

(10) International Publication Number
WO 2017/174972 A1(43) International Publication Date
12 October 2017 (12.10.2017)(51) International Patent Classification:
C10L 1/32 (2006.01)(21) International Application Number:
PCT/GB2017/050938(22) International Filing Date:
4 April 2017 (04.04.2017)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

1605768.9	4 April 2016 (04.04.2016)	GB
1607557.4	29 April 2016 (29.04.2016)	GB
15/284,995	4 October 2016 (04.10.2016)	US
2016110441160	23 November 2016 (23.11.2016)	CN

(71) Applicant: **ALLARD SERVICES LTD** [GB/GB]; 36 Hope Street, Isle of Man, British Isles, Douglas IM1 1AR (GB).(72) Inventors: **SNAITH, Paul**; 1 Oast Lane, Tonbridge Kent TN10 3AQ (GB). **UNSWORTH, John Francis**; Ty Llanbedr, Allt-y-pentref, Gwynfryn, Wrexham LL11 5YY (GB).(74) Agents: **CALDWELL, Judith** et al.; Keltie LLP, No. 1 London Bridge, London SE1 9BA (GB).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: FUEL OIL / PARTICULATE MATERIAL SLURRY COMPOSITIONS AND PROCESSES

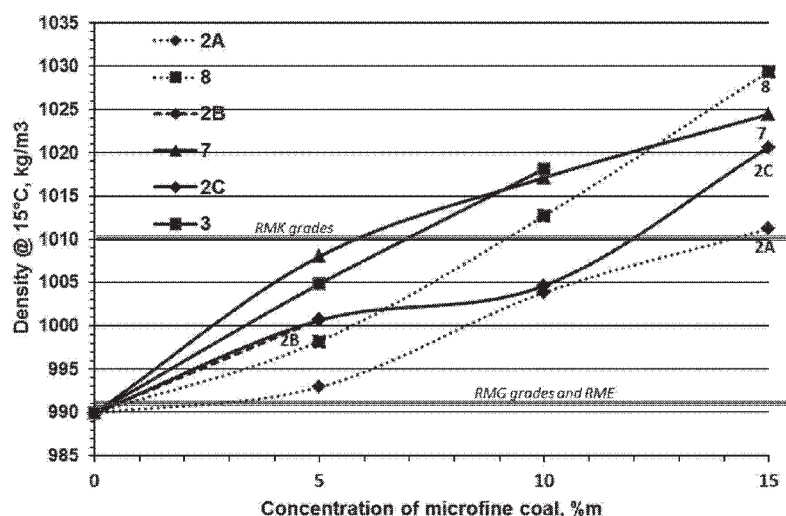


Figure 3b

(57) Abstract: This document relates to a fuel oil composition comprising: (i) a solid hydrocarbonaceous and/or solid carbonaceous material, wherein the material is in particulate form, and wherein at least about 90% by volume (%v) of the particles are no greater than about 20 microns in diameter; and (ii) a liquid fuel oil; wherein the solid hydrocarbonaceous and/or solid carbonaceous material is present in an amount of at most about 30 by mass (%m) based on the total mass of the fuel oil composition. The invention further relates a process for the preparation of this fuel oil composition, a method of changing a grade of a liquid fuel oil, and a method for adjusting the flash point of a liquid fuel oil.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:
see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.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. PCT/GB2017/050938	International filing date (day/month/year) 04.04.2017	Priority date (day/month/year) 04.04.2016
--	--	--

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

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 43bis.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 notified the International Bureau under Rule 66.1bis(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:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465	Date of completion of this opinion see form PCT/ISA/210	Authorized Officer 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 43bis.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 13ter.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 13ter.1(a)).
 - ☐ on paper or in the form of an image file (Rule 13ter.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 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>2-4, 8-15, 21-23, 34-38, 41, 42, 47, 49</u>
	No: Claims	<u>1, 5-7, 16-20, 24-33, 39, 40, 43-46, 48, 50-52</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-52</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-52</u>
	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: US-A-2013/152453

D2: US-A-2 754 267

D3: EP-A-0 012 606

D4: CUI LONGLIAN ET AL: "A novel process for preparation of an ultra-clean superfine coal-oil slurry", FUEL, vol. 87, no. 10 , pages 2296-2303, XP029236756, ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2007.10.017

D5: Robert G. Shaver: "A Solvent-Refined Coal Process for Clean Utility Fuel" In: "ADVANCES IN CHEMISTRY SERIES.", 1 August 1974 (1974-08-01), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US, XP055386352, ISSN: 0065-2393 vol. 127, pages 80-90, DOI: 10.1021/ba-1973-0127.ch007
- 2 The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1, 5-7, 16-20, 24-33, 39, 40, 43-46, 48, 50-52 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.
- 2.1 Document D1 discloses a pyrolysis fuel comprising char particles in pyrolysis oil. The char particles have a maximum size of 5 μm , solids content is below 4 wt% (see claims 1, 6). The char particles may be obtained by separating char from the raw pyrolysis oil, resizing the char to less than 5 μm , and combining the pyrolysis fuel with the resized char particles to form the blended pyrolysis fuel. Document D1 discloses the technical features of independent claims 1 (composition) and 29, taking away their novelty. In view of their interpretation (see point 4.8 below), claims 43 and 48 lack novelty too. Furthermore, D1 discloses the additional technical features of dependent claims 5-7, 24-28, 30-33, 39, 40, 44-46, 50-52, insofar as the claims can be understood (see Item VIII below).
- 2.2 Document D2 (claim 1, example 1) discloses a fluid carbon black suspension comprising a refined mineral oil and 10 to 40% of carbon black particles which are combined with the mineral oil, the particles having an average shortest diameter of less than 1 μm . The designation "shortest average diameter" is chosen because the particles are not spherical (column 2 lines 28-49). It is also noted that slightly larger particles, having an average minimum particle

diameter of greater than 2 μm , are undesirable. It can therefore be considered implicit that the particle size distribution of D2 is within the definition of claims 1, 5-7, insofar as the definition is clear (see point 4.1 below). Moreover, carbon black, exemplified by acetylene carbon black (ex. 1), is considered to have a very low ash content. The composition of D2 further comprises a polymeric surfactant/dispersant. As a consequence, D2 is considered to be novelty-destroying to claims 1, 5-7, 16-20, 27-33, 43-46, 48, 50-52.

- 3 The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 2-4, 8-15, 21-23, 34-38, 41, 42, 47, 49 does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.
- 3.1 Document D3 can be regarded as closest prior art with respect to claim 2. It discloses (claim 1) a uniformly dispersed stable fuel composition comprising 15 to 55 wt% of solvent-refined coal (SRC), the size of the majority of the particles being in the range 1 to 10 micron, in a medium consisting essentially of a gas oil and/or a heavier petroleum fraction.
- 3.2 The only difference of claim 2 is the definition of the particle size. It is not directly and unambiguously derivable from D3 that at least 90 vol% of the particles have a diameter of greater than 20 μm . However, no unexpected technical difference can be associated to this difference, taking into account that the dispersions of D3 are extraordinarily stable (page 1 lines 21-23). The technical problem is therefore to provide an alternative composition.
- 3.3 The differentiating technical feature appears to be arbitrarily chosen, it may even be provided by D3 itself (see the example, showing a rather low average particle size of 3.8 micron, the particle concentration being outside the scope of claim 1). Even though the skilled person would regard particle size, among other factors, as one of the critical variables for stability (page 2 lines 19-22), the criticality of the claimed difference is not shown. Consequently, it is within workshop routine to provide compositions as claimed, thereby solving the technical problem underlying claim 2 without the involvement of an inventive step. The same applies to the subject-matter of claims 35, 49 *mutatis mutandis*.
- 3.4 The additional technical features of dependent claims 2-4, 8-15, 21-23, 34, 36-38, 41, 42, 47 insofar as they can be understood, do not seem to be associated to any unexpected technical effect on the basis of which an inventive step could be acknowledged. In particular, a low ash content is usually the result of the solvent-refining of coal (D5: abstract). Furthermore,

document D4 (see the passages cited in the international search report) discloses coal-oil-slurries in which the coal is an ultra-fine coal having moisture and ash content within the dependent claims. The coal of D4 is prepared by pre-grinding, froth flotation, mixing with diesel fuel and comminution to obtain a particle size distribution within the dependent claims. The skilled person would read documents D3 and D4 in combination to confirm that the additional technical features of claims 2-4, 8-15, 34, 36-38, are known in the art, thereby providing the subject-matter of those claims without the involvement of an inventive step. Finally, the fuel oils of claims 21-23, 41, 42, 47, insofar as they are clearly defined (see point 4.6 below) appear to be within the teaching of documents D3 or D4, which both relate to fuels for diesel engines.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

- 4 The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because claims 1, 4-8, 14, 15, 22, 23, 27, 29-32, 42-48, 50-52 are not clear.
- 4.1 In claims 1, 5-7, 29-32, 43-46, 50-52, 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.
- 4.2 Notwithstanding the above, claims 1, 29 are inconsistent with the teaching on pages 17 (2rd and 5th par.) and 18 (3rd par.), which suggests that the invention may relate to embodiments having higher concentrations of particulate material and larger particles than claimed.
- 4.3 In claims 4, 15, the terms "microfine" and "ultrafine" are undefined.
- 4.4 Claims 8, 14 define process steps in a product claim. The resulting structural limitation is however undefined.
- 4.5 In claim 15, the relative term "low inherent ash content" is undefined as well.
- 4.6 Claims 22, 23, 42, 47 are unclear, as the "main specification parameter" included in one or more of the listed industrial standards is not defined.

- 4.7 Claim 27 formulates a stability property in terms of a result to be achieved. This causes a lack of clarity, as neither the structural features for achieving the desired result, nor the method for determining 24h stability are defined in the claim.
- 4.8 Independent claims 43 and 48 relate to methods carried out for a certain purpose (to change the grade and adjusting the flash point of a liquid fuel oil, respectively). However, the only physical step is adding or combining a particulate material and a fuel oil. For the assessment of novelty and inventive step, the purpose as such was disregarded as a limiting technical feature (see PCT-Guidelines 5.22).
- 4.9 It is clear from the application as a whole that the application relates to fuel compositions comprising particulate material at a concentration, and having the size characteristics, as defined in the independent claims 1, 29 and 43. As these limitations are not present in claim 48, this claim lacks features which are essential for carrying out the invention.

COMPOSICIONES Y PROCESOS DE SUSPENSIONES DE FUELOIL/MATERIAL PARTICULADO

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La invención es del campo de los productos combinados derivados de materiales hidrocarbonosos sólidos y/o carbonosos sólidos con hidrocarburos líquidos, en particular, la combinación de carbón con fueloil, para crear un producto combinado que se puede usar como un combustible. En particular, la invención es del campo de la introducción de material hidrocarbonoso sólido, tal como carbón, en fueloil para mejorar el material hidrocarbonoso sólido y reemplazar una proporción del fueloil.

Los finos y ultrafinos de carbón, que incluyen microfinos, son 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 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 directamente con fueloil. Asimismo, la cantidad de agua presente en los finos de carbón (aproximadamente 35 % en masa o %m) tampoco es adecuada para usar en fueloil. Una posibilidad para mejorar estos problemas es seleccionar finos de carbón con bajo contenido de material mineral. Los finos de carbón adecuados se pueden fabricar triturando y moliendo carbón de veta con contenido de material mineral inherentemente bajo (por ejemplo, <5 %m), sin embargo, esto limita muy sustancialmente los tipos de carbón que se pueden usar. Este enfoque puede ser costoso y no aborda el problema del contenido de agua en los finos producidos.

El agua está presente dentro del carbón de veta *in situ*, contenido dentro de una estructura interna de poros que varía de menos de dos nanómetros a decenas de micrómetros de diámetro. La porosidad total de los carbones varía considerablemente, según el tipo de carbón y la cantidad del agua contenida en los poros. Por ejemplo, el contenido de agua aumenta de aproximadamente 1-2 %m para carbones bituminosos de volatilidad baja y de volatilidad media, a 3-10 %m en carbones bituminosos de volatilidad alta, y 10-20 %m en carbones subbituminosos; hacia 20-50 %m para carbones pardos (lignitos). Aunque el secado térmico puede eliminar el agua contenida en los poros, esta es una solución temporal, ya que el agua se readsorbe fácilmente a su nivel natural de la atmósfera.

Una vez que se ha minado el carbón, se puede separar de los materiales minerales extraños mediante diversas técnicas de densidad de carbón y flotación por espuma, que, en general, dependen de que se haya agregado un exceso de agua al carbón minado para producir una suspensión de carbón. Además, los métodos modernos con los que se muelen económicamente minerales a tamaños de partículas microfinos de <20 micrómetros (20 μm), también requieren que se agregue agua, lo que resulta en una suspensión. Tales suspensiones de carbón, en general, contienen 40-80 %m de agua, que en su mayoría es agua de superficie unida a las superficies exteriores de las partículas y agua ligeramente sujeta a los intersticios entre las partículas. El agua intersticial se puede eliminar mediante prensas de filtro mecánicas, o se puede reducir mediante el drenaje durante el transporte o el almacenamiento, antes de la utilización.

Sin embargo, el agua de superficie continúa estando unida a partículas. A medida que se reduce el tamaño de las partículas de carbón, el área de superficies externas aumenta notablemente, y la cantidad de agua de superficie aumenta de manera similar. Luego de la deshidratación mecánica, una muestra de carbón microfino puede verse y sentirse seca al tacto, pero todavía contiene 25 %m a 50 %m de agua. La mayor parte de esta agua es agua de superficie, el resto es agua contenida en los poros.

Por lo tanto, reducir el contenido de agua en carbones económicamente a niveles de alrededor de 2 %m es un objetivo importante y desafiante para carbón microfino, en especial de carbones con humedades altas contenidas en los poros.

