregar suspensiones de finos de carbón en agua a fueloils para mejorar el producto de los finos de carbón y reducir el volumen de costo por unidad de la mezcla de fueloil (véanse, por ejemplo, US5096461, US5902359 y US4239426). Sin embargo, en su estado natural, los finos de carbón, en general, contienen niveles significativos de componentes formadores de ceniza que los harían inadecuados para mezclar con petróleo crudo. Asimismo, la cantidad de agua presente en los finos de carbón (aproximadamente 35 % en masa o %m) tampoco es adecuada para usar en petróleo crudo. Además, el contenido de azufre de los finos de carbón es proporcional al del petróleo crudo; sin embargo, los crudos de menor azufre son más valorados que los crudos de mayor azufre, por lo que cualquier medio para reducir el azufre en el carbón para usar con petróleo crudo es conveniente. Una posibilidad para mejorar estos problemas es seleccionar finos de

carbón con bajo contenido de material mineral, y se pueden fabricar triturando y moliendo carbón de veta que se seleccionan por tener un contenido inherentemente bajo de material mineral (por ejemplo, <5 %m), sin embargo, esto limita bastante sustancialmente los tipos de carbón que se pueden usar.

El petróleo crudo se clasifica como un combustible fósil, y es una fuente de energía no renovable. Asimismo, aunque los precios del petróleo son muy volátiles, los productos refinados que se obtienen del petróleo crudo siempre son significativamente más costosos. Sería altamente conveniente una forma en la que el petróleo crudo pudiera mezclarse con un material residual barato, tal como finos de carbón, para extender las reservas finitas de petróleo crudo y los productos destilados refinados resultantes.

Estos y otros usos, características y ventajas de la invención deberían ser evidentes para las personas del oficio de nivel medio por las enseñanzas que se proporcionan en la presente.

US5503646 se refiere a la extracción sólido-líquido de mezclas de petróleo crudo y carbón, con énfasis en productos de carbón mejorados, y es específica para carbón de rango inferior (carbón subbituminoso y lignito). US5503646 usa partículas gruesas de carbón (150-250 micrómetros (μm)) y técnicas de extracción sólido-líquido para separar el producto sólido de la suspensión calentada. US5503646 no usa destilación.

US5096461, US5902359, US4239426 y US 4309269 se refieren a procesos para mezclas de carbón y petróleo crudo, así como agua, para permitir el transporte de carbón por líneas de conducción. US 4309269 se refiere a la disolución del carbón dentro de una suspensión de petróleo crudo y carbón, aunque a presión alta.

US4900429 describe un proceso para fabricar un crudo sintético mediante el hidrocraqueo de petróleo pesado, carbón triturado y volátiles de carbón pirolizado.

JPS54129008, JPS5636589 y JP S5798595 se refieren a dispersiones estables de petróleo crudo y carbón pulverizado (tamaño de partícula 50-100μm) con tensioactivos. JP2000290673 y US7431744 se refieren a procesos para aumentar el valor calorífico del carbón agregando petróleo crudo como una suspensión o una briqueta.

Curtis, C.W. et al. (Evaluation of process parameter for combined processing of coal with heavy crudes and residua (Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1985, 24, 1259)) describen el coprocesamiento de carbón y crudos de petróleo/residuos en el rango de temperatura de 375-475 °C, pero con un requisito de hidrógeno a presión y

con un catalizador. Las fracciones se extrajeron con solvente y no se destilaron. CN105567321 y CN101649220 proporcionan otras variantes de tecnologías de licuefacción de carbón que usan petróleo crudo como el solvente de liquefacción, pero requieren una unidad de hidrogenación de alta presurización catalítica. Los productos resultantes se extrajeron con solvente, no se destilaron. Tales procesos consumen mucha energía y dependen de la presencia de una atmósfera de hidrógeno y catalizador que, si no están, reducen severamente las conversiones de carbón a rendimientos tan bajos de productos mejorados como para que sean inviables comercialmente.

El informe British Coal Corporation, CEC report EUR 18247 (Improvements to direct coal liquefaction, 1999, ISBN 92-828-5444-2) se refiere a la liquefacción directa de carbón mediante la correfinación con solvente de petróleo de antraceno hidrogenado.

El informe Bartle, K.E. y Taylor, N. CEC report EUR 13168 (Co-refining of coal and petroleum, 1991, ISBN 92-826-2220-7) se refiere a la liquefacción directa de carbón mediante la correfinación con fracciones derivadas de petróleo pesado y condiciones de hidroliquefacción catalíticas de una etapa.

La presente invención aborda los problemas que existen en el arte previo, en particular reducir la dependencia del petróleo crudo como una fuente de petroquímicos valiosos, así como alterar o expandir el rango de fracciones valiosas obtenibles de sustratos hidrocarbonosos crudos.

SÍNTESIS DE LA INVENCIÓN

En consecuencia, en un primer aspecto, la invención proporciona un proceso para la producción de un producto fraccionado que comprende las etapas de:

(i) proporcionar un material hidrocarbonoso sólido, en donde el material está en forma particulada, y en donde al menos alrededor de 90 % en volumen (%v) de las partículas no son mayores de alrededor de 500 µm de diámetro;

(ii) combinar el material hidrocarbonoso sólido con un material hidrocarbonoso líquido sin refinar para crear una mezcla sólido-líquido combinada; y

(iii) someter la mezcla sólido-líquido combinada a fraccionamiento para generar uno o más productos de fraccionamiento.

En general el material hidrocarbonoso sólido comprende carbón, opcionalmente, el carbón es carbón ultrafino, y, de manera adecuada, el carbón se compone de carbón microfino. En donde el carbón es carbón ultrafino, en general, al menos 95 % en volumen (%v) de las partículas, opcionalmente, 98 %v, de manera

adecuada, 99 %v, no son mayores de alrededor de 500 µm de diámetro. En una forma de realización de la invención, el carbón ultrafino comprende partículas en las que, en general, al menos 95 %v de las partículas, opcionalmente, 98 %v, de manera adecuada, 99 %v, no son mayores de alrededor de 250 µm de diámetro.

En una forma de realización específica de la invención, el carbón comprende carbón microfino que comprende partículas en las que, en general, al menos 95 %v de las partículas, opcionalmente, 98 %v, de manera adecuada, 99 %v, no son mayores de alrededor de 100 µm, opcionalmente, alrededor de 50 µm, y, más opcionalmente, alrededor de 20 µm de diámetro. Aun en otra forma de realización, al menos 95 %v de las partículas son menores de 10 µm de diámetro.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, el material hidrocarbonoso sólido se somete a una o más etapas de deshidratación antes de la etapa (i).

De acuerdo con otra forma de realización de la invención, el material hidrocarbonoso sólido se somete a al menos una etapa de eliminación de ceniza (por ejemplo, desmineralización) antes de la etapa (i).

En una forma de realización particular de la invención, el material hidrocarbonoso sólido comprende carbón que se selecciona debido a su contenido bajo inherente de ceniza. En formas de realización, el carbón tiene un contenido inherente de ceniza menor de 20 % en masa (%m), de manera adecuada, menor de 10 %m, opcionalmente, menor de 5 %m.

En una forma de realización específica de la invención, el material hidrocarbonoso líquido sin refinar comprende, o consiste esencialmente en, petróleo crudo. De manera adecuada, el petróleo crudo es un petróleo crudo dulce. Opcionalmente, el petróleo crudo es un petróleo crudo agrio.

Aun en otra forma de realización de la invención, el material hidrocarbonoso sólido se combina con el material hidrocarbonoso líquido para crear una mezcla sólido-líquido combinada que comprende como máximo alrededor de 60 %m (60 % en masa) de material hidrocarbonoso sólido, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada. De manera adecuada, la mezcla sólido-líquido combinada comprende como máximo alrededor de 40 %m, opcionalmente, como máximo alrededor de 30 %m, en general, como máximo alrededor de 20 %m de material hidrocarbonoso sólido, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada. De manera adecuada, la mezcla sólido-líquido combinada comprende al menos alrededor de 0,01 %m, opcionalmente, al menos alrededor de 0,1 %m, en

general, al menos alrededor de 1 %m de material hidrocarbonoso sólido, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada. En una forma de realización específica de la invención, la mezcla sólido-líquido combinada comprende al menos alrededor de 10 %m de material hidrocarbonoso sólido, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada.

En una forma de realización de la invención, el fraccionamiento comprende destilación a o alrededor de presión atmosférica. Opcionalmente, la destilación también se realiza a presión reducida. En una forma de realización de la invención, el fraccionamiento mediante destilación ocurre a presión atmosférica seguida de presión reducida.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, el uno o más productos fraccionados del proceso comprenden productos destilados obtenidos de material hidrocarbonoso sólido y material hidrocarbonoso líquido sin refinar. De manera adecuada los productos de destilación baja comprenden al menos uno del grupo seleccionado de: gasolina; nafta; queroseno; y diésel.

Una forma de realización específica de la invención estipula que el uno o más productos fraccionados del proceso comprenden productos de destilación media derivados de material hidrocarbonoso sólido y material hidrocarbonoso líquido sin refinar. De manera adecuada los productos de destilación media comprenden al menos uno del grupo seleccionado de: diésel marino; gasoil ligero de vacío; y gasoil pesado de vacío. Aun en otra forma de realización la invención estipula que el uno o más productos fraccionados del proceso comprenden residuos de vacío derivados de material hidrocarbonoso sólido y material hidrocarbonoso líquido sin refinar. De manera adecuada los residuos de vacío comprenden asfalto y/o bitumen.

En una forma de realización específica de la invención, el producto de la mezcla sólido-líquido combinada también comprende un aditivo dispersante.

Aun en otra forma de realización de la invención, el proceso proporciona un aumento en las fracciones destiladas totales de al menos 1 %v, de manera adecuada, al menos 2 %v y, opcionalmente, al menos 3 %v según se determina mediante la comparación de una mezcla sólido-líquido equivalente en la que el material particulado sólido es inerte.

Un segundo aspecto de la invención proporciona un producto fraccionado obtenible, u obtenido, mediante el proceso descrito en la presente.

Un tercer aspecto de la invención proporciona un proceso para operar un destilador de destilación fraccionada, en donde el proceso comprende:

combinar un material de finos de carbón, en donde el material está en forma particulada, y en donde al menos alrededor de 95 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 500 µm de diámetro, con un petróleo crudo para crear una mezcla sólido-líquido combinada,

en donde la mezcla sólido-líquido combinada comprende al menos alrededor de 0,01 %m y como máximo alrededor de 60 %m del material de finos de carbón, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada;

introducir la mezcla sólido-líquido combinada en una columna de fraccionamiento, o combinar material de finos de carbón con el petróleo crudo *in situ* dentro de una columna de fraccionamiento, a o alrededor de presión atmosférica; y

elevar la temperatura de la columna de fraccionamiento para realizar el fraccionamiento de la mezcla sólido-líquido combinada para generar uno o más productos de fraccionamiento.

En una forma de realización adicional, el uno o más de los productos de fraccionamiento se someten a un fraccionamiento adicional a presión reducida para generar uno o más productos de fraccionamiento a presión reducida (por ejemplo, al vacío).

Un cuarto aspecto de la invención proporciona un producto de la mezcla sólido-líquido combinada que se compone de una preparación de carbón ultrafino deshidratado junto con un petróleo crudo, en donde la preparación de carbón ultrafino deshidratado se caracteriza en que al menos 95 % de las partículas, opcionalmente, 98 %, de manera adecuada, 99 %, no son mayores de alrededor de 500 µm de diámetro, y en donde la mezcla sólido-líquido comprende como máximo alrededor de 60 %m de carbón ultrafino deshidratado, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada.

En una forma de realización de la invención, el producto de la mezcla sólido-líquido combinada comprende carbón ultrafino que incluye partículas en las que, en general, al menos 95 % de las partículas, opcionalmente, 98 %, de manera adecuada, 99 %, no son mayores de alrededor de 250 µm de diámetro.

