

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 773382 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 773382

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C10L

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 10.11.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 10.11.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.05.1978

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

19.11.1976 US 743366

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rohm and Haas Co, Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Stambaugh, Robert Lee, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Kopko, Ronald Joseph, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä palamishyötysuhteen parantamiseksi

Förfarande för förbränningsverkningsgraden

ROHM AND HAAS COMPANY, Independence Mall West, PHILADELPHIA,
Pa 19105, USA

Menetelmä palamishyötysuhteen parantamiseksi - Förfarande för
förbättring av förbränningsverkningsgraden

Tämä keksintö koskee menetelmää nestemäisen hiilivety-polttoaineen
palamishyötysuhteen lisäämiseksi siten, että palamislämmön talteen-
otto paranee.

Nestemäiset hiilivety-polttoaineet sellaisinaan eivät ole palavia.
Jotta ne palaisivat, ne on ensin höyrystettävä ja sekoitettava il-
man tai hapen kanssa. Koska välitisleiden tai raskaampien paloöljy-
nestefraktioiden höyrynpaineet ovat alhaiset, tehokas hienosumutus
muodostaa kriittisen kohdan tällaisten nesteiden suihkupoltossa.
Hienosumutuksessa muodostuu hienojakoisia nestemäisen polttoai-
neen osasia, joiden laajasta pinta-alasta johtuen haihtuminen on
nopeata ja palaminen täten nopeata ja tehokasta.

Hienosumutuksen ollessa tehokastakin stökiometristä palamista ei
voida saada aikaan. Rajoittavana tekijänä on tässä suhteessa se,
että ei pystytä saavuttamaan olosuhteita, joissa sekoittuminen olisi
täydellinen polttoprosessin ja laitteiston edellyttämänä aikana ja
mittakaavassa. Jotta palaminen saataisiin tapahtumaan täydellisesti,
systeemiin on sitä varten lisättävä ylimäärin ilmaa. Ylimääräisen
ilman, siinä määrin kun sitä tarvitaan täydellisen palamisen aikaan-

saamiseen, tarkoituksena on lisätä palamishyötysuhdetta. Liian suuri ilmamäärä voi kuitenkin aiheuttaa lämmön talteenoton heikkenemistä. Tällöin lämpiää koko palamiseen osallistumaton happimäärä samoin kuin koko ilman sisältämä typpimäärä ja kuljettaa täten lämpöä ulos savupiipusta. Lisäksi mitä suurempi on ilmaylimäärä, sitä suurempi on massavirtaus systeemin läpi ja sitä lyhyempi lämmön siirtymiseen käytettävissä oleva aika. Tämän vuoksi tehokkaan palamisen ja lämmön talteenoton aikaansaaminen edellyttää tarkkaa hienosumutuksen ja ilmaylimäärän tasapainotusta ja tähän liittyen optimoitua palamiskammion ja lämmön talteenottosysteemin suunnittelua.

Kokonaislaitteiston suunnittelun asettamista rajoituksista johtuen vuosien kuluessa on myös tunnettu huomattavaa kiinnostusta palamisen modifioimiseksi kemiallisesti. Probleemaa voidaan lähestyä kemiallisesti ainakin kahta tietä - ensiksikin modifioimalla hienosumutusprosessia ja toiseksi vaikuttamalla katalyyttisesti itse palamisprosessiin. On ilmeistä, että kumpaakin keinoa on käytetty.

Hienosumutusprosessissa sumuosasten kokoon vaikuttavia nesteen ominaisuuksia ovat tiheys, pintajännitys ja viskositeetti. Näistä tiheys ja viskositeetti eivät näytä lupaavilta kohteilta. Tiheyttä ei voi merkittävästi muuttaa lisäainein. Viskositeettia voidaan toisaalta lisätä helposti käyttämällä pienin määrin polymeerejä, mutta suurentunut viskositeetti johtaisi suurempien sumuosasten muodostumiseen, mikä ilmeisesti olisi väärä suunta palamisen parantamiseen pyritäessä. Pintajännitykseen voidaan vaikuttaa helposti käyttämällä pienin määrin lisäaineita ja tämä näyttäisi lupaavimmalta tavalta. Palamishyötysuhteen parantamiseksi on esitetty lukuisia patenttivaatimuksia, joihin ilmeisestikin sisältyy tämä ajatus, vaikkakaan välttämättä ei ole ilmeistä, että kaikki asian parissa työskennelleet olisivat tämän tajunneet. Esimerkkeinä on mainittu polaarisia aineita kuten alkoholeja, estereitä tai ketoneja, amiineja, orgaanisia fosfaatteja ja nitraatteja, ja alkali- tai maa-alkalimetalli- tai (alkyyli)ammoniumsulfonaatteja tai -karboksylaatteja. Nämä keinot eivät ole erityisen tehokkaita eikä niitä ole yleensä käytetty teknillisessä mittakaavassa.