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 Ejina 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.

El fueloil es un producto de destilación alta derivado del petróleo crudo. El término “fueloil” abarca un rango de grados de petróleo que tienen un punto de ebullición más alto que el de los productos de gasolina. Los fueloils típicos son fueloils residuales (RFO) y fueloils marinos (MFO).

El fueloil se clasifica como un combustible fósil, y es una fuente de energía no renovable. Asimismo, aunque los precios del petróleo crudo son muy volátiles, los productos refinados que se obtienen de este siempre son relativamente costosos. Sería altamente conveniente una forma en la que el fueloil pudiera mezclarse con una fuente de hidrocarburos de menor costo, tal como el 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.

US2590733 y DE3130662 se refieren al uso de dispersiones de RFO-carbón para quemadores/calderas diseñados para el uso de RFO. US4265637, US4251229, US4511364, JPS5636589, JPS6348396, DE3130662, US5503646, US4900429 y JPS2000290673, US2590733 y DE3130662 utilizan tamaños de partículas gruesos en el rango de carbón pulverizado ($<200\ \mu\text{m}$) o incluso más grandes que no serían adecuados para pasar a través de los filtros de combustible.

US4417901 y US4239426 se enfocan en cargas de carbón altas: 30-70 %m.

US5096461, US5902359, US4511364 y JPS2000290673 se refieren específicamente a dispersiones de carbón-petróleo-agua.

US4389219, US4396397, US4251229, JPS54129008 y JPS5636589 incluyen o especifican aditivos estabilizantes que pueden hacer que las propiedades de las mezclas de fueloil y carbón resultantes queden fuera de lo especificado.

US 4090853A y CA 1096620 A1, sumados a Clayfield, E. *et al.*, Colloil manufacture and application (Fuel, 1981, 60, 865) se refieren específicamente a partículas más gruesas ($<500\ \mu\text{m}$) suspendidas en fueloil y agua.

US 8177867 B2 y Nunez, G.A. *et al.*, Colloidal coal in water suspensions (Energy and Environmental Science, 2010 3(5), 629) se refieren específicamente a

suspensiones coloidales de carbón en agua con 20-80 % de partículas de tamaño <1 µm.

US 4319980 y US 4425135 describen, respectivamente, la fabricación y el uso en combustibles automotrices de un material preparado mediante de extracción de aminas a temperaturas elevadas de un carbón indefinido. Este proceso de extracción de aminas divide el carbón en dos materiales con estructura molecular diferente, es decir, extracto de carbón químicamente diferente del carbón de veta y materiales orgánicos no disueltos derivados de carbón.

US 1329423 se refiere al uso de flotación por espuma para separar el carbón del material mineral para partículas molidas a un tamaño menor de 300 µm. Esta patente no extiende el uso de la técnica a partículas de un diámetro menor de 20 µm.

US 2011/0239973 A1 se refiere a una mezcla de combustible que comprende una suspensión de un polvo sólido combustible en un combustible líquido, en donde el sólido combustible se restringe a lignina o productos de nitrificación de biomasa, que no son químicamente tan diferentes al carbón y no requieren técnicas de preparación similares.

La presente invención aborda los problemas que existen en el arte previo, en particular, reducir la dependencia del fueloil y mejorar los finos de carbón que, de otro modo, serían tratados como un producto residual, y, en consecuencia, proporciona beneficios ambientales.

SÍNTESIS DE LA INVENCION

En consecuencia, en un primer aspecto, la invención proporciona una composición de fueloil que comprende:

(i) un material particulado, en donde al menos alrededor de 90 % en volumen (%v) de las partículas no son mayores de alrededor de 20 µm (micrómetros) de diámetro; y

(ii) un fueloil líquido,

en donde el material particulado está presente en una cantidad de como máximo alrededor de 30 %m (treinta por ciento en masa) de la masa total de la composición de fueloil; y

en donde el material particulado se selecciona del grupo que consiste en: material hidrocarbonoso y material carbonoso.

En general, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido comprende carbón; el carbón comprende material carbonoso sólido derivado de minerales sedimentarios seleccionado de carbón duro, antracita, carbón bituminoso, carbón

subbituminoso, carbón pardo, lignito o combinaciones de estos. Opcionalmente, el carbón es carbón microfino.

En una forma de realización del primer aspecto, al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado, de manera opcional, 98 %v, de manera adecuada, 99 %v no son mayores de alrededor de 20 μm de diámetro.

En una forma de realización adicional del primer aspecto, al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado, de manera opcional, 98 %v, de manera adecuada, 99 %v no son mayores de alrededor de 10 μm de diámetro.

De acuerdo con una forma de realización específica de la invención, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido se deshidrata antes de la combinación con el fueloil líquido. En general, el material particulado tiene un contenido de agua de menos de alrededor de 15 %m, 5 %m o 2 %m. El contenido de agua total de la composición de combustible es, en general, menos de 5 %m o 2 %m.

En otra forma de realización de la invención, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido se somete a al menos una etapa de eliminación de ceniza o una etapa de desmineralización antes de la combinación con el fueloil líquido.

En una forma de realización alternativa de la invención, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido comprende una preparación de carbón ultrafino deshidratado que comprende un contenido bajo inherente de ceniza.

De manera adecuada, el contenido de ceniza del material particulado es menos de alrededor de 20 %m de la preparación de carbón; de manera opcional, menos de alrededor de 15 %m, de manera adecuada, menos de alrededor de 10 %m, o menos de alrededor de 5 %m, o menos de alrededor de 2 %m, o menos de 1 %m.

De acuerdo con una forma de realización específica de la invención, el fueloil líquido se selecciona de uno del grupo que consiste en: diésel marino, diésel y queroseno para aplicaciones fijas, combustible para buques; fueloil residual; y fueloil pesado (HFO). De manera adecuada, el fueloil líquido cumple, o se define por, el parámetro de especificación principal incluido en uno o más de los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes. De manera alternativa, el fueloil líquido cumple los parámetros de especificación principales incluidos en uno o más de los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes. De manera adecuada, el fueloil líquido cumple los

estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes.

En formas de realización de la invención, la expresión “parámetro de especificación principal” se refiere a un parámetro seleccionado del grupo que consiste en: viscosidad a 100 °C; viscosidad a 50 °C; viscosidad a 40 °C; densidad a 15 °C; contenido de ceniza; contenido de azufre; contenido de agua; punto de inflamación; y punto de vertido.

En formas de realización de la invención, la expresión “parámetros de especificación principales” se refiere a dos o más parámetros, de manera adecuada, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 parámetros, seleccionados del grupo que consiste en: viscosidad a 100 °C; viscosidad a 80 °C; viscosidad a 50 °C; viscosidad a 40 °C; densidad a 15 °C; contenido de ceniza; contenido de azufre; contenido de agua; punto de inflamación; y punto de vertido.

En una forma de realización de la invención, la composición de fueloil que comprende material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido, y fueloil líquido cumple el parámetro de especificación principal incluido en uno o más de los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes. De manera alternativa, la composición de fueloil que comprende material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido, y fueloil líquido cumple los parámetros de especificación principales incluidos en uno o más de los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes. De manera adecuada, la composición de fueloil que comprende material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido, y fueloil líquido cumple los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes.

De acuerdo con una forma de realización específica de la invención, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido está presente en una cantidad de como máximo alrededor de 20 %m, de manera adecuada, alrededor de 15 %m, de manera opcional, alrededor de 10 %m de la masa total de la composición de fueloil.

En una forma de realización específica de la invención, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido está presente en una cantidad de al

menos alrededor de 0,01 %m, de manera adecuada, al menos alrededor de 0,10 %m, de manera opcional, alrededor de 1 %m de la masa total de la composición de fueloil.

En una forma de realización particular de la invención, la composición de fueloil comprende el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido en forma de una suspensión. En general, la suspensión es estable durante al menos 1 hora, de manera opcional, al menos 24 horas, de manera adecuada, al menos 72 horas. En una forma de realización de la invención, la suspensión es estable durante más de 72 horas. En una forma de realización de la invención, la composición de combustible comprende un aditivo dispersante.

Un segundo aspecto de la invención proporciona un proceso para la preparación de una composición de fueloil que comprende combinar un material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido, en donde el material está en forma particulada, y en donde al menos alrededor de 90 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 20 μm de diámetro; y un fueloil líquido, en donde el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido está presente en una cantidad de como máximo alrededor de 30 %m (30 % en masa) de la masa total de la composición de fueloil.

En una forma de realización del segundo aspecto, al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado, de manera opcional, 98 %v, de manera adecuada, 99 %v no son mayores de alrededor de 20 μm de diámetro.

En una forma de realización adicional del segundo aspecto, al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado, de manera opcional, 98 %v, de manera adecuada, 99 %v no son mayores de alrededor de 10 μm de diámetro.

En una forma de realización del segundo aspecto de la invención, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido se dispersa en el fueloil líquido. De manera adecuada, la dispersión se logra mediante un método seleccionado del grupo que consiste en: mezcla de alto cizallamiento; mezcla ultrasónica o una combinación de estas.

En una forma de realización del segundo aspecto de la invención, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido comprende carbón.

En algunas formas de realización del segundo aspecto de la invención, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido se deshidrata antes de la combinación con el fueloil líquido. De manera opcional, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido se somete a una etapa de desmineralización/eliminación de ceniza antes de la combinación con el fueloil líquido. De manera adecuada, la

eliminación de ceniza o desmineralización se realiza mediante técnicas de flotación por espuma.

En algunas formas de realización del proceso de la presente invención, el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido se somete a una etapa de reducción de tamaño de partícula antes de la combinación con el fueloil líquido. La reducción de tamaño de partícula se puede lograr mediante cualquier método apropiado. De manera adecuada, la reducción de tamaño de partícula se logra mediante un método seleccionado del grupo que consiste en: fresado, molienda, trituración, molienda de alto cizallamiento o una combinación de estos.

En una forma de realización de la invención, el fueloil líquido se selecciona de uno del grupo que consiste en: diésel marino, diésel y queroseno para aplicaciones fijas, combustible para buques; fueloil residual; y fueloil pesado. De manera alternativa o adicional, el fueloil líquido cumple, o se define por, el parámetro de especificación principal incluido en uno o más de los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes. De manera alternativa, el fueloil líquido cumple los parámetros de especificación principales incluidos en uno o más de los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes. De manera adecuada, el fueloil líquido cumple los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes.

Un tercer aspecto de la invención comprende un método para cambiar el grado de un fueloil líquido que comprende agregar al fueloil un material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido, en donde el material está en forma particulada, y en donde al menos alrededor de 90 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 20 μm de diámetro.

En una forma de realización del tercer aspecto, al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado, de manera opcional, 98 %v, de manera adecuada, 99 %v no son mayores de alrededor de 20 μm de diámetro.

En una forma de realización adicional del tercer aspecto, al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado, de manera opcional, 98 %v, de manera adecuada, 99 %v no son mayores de alrededor de 10 μm de diámetro.

De manera adecuada, el grado del fueloil líquido se define por el parámetro de especificación principal incluido en uno o más de los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D975-14; ASTM D396, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes. De manera alternativa, el fueloil líquido se define por los parámetros de especificación principales incluidos en uno o más de los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D975-14; ASTM D396, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes. De manera adecuada, el fueloil líquido se define por los estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14, BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes.

Un cuarto aspecto de la invención comprende un método para ajustar el punto de inflamación de un fueloil líquido, en donde el método comprende combinar un fueloil líquido con material particulado, en donde el fueloil se selecciona del grupo que consiste en: diésel marino, diésel para aplicaciones fijas, queroseno para aplicaciones fijas, combustible para buques; fueloil residual; y fueloil pesado. De manera adecuada, el material particulado comprende carbón.

En una forma de realización del cuarto aspecto, al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado, de manera opcional, 98 %v, de manera adecuada, 99 %v no son mayores de alrededor de 20 μm de diámetro.

En una forma de realización adicional del cuarto aspecto, al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado, de manera opcional, 98 %v, de manera adecuada, 99 %v no son mayores de alrededor de 10 μm de diámetro.

Cabe destacar que las características de la invención se pueden someter a combinaciones adicionales que no estén indicadas de manera explícita anteriormente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

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

La Figura 1 muestra un aparato usado para medir la dispersión de carbón microfino en RFO.

La Figura 2a muestra la relación entre viscosidad y concentración de carbón microfino para mezclas de RFO y carbón.

La Figura 2b muestra la dependencia de viscosidad en concentración de carbón para mezclas de RFO-II con fracciones de tamaño de partícula de carbón diferentes de carbón de carbón bituminoso D de volatilidad alta.

La Figura 3a muestra la relación entre densidad y concentración de carbón microfino para mezclas de RFO-carbón.

La Figura 3b muestra la dependencia de densidad en concentración de carbón para mezclas de RFO-II con fracciones de tamaño de partícula de carbón diferentes de carbones bituminosos de volatilidad baja y alta.

La Figura 4 muestra la dependencia de punto de inflamación en concentración de carbón para mezclas de RFO-II con fracciones de tamaño de partícula de carbón diferentes de carbones bituminosos de volatilidad baja y alta.

La Figura 5 muestra la distribución del tamaño de partícula de carbón 7 según se determina mediante dispersión de láser que muestra los parámetros de tamaño característicos: d50, d90, d95, d98 y d99.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

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.

La invención se refiere, en una forma de realización específica, a preparar y mezclar polvo de carbón sin ceniza o desmineralizado, deshidratado/desaguado, comúnmente denominado “finos” en la industria, de manera adecuada, seleccionado de “microfinos” (tamaño de partícula típico $<20\ \mu\text{m}$), con fueloil para producir un producto mezclado combinado. El concepto de la invención también abarca los usos del producto de fueloil mezclado, que incluyen preparar combustibles a base de productos de fueloil mezclados.