En una forma de realización específica de la invención, el carbón ultrafino deshidratado comprende carbón microfino que comprende partículas en las que, en general, al menos 95 % de las partículas, opcionalmente, 98 %, de manera adecuada, 99 %, no son mayores de alrededor de 100 µm, opcionalmente, alrededor de 50 µm, y, más opcionalmente, alrededor de 20 µm de diámetro.

De acuerdo con una forma de realización específica de la invención, la

preparación de carbón ultrafino deshidratado comprende un contenido bajo inherente de ceniza. De manera adecuada, el contenido de ceniza es menor de alrededor de 20 %m de la preparación de carbón ultrafino, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada; opcionalmente, menor de alrededor de 15 %m, de manera adecuada, menor de alrededor de 10 %m, en general, menor de alrededor de 5 %m, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada. En una forma de realización de la invención, la preparación de carbón ultrafino deshidratado se somete a una etapa de eliminación de ceniza antes de la combinación en el producto de la mezcla sólido-líquido.

Un quinto aspecto de la invención proporciona el uso de un producto de la mezcla sólido-líquido combinada como se describe en la presente en un proceso de fraccionamiento para generar uno o más productos de fraccionamiento.

Cabe destacar que la invención se puede someter a combinaciones adicionales de las características divulgadas que no se expresaron anteriormente de manera explícita.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La invención también se ilustra por referencia a las figuras adjuntas en las que:

La Figura 1 es una representación de la comparación del porcentaje de recuperación de productos destilados (líneas sólidas) medido en masa para cada muestra en la Tabla 4 con el que se predice si no se liberaron componentes volátiles del carbón (líneas discontinuas). Un desplazamiento a la izquierda para el valor medido a lo predicho indica que se recuperaron productos destilados adicionales en comparación con lo esperado.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la distribución del tamaño de partícula de una muestra de carbón 7 de ejemplo, un carbón bituminoso australiano altamente volátil, según se determina mediante dispersión de láser que muestra los parámetros de tamaño característicos: d50, d90, d95, d98 y d99.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Todas las referencias citadas en la presente se incorporan por referencia en su totalidad. A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos que se usan en la presente tienen el mismo significado que entiende comúnmente una persona capacitada en la técnica a la que pertenece la presente invención.

En una forma de realización, la invención se refiere a mezclar material particulado de carbón (por ejemplo, polvo) desmineralizado (sin ceniza), deshidratado

(desaguado), comúnmente denominado “finos” en la industria (tamaño de partícula típico de <1,0 mm), de manera adecuada, seleccionado de al menos uno de: “ultrafinos” (tamaño de partícula típico de <0,5 mm/500 µm), y “microfinos” (tamaño de partícula típico <20 µm), con un petróleo crudo para producir un producto mezclado combinado. El concepto se extiende también a los usos del producto mezclado, que incluyen procesos para preparar productos de fraccionamiento, así como los productos producidos del producto mezclado; en especial, productos de fraccionamiento mediante destilación.

Antes de describir la invención en mayor detalle, se proporcionan varias definiciones que ayudarán a entender la invención.

Como se usa en la presente, la expresión "que comprende" significa que cualquiera de los elementos mencionados se incluye necesariamente, y otros elementos, opcionalmente, se pueden incluir también. “Que consiste esencialmente en” significa que cualquiera de los elementos mencionados se incluyen necesariamente, los elementos que podrían afectar materialmente las características básicas y novedosas de los elementos enumerados se excluyen, y otros elementos, opcionalmente, se pueden incluir. “Que consiste en” significa que todos los elementos que no son los enumerados se excluyen. Las formas de realización definidas por cada una de estas expresiones están dentro del alcance de la presente invención.

El término “carbón” se usa en la presente para denotar material hidrocarbonoso sólido derivado de minerales sedimentarios fácilmente combustible que incluyen, entre otros, carbón duro, tal como antracita; carbón bituminoso; carbón subbituminoso; y carbón pardo que incluye lignito (como se define en ISO 11760:2005).

Como se usa en la presente, el término “ceniza” se refiere al componente mineral inorgánico, por ejemplo, que no contenga hidrocarburo, que se encuentra dentro de la mayoría de los tipos de combustibles fósiles, en especial, que se encuentra en el carbón. La ceniza está comprendida dentro del residuo sólido que queda luego de la combustión del carbón, al que a veces se denomina “ceniza volante”. Como la fuente y el tipo de carbón son altamente variables, también lo son la composición y la química de la ceniza. Sin embargo, el contenido de ceniza típico incluye varios óxidos, tales como dióxido de silicio, óxido de calcio, óxido de hierro (III) y óxido de aluminio. Según su fuente, el carbón puede incluir también, en cantidades mínimas, una o más sustancias que pueden estar comprendidas dentro de la ceniza posterior, tales como arsénico, berilio, boro, cadmio, cromo, cobalto, plomo, manganeso, mercurio, molibdeno, selenio, estroncio, talio y vanadio.

Como se usa en la presente la expresión “carbón sin ceniza” o “carbón con contenido bajo de ceniza” se refiere a un carbón que tiene una proporción de componentes formadores de ceniza que es menor que la de su estado natural. La expresión relacionada “carbón desmineralizado” se usa en la presente para referirse al carbón que tiene una proporción reducida de materiales inorgánicos en comparación con su estado natural. Las expresiones “carbón sin ceniza” y “carbón desmineralizado” también se pueden usar para referirse al carbón que tiene una proporción natural baja de componentes formadores de ceniza o minerales, respectivamente.

Como se usa en la presente, la expresión “finos de carbón” se refiere al carbón en forma particulada con un tamaño de partícula máximo, en general, menor de 1,0 mm. La expresión “ultrafinos de carbón” o “carbón ultrafino” o “ultrafinos” se refiere al carbón con un tamaño de partícula máximo, en general, menor de 0,5 mm. La expresión “microfinos de carbón” o “carbón microfino” o “microfinos” se refiere al carbón con un tamaño de partícula máximo, en general, menor de 20 µm.

Como se usa en la presente, la expresión “contenido de agua” se refiere a la cantidad total de agua dentro de una muestra, y se expresa como una concentración o como un porcentaje en masa (%m). Cuando la expresión se refiere al contenido de agua en una muestra de carbón, incluye el contenido de agua inherente o residual del carbón, y cualquier agua o humedad que se hayan absorbido del entorno. Como se usa en la presente, la expresión “carbón deshidratado” se refiere a carbón que tiene una proporción absoluta de agua que es menor que la de su estado natural. La expresión “carbón deshidratado” también se puede usar para hacer referencia al carbón que tiene una proporción natural baja de agua.

La expresión “petróleo crudo” se usa en la presente para referirse al petróleo hidrocarbonoso líquido derivado geológicamente. El petróleo crudo se puede denominar petróleo sin refinar. Como se usa en la presente, el término “refinación” se refiere a cualquier proceso que elimine las impurezas o los elementos no deseados de una sustancia, por ejemplo, petróleo crudo. La expresión “crudo” o “sin refinar” en relación con una sustancia pueden, por lo tanto, significar cualquier sustancia que aún se debe refinar, o separar, o purificar, o purificar adicionalmente, para proporcionar una sustancia más pura. La expresión “petróleo crudo” o “petróleo sin refinar” puede hacer referencia al petróleo en el estado en el que se lo extrajo, y también deberá entenderse que incluye el petróleo al que se lo ha sometido a una separación agua-petróleo y/o una separación gas-petróleo y/o desalinización y/o estabilización. Cualquier petróleo crudo es adecuado como el material fuente para el proceso de la

presente invención, que incluye árabe pesado, árabe ligero, otros crudos del Golfo, crudos del Mar del Norte, Brent, crudos del norte y oeste de África, de Indonesia, crudos chinos y mezclas de estos, pero también petróleo de esquisto, condensados, arenas bituminosas, condensados de gas y petróleos de base biológica. El petróleo crudo se puede obtener de una variedad de fuentes naturales que incluyen, entre otros: perforar en estratos de roca; fracturación hidráulica; y/o extracción de arena petrolífera. El "petróleo crudo dulce" es un tipo de petróleo. El New York Mercantile Exchange denomina dulce al petróleo con menos de 0,42 %m de azufre. El petróleo que contiene niveles más altos de azufre se denomina "petróleo crudo agrio".

El término "fraccionamiento" se usa en la presente para referirse a la separación de una mezcla en porciones diferentes. El término "fraccionamiento" abarcará un proceso de separación en el que determinada cantidad de una mezcla (gaseosa, sólida, líquida o en suspensión) se divide, durante una fase de transición, en varias cantidades menores (fracciones) en las que la composición varía de acuerdo con un gradiente. El fraccionamiento incluye la "destilación fraccionada" que es la separación de una mezcla en las partes que la componen, o fracciones, en función de diferencias en sus puntos de ebullición. Cualquier producto de salida destilado de una técnica de fraccionamiento se puede denominar "productos de fraccionamiento". El residuo viscoso de la destilación fraccionada atmosférica se puede usar como una materia prima para mejorar adicionalmente mediante destilación al vacío, como un componente combustible, o para contribuir a una fracción bituminosa. Los productos de fraccionamiento, o fraccionados, tienen menos componentes o son más puros que los productos sin refinar de los que se derivan. En general, la destilación atmosférica de petróleo crudo se completa a temperaturas que varían de alrededor de 300 a alrededor de 350 °C a, o cerca de, presión atmosférica. El residuo atmosférico se puede luego hacer pasar a una unidad de destilación al vacío que funciona a alrededor de 350 °C con alrededor de 40 mmHg (aproximadamente 53 milibar) de vacío.

Como se usa en la presente, la expresión "aditivo dispersante" se refiere a una sustancia agregada a una mezcla para promover la dispersión o para mantener las partículas dispersas en suspensión.

Como se usa en la presente, la expresión "material hidrocarbonoso" se refiere a un material que contiene hidrocarburos; los hidrocarburos son un compuesto orgánico que consiste sustancialmente en los elementos hidrógeno y carbono. El material hidrocarbonoso puede comprender hidrocarburos alifáticos así como aromáticos.

El petróleo crudo es costoso y es una fuente de energía no renovable. Los finos

de carbón, en general, se consideran un producto residual, y están disponibles a precio bajo y en suministro abundante. Una cuestión abordada por una forma de realización de la presente invención es proporcionar una fuente mejorada de productos derivados de combustibles fósiles fraccionados. Sorprendentemente, el producto de carbón y petróleo crudo mezclado proporcionado se puede someter a fraccionamiento mediante destilación, para producir productos destilados resultantes que son menos costosos que las alternativas actuales, pero que aún cumplen con los criterios requeridos de producto y emisiones ambientales. A medida que se reduce la cantidad de petróleo crudo por volumen de unidad en la mezcla, el proceso permite a los usuarios "estirar" su suministro de petróleo crudo existente usando una fuente de hidrocarburos más barata que anteriormente se puede haber considerado un subproducto de desperdicio de la minería de carbón.

Ha habido investigaciones previas de métodos para convertir el carbón en productos de hidrocarburos líquidos: estas implican, principalmente, la extracción con solvente de carbón a temperaturas por encima de los 400 °C a presión en la presencia de hidrógeno o un solvente donante de hidrógeno, por ejemplo, tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno). Esto ha producido varios desarrollos a escala piloto y al menos una planta operativa a escala completa que usaba el proceso Shenhua en Ejin Horo Banner, Ordos, Mongolia Interior, China. La explotación de este proceso implica, sin embargo, una inversión de capitales muy elevada y costos operativos asociados altos.

Los procesos tradicionales de gasificación y carbonización de carbón que implican pirólisis de carbón también pueden dar lugar a la recolección y destilación de alquitranes de hulla y productos de hidrocarburos líquidos.

Anteriormente no se conocía que la codestilación de petróleo crudo y finos de carbón, en particular, que comprenden partículas de carbón a micro- y nanoescala, proporcionarían cantidades significativas de productos destilados valiosos a temperaturas bien por debajo de los 400 °C. Estas cantidades se suman a aquellos productos destilados atribuibles a la destilación del componente de petróleo crudo y, por lo tanto, son atribuibles a la presencia del carbón.