Lukuisia patenttivaatimuksia on esitetty palamishyötysuhteen parantamiseksi myös katalyyttien vaikutusta hyväksi käyttäen. Laajimmin selostettuja ovat karboksyylihappojen siirtymämetallisuolat, erityisesti naftenaatit tai sulfonaatit, siirtymämetallien kelaatit,

siirtymäalkuaineiden karbonyyli-, syklopentadienyyli- tai muut koor- dinaatiosidoksiset yhdisteet ja jopa lyijytetraetyylikin. Vaikkakin näiden myönnetään yleisesti olevan ainakin josakin määrin tehokkaita, ne ovat kaikki tuhkapitoisia ja niistä jää siten kuonaa poltto- systeemiin. Tasapaino paremman palamisen ja kuonan muodostuksen aiheuttaman lisääntyneen huoltotarpeen välillä on yleensä epäedullinen ja on estänyt näiden lisäaineiden leviämisen laajempaan käyttöön.

Tämän vuoksi parhaissa tapauksissa palamisen kemiallisen modifioin- nin kehittäminen on ollut yleistä ja merkittävät parannukset olisi- vat yhä erittäin arvokkaita.

Tuore työmme lisää uudelleen mielenkiintoa mahdollisuuteen käyttää "viskositeettia" sumuosasten koon ja/tai kokojakautuman säätämiseksi. Kuten aikaisemmin on huomautettu, polymeerien lisääminen polttone- steisiin näyttäisi olevan väärä tapa vaikuttaa edullisesti palami- seen. Tämä näyttää kuitenkin koskevan ainoastaan polymeerien käyttöä keinona lisätä viskositeettia eikä tällöin huomioida polymeerien antavan ei-Newtonmaisia ominaisuuksia nesteille, jotka tämän seurauk- sena ovat joskus outoja ja odottamattomia ominaisuuksia. Viime vuo- sina ainakin kolme tällaista sovellutusta on saanut huomiota osak- seen.

Selostuksia on esitetty lukuisista polymeereistä, jotka vähentävät sumutusvoitelusysteemeissä kehitetyn hajasumun määrää. Näitä ovat poly(met)akrylaatit, polyisobutyleeni ja polystyreenit ja olefiini- sekapolymeerit, erityisesti etyleeni-propyleeni-tyyppi.

Tämän rajoitetun alan luonteesta johtuen lähdetään itse asiassa olettamuksesta, että asiaan liittyvä yleinen ilmiö voi hyvinkin olla öljyliukoisten polymeerien yleinen ominaisuus, myöntämällä tieten- kin, että optimoinnin kannalta polymeerirakenteen yksityiskohdat muodostavat tärkeän tekijän. Vaikkakaan vaikutusmekanismia ei ole määritelty, viskositeetti-ilmiö ei ilmeisestikään ole ainoa nesteiden viskoelastisiin ominaisuuksiin vaikuttava syy. Edelleen uskotaan, että näiden polymeerien vaikutus johtuu niiden vaikutuksesta aeroso- liosasten kokoon ja kokojakautumaan.