Antes de describir adicionalmente la invención, 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 carbonoso 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 y en los estándares chinos equivalentes). El término “carbón” no abarca extractos, o productos derivados del carbón, en donde la composición química del contenido hidrocarbonoso del material se haya alterado.

La definición de un fueloil varía geográficamente. Como se usa en la presente, fueloils se puede referir a:

- Combustibles para quemadores que contienen residuos, combustibles de destilación media para aplicaciones fijas y combustibles para quemadores de tipo queroseno, como se definen en BS 2869:2010+A1:2011, Fueloils para motores y calderas agrícolas, domésticos e industriales – Especificación, y en los estándares chinos equivalentes;
- Los grados de fueloil destinados para el uso en diversos tipos de equipamiento de combustión de fueloil en diversas condiciones climáticas y operativas, como se especifican en ASTM D396 - 15c, Especificación estándar para fueloils, en los estándares GOST 10585-99 y 10585-75, y en los estándares chinos equivalentes;
- El fueloil diésel de grado N.^o 4-D para el uso en motores diésel de velocidad baja y media en aplicaciones que necesiten cargas sostenidas a velocidad sustancialmente constante como se definen en ASTM D975-14, Especificación estándar para fueloils diésel, y en los estándares chinos equivalentes; y
- Los fueloils residuales (RFO) marinos y combustibles destilados marinos como se especifican en ISO 8216-1:2010 Productos de petróleo. Clasificación de combustibles (clase F). Parte 1: Categorías de combustibles marinos e ISO 8217:2012 Productos de petróleo. Combustibles (clase F). Especificaciones para combustibles marinos, y en los estándares chinos equivalentes.

Los grados equivalentes a los fueloils anteriores como se especificaron se pueden usar en otros países a nivel mundial.

Como se usa en la presente, el término “ceniza” se refiere al componente 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” 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 también las expresiones “carbón con contenido de ceniza bajo” o “carbón con contenido de minerales bajo”.

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 “carbón pulverizado” se refiere a un carbón que se ha triturado hasta conseguir un polvillo fino. El tamaño de partícula es, en general, grande, de alrededor de 200 μm , con distribución amplia y sin uniformidad.

Como se usa en la presente, la expresión “material hidrocarbonoso” se refiere a una materia orgánica fosilizada que contiene hidrocarburos; los hidrocarburos son un compuesto orgánico que consiste sustancialmente en los elementos hidrógeno y carbono.

Como se usa en la presente, la expresión “material carbonoso” se refiere a materiales que contienen, predominantemente, carbono que incluyen coque, carbón

activado y negro de carbón. El material carbonoso se puede derivar mediante pirólisis de materia orgánica.

Como se usa en la presente, la expresión “negro de carbón” se refiere a las formas finamente divididas de carbono elemental sustancialmente puro preparado mediante la combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos o líquidos, en especial, productos de petróleo.

Como se usa en la presente, la expresión “carbón activado” se refiere a un carbono muy poroso procesado de materiales como cáscaras de nuez, madera y carbón mediante diversas combinaciones de etapas de pirólisis y activación. La activación implica un tratamiento a temperatura alta de materiales pirolizados en ausencia de aire, tanto con vapor como con dióxido de carbono u oxígeno, o la posterior impregnación mediante ciertos ácidos, bases o sales específicos.

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 “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. 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. Cuando la expresión se refiere al contenido de agua en la composición de combustible, incluye el contenido de agua total de la composición introducido de todos los componentes, que incluyen el fueloil líquido, el material particulado y cualquier componente aditivo o de otro tipo.

Como se usa en la presente, la expresión “material particulado deshidratado” se refiere a material particulado que tiene una proporción de agua que es menor que la de su estado natural. La expresión “material particulado deshidratado” también se puede usar para hacer referencia a un material particulado que tiene una proporción natural baja de agua. La expresión “carbón deshidratado” tiene un significado correspondiente para cuando el material particulado es carbón. En formas de realización de la presente invención, la cantidad de agua como una proporción de la masa total del material particulado es, de manera sustancial, lo suficientemente baja para que el material, cuando se lo combine con un fueloil líquido, siga siendo capaz de estar dentro de los parámetros de especificación principales de ese fueloil.

El fueloil 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 en suministro abundante. La cuestión abordada por la presente invención es proporcionar un fueloil mezclado que sea más económico que las alternativas actuales, pero que aún cumpla los criterios requeridos de productos y emisiones para permitir su uso como un reemplazo directo en quemadores y calderas diseñados para fueloil con adaptación mínima o sin adaptación. Los usos no automotrices del fueloil incluyen calderas, y motores para uso marino y aplicaciones fijas, tales como centrales de energía, y para uso industrial, comercial y residencial. En la actualidad, hay especificaciones muy estrictas para estos combustibles para proteger equipos de quemadores y calderas más sofisticados; también se necesitan controles para limitar las emisiones de las calderas. Las distintas especificaciones se aplican para el rango de tecnologías, y estas pueden variar de acuerdo con la región o el país de uso. Los parámetros principales de algunas de las especificaciones ampliamente utilizadas se muestran más adelante en las Tablas 1a, 1b y 1c. Esto incluye detalles para las especificaciones para el comercio internacional del fueloil pesado usadas en China (S&P Global Platts Methodology and Specifications Guide: China Fuel Oil).

El contenido de material mineral se controla, en la mayoría de los grados de fueloil, especificando el contenido de ceniza. Los límites del contenido de ceniza para estos grados de fueloil varían de 0,01 %m (fueloil destilado marino) a 0,15 %m (RFO marino de grado RMK y ASTM D396 fueloil pesado N.º 5). La proporción de un carbón microfino (por ejemplo, uno con 1 %m de contenido de ceniza) que se puede agregar al fueloil y todavía mantenerlo dentro de las especificaciones puede variar considerablemente, es decir, de <1 %m en fueloil destilado marino (también denominado diésel marino) a <15 %m en HFO N.º 5 de ASTM D396, y no se limita en HFO N.º 6 de ASTM D396. A los fines de estos cálculos, se considera que el contenido de ceniza del fueloil es cercano a cero. Por lo tanto, es importante que el carbón microfino se desmineralice (o que se eliminen las cenizas) de manera tan eficaz como sea posible.

En vista de lo anterior, la persona del oficio de nivel medio tiene un prejuicio técnico contra el uso del carbón en fueloils debido a la abundancia percibida de material mineral (o componentes formadores de ceniza) en la mayoría de los carbones.

Tabla 1a. Límites típicos para los parámetros de especificación principales de diversos grados de fueloil

GRADOS DE FUELOIL MARINO															
ISO 8217:2010 Grados de RFO marino o para buques															
			RMA	RMB	RMD	RME	RMG				RMK				
			10	30	80	180	180	380	500	700	380	500	700		
Viscosidad a 50 °C	mm ² /s	máx.	10	30	80	180	180	380	500	700	380	500	700		
Densidad a 15 °C	kg/m ³	máx.	920	960	975	991	991				1010				
Contenido de ceniza	%m	máx.	0,04	0,07			0,1				0,15				
Contenido de azufre	%m	máx.	Zonas de control de emisiones <0,1 %, a nivel global: En transición de 3,5 % a 0,5 % para 2020 sujeto a revisión en 2018												
Agua	%m	máx.	0,3	0,5											
Punto de inflamación	°C	mín.	60												
ISO 8217:2010 Grados de fueloil destilado marino o para buques															
			DMX			DMA			DMZ		DMB				
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	máx.	5500			6000					11.000				
		mín.	1400			2000			3000		2000				
Densidad a 15 °C	kg/m ³	máx.	-			890			890		900				
Contenido de ceniza	%m	máx.	0,01												
Contenido de azufre	%m	máx.	1,0			1,5					2,0				
Agua	%m	máx.	-										0,3		
Punto de inflamación	°C	mín.	43			60									

Tabla 1b. Límites típicos para los parámetros de especificación principales de grados de fueloil para combustión fija

GRADOS DE FUELOIL PARA COMBUSTIÓN FIJA														
			BS 2869						ASTM 396					
			Grados de queroseno		Diésel	Grados de RFO para quemador				Grados de fueloil pesado				
			Clase							N.º 4	N.º 4	N.º 5	N.º 5	N.º 6
			C1	C2	D	E	F	G	H	Ligero		Liger o	Pesado	
Viscosidad a 40 °C	mm²/s	mín.		1,0	1,5	-				1,9	>5,5	-		
		máx.		2,0	5,0	-				5,5	24	-		
Viscosidad a 100 °C	mm²/s	mín.				-	8,201	20,01	40,01			5,0	9,0	15,0
		máx.				8,20	20,00	40,00	56,00			8,9	14,9	50,0
Densidad a 15 °C	kg/m³	mín.		750	820					878	-			
		máx.		840						-				
Contenido de ceniza	%m	máx.			0,01	0,10		0,15		0,05	0,10	0,15	0,15	-
Contenido de azufre	%m	máx.	0,04	0,1	0,1	1,0				-				
Agua	%m	máx.			0,02	0,5	0,75	1,0						
Agua y sedimento	%m	máx.				-				0,5		1,0		2,0
Punto de inflamación	°C	mín.	43	38	56	66				38	55			60

Tabla 1c. Límites típicos para los parámetros de especificación principales de diversos grados de fueloil

Especificaciones para el comercio internacional del fueloil pesado usadas en China								
			Grados nacionales		Grados importados			Mazut
			Craqueado		Destilación directa		Craqueado	M-100
								GOST 10585-99 ¹
Contenido de azufre	%m	máx.	1,5	2,5	1,5	2,5	3,5	²
Viscosidad a 50 °C	mm ² /s	máx.	180					n.a.
Viscosidad a 80 °C		máx.						118
Viscosidad a 100 °C		máx.						50
Densidad a 15 °C	kg/m ³	máx.	980	985	980			890-920
Contenido de ceniza	%m	máx.	0,10					³
Sedimento	%m	máx.	0,10					1,0
Agua	%m	máx.	1,0	0,5	2,0	1,0	0,5	1,0
Punto de vertido	°C	máx.	24	20	24			25 ⁴
Punto de inflamación	°C	mín.	60	66				65

1. El estándar GOST 10585-75 también se usa todavía para el comercio. Este contiene algunos parámetros de especificación agregados que se muestran en *itálica*.

2. Se especifican 7 grados según el contenido de azufre:

I: <0,5 %m, II: <1,0 %m, III: <1,5 %m, IV: <2,0 %m, V: <2,5 %m, VI: <3,0 %m, VII: <3,5 %m.

3. 2 grados: contenido de ceniza bajo: <0,05 %m, más ceniza: <0,14 %m

4. Denominada temperatura de solidificación

Los límites del contenido de agua varían de 0,3 %m (por ejemplo, grado de RFO marino RMA) a 1 %m (grados G y H de combustible para quemador de RFO UK BS 2869). El ASTM D396 especifica agua sumada a sedimento, y el grado de HFO N.º 6 más viscoso tiene un límite de 2 %m para agua sumada a sedimento. La proporción de un carbón microfino (por ejemplo, uno con 2 %m de contenido de agua) que se puede agregar a fueloil y todavía mantenerlo dentro de las especificaciones puede variar considerablemente, es decir, de <15 %m en grado de RFO marino RMA a <50 %m en grados G y H de combustible para quemador de RFO UK BS 2869. Por lo tanto, es importante deshidratar el carbón de manera tan eficaz como sea posible. La Tabla 2 ilustra el rango de los límites máximos que se pueden permitir en diversos combustibles no automotrices según especificaciones ASTM y qué tan bajos deben ser. Estos son límites duraderos que se han requerido desde los años 80 o antes.

Tabla 2. Límites máximos de agua permitidos en diversos combustibles según especificaciones ASTM

ASTM N.º	Especificación estándar	Contenido de agua máximo (o agua + sedimento) permitido
D396-16	Para fueloils	Límites de agua + sedimento: 0,05 %m de grados N.º 1, N.º 2 y B6-B20 (grados de destilado). 0,5 %m para grado N.º 4. 1,00 %m para grado N.º 5. 2,00 %m para grado N.º 6 (los N.ºs 4-6 son fueloils residuales).
D975-16a	Para fueloils diésel	Límite de agua + sedimento de 0,05 %m en N.ºs 1-D y 2D, pero de 0,5 %m en 4D para motores de velocidad baja y media, la sección X8.2 es una directriz sobre el control y la eliminación del agua.
D3699-13BE01	Para queroseno	No hay un límite cuantitativo de agua, pero “debe estar esencialmente libre de agua”
D7467-15ce1	Para fueloil diésel, mezcla biodiésel (B6 a B20)	Límite de agua + sedimento de 0,05 %m, según Fueloil diésel, sección X4 es una directriz sobre el control y la eliminación del agua.
D6751-15ce1	Para componentes de mezcla de combustible biodiésel (B100) para combustibles de destilación media	Contenido de agua <0,05 %v

En vista de lo anterior, la persona del oficio de nivel medio sería disuadida de considerar la inclusión de material particulado, en particular carbón, en fueloils debido

a la necesidad de mantener bajo el contenido de agua (por ejemplo, $<2\text{ }\%m$), entre otras consideraciones.

La proporción de un carbón microfino (por ejemplo, uno con $0,5\text{ }\%m$ de contenido de azufre) que se puede agregar a fueloil solo está limitada por las especificaciones de fueloil con límites de contenido de azufre por debajo de $0,5\text{ }\%m$.