Sin intención de limitarse por la teoría, se entiende que, cuando se destilan finos de carbón como una mezcla con petróleo crudo, cualquier alquitrán de hulla y líquido generados durante la pirólisis se condensan junto con las fracciones destiladas tradicionales del petróleo crudo. Además, la presencia en petróleo crudo de diversas especies de hidrocarburos que podrían actuar como donantes de hidrógeno para facilitar la descomposición de la estructura polimérica del carbón podría mejorar la

generación de hidrocarburos condensables. El uso del equipamiento de proceso existente, es decir, un destilador atmosférico de refinería de petróleo y un destilador de vacío, para generar tales hidrocarburos y alquitrán de pirólisis de carbón evita inversiones a gran escala en importantes instalaciones de fabricación nuevas. Esto representa una ventaja significativa en términos económicos de la presente invención.

Mientras la invención abarca la destilación de petróleo crudo mezclado con finos de carbón de cualquier especificación para producir productos destilados. Una forma de realización de la invención se refiere a la destilación de petróleo crudo mezclado con finos de carbón, en donde los finos de carbón tienen una especificación, en particular, un contenido de agua y un contenido de ceniza que proporciona, luego de la destilación, productos destilados que cumplen con los criterios adecuados de producto y emisiones ambientales para estos productos. Los productos destilados que cumplen o superan las especificaciones requeridas para el tipo de producto son de mayor valor y, por lo tanto, hacen que el proceso en general sea cada vez más comercialmente viable.

Los desarrollos recientes del procesamiento de los finos de carbón han hecho que esté disponible un producto de carbón microfino que tiene un contenido bajo de agua (<15 %m, de manera adecuada, <3 %m) y un contenido bajo de ceniza (<10 %m, de manera adecuada, <2 %m). El proceso de desmineralización también tiene un efecto beneficioso sobre el contenido de azufre mediante la eliminación de piritas de hierro. La desmineralización y deshidratación de los finos de carbón se logra, en general, mediante una combinación de separación de flotación por espuma, específicamente diseñada para partículas ultrafinas y microfinas, sumada a técnicas mecánicas y térmicas de deshidratación. Un proceso típico para la producción de ultrafinos de carbón deshidratados se proporciona en US-2015/0184099, que describe un proceso de deshidratación al vacío asistido por vibración. Sin embargo, cabe destacar que varios otros procesos de deshidratación adecuados también existen dentro de la técnica, por ejemplo, proporcionar carbón como torta que comprende partículas de finos de carbón en un portador de hidrocarburos, habiéndose eliminado el agua mediante el uso de uno o más solventes hidrófilos.

Cualquier tamaño de partícula de los finos de carbón que sea adecuado para la destilación con petróleo crudo se considera abarcado por la invención. De manera adecuada, el tamaño de partícula de los finos de carbón está en el rango ultrafino. De la manera más adecuada, el tamaño de partícula de los finos de carbón está en el rango microfino. Específicamente, el tamaño de partícula promedio máximo puede ser

como máximo 500 μm. De manera más adecuada, el tamaño de partícula promedio máximo puede ser como máximo 300 μm, 250 μm, 200 μm, 150 μm o 100 μm. De la manera más adecuada, el tamaño de partícula promedio máximo puede ser como máximo 50 μm, 40 μm, 30 μm, 20 μm, 10 μm, o 5 μm. El tamaño de partícula promedio mínimo puede ser 0,01 μm, 0,1 μm, 0,5 μm, 1 μm, 2 μm o 5 μm. Por lo tanto, en formas de realización particulares, la invención incluye la utilización de finos de carbón de nanoescala con tamaños de partícula promedios en el rango de los submicrómetros.

Una medida alternativa del tamaño de partícula es indicar un tamaño de partícula máximo y un valor porcentual o valor "d" para la proporción en volumen de la muestra que esté por debajo de ese tamaño de partícula. Para la presente invención, cualquier tamaño de partícula de los finos de carbón que sea adecuado para la destilación con petróleo crudo se considera abarcado por la invención. De manera adecuada, el tamaño de partícula de los finos de carbón está en el rango ultrafino. De la manera más adecuada, el tamaño de partícula de los finos de carbón está en el rango microfino. Específicamente, el tamaño de partícula máximo puede ser como máximo 500 μm. De manera más adecuada, el tamaño de partícula máximo puede ser como máximo 300 μm, 250 μm, 200 μm, 150 μm o 100 μm. De la manera más adecuada, el tamaño de partícula máximo puede ser como máximo 50 μm, 40 μm, 30 μm, 20 μm, 10 μm o 5 μm. El tamaño de partícula mínimo puede ser 0,01 μm, 0,1 μm, 0,5 μm, 1 μm, 2 μm o 5 μm. Cualquier valor "d" se puede asociar a estos tamaños de partícula. De manera adecuada, el valor "d" asociado a cualquiera de los tamaños de partícula máximos anteriores puede ser d99, d98, d95, d90, d80, d70, d60 o d50.

De acuerdo con un forma de realización específica de la invención, se proporciona un proceso que mezcla (es decir, suspende) la materia particulada sólida de carbón microfino deshidratado y desmineralizado en petróleo crudo, antes del fraccionamiento. Luego del fraccionamiento a alrededor de o levemente por encima de la presión atmosférica, seguido por el fraccionamiento a presión reducida, se producen productos de destilación baja valiosos (nafta: rango de ebullición 85-177 °C, queroseno: rango de ebullición 177-232 °C y diésel: rango de ebullición 232-343 °C) en cantidades significativamente más altas que las que se pueden tener en cuenta por la destilación del componente de petróleo crudo solo. Estos productos de destilación baja se derivan, por lo tanto, de la presencia de carbón microfino y/o ultrafino.

Por consiguiente, de acuerdo con un forma de realización específica de la invención descrita en más detalle más adelante, una dispersión de petróleo

crudo/carbón microfino se bombea a temperaturas ambiente o elevadas mediante unidades de proceso de desalinización y precalentamiento, y, posteriormente, en una columna de fraccionamiento, en general, a o alrededor de presión atmosférica. El residuo resultante de la etapa de destilación atmosférica luego se transfiere a una planta de destilación al vacío y se fracciona adicionalmente. Las fracciones destiladas de los procesos de destilación atmosférica y al vacío se pueden usar como componentes de mezcla para productos de petróleo finales o como suministros para otras unidades de proceso de refinería, tales como craqueadores catalíticos, hidrocraqueadores, craqueadores térmicos, viscorreductoras, etc. El residuo de vacío también se puede procesar adicionalmente mediante unidades de proceso de refinería, por ejemplo, coquizadoras, viscorreductoras, etc., o se puede usar para la fabricación de bitumen/asfalto.

Esta tecnología mejora el producto de finos de carbón que antes se consideraba un subproducto de desperdicio de la industria de la minería. El costo general del petróleo crudo se reduce, así como la cantidad de petróleo crudo por unidad de producto destilado.

La cantidad de carbón microfino que se puede mezclar con el petróleo crudo es al menos 1 %m (uno por ciento en masa), de manera adecuada, al menos 5 %m, en general, alrededor de 10 %m, como máximo 70 %m, de manera adecuada, como máximo 60 %m, opcionalmente, como máximo 50 %m.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1a – *La desmineralización y deshidratación de los finos de carbón se puede lograr, en general, mediante una combinación de separación de flotación por espuma, específicamente diseñada para partículas ultrafinas y microfinas, sumada a técnicas mecánicas y térmicas de deshidratación.*

La suspensión de carbón se tamizó, se recolectó en un tanque, y se agregaron agentes de flotación de espuma usando tasas de dosis controladas. Separadores de micropartículas llenados con agua de proceso y aire filtrado de un compresor de aire sellado se usaron para separar los materiales de carbono hidrófobos de los materiales minerales hidrófilos. Las partículas de carbono que contenían espuma desbordaron el tanque, y esta espuma se recolectó en un canal de abertura superior. La pulpa mineral se retuvo en el tanque de separación hasta que se descargó, mientras que la suspensión de carbón desmineralizado se desaireó, antes de ser bombeada a la etapa

de peletización. Se puede lograr una reducción de tamaño de partícula de carbón adicional, si es necesario, mediante diversas técnicas de molienda conocidas, que incluyen unas en donde un aceite de hidrocarburo se usa como un auxiliar de la molienda.

La deshidratación mecánica de la suspensión de carbón microfino desmineralizado se llevó a cabo mediante una prensa de filtro o prensa de tubo. El equipamiento adecuado es fabricado por Metso Corporation, Fabianinkatu 9 A, PO Box 1220, FI-00130 Helsinki, FIN-00101, Finlandia. La torta mojada de carbón microfino resultante se puede secar térmicamente a una forma de polvo (el equipamiento adecuado es fabricado por GEA Group Aktiengesellschaft, Peter-Müller-Str. 12, 40468 Düsseldorf, Alemania) o peletizar antes de secarla. Para la peletización, se puede agregar un modificador específico a la torta de filtro en una mezcladora para optimizar la peletización, y la torta modificada se transporta a una extrusora en donde se comprime en pelets. Luego, los pelets de carbón desmineralizado se secaron térmicamente llevándolos a un secador de pelets en donde un aire de proceso caliente desprovisto de oxígeno se sopló directamente sobre los pelets de carbón microfino. El equipamiento adecuado es fabricado por STELA Laxhuber GmbH, Öttingerstr. 2, D-84323 Massing, Alemania.

Ejemplo 1b – *Obtención de microfinos de carbón moliendo grumos y partículas de carbón más grandes en medios húmedos*

El tipo de carbón se puede seleccionar según las propiedades favorables del carbón, tales como contenido de ceniza o contenido de agua bajos, o facilidad de molturabilidad (por ejemplo, índice de molturabilidad Hardgrove alto) o reactividad. Se obtuvieron microfinos de carbón mediante una variedad de técnicas de reducción de tamaño de triturado y molienda estándares en medios húmedos seguidas de deshidratación.

1. Triturar para reducir la producción de carbón húmedo lavado (por ejemplo, carbón D o carbón F, Tabla 3) de 50 mm o alrededor de esa medida a aproximadamente 6 mm, por ejemplo, mediante un molino de cilindro de molienda a alta presión o trituradora de mandíbulas: el equipamiento adecuado es fabricado por Metso Corporation o FLSmidth, Vigerslev Allé 77, DK-2500 Valby, Copenhague, Dinamarca.
2. Producir una suspensión de <6 mm húmeda y reducir a 40 µm con un molino de bolas, molino de barras o molino de medios de agitación (*stirred media*

detritor) adecuados: el equipamiento adecuado es fabricado por Metso Corporation.

3. Reducir la suspensión de <40 µm a <1 µm o alrededor de esa medida usando un nanomolino, de manera adecuada, mediante el uso de un molino de clavijas, molino de discos horizontal o molino de medios de agitación vertical: el equipamiento adecuado es fabricado por NETZSCH-Feinmahltechnik GMBH, Sedanstraße 70, 95100 Selb, Alemania o Metso Corporation. También se puede usar IsaMill™ para reducir el tamaño de partícula a <5 µm o menos mediante desgaste y abrasión: Glencore Technology, Level 10, 160 Ann St, Brisbane QLD 4000, Australia.
4. Deshidratar de aproximadamente 50 %m a <20 %m o alrededor de esa medida, con una prensa de tubo que funciona a presiones altas a través de una membrana o un filtro de presión de placa vertical: el equipamiento adecuado es fabricado por Metso Corporation. Los métodos alternativos de deshidratación incluyen prensas de filtro, por ejemplo, Andritz AG, Stattegger Strasse 18, 8045 Graz, Austria.
5. Deshidratar a <2 %m mediante:
    a. secado térmico, tal como secadores de lecho fluidizado, giratorios, por flash o de correa: el equipamiento adecuado es fabricado por empresas, tales como GEA Group Aktiengesellschaft, Peter-Müller-Str. 12, 40468 Düsseldorf, Alemania y Stela Laxhuber GmbH, Laxhuberplatz 1, 84323 Massing, Alemania.
    b. las técnicas de deshidratación de solvente con alcoholes, éteres o cetonas como se describe, por ejemplo, en US-3327402, US-4459762 y US-7537700.