Suunnilleen tähän samaan aikaan keksittiin, että polymeereillä voi olla hyvin dramaattisia vaikutuksia polttoaine-osasten erikoiseen

hajaantumiseen polttoaineen joutuessa alttiiksi rajulle iskulle. Tämä ilmiö on kiinnostava pyrittäessä estämään palavan sumupilven kehittyminen, joka syntyy iskun vaikutuksesta lentokoneen pudotessa maahan. Polymeerejä, joilla väitetään olevan tämän tapaista vaikutusta, ovat polyisobutyleeni, etyleenipropyleenisekapolymeerit, alkyylistyreeni-polymeerit ja -sekapolymeerit, olefiini-rikkidioksiidi-polymeerit, C_{6-20} -poly(α -olefiinit) ja hydratatut styreeni-isopreeni-sekapolymeerit ja yleensä polaariset polymeerit, jotka pystyvät muodostamaan yhdistäviä molekyylien sisäisiä sidoksia. Tässäkin tapauksessa aktiivisuus näyttää olevan yleistä kaikille suuren molekyyllipainon omaaville polymeereille. Ilmiöön liittyy myös muutakin kuin vain vaikutus viskositeettiin ja on ilmeisestikin yhteydessä polttoaineiden viskoelastisiin ominaisuuksiin.

Aivan hiljattain on paljastettu kolmas näitä lähellä oleva alue. Suuren molekyyllipainon omaavien polybuteenien on väitetty pienentävän teollisuuden metallileikkausoperaatioissa syntyvää ruiskusumua. Tässä tapauksessa on väitetty, että useat muut polymeerityypit eivät sovellu tähän tarkoitukseen. Näiden muiden molekyyllipaino on kuitenkin pienempi kuin tehoavien polybuteenien eikä näin ollen ole välttämättä odotettavissa, että niiden viskoelastinen vaikutus olisi samaa suuruusluokkaa kuin patenttivaatimuksen polymeereillä.

Mikä tahansa näistä kolmesta ilmiöstä ja erityisesti kaikki kolme yhdessä osoittavat, että polttoaineeseen liuotettu polymeeri voi vaikuttaa polttoaineen sumuttumisominaisuuksiin. Polymeerit voivat vaikuttaa sumuosasten kokoon ja mahdollisesti jopa kokojakautumaan. On todettu, että suihkupoltossa sekä aerosolikoko että kokojakautuma vaikuttavat leimahdusnopeuteen. Polymeerien käyttö polttoainesumun osasten koon kontrolloimiseen voi täten avata uusia mahdollisuuksia palamishyötysuhteen parantamiseksi. Olemme nyt todenneet, että polttoaineilla, jotka sisältävät suuren molekyyllipainon omaavia polymeerejä, palamsihyötysuhde saadaan paremmaksi ja lämmön talteenotto tarkemmaksi kuin on mahdollista tavanomaisia modifioimattomia polttoaineita käytettäessä. Vaikkakin uskotaan, että tämä johtuu tällaisten polttoaineiden viskoelastisista ominaisuuksista, tarkoituksena ei ole, että tämä keksintö rajoittuisi mihinkään tällaiseen mekanismiin.

Keksinnön mukaisesti varataan menetelmä lämmön talteenoton paranta-

miseksi nestemäistä hiilivety-polttoainetta poltettaessa, jossa menetelmässä lämmitysyksikössä poltetaan suihkuolosuhteissa nestemäistä hiilivety-polttoainetta, johon on liuotettu tai dispergoitu suuren molekyyllipainon omaavaa polymeeriä.

Monet erilaiset polymeerit voivat, kuten tässä on selostettu, vaikuttaa parantavasti palamishyötysuhteeseen ja lämmön talteenottoon tämän keksinnön menetelmää käytettäessä, ja itse asiassa mikä tahansa hiilivetyyn liukeneva polymeeri aiheuttaa palamishyötysuhteen parantumisen. Polymeerin tärkeitä parametrejä ovat sen liukoisuusominaisuudet, molekyyllipaino ja konsentraatio polttoaineessa.

Polttoaineessa käytettävän polymeerin konsentraatio voi olla välillä 10-5000 ppm, lähinnä 100-1000 ppm, painosuhteena laskien.

Polymeerin molekyyllipaino voi olla rajoissa 10 000 - 15 000 000, mutta on lähinnä suurempi kuin 50 000, esimerkiksi välillä 50 000 - 10 000 000.