La mayoría de las especificaciones de fueloil permiten un contenido de azufre de $1\text{ }\%m$ o más; en estos casos, agregar carbón microfino es beneficioso y reducirá el contenido de azufre del combustible y los óxidos de azufre asociados emitidos por los dispositivos de combustión que usan fueloil que contiene carbón microfino. Hasta hace poco, para las especificaciones de fueloil que se muestran más adelante, el nivel de agregado de carbón microfino solo estaba limitado por el contenido de azufre en RFO marino suministrado en zonas de control de emisiones, y, en este caso, a $<20\text{ }\%m$.

Sin embargo, el 27 de octubre de 2016, la Organización Marítima Internacional votó para que se adoptara un límite global de azufre máximo de $0,50\text{ }\%m$ para los combustibles para buques desde 2020. Por eso, el nivel de azufre en el mercado global de combustible marino se reducirá de $3,50\text{ }\%m$ a $0,50\text{ }\%m$. Cumplir estos nuevos requisitos tendrá un enorme impacto en la configuración y las operaciones de refinería, y, por lo tanto, costos. También hay una alternativa que permite el uso de medidas de reducción en barcos (por ejemplo, lavado de gases de chimenea de escape), o regímenes de comercio de derechos de emisión de azufre, para dar un rendimiento ambiental equivalente a la quema de combustibles de menor contenido de azufre.

Se conoce mejorar los finos de carbón mediante la mezcla con fueloil cuando los finos de carbón están en su estado natural. Sin embargo, en su estado natural, los finos de carbón, en general, contienen niveles de componentes formadores de ceniza y azufre que los tornarían no adecuados para mezclar con fueloils que deben cumplir las especificaciones de fueloil y los límites de emisiones actuales establecidos para funcionar de manera eficaz en quemadores y calderas diseñados para fueloil. Asimismo, la cantidad de agua presente en los finos de carbón (aproximadamente $35\text{ }\%m$) tampoco es adecuada para usar en fueloils.

Hasta el día de hoy, no ha sido posible producir económicamente una mezcla de carbón y fueloil que pueda cumplir las especificaciones de fueloil que requieren un contenido de material mineral muy bajo y tamaños de partícula predominantemente de $<10\text{ }\mu m$ (con preferencia, principalmente $<2\text{ }\mu m$), es decir, mucho más pequeños que el límite superior de 500 micrómetros asociado con el carbón “ultrafino”.

La información publicada hasta el momento con respecto a la dispersión de finos de carbón en fueloil no ha abordado la adecuación para el uso en calderas de fueloil, sino que se ha enfocado en reducir los riesgos de combustión espontánea, en especial para lignito, simplificar el transporte mediante capacidad de bombeo mejorada, y mejorar la combustión en calderas de carbón, a menudo mediante el uso de emulsiones de combustible y agua que contienen carbón y fueloil.

El material particulado, en particular, los finos de carbón o finos de carbón microfinos para el uso en la presente invención, en general, tienen un contenido de agua bajo (de manera adecuada, <15 %m, <10 %m, <5 %m, <3 %m, <2 %m, <1 %m, <0,5 %m, de la masa total de la composición de combustible) y un contenido de ceniza bajo (de manera adecuada, <10 %m, <5 %m, <2 %m, <1 %m, <0,5 %m, de la masa total de la composición de combustible).

La desmineralización (o eliminación de ceniza) y deshidratación del material particulado, en particular, 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 conocidas en el estado de la técnica. El material particulado o finos de carbón deshidratados también se pueden proporcionar como una torta que comprende partículas en un solvente de hidrocarburos, en donde el agua se eliminó mediante el uso de uno o más solventes hidrófilos. La reducción del contenido de ceniza mineral en los finos de carbón se describe, por ejemplo, en US4537599, US 20110174696 A1, US2016/082446 y Osborne D. *et al.*, Two decades of Jameson Cell installations in coal, (17th International Coal Preparation Congress, Estambul, 1–6 de octubre de 2013).

De manera alternativa, ciertas vetas de carbón producen carbón que tiene un contenido adecuado de ceniza, y potencialmente de agua. El tratamiento adecuado de este carbón para producir finos de carbón del tamaño de partícula requerido también sería adecuado para la invención.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el producto de microfinos de carbón deshidratado y desmineralizado (o sin ceniza) es particularmente adecuado para proporcionar un fueloil mezclado que todavía pueda cumplir las especificaciones requeridas para el uso en calderas fijas y marinas diseñadas para fueloil, con un nivel aceptable de agua, material mineral, azufre y tamaño de partícula.

La presente invención mezcla (es decir, suspende o dispersa) la materia particulada sólida, de manera adecuada, carbón microfino desmineralizado (o sin

ceniza) y deshidratado/desaguado, en fueloil. Esto no solo mejora el producto de material particulado y reduce el costo general del fueloil pesado, sino que también mantiene características de emisión deseables (es decir, emisiones de ceniza y azufre bajas) y operabilidad satisfactoria en calderas. La cantidad de material particulado, de manera adecuada, carbón microfino, que se puede mezclar con el fueloil, en general, se determina por el contenido de componentes formadores de ceniza, agua y azufre. El concepto se ha demostrado con mezclas de 10 %m de microfinos de carbón en fueloils residuales. La cantidad de material particulado mezclado puede estar en una medida mucho mayor que el 10 %m de la mezcla, por ejemplo, hasta un 30 %m, 40 %m, 50 %m, 60 %m o más.

Debido a la naturaleza particulada fina del material particulado, de manera adecuada, carbón microfino, se ha descubierto que no hay una sedimentación significativa de los sólidos en almacenamiento a largo plazo, más que varios meses, a temperaturas ambiente. Las partículas también pueden pasar a través de filtros usados en sistemas que usan fueloils, tales como fueloils residuales, diésel marino, combustible para calefacción de diésel y combustible para calefacción de queroseno.

Cualquier tamaño de partícula del material particulado, de manera adecuada, finos de carbón, que sea adecuado para mezclar con fueloil se considera abarcado por la invención. De manera adecuada, el tamaño de partícula del material particulado está en el rango ultrafino. De la manera más adecuada, el tamaño de partícula del material particulado está en el rango microfino. Específicamente, el tamaño de partícula promedio máximo puede ser como máximo alrededor de 50 μm . De manera más adecuada, el tamaño de partícula promedio máximo puede ser como máximo alrededor de 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 .

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 material particulado, de manera adecuada, finos de carbón, que sea adecuado para mezclar con fueloil se considera abarcado por la invención. De manera adecuada, el tamaño de partícula de la mezcla con fueloil está en el rango ultrafino. De la manera más adecuada, el tamaño de partícula del material particulado está en el rango microfino. Específicamente, el tamaño de partícula máximo puede ser como máximo alrededor de 50 μm . De manera más adecuada, el tamaño de partícula máximo puede ser como máximo alrededor de 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.

Preparar partículas de carbón deshidratadas y con contenido de ceniza bajo que tengan un tamaño de partícula promedio de $<5 \mu\text{m}$ listas para dispersar en combustibles requiere combinar etapas de flotación por espuma, triturado, molienda y mezcla. El procedimiento puede diferir dependiendo de si la fuente es un depósito de finos de carbón o un carbón de producción. Para los depósitos de finos de carbón, puede haber una molienda gruesa antes de la flotación por espuma que, a su vez, va seguida de una molienda fina húmeda de carbón a tamaños significativamente por debajo de las normas de la industria, antes de las etapas de deshidratación. Para el carbón húmedo con contenido de ceniza bajo, la trituración y la molienda gruesa también deben ir seguidos de técnicas de molienda húmeda que no se usan normalmente para el carbón, con una deshidratación final. Para el carbón con contenido de ceniza bajo, con un contenido de humedad *in situ* bajo, la trituración y la molienda se pueden llevar a cabo en seco, seguidos de una eliminación de agua mínima o sin ella.

Esta tecnología mejora el producto de finos de carbón. El costo general del fueloil se reduce, así como la cantidad de fueloil por unidad de composición de combustible mezclada.

La cantidad de material particulado, de manera adecuada, carbón o carbón microfino, que se puede mezclar con el fueloil es al menos 0,1 % en peso, de manera adecuada, al menos 1 % en peso, 5 % en peso, en general, alrededor de 10 % en peso o 20 % en peso, como máximo 70 % en peso, de manera adecuada, como máximo 60 % en peso, de manera opcional, como máximo 50 % en peso, 40 % en peso, 30 % en peso.

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 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 un filtro de tambor de vacío giratorio o una prensa de filtro. La torta mojada de carbón microfino resultante se puede secar térmicamente o mecánicamente hasta una forma de polvo o se puede peletizar antes de secar. Para la peletización, se agregó un modificador específico a la torta de filtro en una mezcladora para optimizar la peletización, y la torta modificada se transportó a una extrusora en donde se comprimió en pelets. Luego, los pelets de carbón desmineralizado se secaron térmicamente llevándolos, mediante una cinta transportadora sellada y un elevador de cangilones, a un secador de pelets vertical en donde un aire de proceso caliente desprovisto de oxígeno se sopló directamente a través de los pelets de carbón microfino.

De esta manera se prepararon los carbones microfinos 1, 3, 4b, 5, 7 y 8, véase la Tabla 3. Su tamaño de partícula disminuyó en el orden:-

- carbón 3 ($d_{90} = 14,2 \mu\text{m}$) > carbón 1 ($d_{90} = 12,0 \mu\text{m}$) > carbón 4b ($d_{90} = 8,0 \mu\text{m}$) > carbón 7 ($d_{90} = 6,7 \mu\text{m}$) > carbón 5 ($d_{90} = 5,1 \mu\text{m}$) > carbón 8 ($d_{90} = 4,3 \mu\text{m}$).

Los carbones D, F, 5, 6 y 8 son ejemplos de carbones con contenidos de ceniza muy bajos de 1,4 %m, 1,5 %m, 1,5 %m, 1,8 %m y 1,6 %m, respectivamente. El carbón 7 tiene un contenido de ceniza excepcionalmente bajo de tan solo 0,8 %m. Las especificaciones de contenido de ceniza del fueloil varían de 0,01 %m (fueloil destilado marino) a 015 %m (RFO marino de grado RMK). Suponiendo que el contenido de ceniza del fueloil es cercano a cero, entonces, las proporciones de los carbones microfinos D, F, 5, 6, 7 y 8 que se pueden agregar a RMK y todavía mantenerlas

dentro de las especificaciones son 10,7 %m, 10,0 %m, 10,0 %m, 8,3 %m 18,8 %m y 9,4 %m, respectivamente. Otra fracción de flotación por espuma, el carbón 7A, preparada junto con el carbón 7 tuvo un contenido de ceniza incluso más bajo de 0,5 %m. De manera similar, no solo se pudo agregar el carbón 7A a RMK a una concentración de hasta 30 %m, sino que se pudo agregar el carbón 7A a fueloil destilado marino a una concentración de hasta 2 %m.

Estas técnicas de preparación también dan como resultado la producción de carbón microfino con un contenido de azufre bajo; los carbones 3 y 8, Tabla 3, son ejemplos de carbones con contenido de azufre bajo de 1,0 %m y 0,9 %m, respectivamente, que se pueden usar fácilmente en la mayoría de los grados de RFO con un límite de azufre de 3,5 %m. El contenido de azufre del carbón 7 de tan solo 0,4 %m es excepcionalmente bajo y podría ser compatible con grados de RFO marino futuros (después de 2020) que requieran un límite de azufre más bajo de 0,5 %m. Debido a la gran inversión de las refinerías que se anticipa para cumplir una especificación de azufre de RFO tan baja, existe ahora una clara oportunidad comercial para el carbón microfino.

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). 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, Fabianinkatu 9 A, PO Box 1220, FI-00130 Helsinki, FIN-00101, Finlandia, o McLanahan Corporation, 200 Wall Street Hollidaysburg, PA 16648, EE. UU.
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. De manera opcional, estos puede estar seguido por molienda de alto cizallamiento de carbón con una mezcladora de alto cizallamiento. Las

mezcladoras de cizallamiento adecuadas son fabricadas por Charles Ross & Son Co., 710 Old Willets Path, Hauppauge, NY 11788, EE. UU. o Silverson Machines, Inc., 355 Chestnut St., East Longmeadow, MA 01028, EE. UU.

3. Reducir la suspensión de $<40\ \mu\text{m}$ a $<1\ \mu\text{m}$ o alrededor de esa medida usando un nanomolino, un molino de clavijas o un molino de discos horizontal: el equipo adecuado es fabricado por NETZSCH-Feinmahltechnik GMBH, Sedanstraße 70, 95100 Selb, Alemania. También se pueden usar los Isamill para reducir el tamaño de partícula a $<5\ \mu\text{m}$ o menos mediante desgaste y abrasión: estos molinos están ampliamente disponibles, pero ya no están en producción.
4. Deshidratar de aproximadamente 50 %m a $<20\ \text{m}$ 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 de deshidratación alternativos incluyen la deshidratación al vacío asistida por vibración (descrita en US2015/0184099) y prensas de filtro, por ejemplo, como las fabricadas por McLanahan Corporation.
5. Deshidratación a $<2\ \text{m}$ 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 ARVOS Group, Raymond Bartlett Snow Division. 4525 Weaver Pky. Warrenville, Illinois 60555, EE. UU. y Swiss Combi Technology GmbH, Taubenlochweg 1, 5606 Dintikon, Suiza.
 - b. las técnicas de deshidratación de solvente con alcoholes, éteres o cetonas como se describen, por ejemplo, en US 3327402, US 4459762 y US 7537700.

Ejemplo 1c – Obtención de 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 $<30\ \text{mm}$.
2. Pulverizar el carbón seco de $<30\ \text{mm}$ a $<45\ \mu\text{m}$ de tamaño o alrededor de esa medida usando molinos de bolas con clasificadores o usando un molino de esmerilado centrífugo (por ejemplo, un molino Lopulco, que está ampliamente

disponible, aunque ya no se fabrica): el equipo adecuado es fabricado por Loesche GmbH, Hansaallee 243, 40549 Düsseldorf, Alemania y British Rema Process Equipment Ltd, Foxwood Close, Chesterfield, S41 9RN, Reino Unido.