Ejemplo 1c – *Obtener microfinos de carbón moliendo grumos y partículas de carbón más grandes en estado seco*

Los microfinos de carbón se obtuvieron mediante técnicas de reducción de tamaño mediante trituración, molienda y pulverización estándares en estado seco.

1. Triturar carbón de veta seco y crudo con una trituradora de mandíbulas a un tamaño de <30 mm.
2. Pulverizar el carbón seco de <30 mm a <45 µm de tamaño o alrededor de esa medida usando molinos de bolas con clasificadores o usando un molino de esmerilado centrífugo: el equipamiento adecuado es fabricado por Loesche GmbH, Hansaallee 243, 40549 Düsseldorf, Alemania y Atritor Limited,12 The

Stampings, Blue Ribbon Park, Coventry, West Midlands, CV6 5RE, Reino Unido.

3. Reducir a <1 µm de tamaño de partícula o alrededor de esa medida con un micronizador de aire (o molino de chorro): el equipamiento adecuado es fabricado por British Rema Process Equipment Ltd, Foxwood Close, Chesterfield, S41 9RN, Reino Unido.

Ejemplo 1d – *Obtención de una torta de carbón microfino y fueloil moliendo carbón seco con un fueloil o un producto de petróleo similar*

Una torta de carbón microfino en petróleo crudo se obtuvo moliendo carbón seco con petróleo crudo o productos de petróleo relacionados como el medio líquido (véase el Ejemplo 1b anterior) en un molino agitador de microesferas de Netzsch Laboratory o un molino de medios de agitación de Metso.

Las distribuciones de tamaño de partícula se determinan, en general, mediante un método de dispersión de láser que mide el volumen de partícula de las partículas entre una serie de rangos de tamaño graduales. La Figura 2 ilustra la distribución de tamaño de partícula de carbón 7 (descrito en la Tabla 3 más adelante). Por sobre un tamaño de partícula de 63 µm, es posible prácticamente separar el carbón en fracciones de tamaños diferentes mediante tamizado, por lo tanto, la muestra de carbón 6 se preparó entre los dos tamaños de tamiz 63 µm y 125 µm, Tabla 3.

En general, el ancho de la distribución de partículas se cuantifica mediante valores de diámetro de partículas en el eje x, d50, d90, d95, d98 y d99, como se muestra en la Figura 2. Se definió d50 como el diámetro en donde la mitad de la población estaba por debajo de este valor. De manera similar, el noventa por ciento de la distribución estaba por debajo del d90, noventa y cinco por ciento de la población estaba por debajo del d95, noventa y ocho por ciento de la población estaba por debajo del d98, y noventa y nueve por ciento de la población estaba por debajo del valor d99.

Ejemplo 2a – *La suspensión de carbón microfino en petróleo crudo se puede lograr mediante la mezcla de alto cizallamiento de diversas formas de carbón microfino.*

El polvo de carbón microfino seco, un pelet seco de carbón microfino o carbón microfino mezclado con aceite de hidrocarburo en forma de una torta se desaglomeraron y se dispersaron en petróleo crudo usando una mezcladora de alto cizallamiento en un recipiente. Si es necesario, se incluye un aditivo dispersante en la mezcla para garantizar suficiente estabilidad de almacenamiento. Opcionalmente, el recipiente puede estar equipado con una capacidad ultrasónica para inducir cavitación

para mejorar la desaglomeración. La mezcla de cizallamiento se llevó a cabo a temperaturas ambiente o, para petróleos crudos más viscosos, a temperaturas elevadas, en general, hasta 50 °C. Las mezcladoras de cizallamiento adecuadas son fabricadas por Charles Ross & Son Co. 710 Old Willets Path, Hauppauge, NY 11788 y Silverson Machines Inc., 355 Chestnut St., East Longmeadow, MA 01028, EE. UU. Este proceso tendrá lugar, en general, en una planta de destilación, y la dispersión de petróleo crudo/carbón microfino resultante se puede almacenar en tanques durante períodos cortos o se puede entregar inmediatamente a la planta de destilación, en general, una que se encuentra en una refinería de petróleo.

Ejemplo 2b - *La suspensión de carbón microfino en petróleo crudo se puede lograr mediante la inyección directa de polvo de finos de carbón en el flujo de petróleo crudo o mediante la inyección directa de polvo de finos de carbón en la cámara de destilación.*

El polvo de carbón microfino seco se puede derivar, secando una torta húmeda de partículas de carbón microfino preparada mediante secado mecánico de finos de carbón de flotación por espuma, triturando y moliendo un pelet seco de carbón microfino, o triturando y moliendo un carbón de veta con contenido bajo de ceniza. Tal polvo de carbón microfino seco se inyectó en un flujo de gas portador (en general, nitrógeno, aire o aire desprovisto de oxígeno, o una mezcla de estos) en una unidad de proceso de precalentamiento de petróleo crudo (en general, 120-150 °C), desalinizadora electroestática o una unidad de proceso de calentamiento final o de horno (280-400 °C, en general, 340-370 °C) antes de la introducción de un flujo de petróleo crudo en una columna de fraccionamiento, en general, a o alrededor de presión atmosférica. De manera alternativa, el polvo de carbón microfino seco preparado de tal manera se puede inyectar directamente en la base de la columna de fraccionamiento.

Ejemplo 3 - *Fraccionamiento de una mezcla de petróleo crudo del Mar del Norte A y carbón microfino de Virginia Occidental 1 usando procesos y procedimientos de unidades de destilación a pequeña escala (200 ml) estándares*

La dispersión de petróleo crudo/carbón microfino se bombeó a temperaturas ambiente o elevadas mediante unidades de proceso de desalinización y precalentamiento, y, de allí, al interior de una columna de fraccionamiento, en general, a presión atmosférica. El residuo resultante de la etapa de destilación atmosférica luego se transfirió a una planta de destilación al vacío y se fracciona adicionalmente.

Un petróleo crudo del Mar del Norte dulce y ligero A (cuyas características se proporcionan en la Tabla 1) se mezcló con un carbón bituminoso de volatilidad baja de Virginia Occidental EE. UU. 1 (cuyas características se proporcionan en la Tabla 3) y un conjunto de resultados de pruebas analíticas obtenidos para un rango de parámetros fundamentales, véase la Tabla 2. La suma de 5 %m de carbón 1 a petróleo crudo A sorprendentemente da como resultado solo pequeños aumentos de la densidad (0,833 a 0,837 g/ml a 15 °C), la viscosidad (5,1 a 5,5 cSt a 50 °C) y el contenido de azufre (0,241 % a 0,255 %m).

Tabla 1. Análisis y características de la destilación de petróleos crudos analizados

		Código de petróleo crudo				
Fracción destilada	Temp., C	A		B	C	D
Densidad a 15°C	kg/m^3	833		805	870	912
Viscosidad cinética a 20°C	mm^2/s	5,1		2,2	22,1	85
Residuo de carbono (MCRT)	% m/m	1,2		0,6	4,4	1,9
Sedimento por filtración caliente	%m/m	<0,01		0,01	0,01	0,01
Punto de vertido °C	°C	-18		-15	-30	-54
Número de ácido total	mgKOH/g	0,09		0,05	0,09	3,2
Ceniza	%m/m	<0,001		0,001	0,01	0
Azufre	%m/m	0,24		0,18	1,7	0,4
RESULTADOS DE DESTILACIÓN		200 ml	15 l	200 ml		
		volumen		volumen		
Condensados		No disponible	2,4	No disponible		
Componentes de bajo punto de ebullición	<85	5,0	7,4	8,0	4,6	0
Nafta	85-177	23,5	23,5	37,0	15,2	2,1
Kero	177-232	11,1	10,3	11,2	9,8	5,7
Diésel	232-343	21,1	21,3	21,6	19,2	28,3
LVGO	343-427	13,8	12,0	9,6	14,1	21,7
HVGO	427-550	15,0	14,5	6,6	17,0	27,7
Residuo de vacío	>550	10,5	8,4	6,0	20,0	14,5
Punto de ebullición final	°C	607		517	542	559

Sorprendentemente, el residuo de carbono aumentó mucho menos de lo que se esperaba: solo 0,55 %m de 1,19 %m en el crudo A a 1,74 %m para la mezcla de 5 %, Tabla 2. El carbón 1 tenía un contenido no volátil combinado (contenido de carbono

sumado al de ceniza fijo) de 80,2 %m (calculado como 100 % - contenido de materia volátil). El contenido no volátil proporcionó una medida de la cantidad de contenido de carbono y de ceniza que se esperaba que quedara luego de la destilación. En función de este valor para el residuo de carbono del petróleo crudo A con 5 %m de carbón 1, se esperaría que el residuo de carbono aumentara en aproximadamente 4 %m como resultado de agregar 5 % de carbón 1. Sin embargo, el aumento de residuo de carbono observado fue mucho más pequeño (0,55 %m), lo que indica que el carbón microfino produjo materia mucho más volátil (productos gaseosos y líquidos) cuando se lo mezcló con petróleo crudo que la que produce cuando se lo calienta solo en un análisis cercano.

Tabla 2. Análisis para las mezclas de carbón y petróleo crudo

		5 % de carbón 1 en crudo A
Fracción destilada	**Temp., C**	
Densidad a 15°C	kg/m^3	837
Viscosidad cinética a 20°C	mm^2/s	5,5
Residuo de carbono (MCRT)	% m/m	1,74
Sedimento por filtración caliente	%m/m	0,74
Punto de vertido °C	°C	-9
Número de ácido total (TAN)	mgKOH/g	0,09
Ceniza	%m/m	0,19
Azufre	%m/m	0,26

Las características de destilación para el 50 %v del menor punto de ebullición de petróleo crudo A, y mezclas de petróleo crudo A con carbón microfino 1, se determinaron de acuerdo con el Método de prueba estándar para la destilación de productos de petróleo y combustibles líquidos a presión atmosférica ASTM D86. Usando una muestra de 200 ml en una unidad de destilación manual por lotes de laboratorio, se determinaron cuantitativamente las características de rango de ebullición de productos de petróleo en condiciones diseñadas para proporcionar aproximadamente un fraccionamiento de placa teórica. Las lecturas sistemáticas regulares de lecturas de temperatura y volúmenes de condensado se hicieron hasta que el volumen acumulativo de las fracciones destiladas líquidas alcanzó 50 %v, que correspondió en estas determinaciones a temperaturas de destilación de 270 °C a 280 °C.

Las características de destilación para el 50 %v de residuo de la destilación manual atmosférica de petróleo crudo A y mezclas de petróleo crudo A con carbón microfino 1 se determinaron de acuerdo con el Método de prueba estándar para la destilación de productos de petróleo a presión reducida ASTM D1160. Este método de prueba abarca la determinación, a presiones reducidas, del rango de puntos de ebullición para productos de petróleo que se pueden evaporar parcial o totalmente a una temperatura máxima de líquido de 400 °C. La muestra se destiló a una presión controlada de manera precisa entre 0,13 kPa y 6,7 kPa (1 mm y 50 mm de Hg) en condiciones diseñadas para proporcionar aproximadamente un fraccionamiento de placa teórica. Se obtuvieron datos de los que se prepararon el punto de ebullición final, y una curva de destilación que relacionaba el porcentaje de volumen de destilado y la temperatura de punto de ebullición equivalente atmosférica.