Sopivia polymeerejä ovat polyisobutyleeni, poly(1-buteeni), poly(α -olefiinit), etyleeni-propyleeni-sekapolymeerit tai etyleeni-propyleeni-dieeni-terpolymeerit, styreeni-butadieeni- tai styreeni-isopreeni-sekapolymeerit tai niiden hydratat analogit, poly-butadieeni, polyisopreeni, alkyloidut polystyreenit kuten t-butyylistyreeni tai sen sekapolymeerit, ataktinen polypropyleeni, low density-polyetyyleeni, poly(met)akrylaatit ja niiden sekapolymeerit, ja fumaraattipolymeerit tai -sekapolymeerit. Alan asiantuntijain on helppo todeta muidenkin sellaisten hiilivety-polttoaineeseen liukenevien polymeerien käyttökelpoisuus, joita voidaan valmistaa riittävän suuren molekyyllipainon omaaviksi.

Polymeeri on lähinnä hiilivety-polymeeri, erityisesti polyisobutyleeni tai etyleeni-propyleeni-sekapolymeeri, jonka molekyyllipaino on keskimäärin 10 000 - 10 000 000, lähinnä 50 000 - 1 000 000.

Käyttökelpoisia voivat olla suuren molekyyllipainon omaavat polyisobutyleeni, low density-polyetyyleeni, ataktinen polypropyleeni ja muut poly(α -olefiinit) ja niitä saadaan helposti riittävän suuren molekyyllipainon omaavina käyttämällä happo- tai Ziegler-katalyyttiä.

Alan asiantuntijat tuntevat hyvin tällaisten polymeerien valmistusmenetelmät, ja polymeerejä, joiden molekyylipainot ovat keskimäärin välillä 20 000 - 10 000 000, on helppo valmistaa.

Helposti saatavia ovat myös etyleeni-propyleeni-sekapolymeerit ja etyleenin ja propyleenin suhteet voivat olla näissä hyvin väljissä rajoissa. Käyttökelpoisimpia ovat yleensä sekapolymeerit, joissa etyleenipitoisuus on suuri, erityisesti sekapolymeerit, joissa etyleeniyksiköitä on noin 50-80 mooliprosenttia. Käyttökelpoisia voivat kuitenkin olla myös sekapolymeerit, jotka eivät mahdu näiden rajojen puitteisiin. Esimerkiksi alhaisempi etyleenipitoisuus voi tarjota taloudellisia etuja heikentämättä merkittävästi ominaisuuksia, suurempia etyleenipitoisuuksia, enintään noin 95 mooliprosenttia etyleeniä sisältävien polymeerien ollessa käyttökelpoisia edellyttäen, että polymeeriä valmistettaessa sen mikrostruktuuria on valvottu huolellisesti polttoaineeseen liukenevuuden säilyttämiseksi.

Etylenei-propyleeni-sekapolymeerit voivat sisältää myös pieniä määriä, yleensä vähemmän kuin noin 10 %, konjugoimatonta dieeniä kuten 1,4-heksadieeniä, disyklopentadieeniä tai etylideeninorborneenia. Edellä selostetut etyleeni- ja propyleeni-yksiköiden vaikutukset ja suhteet pätevät samalla tavalla myös näiden polymeerien osalta.

Styreeni-butadieeni- ja styreeni-isopreeni-sekapolymeerit voivat olla joko epäsäännöllisesti koostuneita tai segmentti-sekapolymeerejä. Kun kysymyksessä ovat epäsäännöllisesti koostuneet sekapolymeerit, tuotteissa voi olla 30-50 painoprosenttia dieeni-yksiköitä. Keskimääräisen molekyylipainon on oltava suuri ja se voi olla välillä 30 000 - 10 000 000. Jos sekapolymeerit ovat segmenttipolymeerejä, niissä voi olla kaksi tai useampia segmenttejä. Styreeni-segmentti-sekapolymeerien molekyylipaino voi olla rajoissa 5000-50 000, ja dieenin molekyylipaino voi olla rajoissa 10 000 - 1 000 000. Mikä tahansa styreenidieeni-sekapolymeereistä voi olla hydrattu osittain tai täydellisesti.

Käyttökelpoisia ovat yleensä myös konjugoituja sidoksia sisältävät dieeni-polymeerit kuten butadieeni tai isopreeni, joiden puitteisiin sisältyy rakenteeltaan monenlaisia polymeerejä. Polymeerit voivat olla joko 1,4- tai 1,2-tyyppiä ja 1,4-tyyppi voi omata joko cis- tai trans-konfiguraation. Ensisijaisia ovat kuitenkin polymeerit, jois-

sa cis-1,4-konfiguraatio on vallitseva. Nämäkin polymeerit voivat olla osittain tai täydellisesti hydrattuja.