3. Reducir a $<1\mu\text{m}$ o alrededor de esa medida con un micronizador de aire (o molino de chorro): el equipo adecuado es fabricado por British Rema.

De esta manera, se prepararon muchas fracciones de tamaños diferentes (carbones 2A-2E) de carbón D que tenían un contenido de ceniza muy bajo de 1,4 %m, véanse las Tablas 3 y 5. Su tamaño de partícula disminuye en el orden:-

- carbón 2E ($d_{90} = 86\ \mu\text{m}$) > carbón 2D ($d_{90} = 21,1\ \mu\text{m}$) > carbón 2C ($d_{90} = 15,1\ \mu\text{m}$) > carbón 2B ($d_{90} = 6,7\ \mu\text{m}$) > carbón 2A ($d_{90} = 4,4\ \mu\text{m}$).

Suponiendo que el contenido de ceniza del fueloil es cercano a cero, entonces, la proporción del carbón microfino D que se puede agregar a RMK y todavía mantenerla dentro de las especificaciones es 10,7 %m. El carbón D es otro ejemplo de un carbón con un contenido de azufre muy bajo de 0,6 %m que se puede usar fácilmente en la mayoría de los grados de RFO.

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

Se obtuvo una torta de carbón microfino en fueloil moliendo carbón seco (por ejemplo, carbón D, Tabla 3) en un molino de medios horizontal Netzsch LME4 o un molino agitador de microesferas de laboratorio “LabStar” con fueloil como el medio líquido a una concentración de sólidos de 40-50 %m en la suspensión.

De esta manera, se prepararon muestras de diferentes tamaños de carbón microfino D con valores d_{90} tan bajos como 10,7 μm y 2,2 μm , respectivamente.

Las mezclas resultantes de diésel y carbón D se dispersaron bien cuando se completó la molienda. Una prueba de dispersión se llevó a cabo a temperaturas ambiente almacenando la suspensión de 40 %m de carbón y diésel en una probeta de 1 litro a temperaturas ambiente. Después de 24 horas, se tomaron muestras de 50 ml de suspensión dispersa de la parte superior, media e inferior de la probeta, y la concentración de carbón se determinó mediante filtración. Los valores para la concentración de carbón de 34,7 %m, 35,2 %m y 40 %m se obtuvieron para las capas superior, media e inferior, respectivamente. Esto mostró que las dispersiones de carbón microfino en diésel permanecieron estables durante al menos 24 horas a temperaturas ambiente. La distribución de tamaño de partícula de las partículas de

carbón en la torta de fueloil se obtuvo mediante dispersión de láser usando el método de dilución descrito en el Ejemplo 15.

Ejemplo 2 – La dispersión de carbón microfino en fueloil se puede lograr mediante la mezcla de alto cizallamiento de diversas formas de carbón microfino.

El polvo de carbón microfino seco (por ejemplo, muestras de carbón 1, 3, 4b, 8 y 5 en la Tabla 3), 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 fueloil usando una mezcladora de alto cizallamiento en un recipiente y se mezclaron con un aditivo para ayudar en la dispersión, si era necesario. 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 fueloils 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, EE. UU., Silversen Machines Inc., 355 Chestnut St., East Longmeadow, MA 01028, EE. UU., y Netzsch-Feinmahltechnik.

En general, este proceso se realizará en: una planta de destilación, un depósito de petróleo o una instalación para el suministro de combustible, una central eléctrica o un sitio de proceso industrial. La dispersión de fueloil y carbón microfino resultante se puede almacenar en tanques con agitación y equipo de calentamiento, puede ser estable durante varios meses a temperaturas ambiente o durante períodos cortos a temperaturas elevadas. El producto también se puede administrar inmediatamente a un equipo de combustión de usuario final.

Ejemplo 3 – Propiedades de las mezclas de carbón microfino con fueloil

Tres fueloils (dos muestras de RFO y un destilado marino, es decir, diésel marino) se mezclaron con muestras de carbón microfino con un aditivo para ayudar en la dispersión y un conjunto de resultados de pruebas analíticas obtenidos para un rango de parámetros de especificación, véase la Tabla 4.

Se analizaron cuatro muestras de carbón microfino derivado de la misma fuente genérica de carbón bituminoso de volatilidad baja de EE. UU. (muestras 1, 3, 4b y 8), junto con tres muestras de carbones bituminosos de volatilidad alta de EE. UU. (muestras 5, 6 y D) y un carbón bituminoso de volatilidad alta de Colombia (muestra F), y otro de Australia (muestra 7).

Las pruebas de caracterización de las muestras de carbón se indican en la Tabla 3. Las muestras de carbón microfino difirieron principalmente en términos de tamaño de partícula y contenido de ceniza:

- La muestra 1 tuvo el contenido de ceniza más alto (8,5 %m); la muestra 4b tuvo un contenido de ceniza ligeramente más bajo (7,0 %m) que la muestra 1;
- La muestra 3 tuvo un contenido de ceniza más bajo (4,5 %m) que la muestra 1 y un tamaño de partícula promedio de 6,2 μm ($d_{50} = 7,0 \mu\text{m}$);
- Las muestras 8, 5, 6, D y F tuvieron un contenido de ceniza mucho más bajo (1,4 %m a 1,8 %m);
 - Las muestras D y F tuvieron las partículas de mayor tamaño con d_{50} de 16 μm a 17 μm ;
 - Las muestras 8 y 5 tuvieron las partículas de menor tamaño con d_{50} de 1,8 μm y 1,5 μm , respectivamente.
- Las muestras 6 y 7 tuvieron partículas de tamaño relativamente pequeño con d_{50} de 3,4 μm y 3,2 μm , respectivamente, pero la muestra 7 tuvo el contenido de ceniza más bajo (0,8 %m) de todas las muestras.

Las muestras 1 y 3 se derivaron de la misma fuente de carbón bituminoso de volatilidad baja, las muestras 5 y 6 de dos fuentes diferentes de carbón bituminoso de volatilidad alta, y los resultados de las pruebas de caracterización se indican en la Tabla 3. (n.a. = aún no disponible). Todas las muestras de carbón microfino, excepto D y F, tuvieron >99 % de las partículas por debajo de 20 μm en diámetro. La muestra 5 tuvo la proporción más alta (30 %m) de las partículas de carbón microfino por debajo de 1 μm .

Tabla 3. Resultados de la prueba de caracterización para muestras de carbón microfino (n.d. = no determinado)

N.º de muestra			1	3	4b	8	5	6	D**	F	7
Clase de carbón			Bituminoso de baja volatilidad				Bituminoso de alta volatilidad				Bituminoso de alta volatilidad
País de origen			EE. UU.							Colombi a	Australia
Contenido de ceniza	base seca	%m	8,5	4,5	7,0	1,6	1,5	1,8	1,4	1,5	0,8
Valor calorífico	base seca	Btu/l b	13.500	14.860	14.590	15.050	14.320	13.800	14.570	14.020	14.450
Energía específica total		MJ/k g	n.d.	34,6	33,6	35,0	33,3	32,1	33,9	32,6	33,6
Materia volátil	base seca libre de cenizas	%m	n.d.	21,9	19,9	19,8	35,1	34,6	38,0	39,8	32,6
Azufre	base seca		0,9	1,0	0,2	0,9	1,4	0,9	0,6	n.d.	0,4
Carbono			n.d.	86,6	83,3	86,6	83,3	n.d.	80,0	79,1	84,5
Hidrógeno				4,8	4,1	4,5	5,2		5,7	5,4	5,8
Distribución de tamaño de partícula*	Diámetro promedio	µm	8,5	6,2	n.a.	1,8	2,2	5,0	n.d.	n.a.	n.d.
	d50		5,8	7,0	3,2	1,8	1,5	3,4	16,5	16,8	3,2
	d90		12,0	14,2	8,0	4,3	5,1	12	86	71	6,7
	d95		14,6	16,8	11,1	5,8	n.d.	n.d.	117	90	7,8
	d98		17,3	21,2	39	9,6			153	111	9,0
	d99		20,0	26	58,1	17,5			176	125	10
	<100 µm	% en volu men	100	100	99,99	100	100	100	94	98	100
	<20 µm		99	98	99	99	100	99	n.d.	n.d.	n.d.
	<10 µm		82	80	95	98	99	87	40	62	100
	<1 µm		7	1	11	23	30	13	2	2	8

* distribuciones de tamaño de partícula determinadas mediante dispersión de láser; muestra 3 en xileno, muestras 4b, 5, 6, 7 y 8 en agua, el resto en diésel

** Carbones 2A-2E son fracciones de tamaño preparadas de carbón D mediante diferentes métodos de molienda.

Un aumento, tanto en la densidad como en la viscosidad, se observó de la adición de tres muestras de carbón microfino 3, 4b y 8, Tabla 4. La densidad aumentó más rápido para la muestra 3 > muestra 4b > muestra 8; lo que puede estar asociado a cambios en el tamaño de partícula. Sin embargo, existió una pequeña diferencia en la tasa de aumento de la viscosidad entre las muestras 3 y 8, lo que sugiere que la reducción de tamaño de partícula de carbón de un diámetro promedio de 6,2 μm a 1,8 μm tuvo sorprendentemente poco impacto sobre la viscosidad. El aumento de la viscosidad para la muestra 4b fue menor que para los otros dos carbones, y esto se puede atribuir al mayor contenido de ceniza de este carbón.

Un aumento pequeño en la densidad se observó de la adición de 10 %m de la muestra de carbón microfino 1 a RFO-I muy pesado de 999,5 kg/cm^3 a 1026,9 kg/cm^3 a 15 °C (con resultados análogos obtenidos para la densidad a 60 °C) y un aumento pequeño correspondiente en la viscosidad de 881 a 1128 CSt a 50 °C).

Un aumento muy pequeño, pero detectable, en la densidad se observó de la adición de 1 %m de la muestra de carbón microfino 1 a diésel marino de 0,8762 g/cm^3 a 0,8769 g/cm^3 a 15 °C (con resultados análogos obtenidos para la densidad a 60 °C). Un aumento consistente correspondiente en la viscosidad no fue detectable.

Las Figuras 3 y 2 también muestran los límites de densidad y viscosidad de distintos grados de RFO marino.

El impacto de los aumentos de la densidad y viscosidad de la adición de carbón microfino correspondían aproximadamente a la diferencia en la densidad y viscosidad entre grados adyacentes de fueloil (Tablas 1a a 1c). Se descubrió sorprendentemente que la adición de 10 %m de carbón microfino solo cambia el grado de fueloil al siguiente grado de fueloil más pesado. Por ende, RFO-II, que es un grado RMK 380, se convirtió en RMK 700 cuando se agregó 5 %m de carbón microfino 3 o 5 %m de carbón microfino 8. Cuando la densidad excedió 1010 kg/m^3 y la viscosidad excedió 700 mm^2/s , la aplicación de RFO y carbones microfinos a equipo marino y fijo se volvió más limitada, y la tasa a la que los carbones microfinos particulares aumentan la densidad y viscosidad se puede volver más importante que el contenido de ceniza para determinar la cantidad máxima de carbón microfino que se puede admitir en la práctica.

A pesar de que la adición de carbón microfino a RFO aumentó la viscosidad, de manera inesperada, un descubrimiento positivo fue que el punto de vertido de RFO no se vio afectado relativamente por la adición de carbón microfino, Tabla 3. Nótese que la repetibilidad y reproducibilidad de la determinación del punto de vertido de RFO

fueron 2,6 °C y 6,6 °C, respectivamente, por lo tanto, un valor de 3 °C o 9 °C no fue significativamente diferente a 6 °C. Por ende, ninguna de las muestras 3 ni 4b afectaron significativamente el punto de vertido a una concentración de 10 %m. Sin embargo, la adición de 10 %m y 15 %m de la muestra de carbón 8 del tamaño de partícula más pequeño produjo un punto de vertido ligeramente más alto de 12 °C. De manera similar, el punto de vertido de diésel marino no se vio afectado por la adición de 1 %m de carbón microfino.

Tabla 4. Resultados de las pruebas analíticas para RFO, diésel marino y sus mezclas con carbón microfino (n.m. = no medible, n.d. = no determinado, todas las muestras contenían un aditivo dispersante de fueloil en una concentración baja)

Prueba	Método	Unidades	RFO-III	RFO-II							RFO-I		Diésel marino	
N.º de muestra:			Ninguno	Ninguno	3		4b	8			Ninguno	1	Ninguno	1
Concentración de carbón		%m			5	10	10	5	10	15		10		1,0
Densidad														
60 °C	ASTM D4052	kg/m³	n.d.	n.d.							970,0	997,6	845,3	846,0
15 °C	ASTM D4052		986,3	989,9	1004,8	1018,1	1015,2	998,2	1012,7	1029,4	999,5	1026,9	876,2	876,9
Viscosidad cinemática														
25 °C	ASTM D445	cSt	n.d.	2791	n.d.									
50 °C			380	310	574	688	637	562	700	890	881	1128	2,909	
100 °C			44,2	35,7	44,9	56,3	54,0	47,8	58,3	79,7	60,2	104,4	1,356	
120 °C			19,1	20,2	n.d.									
Azufre	IP336	%	1,13	3,17	n.d.									
Ceniza	ASTM D482	%	<0,001	<0,001	n.d.							1,43	<0,001	0,022
Punto de vertido	ASTM D97	°C	18	6	3	6	3	9	12	12	12	12	-45	-45
Punto de inflamación	ASTM D93	°C	127	108	123	126	n.d.	120	121	132	n.m.	154	71	80
Número de ácido total	ASTM D664	mg KOH/g	<0,1	0,3	0,12	0,01		0,03	0,35	0,26	0,782	0,791	0,031	0,035
Corrosión de cobre	ASTM D130	Calificación	n.d.	n.d.	n.d.						1A	1A	1A	1A

El punto de inflamación de RFO y diésel marino se mejoró (es decir, valor más alto) mezclando carbón microfino con el fueloil base, Ejemplo 7 y Figura 4. La adición de 5 %m de las muestras de carbón 3 u 8 aumentó el punto de inflamación de RFO-II en 15 °C y 12 °C, respectivamente, con un aumento adicional en los puntos de inflamación que se mostró para concentraciones de 10 %m de las muestras de carbón 3 u 8 y 15 %m de la muestra de carbón 8. De manera similar, el punto de inflamación se mejoró en 9 °C agregando solo 1 %m de la muestra de carbón microfino 1 (no se muestra). Esta capacidad para manipular el punto de inflamación de la mezcla de carbón y fueloil puede ser útil para hacer que la mezcla vuelva a cumplir la especificación cuando el fueloil no mezclado no la cumple. Actualmente, no hay aditivos de combustible disponibles en el comercio que se puedan usar para ajustar el punto de inflamación de manera predecible. La capacidad para manipular el punto de inflamación de la mezcla de carbón y fueloil puede ser útil para hacer que la mezcla vuelva a cumplir la especificación cuando el fueloil no mezclado no la cumple.