Tabla 3. Análisis del rango de los carbones analizados

N.º	Origen	Período geológico	Clasificación	Ceniza	Energía específica total	Materia volátil	Reflectancia de la vitrinita	S	C	H	N	Distribución de tamaño de partícula								
												HGI	d50	d90	d95	d98	d99	<100 µm	<10 µm	<1 µm
				%m, db	MJ/kg, db	%m, daf	%	%m, db					µm					%,v		
1	Kentucky, EE. UU.	Carbonífero	Bituminoso de volatilidad baja	8,5	31,4	19,8	n.d.	0,9	n.d.			n.d.	5,8	12	15	17	20	100	82	7
2				2,7	34,6		1,03	0,7	n.d.				4,5	15	20	30	34	100	81	8
3				1,6	35,0		n.d.	0,9	86,6	4,5	1,2		1,8	4,3	5,8	9,6	17,5	100	98	23
4			Bituminoso A de volatilidad alta	1,4	33,9	38,0	0,71	0,64	80,0	5,7	2,0	44	17	86	117	153	176	94	40	2
5				1,9	33,7			0,64	79,6	5,7	2,0		4,0	15	17	51	95	99	83	7
6				1,4	33,9			0,64	80,0	5,7	2,0		mín. 63 µm, máx. 125 µm						0	0
7	NSW, Australia	Pérmico	Bituminoso B de volatilidad alta	0,87	32,8	32,6	0,59	0,40	85,0	5,8	2,0	n.d.	3,2	6,7	7,8	9,0	10	100	100	8
8				1,4	33,6	33,5		0,40	84,5	5,8	2,0		9,4	26	36	63	100	99	54	2
9	Colombia	Paleoceno		1,5	32,6	39,8	0,54	0,56	79,1	5,4	1,6	36	17	71	90	111	125	98	62	2
10	República Checa	Carbonífero	Bituminoso de volatilidad media	4,4	36,5	25,9	1,05	0,5	89,9	4,8	1,4	n.d.	10	33	43	56	65	100	49	2
11	Mongolia	Pérmico		15,2	29,9	29,3	0,95	1,2	n.d.	4,1	n.d.		8,2	33	45	59	69	100	52	8
12		Jurásico	Subbituminoso	6,3	30,1	44,8	0,59	0,8	71,8	5,1			13	40	52	66	77	100	46	3
13		Cretácico	Carbón pardo	9,0	26,3	46,3	0,35	0,5	64,1	4,8			18	86	106	124	137	96	39	2

n.d. = no determinado, db = base seca, daf = base seca libre de cenizas

Tabla 4. Resultados de destilación a pequeña escala para mezclas de carbón 1 y crudo A comparados con resultados calculados para mezclas equivalentes que contienen un componente inerte

Fracción destilada		% de CCF en crudo (X)				% calculado como inerte (Y)			% delta* (–X-Y)		
	Temp., C	0	5	7,5	10	5	7,5	10	5	7,5	10
Componentes de bajo punto de ebullición	<85	5,0	4,4	3,7	4,6	4,8	4,6	4,5	*-0,4*	*-0,9*	**0,1**
Nafta	85-177	23,5	23,9	24,4	24,1	22,3	21,7	21,1	**1,6**	**2,7**	**3,0**
Kero	177-232	11,1	12,4	11,9	11,3	10,6	10,3	10,0	**1,8**	**1,6**	**1,2**
Diésel	232-343	21,1	21,3	21,5	21,4	20,0	19,5	19,0	**1,3**	**2,0**	**2,4**
LVGO	343-427	13,8	13,7	12,5	10,7	13,1	12,8	12,4	**0,6**	*-0,3*	*-1,8*
HVGO	>427	15,0	14,3	15,0	15,0	14,3	13,9	13,5	**0,0**	**1,1**	**1,5**
Residuo de vacío		10,5	10,0	11,0	13,0	15,0	17,2	19,5	*-5,0*	*-6,2*	*-6,5*
%v de destilados adicionales									5,0	6,2	6,5
%v/m de conversión de carbón a destilados									109 %	91 %	70 %
%v/m de conversión de carbón a destilados <427 °C									108 %	74 %	55 %
%v/m de conversión de carbón a destilados <343 °C									95 %	78 %	74 %
Punto de ebullición final, °C									552	563	545
Contenido de ceniza (carbón 1) = 8,5 %m	Contenido de ceniza de carbón agregado, %m								0,4	0,6	0,9
Carbón orgánico agregado, %m									4,58	6,86	9,15

Notas:
%vol calculado como inerte = %vol en fracción destilada x (100 - %m en crudo)/100
* Aumentos en volumen entre lo observado y calculado para 5 % de inerte mostrados en negro, reducciones de volumen mostradas en rojo.
** calculado suponiendo que toda la materia mineral de carbón se recolectó como ceniza en el residuo de vacío (res.vac.), y una densidad de 1,0 g/ml para el residuo de vacío
*** Rendimiento del res.vac. De carbón orgánico = 100 x (% mezcla de Res.Vac. - % crudo de Res.Vac.)/% carbón orgánico

Los volúmenes de las fracciones destiladas obtenidas así (X) para petróleo crudo “A” y para mezclas de carbón 1 a concentraciones de 5 %m, 7,5 %m y 10 %m en petróleo crudo “A” se muestran en la Tabla 4. Los rangos de punto de ebullición para componentes de bajo punto de ebullición, nafta, queroseno (kero), diésel, gasoil ligero de vacío (LVGO) y gasoil pesado de vacío (HVGO) se basaron en las definiciones de la Administración de Información Energética de los Estados Unidos, convertidas de grados Fahrenheit (°F) a grados Celsius (°C).

Los volúmenes de estas fracciones destiladas se han calculado (Y) para un 95 %m de petróleo crudo: mezcla de 5 %m de material inerte (y 92,5 %m de petróleo crudo, con 7,5 %m de material inerte; 90 %m de petróleo crudo y 10 %m de material inerte, respectivamente), en función de los volúmenes observados (X), véase la Tabla 4. Además, se muestran las diferencias de volumen (X-Y) entre los observados (X) y los calculados para un material sólido inerte (Y). Por consiguiente, el valor de (X-Y) es una medida del impacto del carbón microfino sobre las características de destilación del petróleo crudo. Un valor positivo (en negrita) indica que un aumento en el rendimiento de esa fracción se dio como resultado de la presencia de carbón microfino; mientras que un valor negativo (en itálica) muestra que se redujo el rendimiento de esa fracción.

Sorprendentemente, los destilados con punto de ebullición menor (nafta, queroseno y diésel) tuvieron rendimientos más altos que los esperados de manera consistente. De manera igualmente sorprendente, la fracción destilada de gasoil pesado, que se esperaría que incluyera cualquier líquido de pirólisis de carbón generado, tuvo un menor rendimiento que el esperado. El rendimiento del gasoil ligero de vacío fue mayor en la mezcla de 5 %m de carbón microfino, pero disminuyó a una reducción del rendimiento para el equivalente de mezclas de 7,5 %m y 10 %m. El cambio en el rendimiento de cada una de estas cinco fracciones cambió progresivamente hacia arriba o hacia abajo a medida que se aumentó la proporción de carbón microfino de 0 % a 5 %m, a 7,5 %m, a 10 %m. En este caso, el volumen total de destilados adicionales aumentó en un 4,7 %, 5,8 % y 5,8 %, respectivamente, para mezclas de 5 %m, 7,5 %m y 10 %m, respectivamente. Predominantemente, el destilado aumentado se encontró en las fracciones de nafta, kero y diésel.

Con corrección para el contenido de ceniza, se calculó el %m de carbón orgánico convertido a todos los destilados, destilados <427°C (es decir, sin incluir gasoil pesado de vacío) y destilados <343°C (sin incluir fracciones de gasoil ligero ni pesado de vacío). Sorprendentemente, se lograron tasas altas de conversión (49 %-

104 %volumen de destilado por masa de unidad de carbón, %v/m), y, claramente, una gran proporción del carbón microfino 1 se convirtió en productos destilados en la presencia de petróleo crudo A.

El rendimiento diferencial de residuo de vacío aumentó como se esperaba con un aumento de la proporción de carbón microfino 1.

Ejemplo 4 - *El fraccionamiento de mezclas de diferentes petróleos crudos y carbones microfinos de Virginia Occidental de diferentes tamaños de partículas microfinas se puede llevar a cabo usando procesos y procedimientos de unidades de destilación estándares.*

Las características de destilación para los petróleos crudos A, C y D y las mezclas de estos petróleos crudos con los carbones microfinos 1, 2 y 3 se determinaron a presión atmosférica y reducida de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 3.

El crudo A es un petróleo crudo del Mar del Norte dulce y ligero típico de bajo contenido de azufre que produce altos rendimientos de los destilados ligeros, nafta y diésel. El crudo C es un crudo dulce de densidad media, también originario del Mar del Norte, pero es uno que produce altos rendimientos de las fracciones más pesadas: diésel y gasoils pesados de vacío. El crudo D es un crudo ruso agrio de densidad media que contiene mucho azufre, que también tiene rendimientos predominantemente de destilados más pesados. La Tabla 1 proporciona análisis y características de destilación de estos crudos.

Estos petróleos crudos se mezclaron con carbones bituminosos de volatilidad baja de Virginia Occidental EE. UU. 1, 2 y 3 a diferentes concentraciones hasta 20 %m. Los carbones 1, 2 y 3 tienen diferentes características de tamaño de partícula, Tabla 3, tal que el carbón 3 es el más finamente molido con 98 % de las partículas <10 µm de diámetro y un d50 de 1,8 µm (es decir, 50 % de las partículas son más pequeñas de 1,8 µm). Los carbones 1 y 2 son relativamente similares en tamaño con valores d50 de 4,5 µm y 5,8 µm, respectivamente, pero el carbón 1 tiene un contenido de ceniza significativamente más alto de 8,5 % comparado con 2,7 % en el carbón 2. No se observaron diferencias sistemáticas en la conversión de carbón entre los carbones 1, 2 y 3, lo que sugiere que la discriminación del tamaño de partícula de carbón dentro de las restricciones del nivel microfino no es un factor determinante fundamental.

Como en el Ejemplo 3, se obtuvieron volúmenes de destilados significativos atribuibles al carbón microfino en todas las mezclas mostradas en la Tabla 5, con

aumentos en el rango de 2,3 %v a 7,6 %v. Nuevamente, el destilado aumentado se encontró, principalmente, en las fracciones de nafta, kero y diésel. Incluso para una mezcla de concentración más alta de 20 %m de carbón 2 en crudo A, un rendimiento de conversión de carbón de 34 %v/m se obtuvo para destilados <427°C (es decir, sin incluir gasoil pesado de vacío).

También se observó una conversión de carbón significativa con mezclas de los crudos C y D con carbón 2. Por ejemplo, se obtuvo un rendimiento de conversión a todos los destilados de 39 %v/m para el crudo C con 15 % de carbón 2, y se obtuvo un rendimiento de conversión de carbón de 71 %v/m para destilados <343 °C con una mezcla de 5 % de carbón 2 en el crudo ruso D.

Cabe destacar que hubo una tendencia hacia una temperatura de punto de ebullición final (FBT) más baja a medida que la concentración de carbón aumentaba, Tabla 5. Esto reduce la cantidad de gasoil pesado que se puede recolectar con el aparato de destilación de vacío. Por lo tanto, el FBP se redujo sucesivamente de 607 °C a 550 °C, a 516 °C, a 479 °C, a medida que la concentración de carbón 2 en crudo A se aumentó de 0 % a 10 %m, a 15 %m y a 20 %m, respectivamente. El FBP es una medida del inicio del craqueo de componentes de crudo más pesados y limita adicionalmente la destilación porque la generación de gas reduce el vacío que se aplica. En una planta de destilación a gran escala, se esperaría que los rendimientos del gasoil de vacío fueran mayores, ya que el aparato de laboratorio de escala más pequeña tiene una gran diferencia (en general, 50-100 °C) entre la temperatura a la que se lleva a cabo la destilación sobre el recipiente calentado y la temperatura dentro del recipiente calentado en sí. Por lo tanto, en el aparato de laboratorio, el craqueado se produce antes de lo que se esperaría en una planta de destilación a gran escala.

Tabla 5. Comparación de resultados de destilación a pequeña escala para mezclas de carbones de Virginia Occidental EE. UU. 1-3 con crudos A, C y D comparados con resultados calculados para mezclas equivalentes que contienen un componente inerte.