Tehokkaita ovat myös rakenteeltaan monenlaiset poly(met)akrylaatit tai muut esterit kuten fumaraatit. Näihin voidaan sisällyttää mitkä tahansa C_{1-24} -alkyyliesteriryhmäyhdistelmät ja nämä alkyyli-ryhmät voivat olla joko lineaarisia tai sivuketjuisia. Seosta käytettäessä keskimääräisen hiiliketjun on oltava pituudeltaan ainakin 6-hiili-atominen ja lähinnä se on noin 8-10-hiiliatominen. Keskimääräiset molekyylipainot voivat olla välillä 50 000 - 15 000 000.

Olemme todenneet, että poltettaessa polymeerillä modifioitua polttoainetta tavanomaisessa suihkupolttolaitteessa lämmön talteenotossa voidaan havaita polymeeri-vapaan polttonesteen polttoon verrattuna parantumista 1-6 %, tai yleisimmin 3-5 %.

Nestemäinen hiilivety-polttoaine on eräs tuote, jota voidaan käyttää suihkupoltossa. Sopivia polttoaineita ovat gasoliini, metanoli, kerosiini, diesel-öljy, polttoöljytyypit n:o 1, n:o 2, n:o 4, n:o 5 tai n:o 6, sekä turpiinipolttoaineet. Yleiseksi käytännöksi on muodostunut käytetyn voiteluöljyn sekoittaminen polttoaineiden joukkoon ja tämän tyyppiset polttoaineet sisällytetään tämän keksinnön puitteisiin.

Tämän keksinnön polttoaineet voivat sisältää myös mitä tahansa muita yleisesti käytettyjä lisäaineita. Esimerkkejä ovat jähmettymislämpötilaa alentavat aineet, antioksidantit, ruosteenestoaineet, stabilisaattorit, metallideaktivaattorit, injektorin puhdistusaineet, induktiosysteemiin saostumista estävät lisäaineet, kaasutinpesuaineet, korroosioinhiittorit, lietedispersantit, emulsiota hajottavat aineet ja kuonaa modifioivat aineet samoin kuin muun tyyppiset palamista modifioivat aineet.

Tähän työhön käytettiin kahta koetta. Ensimmäinen ja yksinkertaisempi on noen vähentymiskoe (Smoke Reduction Test) ja toisena kokeena on laajempi koe, lämmön talteenottokoe (Heat Recovery Test). Jokaisessa arvioidussa tapauksessa lisäaineen kyvystä vähentää noen muodostusta oli poikkeuksetta seurauksena lämmön talteenoton parantuminen. Tämän vuoksi ensimmäistä koetta käytettiin tavallisesti seulomistarkoituksiin kun taas jälkimmäistä käytettiin kvantitatiivisten tulosten saamiseksi.

A. Noen vähentymiskoe

Lisäaineiden tehokkuus vähentää noen muodostusta, jota syntyi poltettaessa polttoöljyä n:o 2 tavallisessa kodin lämmitysyksikössä, määritettiin käyttämällä menetelmän muunnelmaa, jota on selostettu standardissa ASTM-D-2156-65 (1975 Annual Book of ASTM Standards, Part 24, Petroleum Products and lubricants (II), julkaisija American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa). Tässä työssä käytetty uuni oli New Yorker Unipac oil fired boiler with flame retention, Model S-165-AP. Keittimen lämpötilaa ylläpidettiin kierättämällä vettä vaipan ja putkilämmönvaihtajan kautta.

Ennen savumittausten suorittamista keitin lämmitettiin vähintään 60°C lämpötilaan polttamalla modifioimatonta polttoainetta. Alipaine liekin yläpuolella säädettiin vastaamaan 0,25-0,51 mm:n vesipatsasta. Nokinäyte otettiin käyttämällä nokikoestintyyppiä, jota on selostettu standardissa ASTM D-2156-65. Ilman tuho säädettiin siten, että nokiluvuksi saatiin 2-3. Sen jälkeen poltin käännettiin pois ja kytkettiin kokeiltavan polttoaineen puolelle. Keitin sytettiin uudelleen ja vedenkierrätyslaite käynnistettiin liikalämmön pudottamiseksi. Nokilukemat otettiin 10, 20 ja 30 minuutin kohdalla jotta voitaisiin varmistua siitä, että tasapaino-olosuhteet oli saavutettu. Vertailutarkoituksia varten suoritettiin ajoittaen peruspolttoaineajoja.