El número de ácido total (TAN), una medición de la acidez de RFO, se puede mejorar mediante la adición de carbón microfino, Ejemplo 8, aunque no se observó una mejora consistente de todas las mezclas analizadas. En ningún caso el TAN se deterioró debido a la adición de carbón microfino. Por un lado, el carbón 3 redujo progresivamente el valor TAN de RFO-II de 0,3 a 0,12 a 0,01 mg KOH/g de combustible a medida que la concentración se aumentaba de 0 a 5 %m a 10 %m. Sin embargo, una reducción marcada en TAN por el carbón 8 con una adición al 5 %m de 0,3 a 0,03 mg KOH/g de combustible fue seguida de valores de 0,5 y 0,26 mg KOH/g de combustible a 10 %m y 15 %m, respectivamente, que son proporcionales a los del combustible base solo.

Ejemplo 4 – Viscosidad de las mezclas de RFO con un carbón bituminoso de volatilidad alta de tamaños de partícula diferentes

Se mezcló RFO-II con 5 muestras de carbón microfino de tamaño de partícula diferente derivadas del carbón D (muestras 2A-2E), y la viscosidad se midió para determinar concentraciones de hasta 15 %m, Tabla 5, y Figuras 2a y 2b. La Tabla 3 indica los detalles analíticos de todos los carbones principales investigados en adelante, que incluyen carbón D de origen. Como se muestra en la Figura 3, la viscosidad de las mezclas de RFO-II y carbón aumentó a medida que la concentración de carbón aumentaba, pero hubo tasas de aumento de la viscosidad notablemente diferentes. De hecho, las diferencias en el tamaño de partícula tuvieron más impacto sobre la viscosidad que el aumento de la concentración de carbón.

La tasa de aumento de la viscosidad fue menor para el carbón 2E que, a su vez, fue menor que la tasa para 2D < 2C < 2B y 2A. Este orden coincidió con la mayoría de las medidas del tamaño de partícula que aumentaban en el orden 2E > 2D > 2C > 2B > 2A. Por ende, el aumento de la viscosidad de las mezclas de RFO y carbón microfino fue inversamente proporcional al tamaño de partícula. Cabe destacar que la viscosidad y el tamaño de partícula se indicó para la mezcla de 2A y 2B: a pesar de que 2A tuvo un d50 y d90 más bajos que 2B, y contenía 35 % de partículas menores de 1 µm, contenía menos partículas <10 µm que 2B y sus valores d95, d98 y d99 eran más altos.

Tabla 5. Resultados de la viscosidad para la mezcla de RFO-II con fracciones de tamaño de partícula de carbón diferentes de carbón bituminoso D de volatilidad alta.

% de carbón en RFO-II	Código de carbón (en orden de tamaño de partícula creciente)				
	2A	2B	2C	2D	2E
	Viscosidad cinemática a 40 °C				
0	310	310	310	310	310
5	512	623	583	561	461
10	956	779	746	626	465
15	1136	1248	775	703	554
	Tamaño de partícula en µm				
d50	1,3	2,7	4,0	6,9	16,5
d90	4,4	6,7	15,1	21,1	86
d95	12,5	8,3	16,7	28,3	117
d98	81	10,2	51	41,4	153
d99	128	11,4	95	61	176
tamaño	%				
<100 µm	99	100	99	99,93	94
<10 µm	94	98	83	70	40
<1 µm	35	14	7	4,5	2

Las Figuras 2a y 2b también muestran los límites de viscosidad de algunos grados de RFO marino. El impacto del aumento de la viscosidad de la adición de carbón microfino puede corresponder a la diferencia en la viscosidad entre grados adyacentes de fueloil (Tablas 1a a 1c). Se descubrió sorprendentemente que la adición de 5 %m o 10 %m de carbón microfino solo puede cambiar el grado de fueloil a grados de fueloil de viscosidad más alta. Por ende, RFO-II, que es un grado RMG 380, se convirtió en un grado 500 cuando se agregó hasta 10 %m de carbón microfino

2E, y RFO-II se convirtió en un grado 700 cuando se agregó 5 %m de 2B, 2C, 2D o 2E.

Como el límite superior para la viscosidad de RFO usado en la mayoría de los barcos es 700 cSt a 50 °C, y para la mayoría de las calderas fijas es aproximadamente 60 cSt a 100 °C (por ejemplo, RFO-I), el aumento de la viscosidad limitará la concentración de carbón más alta que se puede usar. De manera similar, debido a que el tamaño de partícula a su vez influye en el aumento de la viscosidad, entonces la distribución de tamaño de partícula se vuelve un factor fundamental para determinar una concentración aceptable de carbón microfino en RFO. A pesar de que las partículas menores de 1 micrómetro aumentaron la viscosidad de RFO más rápido cuando la concentración se aumentaba, se pueden admitir concentraciones sorprendentemente altas de partículas menores de 1 micrómetro, por ejemplo, con RFO-II, una mezcla de aproximadamente 8 %m de carbón 2A, que contiene como máximo 35 % de partículas menores de 1 micrómetro sería aceptable para uso marítimo.

Ejemplo 5. Densidad de las mezclas de RFO con carbones de distinto grado de tamaños de partícula diferentes

Se mezcló RFO-II con 3 muestras de carbón microfino de tamaños de partícula diferentes derivado del carbón D (muestras 2A - 2E) y con carbones 3, 4b, 7 y 8. La densidad se midió para concentraciones de hasta 15 %m, Tabla 6. Como se muestra en la Figura 3, la densidad de las mezclas de RFO-II y carbón aumentó a medida que la concentración de carbón aumentaba, pero hubo un rango más amplio de tasas de aumento de la densidad.

En contraste con los cambios de la viscosidad, las diferencias en el tamaño de partícula tuvieron menos impacto sobre la densidad que el aumento de la concentración de carbón. La tasa de aumento de la densidad menor para el carbón 2E, fue aproximadamente la misma para 2D y 2C, en donde la tasa para los carbones 3, 7 y 8 fue la más alta. Este orden estaba aproximadamente en línea con el aumento del tamaño de partícula. Por ende, el aumento de la densidad de las mezclas de RFO y carbón microfino fue inversamente proporcional al tamaño de partícula.

Tabla 6. Resultados de la densidad para la mezcla de RFO-II con fracciones de tamaño de partícula de carbón diferentes de carbones bituminosos de volatilidad alta 2 y 7, y carbones bituminosos 3, 4a y 8 de volatilidad baja. (Los datos de tamaño de partícula para estos carbones se indican en las Tablas 5 y 3).

% de carbón en RFO-II	N.º de muestra (en orden de tamaño de partícula creciente)						
	2A	8	2B	7	4b	2C	3
	Densidad a 15 °C, kg/m ³						
0	989,9	989,9	989,9	989,9	989,9	989,9	989,9
5	992,9	998,2	1000,7	1008,0		1000,6	1004,8
10	1003,8	1012,7		1017,1	1015,2	1004,6	1018,1
15	1011,2	1029,4		1024,4		1020,6	

Las Figuras 3a y 3b también muestran los límites de densidad de distintos grados de RFO marino. Al igual que con la viscosidad, el impacto de los aumentos de la densidad por la adición de carbón microfino también puede corresponder a la diferencia en la densidad entre grados adyacentes de fueloil (Tablas 1a a 1c). Nuevamente, se descubrió de manera sorprendente que la adición de 10 %m de carbón microfino solo cambia el grado de fueloil a un grado de fueloil de densidad más alta. Por ende, RFO-II, que es un grado RMG, se convirtió en un grado RMK cuando se agregó 5 %m de cualquiera de los carbones microfinos 2A-2E.

El límite superior para la densidad de RFO usado en la mayoría de los barcos es, en la práctica, 1250 kg/m³ a 15 °C, que se determina mediante el límite operativo superior para el tipo de centrífuga más comúnmente usado (tipo Alcap). Algunas centrífugas de fueloil más antiguas tienen un límite operativo superior de 1010 kg/m³ a 15 °C. Las especificaciones de fueloil para calderas fijas, en general, no incluyen un requisito de densidad máxima.

Cuando aumenta la densidad y viscosidad, la aplicación de RFO y carbones microfinos a equipo marino y fijo se puede volver más limitada, y la tasa a la que los carbones microfinos particulares aumentan estos parámetros se puede volver tan importante como el contenido de ceniza para determinar la cantidad máxima de carbón microfino que se puede admitir en la práctica.

Ejemplo 6. Punto de vertido de las mezclas de RFO con carbones de distinto grado de tamaños de partícula diferentes

El punto de vertido se midió para mezclas de RFO-II con un grupo similar de carbones a los que se usaron para el Ejemplo 5. Los resultados se muestran en la Tabla 7. A pesar de que la adición de carbón microfino a RFO aumentó la viscosidad, el descubrimiento positivo inesperado fue que el punto de vertido de RFO solo aumentó en una pequeña cantidad cuando se agregó carbón microfino.

La repetibilidad y reproducibilidad de la determinación del punto de vertido de RFO fueron 2,6 °C y 6,6 °C, respectivamente, por lo tanto, un valor de 3 °C o 9 °C no

fue significativamente diferente a 6 °C. Por ende, ninguna de las muestras 3 ni 2C afectaron significativamente el punto de vertido a concentraciones de hasta 10 %m y 15 %m, respectivamente. Sin embargo, la adición de 10%m y 15%m de las muestras de carbón 2A, 8, 2B y 8 produjo un punto de vertido ligeramente más alto de 12°C. Las últimas cuatro muestras de carbón tuvieron tamaños de partícula más pequeños que los carbones 2C y 3, lo que indicó que el aumento del punto de vertido para mezclas de RFO fue mayor que para carbones con el tamaño de partícula más pequeño, que fue consistente con los aumentos de la viscosidad más altos observados para tamaños de partícula de carbón más pequeños a la misma concentración de carbón, Ejemplo 4.

Tabla 7. Resultados del punto de vertido para la mezcla de RFO-II con fracciones de tamaño de partícula de carbón diferentes de carbones bituminosos 2 y 7 de volatilidad alta, y carbones bituminosos 3 y 8 de volatilidad baja. (Los datos de tamaño de partícula para estos carbones se indican en las Tablas 5 y 3).

% de carbón en RFO-II	N.º de muestra (en orden de tamaño de partícula creciente)					
	2A	8	2B	7	2C	3
	Punto de vertido, °C					
0	6	6	6	6	6	6
5	9	9	6	6	6	3
10	12	12	9	12	9	6
15	12	12	12	12	6	n.d.

Ejemplo 7. Punto de inflamación de las mezclas de RFO con carbones de diferente grado de tamaños de partícula diferentes

En el Ejemplo 3, se analizó que el punto de inflamación de diésel marino y RFO se podría mejorar considerablemente (es decir, valor más alto) por la mezcla de carbón microfino 1 con el combustible base, (Tabla 4). El punto de inflamación se midió para mezclas de RFO-II con un grupo similar de carbones a los que se usaron para el Ejemplo 6. Los resultados se muestran en la Tabla 8 y la Figura 4.

Tabla 8. Resultados del punto de inflamación para la mezcla de RFO-II con fracciones de tamaño de partícula de carbón diferentes de carbones bituminosos 2 y 7 de volatilidad alta, y carbones bituminosos 3 y 8 de volatilidad baja. (Los datos de tamaño para estos carbones se indican en las Tablas 3 y 5).

% de carbón en RFO-II	N.º de muestra (en orden de tamaño de partícula creciente)					
	2A	8	2B	7	2C	3
	Punto de inflamación, °C					
0	108	108	108	108	108	108
5	120	120	108	121	130	123
10	128	121	121	125	150	126
15	125	132	129	129	150	n.d.

En 5 de las 6 muestras de carbón analizadas, la adición de solo 5 %m de carbón microfino aumentó el punto de inflamación de la mezcla de RFO en más de 10 °C de 108°C en RFO-II solo a más de 120 °C. Otras adiciones de carbón de 10 %m y 15 %m a RFO-II aumentaron más el punto de inflamación a valores de alrededor de 125 °C y 130 °C, respectivamente. En un caso, carbón 2C, el punto de inflamación se elevó hasta 150 °C mediante la adición de 10 %m y 15 %m (Figura 4).