Código de petróleo crudo		A								C	D
Código de carbón		**1**			2			3		2	
Proporción de carbón agregado (%m)		5	7,5	10	10	15	20	5	10	15	5
Número de prueba		1	2	3	4	5	6	7	Gary	9	10
Fracción destilada	**Temp., °C**	% de delta de volumen (observado - calculado)									
Componentes de bajo punto de ebullición	<85	-0,3	-0,8	0,2	1,5	0,0	-0,2	0,1	0,8	0,3	0,0
Nafta	85-177	1,5	2,5	2,8	-0,5	2,4	3,2	2,1	1,4	-0,1	0,0
Kero	177-232	1,8	1,5	1,1	4,7	1,3	1,6	1,4	1,4	-0,4	1,2
Diésel	232-343	1,2	1,9	2,2	-2,3	0,5	1,9	-0,1	-0,9	3,8	2,3
LVGO	343-427	0,5	-0,4	-1,9	-0,8	1,6	0,6	-0,3	1,2	-0,0	-1,4
HVGO	427-550	-0,0	1,0	1,3	0,9	2,0	-3,7	-0,2	-1,5	2,4	0,3
Residuo de vacío	>550	-5,0	-5,8	-6,9	-3,5	-7,9	-3,4	-3,0	-2,5	-6,0	-2,4
Destilado adicional (% obs. - % calc.)		4,7	5,8	5,8	3,5	7,9	3,4	3,0	2,5	6,0	2,4
%v/m de carbón convertido a destilados		103 %	84 %	63 %	35 %	54 %	17 %	60 %	25 %	41 %	49 %
%v/m de carbón convertido a destilados <427 °C		104 %	69 %	49 %	26 %	40 %	36 %	64 %	40 %	25 %	43 %
%v/m de carbón convertido a destilados <343 °C		92 %	74 %	69 %	35 %	30 %	33 %	71 %	27 %	25 %	72 %
Punto de ebullición final, °C		552	563	545	>550	516	479	537	492	462	559

Nota: Método atmosférico (ASTM D86) para el primer 50 % destilado,

Método de vacío (ASTM D1160) para el residuo de destilación atmosférica

** Aumentos en volumen entre lo observado y calculado para 5 % de inerte mostrados en negrita, reducciones de volumen mostradas en itálica*

Ejemplo 5 - *El fraccionamiento de mezclas de diferentes petróleos crudos y carbones de grado, origen, tamaño de partícula y contenido mineral ampliamente diferentes se puede llevar a cabo usando procesos y procedimientos de unidades de destilación estándares.*

Se determinaron las características de destilación para petróleos crudos del Mar del Norte A y B, y mezclas de estos petróleos crudos con diez muestras de carbón 4-13 a presión atmosférica y reducida de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, véase la Tabla 6.

El crudo B, como el crudo A, es un petróleo crudo del Mar del Norte dulce y ligero de bajo contenido de azufre, pero produce rendimientos incluso más altos del destilado ligero, nafta, véase la Tabla 1.

Estos petróleos crudos se destilaron con carbones bituminosos de volatilidad alta 4-9 de EE. UU., Colombia y Australia, que representaban los períodos de deposición Carbonífero, Paleoceno y Pérmico, respectivamente. Además, el crudo A se evaluó con 10 % de agregados de carbones bituminosos de volatilidad media de la República Checa y Mongolia, sumado a carbón subbituminoso y carbón pardo (lignito) de Mongolia. Los dos últimos carbones pertenecen a los períodos geológicos que incluyen el Jurásico y el Cretácico.

Los carbones 10-13 aumentaron el rango de contenidos de materia mineral de carbón (denominados contenido de ceniza) que se evaluaron. Todos los carbones 3-9 tuvieron contenidos de ceniza por debajo de 2 %m con base seca (d.b.). El carbón 2 tuvo un contenido de ceniza de 2 %m d.b. a 3 % d.b. Los carbones 1, 10, 12, y 13 tuvieron contenidos de ceniza en el rango de 4 %m d.b. a 9 %m d.b., mientras que el contenido de ceniza del carbón 11 fue mayor de 15 %m d.b.

A pesar del amplio rango de grados de carbón y contenidos de ceniza abarcado por los carbones 10-14, se observaron conversiones de % de volumen significativo de destilado por masa de unidad de carbón (%v/m) de carbón orgánico que variaban de:-

- 15 - 52 %v/m para todos los destilados,
- 33 - 58 %v/m para destilados <427 °C,
- - 75 %v/m para destilados <343 °C (cabe destacar que el carbón pardo que contiene humedad inherente alta y un alto contenido de oxígeno produjo un volumen excepcionalmente alto de componentes de bajo punto de ebullición que pueden haber contenido cantidades significativas de agua).

Los carbones 5 y 7 son carbones microfinos con tamaños de partícula (d50 de 4,0 µm y 3,2 µm, respectivamente) similares a los carbones 1-3 usados en los Ejemplos 3 y 4. Los carbones 11, 9 y 10 eran de tamaño más grueso con d50 de 8,2 µm, 9,4 µm y 10 µm, respectivamente, mientras que los carbones 4, 7, 12 y 13 eran aún más gruesos con d50 en el rango de 13-18 µm. El carbón 6 se preparó mediante tamizado de entre 63 µm y 125 µm, y contenía los tamaños más grandes de partícula analizados. A medida que el tamaño de partícula de carbón aumentaba, la codestilación con crudo se volvía más problemática, pero no imposible de llevar a cabo. La destilación al vacío de crudos con las muestras más gruesas de carbón 4 y 7 era menos estable y más difícil de controlar. Además, la dispersión del carbón 6 de 63-125 µm en crudo B comenzó a descomponerse luego de 30 minutos, lo que afectó el funcionamiento correcto de la destilación atmosférica. A pesar de estas diferencias operativas, igualmente se observaron porcentajes significativos de conversiones de carbón orgánico que variaban de:-

Tabla 6. Comparación de resultados de destilación a pequeña escala para mezclas de un rango de carbones de grado, origen y tamaño de partícula diferentes con crudos A y B comparados con resultados calculados para mezclas equivalentes que contienen un componente inerte

Código de petróleo crudo		A				B		A				A		B				
Código de carbón		4		5		6		7		8		9		10	11	12	13	
Proporción de carbón agregado (%m)		5	10	5	10	10	10	10	15	5	10	5	10	10	10	10	10	10
Número de prueba		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	278
Fracción destilada	**Temp., °C**	% de delta de volumen (observado - calculado)																
Componentes de bajo punto de ebullición	<85	*-0,1*	**0,5**	*-0,2*	**1,4**	**0,2**	**0,2**	**2,3**	**2,5**	*-0,1*	**1,4**	0,0	**1,8**	0,0	*-0,4*	**0,5**	-0,0	**4,6**
Nafta	85-177	**1,8**	**1,4**	**1,7**	**1,5**	**1,1**	**0,3**	*-0,3*	**0,7**	**2,1**	**1,3**	**2,0**	**0,1**	**2,6**	**1,8**	**2,0**	**1,3**	**0,9**
Kero	177-232	**1,2**	**2,2**	**0,7**	*-0,5*	**2,2**	**2,6**	**1,9**	**2,3**	**0,6**	**1,1**	**1,6**	**2,6**	**1,0**	**1,7**	**1,6**	**2,2**	**0,5**
Diésel	232-343	-0,3	-0,8	**0,5**	**1,5**	*-1,1*	**1,9**	*-0,5*	*-0,5*	**0,2**	**0,1**	**0,4**	**0,7**	**0,3**	**0,6**	**0,9**	**0,3**	**0,8**
LVGO	343-427	-0,6	-0,5	0,0	*-1,8*	**1,8**	*-1,8*	**0,2**	**1,0**	*-1,2*	*-0,2*	*-1,4*	**0,2**	**0,7**	**0,1**	*-0,2*	*-0,8*	*-0,8*
HVGO	427-550	**0,8**	**0,6**	*-0,4*	**0,4**	*-3,7*	**0,1**	**0,9**	*-2,0*	**0,4**	*-3,2*	*-0,3*	**0,1**	**0,6**	*-2,2*	*-0,4*	*-1,6*	*-1,5*
Residuo de vacío	>550	*-2,8*	*-3,5*	*-2,4*	*-2,5*	*-0,4*	*-3,4*	*-4,5*	*-3,9*	*-2,0*	*-0,4*	*-2,4*	*-5,5*	*-5,4*	*-1,5*	*-4,5*	*-1,5*	*-4,5*
Destilado adicional (% obs. - % calc.)		**2,8**	**3,5**	**2,4**	**2,5**	**0,3**	**3,3**	**4,5**	**3,9**	**2,0**	**0,5**	**2,4**	**5,5**	**5,3**	1,5	4,5	1,5	4,5
%v/m de carbón convertido a destilados		58 %	35 %	49 %	25 %	3 %	33 %	46 %	27 %	40 %	5 %	50 %	55 %	53 %	15 %	52 %	15 %	49 %
%v/m de carbón convertido a destilados <427 °C		41 %	29 %	56 %	21 %	40 %	32 %	36 %	41 %	32 %	37 %	55 %	55 %	47 %	39 %	58 %	33 %	66 %
%v/m de carbón convertido a destilados <343 °C		54 %	33 %	55 %	39 %	22 %	50 %	34 %	34 %	56 %	39 %	83 %	53 %	40 %	38 %	59 %	42 %	75 %
Punto de ebullición final, °C		551	546	555	493	442	481	507	488	546	483	555	544	486	518	526	520	502

Nota: Método atmosférico (ASTM D86) para el primer 50 % destilado,

Método de vacío (ASTM D1160) para el residuo de destilación atmosférica

** Aumentos en volumen entre lo observado y calculado para 5 % de inerte mostrados en negrita, reducciones de volumen mostradas en itálica.*

- 3 - 55 %v/m para todos los destilados (cabe destacar que los valores de conversión por debajo del 30 % coincidieron con un punto de ebullición final (FBP) bajo, posiblemente debido a un inicio temprano del craqueo, lo que redujo el gasoil pesado disponible);
- 21 - 66 %v/m para destilados <427 °C,
- 22 - 83 %v/m para destilados <343 °C.

Como en ejemplos anteriores, se obtuvieron volúmenes de destilados significativos atribuibles al carbón microfino en todas las mezclas mostradas en la Tabla 6, con aumentos en el rango de 1,9 %v a 5,3 %v (sin incluir las mezclas afectadas por el craqueo temprano). Nuevamente, el destilado aumentado se encontró, principalmente, en las fracciones de nafta, kero y diésel. Las Pruebas 15 y 20 mostraron menor porcentaje de niveles de conversión de carbón (3 %v/m y 5 %v/m, respectivamente) que otras pruebas. Esto fue probablemente ocasionado por FBP más bajos (inicio más temprano del craqueo) en ambos casos, lo que generó menores rendimientos de HVGO y pudo deberse a temperaturas diferenciales más altas que las habituales entre el recipiente de calentamiento y la temperatura de destilación en esta configuración experimental.

Ejemplo 6 – *Fraccionamiento a mayor escala (15 l) de una mezcla de petróleo crudo del Mar del Norte A y carbón microfino de Virginia Occidental 2 se puede llevar a cabo usando procesos y procedimientos estándares de unidades de destilación a gran escala*

Las características de destilación para las fracciones del menor punto de ebullición de petróleo crudo A, y mezclas de petróleo crudo A con carbón microfino 2 (5 %m, 10 %m y 15 %m) se determinaron de acuerdo con el Método de prueba estándar para la destilación de petróleo crudo (columna de 15 placas teóricas) ASTM D2892 - 16 usando una muestra de 15 l. Este método de prueba es una de varias pruebas realizadas en un petróleo crudo para determinar su valor. Proporciona una aproximación de los rendimientos de fracciones de diversos rangos de ebullición y, por lo tanto, es valioso en discusiones técnicas de naturaleza comercial. Junto con los análisis asociados de las fracciones recolectadas (véase el Ejemplo 7), este enfoque de destilación se denomina comúnmente el Ensayo de petróleo crudo y se usa como el enfoque industrial para evaluar la idoneidad de petróleos crudos y su valor para una refinería de petróleo.