B. Lämmön talteenottokoe

Tässä kokeessa käytettävä laite on sama kuin noen vähentämiskokeiden yhteydessä selostettu. Ennen polttimeen sytyttämistä kattilaan punnittiin noin 23 l kokeiltavaa polttoainetta. Poltin ja polttoaineen ajastin käynnistettiin samanaikaisesti. Tämän kylmäkäynnin aikana keittimen vedenkiertopumppu ei ollut toiminnassa. Alipaine liekin yläpuolella pidettiin sellaisena, että se vastasi 0,25-0,51 mm vesipatsasta. Nokilukema otettiin kuten yllä viiden minuutin kuluttua sytyttämisestä. Vedenkiertopumppu käynnistettiin ja sen annettiin toimia jatkuvasti sen jälkeen kun keittimen vesimassa oli saavuttanut 93°C:n lämpötilan.

Kaksi tuntia kestäneen kokeen aikana tallennettiin arvoja taulukon I ohjelman mukaisesti. Kokeen lopussa pysäytettiin ajastin ja poltin käännettiin pois. Jäljellä oleva polttoaine punnittiin ja laskettiin keskimääräinen polttoaineen virtausnopeus. Sen jälkeen laskettiin

keskimääräinen lämmön talteenottohyötysuhde käyttämällä hyväksi lämmönvaihtajan jäähdytysveteen talteenotetun lämmön osalta saatuja arvoja ja keittimen kokonaislämmitysmäärää. Vertailun vuoksi suoritettiin peruspolttoaineen ajo joko ennen jokaista koestettavalla polttoaineella suoritettua koetta tai sen jälkeen.

Keksinnön eräitä ensisijaisia suoritusmuotoja selostetaan tämän jälkeen yksityiskohtaisemmin seuraavien esimerkkien avulla, joissa kaikki osat ja prosentit ovat paino-osia tai painoprosentteja ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki 1

Lämmön talteenottokokeen mukaisesti suoritettiin kolme ajoa käyttämällä polttoöljyä n:o 2, johon oli lisätty 1000 ppm etyleeni-propyleeni-sekapolymeeriä, jossa etyleenin ja propyleenin painosuhde oli 62/38 ja jonka keskimääräinen molekyylipaino oli noin 80 000. Alla esitetyt tulokset osoittavat, että keskimääräinen talteen otettu lämpömäärä oli peruspolttoaineen vastaavaan arvoon verrattuna noin 1,6 % suurempi.

Esimerkki 1

	Polttoaineen virtausnopeus l/h	Teoreettinen lämpö määrä BTU/h	Talteen otettu lämpö määrä BTU/h	Hyötysuhde %	Suhteellinen parannus
Perus- polttoaine	4,788	174 900	120 300	68,8	
Käsitelty polttoaine	4,799	175 400	121 900	69,5	1,0 %
Perus- polttoaine	4,780	174 700	119 900	68,6	
Käsitelty polttoaine	4,739	173 200	120 800	69,7	1,6 %
Perus- polttoaine	4,796	175 200	118 100	67,4	
Käsitelty polttoaine 4,830		176 500	121 400	68,8	2,1 %

Myöskin noen määrä pieneni polymeerin läsnäollessa nokiluvusta 2,5 lukuun 1, happiylimäärän vähentyessä 4,5 %:sta 3,9 %:iin. Molemmat ovat osoituksia paremmasta palamisesta.

Taulukko 1

Ohjelma arvojen ottamiseksi lämmön
talteenottokokeen aikana

Koeaika, min	30	50	60	70	80	90	100	110	120
Ilman paine	X		X			X			X
Huoneen lämpötila	X		X			X			X
Alipaine savupiipussa	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Alipaine liekin päällä	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Lämpötila savupiipussa	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Lämpötila - keittimeen tuleva vesi	X	X	X	X	X	X	X	X	X
keittimestä poistuva vesi	X	X	X	X	X	X	X	X	X
lämmönvaihtajaan menevä jäähdytysvesi	X	X	X	X	X	X	X	X	X
lämmönvaihtajasta tuleva jäähdytysvesi	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Keittimen vesimassan lämpötila	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Nokimäärä	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Jäähdytysveden virtausmäärä	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Savukaasun analyysi - CO ₂			X			X			X
O ₂			X			X			X
CO			X			X			X