Estos son aumentos significativos para un parámetro que puede ser un parámetro de especificación limitativo en la fabricación en refinería de RFO. La capacidad para manipular el punto de inflamación de la mezcla de carbón y fueloil puede ser útil para que hacer que la mezcla vuelva a cumplir la especificación cuando el fueloil no mezclado no la cumple. Para ayudar con contexto, no hay aditivos de combustible disponibles en el comercio que se pueden usar para ajustar el punto de inflamación de manera predecible.

Ejemplo 8. Número de ácido total de las mezclas de RFO con carbones de diferente grado de tamaños de partícula diferentes

El número de ácido total (TAN), una medición de la acidez de RFO, se puede mejorar mediante la adición de carbón microfino, Tabla 9, aunque no se observó una mejora consistente de todas las mezclas analizadas. Por un lado, el carbón 3 redujo progresivamente el valor TAN de RFO-II de 0,3 a 0,12 a 0,01 mg KOH/g de combustible a medida que la concentración se aumentaba de 0 a 5 %m a 10 %m. Sin embargo, una reducción marcada en TAN por el carbón 8 con una adición al 5 %m de 0,3 a 0,03 mg KOH/g de combustible fue seguida de valores de 0,35 y 0,26 mg KOH/g de combustible a 10 %m y 15 %m, respectivamente, que son proporcionales a los del combustible base solo.

Tabla 9. Número de ácido total (TAN) para mezcla de RFO-II con fracciones de tamaño de partícula de carbón diferentes de carbones bituminosos 3 y 8 de volatilidad baja y alta. (Los datos de tamaño para estos carbones se indican en las Tablas 3 y 5).

% de carbón en RFO-II	N.º de muestra	
	8	3
	TAN, mgKOH/g	
0	0,30	0,30
5	0,03	0,12
10	0,35	0,01
15	0,26	n.d.

Ejemplo 9. Estabilidad de dispersión de mezclas de RFO y carbón microfino

Un aparato de acero inoxidable se diseñó para analizar la dispersión de muestras de carbón microfino en RFO, Figura 4. Se incluyeron tres puertos para extraer muestras a 15, 30 y 45 cm por encima de la base del recipiente de mezcla. El aparato se precalentó hasta 80 °C, ya que el RFO analizado era demasiado viscoso a 25 °C para dispersar el carbón microfino. Las mezclas de 10 %m de carbón microfino secado al aire y RFO, más un aditivo dispersante de fueloil, se mezclaron por cizallamiento a una velocidad de 8000 a 9000 rpm en diferentes intervalos de tiempo de 10 a 60 minutos, luego se dejaron reposar a 80 °C durante períodos de 1 hora a 7 días. El líquido dispersado se tomó de cada puerto de muestreo y se filtró en caliente a través de un lecho de sinterización para recolectar el material sólido, y el peso del material sólido se pesó de acuerdo con IP 375. La misma concentración de sólido en las muestras superior, media e inferior indica una buena dispersión. En algunos casos, se realizó una medición adicional en el fondo real del recipiente de mezcla. Los resultados de una serie de pruebas de dispersión en mezclas de RFO II y la muestra de carbón 3 se indican en la Tabla 10.

Los resultados demuestran que se pueden producir dispersiones de 10 %m de carbón microfino en RFO. Estas dispersiones eran estables hasta 48 horas si se preparaban mediante mezcla de cizallamiento con un aditivo dispersante durante 60 minutos (prueba 8). Se obtuvieron tiempos de estabilidad más cortos de 24 horas si solo se llevaron a cabo 10 minutos de mezcla (pruebas 1-4).

Una mezcla de 1 %m de carbón microfino y diésel marino, más un aditivo dispersante de fueloil, se mezcló por cizallamiento a 11.000 rpm en una botella de vidrio de muestra de 100 ml durante 20 minutos, luego se dejó reposar a temperatura ambiente durante 1 hora y 24 horas (pruebas 12 y 13). Luego esto se repitió en un baño ultrasónico (pruebas 14 y 15). Después de reposar durante 1 h, una alícuota de 10 ml de la suspensión de partículas de combustible y carbón se tomó con una pipeta Eppendorf de la parte superior (primera) y de la parte inferior (segunda) de la muestra.

Cada alícuota se filtró al vacío a través de filtros de membrana de nitrato de celulosa de 0,8 μm previamente pesados usando un matraz Buchner de vidrio sinterizado. El residuo sólido y el filtro se lavaron cuatro veces con n-heptano antes de volver a pesarlo, después de un mínimo de 24 h de tiempo de secado, para determinar la masa de sólidos no disueltos en cada alícuota y, por ende, la uniformidad de la dispersión

Los resultados muestran que las dispersiones de 1 %m de carbón microfino en diésel marino se pueden producir y son estables durante al menos 1 hora. Una dispersión más uniforme se obtuvo si la mezcla de cizallamiento se producía en un baño ultrasónico.

Tabla 10. Resultados de la prueba de dispersión en mezclas de carbón microfino con RFO y diésel marino (n.d. = no determinado, todos los N.ºs de prueba contienen un aditivo dispersante de fueloil en una concentración baja)

(Los números en negrita significan que se descompuso la dispersión)

	RFO-II con 10 %m de la muestra de carbón microfino 3								Diésel marino con 1 %m de la muestra de carbón microfino 1			
Tiempo de mezcla	10 min				30 min	60 min			20 min			
Tiempo de reposo	60 min	1 día	2 días	7 días	1 h	1 h	1 día	2 días	1 h	24 h	1 h	24 h
Condición especial	Ninguna										Ultrasónico	
Número de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	12	13	14	15
	Sedimento, %m											
Superior	9,6	9,7	0,2	0,2	9,2	10,4	9,1	9,2	0,76	0,15	0,80	0,19
Media	9,4	9,2	2,5	0,4	9,1	10,2	9,3	9,0	n.d.			
Inferior	9,5	9,4	9,5	1,4	8,7	10,1	9,2	9,2	0,98	0,35	1,01	0,45
Fondo	n.d.	n.d.	26,0	29,2	n.d.	n.d.	10,3	11,1	n.d.			

Ejemplo 10. Estabilidad de dispersión de las mezclas de RFO con carbón microfino 3 con y sin aditivo dispersante.

En el Ejemplo 9, se mostró que se pueden producir dispersiones de 10 %m de carbón microfino en RFO, estables hasta 48 horas a 80 °C, si se preparan mediante mezcla de cizallamiento con un aditivo dispersante durante 60 minutos a 80 °C. Se llevó a cabo trabajo adicional usando el mismo método como se describió en el Ejemplo 9, Tabla, 11. Por ende, en la prueba N.º 9, 10 %m de carbón 3 se dispersó y se mantuvo a 80 °C durante 2 días sin aditivo dispersante. La prueba N.º 8 fue idéntica excepto por la presencia del aditivo dispersante. Ambas pruebas mostraron una dispersión estable con casi todo (91-97 %m) el carbón microfino suspendido en las capas superior, media e inferior. Sin embargo, las concentraciones de carbón disperso (expresadas como % de concentración de carbón inicial) fueron ligeramente más altas (95-97 %m) con dispersante presente que sin (91-94 %m), lo que mostró que la adición de este dispersante estaba mejorando la estabilidad de dispersión.

La inclusión de un aditivo dispersante patentado mejoró la dispersión. Los aditivos dispersantes de combustible adecuados son fabricados por la mayoría de los fabricantes de aditivos de combustible de petróleo, por ejemplo, Innospec Ltd., Oil Sites Road, Ellesmere Port, Cheshire, CH65 4EY, Reino Unido; Baker Hughes, 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118, EE. UU.; BASF SE, 67056 Ludwigshafen, Alemania.

Ejemplo 11. Estabilidad de dispersión de las mezclas de RFO con carbón microfino 3 durante períodos más extensos

La estabilidad de dispersión a 80 °C de 10 %m de carbón microfino 3 en RFO-II después de la mezcla de cizallamiento durante 60 minutos a 80 °C en presencia de un aditivo de dispersante se analizó durante períodos más extensos de 4 días y 7 días, véanse las pruebas N.ºs 10 y 11, Tabla 11.

Se obtuvo excelente estabilidad después de 4 días con casi todo (97-102 %m) el carbón microfino suspendido en las capas superior, media e inferior, prueba 10. Nótese que, debido a errores experimentales en la dispersión y la medición del carbón disperso, se informaron valores ligeramente por encima de 100 %m para varias mezclas. A menos que estos valores por encima de 100 %m tengan relación con la capa del fondo donde las partículas comienzan a sedimentarse cuando se descompone la dispersión, debería considerarse que no son significativamente diferentes en magnitud al 100 %m.

Tabla 11. Resultados de la prueba de dispersión adicionales en mezclas de carbón microfino con RFO-II y RFO-III
(Los números en negrita significan que se descompuso la dispersión, todos los N.^{os}, excepto la prueba N.º 9, contienen un aditivo dispersante de fueloil en una concentración baja)

	RFO-II				RFO-III					
Código de carbón	3				2B				7	8
Concentración, %m	10				10	15	20	30	15	15
Tiempo de mezcla	60 min									
Tiempo de reposo	2 días		4 días	7 días	4 días					
Número de prueba	8	9	10	11	16	17	18	19	20	21
	Concentración de carbón disperso, %m									
Superior	9,2	8,5	8,3	7,3	9,8	14,9	17,7	23,9	10,5	14,3
Media	9,0	8,5	8,8	7,2	11,3	16,9	22,0	25,6	15,3	16,5
Inferior	9,2	8,3	8,5	7,2	11	16,5	22,5	25,7	15,5	16,1
Fondo	11,1	11,0	12,1	n.d.	12	19,2	22,0	37,9	18,5	16,0
	Concentración de carbón disperso, %m de concentración inicial									
Superior	97	94	97	81	100	99	90	81	70	95
Media	95	94	102	80	115	113	112	87	102	109
Inferior	97	91	99	80	112	110	114	87	103	107
Fondo	121	141	n.d.	n.d.	122	128	112	129	123	106

En la prueba 11, el experimento de dispersión se extendió a 7 días a 80 °C. En este caso, aún se obtuvo una estabilidad relativamente buena con la mayor parte (80-81 %m) del carbón microfino suspendido en las capas superior, media e inferior. Estas dos pruebas muestran que estas dispersiones tuvieron una excelente estabilidad durante más de 4 días con una cantidad pequeña de sedimentación que comenzó a producirse después de 7 días.

Una vez que estas dispersiones de carbón en RFO-II se prepararon en el aparato (Figura 1) a 80 °C, se enfriaron hasta temperaturas ambiente en un estado semigelatinoso y se almacenaron como dispersiones estables durante más de un año.

Ejemplo 12. Estabilidad de dispersión de las mezclas de RFO con carbones microfinos que cubren un rango de diferentes concentraciones de carbón hasta 30 %m.

La estabilidad de dispersión a 80 °C de diferentes concentraciones de carbón microfino 2B (10 %m a 30 %m) en RFO-III (para detalles analíticos, véase la Tabla 5) se midió después de la mezcla de cizallamiento durante 60 minutos a 80 °C y almacenamiento a 80 °C durante un período de 4 días, véanse las pruebas N.^{os} 16-19, Tabla 11. Se obtuvo una excelente estabilidad a 10 %m, 15 %m y 20 %m donde casi todo (90->100 %m, véase el comentario en el Ejemplo 10) el carbón microfino se suspendió en las tres capas principales. La estabilidad de una mezcla de 30%_m de carbón 2B en RFO-III también fue buena (81-87 %m 90->100 %m del carbón microfino se suspendió en las capas superior, media e inferior) con solo una pequeña cantidad de sedimentación que se produjo en el fondo.

Ejemplo 13. Estabilidad de dispersión de las mezclas de RFO con carbones microfinos que cubren un rango de grado de carbón y tamaño de partícula diferentes.

La estabilidad de dispersión a 80 °C de 15 %m de los carbones microfinos 7 y 8 en RFO-III se midió después de la mezcla de cizallamiento durante 60 minutos a 80 °C y almacenamiento a 80 °C durante un período de 4 días, véanse las pruebas N.^{os} 20-21, Tabla 11. Se obtuvo una excelente estabilidad para la mezcla de 15 %m del carbón 8, donde casi todo (95->100 %m, véase el comentario en el Ejemplo 10) el carbón microfino se suspendió en las tres capas principales. La estabilidad de la mezcla de 15 % de carbón 7 fue buena, pero hay evidencia de poca sedimentación en la capa del fondo (129 %m), en comparación con 70 %m en la capa superior, con 100 %m en las capas media e inferior. El hecho de que el tamaño de partícula de carbón 8 ($d_{50} = 1,8 \mu\text{m}$) fue menor que el del carbón 2B ($d_{50} = 2,7 \mu\text{m}$) y del carbón 7 ($d_{50} = 3,2 \mu\text{m}$) puede brindar una explicación para el mejor rendimiento de estabilidad observado para los carbones 8 y 2B en comparación con el carbón 7.

Ejemplo 14. Características de combustión de las mezclas de RFO con diferentes concentraciones de un carbón de volatilidad alta con contenido de ceniza muy bajo

Las propiedades de combustión de las mezclas de RFO-III con diferentes concentraciones de carbón 7 de 5 %m a 15 %m se determinaron mediante el Método IP541 estándar, Determinación cuantitativa de las características de ignición y combustión de combustibles residuales para uso en motores de ignición por compresión, del Instituto del Petróleo (Londres). En este método, una submuestra pequeña se inyecta en aire comprimido en una cámara de combustión de volumen constante, y el inicio de la inyección y la presión cambian durante cada ciclo de combustión detectado. Esto se repite 25 veces, y las características de ignición y combustión se calculan de presión-tiempo promedio y la tasa de indicios de cambio de presión y tiempo.