El residuo de la destilación atmosférica se transfirió a otro matraz de destilación y se volvió a destilar a bajo vacío de acuerdo con el Método de prueba estándar para

la destilación de mezclas de hidrocarburos pesados (método de alambique al vacío) ASTM D5236-13. La temperatura atmosférica equivalente (AET) máxima alcanzable puede ser tan alta como 565 °C, pero depende de la tolerancia al calor de la carga; para el petróleo crudo A, y las mezclas de carbón 2 y petróleo crudo A, se alcanzaron AET entre 540 °C y 555 °C. La muestra se destiló a una presión controlada de manera precisa dentro del rango de 0,1-0,2 mm de Hg).

Aproximadamente se recolectaron 30 muestras cortadas de destilación separadas para rangos de temperaturas sucesivos de los procedimientos combinados de destilación atmosférica y al vacío, y se midió el rendimiento de cada corte. Los cortes de destilación se combinaron para que correspondieran a cada rango de temperatura de fracción destilada (por ejemplo, kero) para producir muestras para análisis adicionales, y los rendimientos para cada destilado se calcularon, Tabla 7, para petróleo crudo A, mezclas de 5 % de carbón 2 y petróleo crudo A, y 10 % de carbón 2 y crudo A.

Se observaron %v/m de conversión de carbón orgánico significativos para mezclas de 5 %,10 % y 15 % de carbón 2 con crudo A que variaban de:-

- 31 - 52 %v/m para destilados <427 °C,
- 28 - 35 %v/m para destilados <343 °C.

El destilado aumentado se encontró, principalmente, en los componentes de bajo punto de ebullición, fracciones de gasoil ligero de vacío y de diésel. El tiempo de permanencia más largo en este aparato de laboratorio provocó un inicio más temprano del craqueo que en las pruebas a pequeña escala de 200 ml, así que los datos de rendimiento del gasoil pesado de vacío son menos confiables.

Ejemplo 7 – *Fracciones destiladas preparadas mediante* fraccionamiento a mayor escala *(15 l) de una mezcla de petróleo crudo del Mar del Norte A y carbón microfino de Virginia Occidental 2 tienen propiedades muy similares a las fracciones equivalentes derivadas solo de crudo A*

Muchas de las propiedades determinadas para las fracciones destiladas de destilación a gran escala de mezclas de carbón 2 y crudo A mostraron pequeñas tendencias regulares a medida que la concentración de carbón se incrementó de 0 % a 5 %, a 10 %, véase la Tabla 8. Todos estos cambios de propiedades fueron de manera direccional, como se esperaba en función del conocimiento de las propiedades de crudo A y carbón 2 (por ejemplo, la estructura del carbón, en general, contiene unidades más altamente aromáticas y de mayor peso molecular que el petróleo crudo), lo que confirmó que el carbón 2 era el origen de parte de cada fracción. Además, estos

cambios eran pequeños y no perjudicarían la calidad de la fracción destilada resultante en ningún grado significativo. Por lo tanto, a medida que la concentración de carbón 2 aumentó:-

- Aumentó la densidad de las fracciones de nafta ligera, gasoil ligero de vacío y gasoil pesado de vacío;
- Aumentó la viscosidad de las fracciones de LVGO y HVGO;
- Aumentó levemente el contenido de azufre de la nafta ligera, la nafta pesada, el LVGO y el HVGO;
- Mejoró la corrosión de cobre de la nafta ligera y la nafta pesada;
- Aumentó el contenido de aromáticos de la nafta ligera, la nafta pesada, el kero y el diésel.

Aunque se han divulgado formas de realización particulares de la invención en detalle en la presente, esto se ha realizado a modo de ejemplo y solo con fines ilustrativos. No se pretende que las formas de realización mencionadas anteriormente sean limitativas con respecto al alcance de la invención. Los inventores contemplan que se pueden realizar diversas sustituciones, alteraciones y modificaciones a la invención sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

Tabla 7. Resultados de destilación a gran escala para mezclas de carbón 2 y crudo A comparados con resultados calculados para mezclas equivalentes que contienen un componente inerte

		% en volumen observado en cada fracción destilada (X)				% en volumen calculado suponiendo que el carbón es inerte (Y)			% de diferencia entre los valores observados y calculados (X-Y)		
% de carbón 2 en crudo A		0	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Fracción destilada	Temp., °C										
Condensables	gaseosos	2,4	2,2	1,7	2,2	2,3	2,2	2,0	*-0,1*	*-0,5*	**0,2**
Componentes de bajo punto de ebullición	<85	7,4	8,5	8,9	8,1	7,0	6,7	6,3	**1,5**	**2,2**	**1,8**
Nafta	85-177	23,5	22,2	21,2	21,4	22,4	21,2	20,1	*-0,2*	-0,0	**1,3**
Kero	177-232	10,3	9,5	8,5	9,5	9,8	9,3	8,8	*-0,3*	*-0,8*	**0,7**
Diésel	232-343	21,3	20,9	21,2	18,4	20,3	19,2	18,2	**0,6**	**2,0**	**0,2**
LVGO	343-427	12,0	12,3	10,5	11,2	11,4	10,8	10,2	**0,9**	*-0,3*	**1,0**
HVGO	427-550	14,5	11,6	12,4	7,1	13,8	13,1	12,4	*-2,2*	*-0,7*	*-5,3*
Residuo de vacío	>550	8,4	12,6	15,4	22,1	13,0	17,6	22,2	*-0,4*	*-2,2*	*-0,1*
%v/m de conversión de carbón a destilados <427 °C									52 %	31 %	34 %
%v/m de conversión de carbón a destilados <343°C									34 %	35 %	28 %
Punto de ebullición final, °C									>550	>550	516
Contenido de ceniza (carbón 7) = 2,7 %m		Contenido de ceniza de carbón agregado, %m							0,14	0,27	0,41
Carbón orgánico agregado, %m									4,87	9,73	14,60

** Aumentos en volumen entre lo observado y calculado para 5 % de inerte mostrados en negrita, reducciones de volumen mostradas en itálica.*

Tabla 8. Propiedades de fracciones destiladas de destilación a gran escala de mezclas de carbón 2 y crudo A
(los valores se proporcionan en el orden 100 % de crudo A→ 95 % de crudo A 5 % de carbón 2→90 % de crudo A 10 % de carbón 2)

	Nafta ligera	Nafta pesada	Kero	Diésel	LVGO	HVGO
Densidad (kg/m3 a 15 °C)	Aumentó: 0,679→0,691→0,694	Aumentó marginalmente: 0,764→0,767→0,768	Constante: 0,810-0,811	Constante: 0,850 → 0,851 → 0,851	Aumentó: 0,863→ 0,897→ 0,898	Aumentó: 0,916→ 0,918→ 0,919
Viscosidad (cSt a 40 °C)	n.d.	n.d.	Aumentó marginalmente: 1,31 → 1,34 → 1,33	Constante: 3,41 → 3,46 → 3,44	Aumentó: 23,5 → 28,3 → 30,2	Aumentó (100 °C): 12,1 → 13,2 → 13,6
Azufre (%m)	Aumentó: 0,004→ 0,007→0,010	Aumentó: 0,004 → 0,04 → 0,09	Aumentó marginalmente: 0,01 → 0,01 → 0,016	Constante: 0,13	Constante: 0,36 → 0,37 → 0,37	Aumentó marginalmente: 0,49 → 0,50 → 0,51
Nitrógeno (ppm,p)	n.d.	n.d.	n.d.	Aumentó: 17 → 20 → 200	Aumentó erráticamente: 480 → 450 → 580	Aumentó erráticamente: 1400 → 1300 → 1700
TAN (mg(KOH)/g)	n.d.	n.d.	Cambió erráticamente: 0,09 → 0,21 → 0,08	Cambió erráticamente: 0,16 → 0,26 → 0,12	Disminuyó: 0,35 → 0,28 → 0,24	Disminuyó erráticamente: 0,40 → 0,34 → 0,36
Punto de vertido (°C)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Aumentó levemente: 24 → 27 → 27	Constante a 42 °C
Punto de opacidad (°C)	n.d.	n.d.	n.d.	Aumentó levemente: -15 → -15 → -12	n.d.	n.d.
Corrosión de cobre	Aumentó erráticamente: 1b → 1a → 1b	Mejoró: 2a → 1b → 1b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aromáticos (%,m)	Aumentaron levemente: 4,8 → 5,3 → 5,3	Aumentaron levemente: 17,5 → 18,1 → 18,2	Aumentaron: 16,5 → 17,0 → 17,2	Aumentaron: 21,1 → 22,5 → 24,3	n.d.	n.d.

n.d. – no determinado

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un producto fraccionado que comprende las etapas de:

   (i) proporcionar un material hidrocarbonoso sólido, en donde el material está en forma particulada, y en donde al menos alrededor de 90 % en volumen (%v) de las partículas no son mayores de alrededor de 500 µm de diámetro;

   (ii) combinar el material hidrocarbonoso sólido con un material hidrocarbonoso líquido sin refinar para crear una mezcla sólido-líquido combinada;

   (iii) someter la mezcla sólido-líquido combinada a fraccionamiento para generar uno o más productos de fraccionamiento.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material hidrocarbonoso sólido comprende carbón.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el carbón es carbón ultrafino.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde al menos 95 %v, en general, al menos 98 %v y, opcionalmente, al menos 99 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 500 µm de diámetro.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde al menos 95 %v, en general, al menos 98 %v y, opcionalmente, al menos 99 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 250 µm de diámetro.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el carbón se compone de carbón microfino.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde al menos 95 %v, en general, al menos 98 %v y, opcionalmente, al menos 99 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 20 µm de diámetro.

8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material hidrocarbonoso sólido se somete a deshidratación antes de la etapa (i).

9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material hidrocarbonoso sólido se somete a eliminación de ceniza antes de la etapa (i).

10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material hidrocarbonoso sólido comprende carbón que tiene un

contenido inherente de ceniza de menos de 20 % en masa (%m), de manera adecuada, de menos de 10 %m, opcionalmente, de menos de 5 %m.

11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material hidrocarbonoso líquido sin refinar comprende un petróleo crudo.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el petróleo crudo se selecciona de: un petróleo crudo dulce; y un petróleo crudo agrio.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla sólido-líquido combinada comprende como máximo alrededor de 60 %m, de manera adecuada, como máximo alrededor de 40 %m; y, opcionalmente, como máximo 30 %m del material hidrocarbonoso sólido, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada.
14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla sólido-líquido combinada comprende al menos alrededor de 0,01 %m; de manera adecuada, al menos alrededor de 1 %m; opcionalmente, al menos 10 %m del material hidrocarbonoso sólido, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada.
15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el fraccionamiento comprende destilación a o alrededor de presión atmosférica.
16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde la destilación se realiza adicionalmente a presión reducida.
17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el fraccionamiento mediante destilación ocurre a presión atmosférica seguida de presión reducida.
18. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el uno o más productos fraccionados comprenden productos de destilación baja derivados de material hidrocarbonoso sólido y material hidrocarbonoso líquido sin refinar.
19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en donde los productos de destilación baja comprenden al menos uno del grupo seleccionado de: gasolina; nafta; queroseno; y diésel.
20. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el uno o más productos fraccionados comprenden productos de destilación media derivados de material hidrocarbonoso sólido y material hidrocarbonoso líquido sin refinar.

21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en donde los productos de destilación media comprenden al menos uno del grupo seleccionado de: diésel marino; gasoil ligero de vacío; y gasoil pesado de vacío.

22. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17, en donde el uno o más productos fraccionados comprenden una fracción de bitumen.

23. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el producto de mezcla sólido-líquido combinada también comprende un aditivo dispersante.

24. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso proporciona un aumento en las fracciones destiladas totales de al menos 1 %v, de manera adecuada, al menos 2 %v y, opcionalmente, al menos 3 %v según se determina mediante la comparación de una mezcla sólido-líquido equivalente en la que el material particulado sólido es inerte.