Esimerkki 2

Etyleeni-propyleeni-terpolymerin, jossa painosuhde etyleeni/propyleeni oli noin 55/45, mutta jossa oli myös noin 4 paino-% 1,4-heksadieeniä, ja jonka keskimääräinen molekyylipaino oli noin 850 000, vaikutus arvioitiin polttoöljyssä n:o 2 konsentraation ollessa 200 ppm. Lämmön talteenotossa saavutettu parannus oli 3,3 %. Noen määrä aleni kontrollikokeen nokiluvusta 3,5 polymeerillä käsitellyllä polttoaineella saatuun lukuun 1,5 ja happiylimäärä pieneni 4,4 prosentista 4,0 prosenttiin.

Esimerkki 3

Polyisobutyleenin, jonka keskimääräinen molekyylipaino oli 1 750 000 vaikutus arvioitiin kahdesti suoritettussa lämmön talteenottokokeessa konsentraation ollessa 150 ppm. Lämmön talteenotossa saavutetut parannukset olivat 5,7 % ja 6,1 %.

Esimerkki 3

	Polttoaineen virtausnopeus l/h	Teoreettinen lämpö määrä BTU/h	Talteenotettu lämpö määrä BTU/h	Hyötysuhde %	Suhteellinen parannus
Perus- polttoaine	4,784	174 800	123 500	70,6	
Käsitelty polttoaine	4,663	170 400	127 200	74,6	5,7 %
Perus- polttoaine	4,727	172 700	121 400	70,3	
Käsitelty polttoaine	4,637	169 400	126 400	74,6	6,1 %

Esimerkki 4

Esimerkin 1 polymeerin vaikutus arvioitiin uudelleen käyttämällä liekinhajottimena kartiomaista suutinta, jonka aukko oli n. 5 mm suurempi kuin normaalisti. Suhteellinen parannus käsittellemättömään polttoaineeseen nähden oli 4,8 %. Ylimääräisen ilman vähentämisestä yhdenvertaisesti perustapauksen noen määrän kanssa seurauksena oli lisäparannus, lämmön talteenotossa saavutetun nettoparannuksen ollessa 6,1 %.

Esimerkki 5

Polyisobutyleenin osalta, jonka keskimääräinen molekyylipaino oli 5 500 000 ja jota käytettiin 25 ppm, suhteelliseksi lämmön talteenoton parantumiseksi saatiin 2,5 % normaalia hajotussuutinta käytettäessä, ja 4,1 % esimerkin 4 modifioitua suutinta käytettäessä.

Esimerkki 6

Esimerkin 1 etyleeni-propyleeni-sekapolymeerin vaikutus arvioitiin konsentraation ollessa 125 ppm, lämmön talteenottokokeessa. Kahdessa suoritettussa kokeessa suhteelliset lämmön talteenottoarvot saatiin 2,5 % ja 2,9 % suuremmiksi kuin peruspolttoainetta käytettäessä.

Esimerkki 7

Etyleeni-propyleeni-sekapolymeerin, jossa etyleenipitoisuus oli 59 paino-% ja jonka keskimääräinen molekyylipaino oli 150 000, vaikutus polttoöljyssä n:o 2 arvioitiin, konsentraation ollessa 300 ppm, savun vähentämiskokeessa. Peruspolttoainetta käytettäessä nokiluvuksi saatiin 2,5, kun taas polymeerillä modifioidun polttoaineen lukuarvoksi saatiin noen vähentymiskokeessa arvo < 1.

Esimerkki 8

Polymetakrylaatin, jossa oli seoksena alkyyliryhmiä $C_{4,12,14,16,18}$ sellaisissa suhteissa, että keskiarvo-alkyyli vastasi C_9 -alkyyliä, ja jonka polymeerin viskosimetrinen keskimääräinen molekyylipaino oli 1 650 000, vaikutus arvioitiin, konsentraation ollessa 2000 ppm, savun vähentämiskokeessa. Peruspolttoaine antoi nokiluvuksi 3, polymeeri-pitoisen polttoaineen antaessa vastaavaksi luvuksi 1-1,5.