Tabla 12. Características de ignición y combustión de las mezclas de RFO-III con carbón 7

Características de ignición y combustión	Unidades	Rango aplicable a RFO convencional		RFO-III	Mezclas de RFO-III/carbón (porcentaje de carbón 7 más adelante)		
		Mín.	Máx.		5 %m	10 %m	15 %m
Número de cetano estimado		12	n.a.	29,5	22,9	19,5	15,8
Retraso de la ignición	ms	2,7	7,6	5,2	5,6	5,7	6,0
Retraso de la combustión principal	ms	3,1	9,7	5,8	6,6	7,2	7,9
Fin de la combustión principal	ms	9,6	18,9	10,4	12,3	13,9	15,8
Fin de la combustión	ms	15,3	28,6	14,7	20,2	22,4	25,0
Período de precombustión	ms	0,28	2,06	0,6	1,1	1,5	2,0
Período de la combustión principal	ms	3,6	9,3	4,6	5,7	6,7	7,9
Después del período de combustión	ms	5,3	9,7	4,3	7,9	8,5	9,2
Nivel de ROHR máximo	bar/ms	1,1	4,8	2,6	1,9	1,4	1,1
Posición de ROHR máximo	ms	3,1	11,8	6,7	7,9	8,8	9,7

La Tabla 12 muestra distintas características de ignición y combustión, y el rango aplicable a RFO convencional para cada una de ellas. Las mezclas de 5 %m a 15 %m de carbón 7 en RFO-III que están dentro de las aplicables dependerán de la elección de RFO base, el tipo de carbón y el tamaño de partícula de carbón, así como la concentración de carbón. Estos datos de aprobación muestran que tales mezclas de

RFO y carbón rendirían bien en grandes motores diésel marinos normales de velocidad media y baja.

Ejemplo 15. Distribución de tamaño de partícula en mezclas de RFO y carbón microfino dispersas

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 5 ilustra la distribución de tamaño de partícula de carbón 7. 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 5. 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.

En vista de lo anterior, se descubrió sorprendentemente que es posible modificar los finos de carbón para obtener contenido de material mineral (o contenido de ceniza), contenido de humedad, contenido de azufre y tamaño de partícula suficientemente bajos para cumplir las especificaciones de fueloil, y que también pueden estar dispersos en fueloil para proporcionar una dispersión que sea estable durante al menos 48 horas. Asimismo, la preparación de una suspensión estable, si es relativamente a corto plazo, de partículas de carbón finas con 1,0 %m de carga de carbón en combustible marino, que es mucho menos viscoso que RFO. La mejora en el punto de inflamación de diésel marino como resultado de la mezcla en 1 %m de carbón microfino también fue inesperada.

En función de los resultados anteriores, la presente invención muestra la aplicación industrial para:

- Mejorar finos de carbón para que, en proporciones de mezclas de hasta 30 %m en fueloil, la mezcla resultante de fueloil y carbón microfino parezca adecuada para usar en mezclas que cumplirían los límites de

las propiedades principales (tales como ceniza, agua, densidad, viscosidad y valor calorífico) en la especificación de fueloil.

- Reducir el contenido de azufre del fueloil para aquellos grados de fueloil donde el contenido de azufre del fueloil excede el del carbón microfino.
- Una manera de aumentar la densidad y viscosidad de fueloil, por ejemplo, la adición de aproximadamente 10 %m de carbón microfino puede cambiar el grado de fueloil al siguiente grado de fueloil más pesado.
- Reducir el uso de fueloil introduciendo un componente de mezcla de menor costo, y proporcionar aun así un rendimiento equivalente.
- La mejora en el punto de inflamación de diésel marino y RFO fue el resultado de la mezcla en carbón microfino.

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.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fueloil que comprende:
 - (i) un material particulado, en donde al menos alrededor de 90 % en volumen (%v) de las partículas no son mayores de alrededor de 20 micrómetros de diámetro; y
 - (ii) un fueloil líquido;en donde el material particulado está presente en una cantidad de como máximo alrededor de 30 % en masa (%m) con base en la masa total de la composición de fueloil; y
en donde el material particulado se selecciona del grupo que consiste en: material hidrocarbonoso y material carbonoso.
2. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material particulado comprende carbón.
3. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el carbón comprende material carbonoso sólido derivado de minerales sedimentarios seleccionado de carbón duro, antracita, carbón bituminoso, carbón subbituminoso, carbón pardo, lignito o combinaciones de estos.
4. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde el carbón es carbón microfino.
5. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 20 micrómetros en diámetro.
6. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 5, en donde al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 10 micrómetros en diámetro.
7. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 5, en donde al menos 98 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 20 micrómetros en diámetro.
8. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el material particulado se deshidrata antes de la combinación con el fueloil líquido.
9. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el material particulado tiene un contenido de agua de menos de alrededor de 15 %m.

10. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el material particulado tiene un contenido de agua de menos de alrededor de 5 %m.
11. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el material particulado tiene un contenido de agua de menos de alrededor de 2 %m.
12. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el contenido de agua total de la composición de fueloil es de menos de 5 %m.
13. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 12, en donde en contenido de agua total de la composición de fueloil es de menos de 2 %m.
14. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el material particulado se somete a eliminación de ceniza o desmineralización antes de la combinación con el fueloil líquido.
15. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el material particulado comprende una preparación de carbón ultrafino deshidratado que comprende un contenido bajo inherente de ceniza.
16. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el material particulado comprende un contenido de ceniza de menos de alrededor de 20 %m.
17. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el material particulado comprende un contenido de ceniza de menos de alrededor de 10 %m.
18. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el material particulado comprende un contenido de ceniza de menos de alrededor de 5 %m.
19. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el material particulado comprende un contenido de ceniza de menos de alrededor de 2 %m.
20. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 19, en donde el material particulado comprende un contenido de ceniza de menos de alrededor de 1 %m.
21. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde el fueloil líquido se selecciona de uno del grupo que consiste en:

diésel marino; diésel para aplicaciones fijas; queroseno para aplicaciones fijas; combustible para buques; fueloil residual; y fueloil pesado.

22. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en donde el fueloil líquido cumple el parámetro de especificación principal incluido en uno o más estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14; BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes.
23. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en donde la composición de fueloil cumple el parámetro de especificación principal incluido en uno o más estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14; BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes.
24. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en donde el material particulado está presente en una cantidad de como máximo alrededor de 20 %m, en función de la masa total de la composición de fueloil.
25. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en donde el material particulado está presente en una cantidad de al menos alrededor de 0,01 %m, en función de la masa total de la composición de fueloil.
26. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, en donde la composición de fueloil comprende el material particulado en forma de una dispersión.
27. La composición de fueloil de acuerdo con la reivindicación 26, en donde la dispersión es estable durante al menos 24 horas.
28. La composición de fueloil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, en donde la composición de fueloil comprende un aditivo dispersante.
29. Un proceso para la preparación de una composición de fueloil que comprende combinar un material particulado, en donde al menos alrededor de 90 %v de las partículas dentro del material no son mayores de alrededor de 20 micrómetros en diámetro; y un fueloil líquido, en donde el material particulado está presente en una cantidad de como máximo alrededor de 30 %m, en función de la masa total de la composición de fueloil;

en donde el material particulado se selecciona del grupo que consiste en: material hidrocarbonoso y material carbonoso.

30. El proceso de acuerdo con la reivindicación 29, en donde al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 20 micrómetros en diámetro.
31. El proceso de acuerdo con la reivindicación 30, en donde al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 10 micrómetros en diámetro.
32. El proceso de acuerdo con la reivindicación 30, en donde al menos 98 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 20 micrómetros en diámetro.
33. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 29 a 32, en donde el material particulado se dispersa en el fueloil líquido.
34. El proceso de acuerdo con la reivindicación 33, en donde la dispersión se logra mediante un método seleccionado del grupo que consiste en: mezcla de alto cizallamiento; mezcla ultrasónica o una combinación de estas.
35. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 29 a 34, en donde el material particulado comprende carbón.
36. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 29 a 35, en donde el material particulado se deshidrata antes de la combinación con el fueloil líquido.
37. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 29 a 36, en donde el material particulado se somete a desmineralización antes de la combinación con el fueloil líquido.
38. El proceso de acuerdo con la reivindicación 37, en donde el material particulado se desmineraliza mediante técnicas de flotación por espuma.
39. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 29 a 38, en donde el material particulado se somete a una etapa de reducción de tamaño de partícula antes de la combinación con el fueloil líquido.
40. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en donde la reducción de tamaño de partícula se logra mediante un método seleccionado del grupo que consiste en: fresado, molienda, trituración, molienda de alto cizallamiento o una combinación de estos.
41. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 29 a 40, en donde el fueloil líquido se selecciona de uno del grupo que consiste en: diésel

marino, diésel para aplicaciones fijas; queroseno para aplicaciones fijas; combustible para buques; fueloil residual; y fueloil pesado.

42. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 29 a 41, en donde el fueloil líquido cumple el parámetro de especificación principal incluido en uno o más estándares de fueloil seleccionados del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D396; ASTM D975-14; BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes.
43. Un método para cambiar el grado de un fueloil líquido que comprende agregar al fueloil un material particulado, en donde el material está en forma particulada, y en donde al menos alrededor de 90 %v de las partículas no son mayores de alrededor de 20 micrómetros de diámetro.
44. El método de acuerdo con la reivindicación 43, en donde al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 20 micrómetros en diámetro.
45. El método de acuerdo con la reivindicación 43, en donde al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 10 micrómetros en diámetro.
46. El método de acuerdo con la reivindicación 43, en donde al menos 98 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 20 micrómetros en diámetro.
47. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 43 a 46, en donde el grado de fueloil líquido cumple el parámetro de especificación principal incluido en uno o más estándares de fueloil del grupo que consiste en: ISO 8217:2010; ISO 8217:2012; ASTM D975-14; ASTM D396; BS 2869:2010, GOST10585-99, GOST10585-75 y los estándares chinos equivalentes.
48. Un método para ajustar el punto de inflamación de un fueloil líquido, en donde el método comprende combinar un fueloil líquido con material particulado, en donde el fueloil se selecciona del grupo que consiste en: diésel marino, diésel para aplicaciones fijas, queroseno para aplicaciones fijas, combustible para buques; fueloil residual; y fueloil pesado.
49. El método de acuerdo con la reivindicación 48, en donde el material particulado comprende carbón.
50. El método de acuerdo con las reivindicaciones 48 o 49, en donde al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 20 micrómetros en diámetro.

51. El método de acuerdo con la reivindicación 50, en donde al menos 95 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 10 micrómetros en diámetro.
52. El método de acuerdo con la reivindicación 50, en donde al menos 98 %v de las partículas que forman el material particulado no son mayores de alrededor de 20 micrómetros en diámetro.

RESUMEN

COMPOSICIONES Y PROCESOS DE SUSPENSIONES DE FUELOIL/MATERIAL PARTICULADO

El presente documento se refiere a una composición de fueloil que comprende: (i) un material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso 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 20 micrómetros de diámetro; y (ii) un fueloil líquido, en donde el material hidrocarbonoso sólido y/o carbonoso sólido está presente en una cantidad de como máximo alrededor de 30 % en masa (%m) con base en la masa total de la composición de fueloil. La invención también se refiere a un proceso para la preparación de esta composición de fueloil, un método para cambiar un grado de un fueloil líquido y un método para ajustar el punto de inflamación de un fueloil líquido.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference P39662WO/DJC	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/GB2017/050938	International filing date (<i>day/month/year</i>) 4 April 2017 (04-04-2017)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 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.

☒ 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:

- ☒ 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
☒ the text has been established by this Authority to read as follows:

FUEL OIL / PARTICULATE MATERIAL SLURRY COMPOSITIONS AND PROCESSES

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ 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. 3B

- ☒ 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/GB2017/050938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L1/32
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

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	US 2013/152453 A1 (BAIRD LANCE AWENDER [US] ET AL) 20 June 2013 (2013-06-20) paragraphs [0003] - [0006], [0015], [0022], [0026] claims -----	1,5-7, 24-33, 39,40, 43-46, 48,50-52
X	US 2 754 267 A (BONDI ARNOLD A) 10 July 1956 (1956-07-10) column 1, line 53 - line 58 column 2, line 5 - line 72 claim 1; example 1 ----- -/-	1,5-7, 16-20, 27-33, 43-46, 48,50-52



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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

29 June 2017

Date of mailing of the international search report

07/07/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Keipert, Olaf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2017/050938

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 012 606 A1 (BRITISH PETROLEUM CO [GB]) 25 June 1980 (1980-06-25)	1-4, 14-27, 29, 33-35, 37, 39-43, 47-49
Y	the whole document	1-20, 29-40, 43-46, 48-52
Y	----- CUI LONGLIAN ET AL: "A novel process for preparation of an ultra-clean superfine coal-oil slurry", FUEL, vol. 87, no. 10, 20 November 2007 (2007-11-20), pages 2296-2303, XP029236756, ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2007.10.017 section 2 figures 1, 4; table 1	1-20, 29-40, 43-46, 48-52
A	----- Robert G. Shaver: "A Solvent-Refined Coal Process for Clean Utility Fuel" In: "ADVANCES IN CHEMISTRY SERIES.", 1 August 1974 (1974-08-01), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US, XP055386352, ISSN: 0065-2393 vol. 127, pages 80-90, DOI: 10.1021/ba-1973-0127.ch007, abstract -----	1-52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2017/050938

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013152453 A1	20-06-2013	US 2013152453 A1	20-06-2013
		WO 2013089892 A1	20-06-2013

US 2754267 A	10-07-1956	NONE	

EP 0012606 A1	25-06-1980	AU 5343179 A	19-06-1980
		DE 2963199 D1	12-08-1982
		EP 0012606 A1	25-06-1980
		JP S5582192 A	20-06-1980
		PL 220346 A1	08-09-1980
		US 4276053 A	30-06-1981
		ZA 7906587 B	29-07-1981