25. Un producto fraccionado obtenible de acuerdo con el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.

26. Un proceso para accionar un destilador de destilación fraccionada, en donde el proceso comprende:

combinar un material de finos de carbón, en donde el material está en forma particulada, y en donde al menos alrededor de 95 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 500 µm de diámetro, con un petróleo crudo para crear una mezcla sólido-líquido combinada,

en donde la mezcla sólido-líquido combinada comprende al menos alrededor de 0,01 %m y como máximo alrededor de 60 %m del material de finos de carbón, en función de la masa total de la mezcla sólido-líquido combinada;

introducir la mezcla sólido-líquido combinada en una columna de fraccionamiento, o combinar material de finos de carbón con el petróleo crudo *in situ* dentro de una columna de fraccionamiento, a o alrededor de presión atmosférica; y

elevar la temperatura de la columna de fraccionamiento para realizar el fraccionamiento de la mezcla sólido-líquido combinada para generar uno o más productos de fraccionamiento.

27. El proceso de acuerdo con la reivindicación 26, en donde uno o más de los productos de fraccionamiento se someten a un fraccionamiento adicional a

presión reducida para generar uno o más productos de fraccionamiento a presión reducida.

28. Un producto de mezcla sólido-líquido combinada que comprende una preparación de finos de carbón deshidratados junto con un petróleo crudo, en donde la preparación está en forma particulada y se caracteriza en que al menos 95 % de las partículas no son mayores de alrededor de 500 µm de diámetro, y en donde la mezcla sólido-líquido comprende como máximo alrededor de 60 %m de finos de carbón deshidratados, en función del peso total del producto de mezcla sólido-líquido combinada.

29. El producto de mezcla sólido-líquido combinada de acuerdo con la reivindicación 28, en donde el producto de mezcla sólido-líquido combinada comprende finos de carbón deshidratados seleccionados de uno del grupo que consiste en:

    a. carbón ultrafino que incluye partículas en las que, en general, al menos 95 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 250 µm de diámetro;
    b. carbón ultrafino que incluye partículas en las que, en general, al menos 98 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 250 µm de diámetro;
    c. carbón ultrafino que incluye partículas en las que, en general, al menos 99 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 250 µm de diámetro;
    d. carbón microfino que comprende partículas en las que, en general, al menos 95 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 20 µm de diámetro;
    e. carbón microfino que comprende partículas en las que, en general, al menos 98 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 20 µm de diámetro; y
    f. carbón microfino que comprende partículas en las que, en general, al menos 99 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 20 µm de diámetro;

30. El producto de mezcla sólido-líquido combinada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 28 y 29, en donde la preparación de finos de carbón deshidratados comprende carbón que tiene un contenido inherente de ceniza

de menos de 20 %m, de manera adecuada, de menos de 10 %m, opcionalmente, de menos de 5 %m.

31. El producto de mezcla sólido-líquido combinada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 28 y 29, en donde la preparación de finos de carbón deshidratados se somete a un proceso de eliminación de ceniza antes de la combinación en el producto de mezcla sólido-liquido tal que la preparación comprenda menos de 5 %m de ceniza.

32. El producto de mezcla sólido-líquido combinada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 28 a 31, en donde el producto de mezcla sólido-líquido combinada también comprende un aditivo dispersante.

33. El uso de un producto de mezcla sólido-líquido combinada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 28 a 32, en un proceso de fraccionamiento para generar uno o más productos de fraccionamiento.

RESUMEN

Se divulga un proceso para la producción de un producto fraccionado, que comprende proporcionar un material hidrocarbonoso sólido, en donde el material está en forma particulada, y en donde al menos alrededor de 90 % en volumen (%v) de las partículas no son mayores de alrededor de 500 μm de diámetro. El material hidrocarbonoso sólido se combina con un material hidrocarbonoso líquido sin refinar, tal como petróleo crudo, para crear una mezcla sólido-líquido combinada; y la mezcla sólido-líquido combinada se somete a fraccionamiento para generar uno o más productos de fraccionamiento. En general el material hidrocarbonoso sólido comprende carbón, opcionalmente, el carbón es carbón ultrafino, y, de manera adecuada, el carbón se compone de carbón microfino. El carbón se puede deshidratar y se le pueden eliminar las cenizas antes de la combinación con material hidrocarbonoso líquido sin refinar. Se proporcionan adicionalmente composiciones y productos del proceso.

[Figura 1].

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43*bis*.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/GB2017/050939	04.04.2017	04.04.2016

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C10L1/32 C10G1/02

Applicant
ALLARD SERVICES LTD

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notifed the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:	Date of completion of this opinion	Authorized Officer
European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465	see form PCT/ISA/210	Keipert, Olaf Telephone No. +49 89 2399-0

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:

   ☒ the international application in the language in which it was filed.

   ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).

2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43*bis*.1(a))

3. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing:

   a. ☐ forming part of the international application as filed:

      ☐ in the form of an Annex C/ST.25 text file.

      ☐ on paper or in the form of an image file.

   b. ☐ furnished together with the international application under PCT Rule 13*ter*.1(a) for the purposes of international search only in the form of an Annex C/ST.25 text file.

   c. ☐ furnished subsequent to the international filing date for the purposes of international search only:

      ☐ in the form of an Annex C/ST.25 text file (Rule 13*ter*.1(a)).

      ☐ on paper or in the form of an image file (Rule 13*ter*.1(b) and Administrative Instructions, Section 713).

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that forming part of the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	1-33
	No:	Claims	
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	
	No:	Claims	1-33
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-33
	No:	Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1 Reference is made to the following documents:

D1: DE-A-28 49 124
D2: EP-A-0 062 220

2 The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1-33 does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

2.1 Document D1, which is considered to be the prior art closest to the subject-matter of claim 1, discloses (claim 1) a process for the utilisation of the soluble fractions of coal, comprising subjecting mixtures of ground coal and crude oil or a crude oil fraction to heating in the tubular furnace of a distillation unit and subsequent distillation. On page 2, it is disclosed that the coal is ground to a suitable particle size.

2.2 Claim 1, insofar as it can be understood (see Item VIII below), differs from document D1 in that it parametrically defines an aspect of the particle size distribution. Therefore, claim 1 is novel (Article 33(2) PCT).

2.3 No particular unexpected technical effect is associated with the difference. As a consequence, the technical problem is merely to fill a gap in the teaching of D1, thereby providing a particular alternative within the range of suitable particle sizes.

2.4 In view of the fact that no particular particle size is taught in D1, the skilled person is required to perform routine coal grinding experiments to determine a size suitable for the purposes of the D1 process. As the claimed particle size is evidently suitable, he will arrive at the subject-matter of claim 1 without an inventive step.

2.5 For the same reasons, the product of claim 25 obtainable by the process of claim 1 does not involve an inventive step.

2.6 The additional technical features of dependent claims 2, 11 are already disclosed in D1. No inventive step can be seen.

2.7 Claims 3-7, 13, 14 further define the particle size or concentration of the coal in the coal-oil composition. In the absence of any unexpected technical effect, no inventive step can be acknowledged, the reason being the same as for claim 1.

2.8 Claims 8-10 relate to the prior treatment of the coal to remove water and ash. Page 2 expressly points to the possible drying of the coal and the preferential use of low-ash coals, thereby anticipating the additional technical features of claims 8-10.

2.9 Claim 12 defines obvious embodiments of crude oils.

2.10 The additional technical features of claims 15-22 relate to the commonly known sequence of atmospheric and vacuum crude oil distillation and the commonly known products obtained therefrom. The subject-matter of these claims are expected by the skilled person, for the fact alone that they apply to crude oil even in the absence of coal.

2.11 Claim 23 additionally defines a dispersant, the purpose of which is to provide storage stability (see ex. 2a). This technical effect is already known from document D2 (see the passages cited in the international search report) and would be provided by the skilled person without inventive activity.

2.12 Claim 24 formulates a result to be achieved, defined as a numerical increase in distillate fractions. This result is however expected from D1, which teaches that co-processing ("Mitlaufen" may be translated as moving along) the coal with the crude oil dissolves part of the soluble fractions of the coal, which become part of the crude oil fractions in accordance with their distillation properties. At the same time, the major part of the insoluble coal fraction remains in the distillation residue. The amount of additional distillate depends on the selected coal and its concentration and will be provided by the skilled person according to the circumstances.

2.13 The process claims 26, 27 is a combination of technical features within the scope of process claims 1-24. Similarly, claims 28-32 define a solid product within the scope of claims 1-24. The objections above apply *mutatis mutandis*.

2.14 Finally, the use of the product as per claim 33 is already known from D1. No inventive step can be seen.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

3 The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because claims 1, 3-7, 26, 28, 29 are not clear.

3.1 In claims 1, 4, 5, 7, 26, 28, 29, the method for measuring particle size distribution is not indicated. It is known that different particle size determination techniques (sieving, optical techniques, laser scattering techniques) lead to different results, particularly when anisotropic particles are considered.

3.2 In claims 3, 6, the terms "ultrafine" and "microfine" are undefined.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference P39661WO/DJC	**FOR FURTHER ACTION**	see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. PCT/GB2017/050939	International filing date *(day/month/year)* 4 April 2017 (04-04-2017)	(Earliest) Priority Date *(day/month/year)* 4 April 2016 (04-04-2016)
Applicant ALLARD SERVICES LTD		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

[X] It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. **Basis of the report**
   a. With regard to the **language,** the international search was carried out on the basis of:
      [X] the international application in the language in which it was filed
      [ ] a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))
   b. [ ] This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6*bis*(a)).
   c. [ ] With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.
2. [ ] **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)
3. [ ] **Unity of invention is lacking** (see Box No III)
4. With regard to the **title,**
   [ ] the text is approved as submitted by the applicant
   [X] the text has been established by this Authority to read as follows:

   SOLID-LIQUID CRUDE OIL COMPOSITIONS AND FRACTIONATION PROCESSES THEREOF

5. With regard to the **abstract,**
   [X] the text is approved as submitted by the applicant
   [ ] the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority
6. With regard to the **drawings,**
   a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. 1
      [X] as suggested by the applicant
      [ ] as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
      [ ] as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
   b. [ ] none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2017/050939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L1/32 C10G1/02
ADD.

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)
C10L C10G

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 28 49 124 A1 (MADER WOLFGANG FRANZ EBERHARD) 14 May 1980 (1980-05-14)	1-33
Y	the whole document	1,23,28, 32

Y	EP 0 062 220 A2 (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD [JP]) 13 October 1982 (1982-10-13) page 1, line 26 - page 2, line 22 page 3, line 9 - line 21 page 4, line 6 - line 9	1,23,28, 32

A	EP 0 042 727 A2 (BRITISH PETROLEUM CO PLC [GB]) 30 December 1981 (1981-12-30) abstract	28-32

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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

"E" 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 June 2017	13/07/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Keipert, Olaf

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2017/050939

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHRISTINE W. CURTIS ET AL: "Evaluation of process parameter for combined processing of coal with heavy crudes and residua", INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY PROCESS DESIGN AND DEVELOPMENT., vol. 24, no. 4, 1 October 1985 (1985-10-01), pages 1259-1266, XP055386509, US ISSN: 0196-4305, DOI: 10.1021/i200031a060 the whole document -----	1-33

3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2017/050939

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE 2849124	A1	14-05-1980	NONE			
EP 0062220	A2	13-10-1982	AU	545017	B2	27-06-1985
			BR	8201434	A	01-02-1983
			CA	1176464	A	23-10-1984
			DE	3262276	D1	28-03-1985
			EP	0062220	A2	13-10-1982
			JP	S6014074	B2	11-04-1985
			JP	S57165490	A	12-10-1982
			US	4389219	A	21-06-1983
EP 0042727	A2	30-12-1981	AU	7139681	A	24-12-1981
			EP	0042727	A2	30-12-1981
			JP	S5730795	A	19-02-1982
			KR	830006409	A	24-09-1983
			PL	231732	A1	01-02-1982
			ZA	8103788	B	26-01-1983