Esimerkki 9

Polymetakrylaatin vaikutuksesta, jossa oli seoksena alkyyliryhmiä $C_{1,12,13,14,15}$ sellaisissa suhteissa, että keskiarvo-alkyyli vastasi

C₁₀-alkyyliä, ja jonka mainitun polymeerin keskimääräinen molekyylipaino oli noin 60 000, nokimäärä väheni lukua 1,5 vastaavan määrän pienemmäksi kuin peruspolttoaineella saatu luku kun polymeeriä käytettiin siten, että konsentraatio oli noin 4000 ppm.

Esimerkki 10

Polyisobutyleenin osalta, jonka viskosimetrinen keskimääräinen molekyylipaino oli 10 000 ja jonka konsentraatio oli 1800 ppm, nokiluvuksi saatiin 1,5, vastaavan peruspolttoaineella saadun nokiluvun ollessa 4.

Esimerkki 11

Polybutadieenin, jolla oli cis-1,4-struktuuri, vaikutus arvioitiin, konsentraation ollessa 300 ppm, noen vähentymiskokeessa. Peruspolttoaine antoi nokiluvuksi 4-5, polymeeripitoisen poltttiaineen antaessa vastaavaksi nokiluvuksi 1-2.

Esimerkki 12

Styreeni-fumaraatti-sekapolymeeriä käytettäessä, konsentraation ollessa 3300 ppm, nokiluvuksi saatiin 1-2, vastaavan peruspolttoaineella saadun nokiluvun ollessa 4.

Esimerkki 13

Etyleenin-propyleeni-sekapolymeerin vaikutus, jossa etyleenin ja propyleenin painosuhde oli noin 10/90, ja jonka viskosimetrinen keskimääräinen molekyylipaino oli noin 225 000, arvioitiin, konsentraation ollessa 500 ppm, noen vähentymiskokeessa. Kontrollin antama nokiluku 3-3,5 pieneni luvuksi 0,5-1 poltettaessa polymeerillä modifioitua polttoainetta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä lämmön talteenoton parantamiseksi nestemäistä hiilivety-polttoainetta poltettaessa, t u n n e t t u siitä, että siihen sisältyy nestemäisen hiilivety-polttoaineen, johon on liuotettu tai dispergoitu suuren molekyylipainon omaavaa polymeeriä, polttaminen lämmitysyksikössä suihkutisolosuhteissa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polttoaine sisältää tämän painosta laskien 10 ppm - 5000 ppm mainittua polymeeriä.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polttoaine sisältää 100-1000 ppm mainittua polymeeriä.
4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerin molekyylipaino on 10 000 - 15 000 000.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerin molekyylipaino on 50 000 - 10 000 000.
6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polttoaineena on ainakin yhtä seuraavista aineista: bensiini, metanoli, kerosiini, diesel-öljy, polttoöljy ja turpiinipolttoaine.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polttoaine on tislettä n:o 2 tai jäännöspolttoainetta n:o 6.
8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerinä on ainakin yksi polymeereistä polyisobutyleeni, poly(1-buteeni), poly(α -olefiinit), etyleeni-propyleeni-sekapolymeerit tai etyleeni-propyleeni-dieeni-terpolymeerit, styreenibutadieeni- tai styreeni-isopreeni-sekapolymeerit tai niiden hydratat analogit, polybutadieeni, polyisopreeni, alkyloidut polystyreenit tai niiden sekapolymeerit, ataktinen polypropyleeni, kevyt-polyetyleeni, poly(met)akrylaatit ja niiden sakpolymeerit, ja fumaraatti-polymeerit tai sekapolymeerit.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,

että polymeeri on etyleeni-propyleeni-sekapolymeeri, jonka molekyy-
lipaino on 50 000 - 1 000 000.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u sii-
tä, että polymeeri on polymetakrylaatti, jonka esteriryhmässä on
1-24 hiiliatomia.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien { P 1'259'113 (C10L 1/16), P 1'282'290 (C10L 1/16),
~~Norja - Norge~~ (P 1'332'593 (C10L 1/16) ja P 1'384'536 (C10L 1/14)

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3'374'073 (44-62) ja P 3'598'552 (C10L 1/16).

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

5/8-81 (RR)

Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.