

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C10L 1/30

C10L 10/00

## [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94191475.5

[45]授权公告日 2000 年 5 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1052034C

[22]申请日 1994.3.15 [24]颁证日 2000.1.22

[21]申请号 94191475.5

[30]优先权

[32]1993.3.20 [33]DE [31]P4309066.4

[86]国际申请 PCT/EP94/00803 1994.3.15

[87]国际公布 WO94/21755 德 1994.9.29

[85]进入国家阶段日期 1995.9.15

[73]专利权人 德商布卢脱有限公司

地址 联邦德国荷恩

共同专利权人 丹麦商史文堡公司和丹普公司合伙事业

[72]发明人 加布里埃莱·勒曼

阿尼姆·马尔斯维基

瓦尔特·廷肯尔 塔格·尼尔森

克里斯蒂安·卢岑

[56]参考文献

EP0359390 1990.3.21

EP0375303 1990.6.27

US3341311 1967.9.12

US4389220 1983.1.21

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 吴惠中

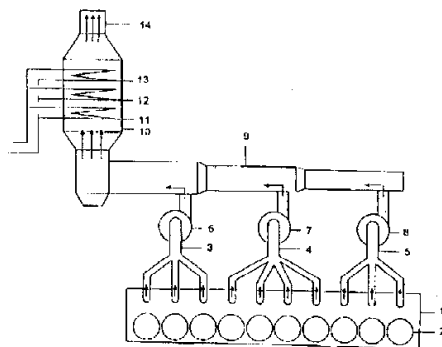
审查员 黄志洪

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 减少在低速、高压压缩、自燃式内燃机中的碳沉积物的方法

[57]摘要

本发明涉及二茂铁和/或二茂铁衍生物用作高压压缩自动点火引擎用的高质量内 燃机燃料的添加剂。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种减少在低速、高压压缩、自燃式内燃机中由于重残留燃料油的燃烧所导致的碳沉积物的方法，它包括在燃烧残留燃料油之前在密度为  $0.9$  至  $1.01 \text{ kg/dm}^3$  的重残留燃料油中加入量为  $1$  至  $100 \text{ ppm}$  的选自二茂铁、乙基二茂铁、丁基二茂铁和 2,2-双-乙基二茂铁基丙烷中的至少一种添加剂，在低速、高压压缩、自燃式内燃机中燃烧含至少一种添加剂的残留燃料油。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中含至少一种添加剂的燃料油在低速、高压压缩、自燃式内燃机中燃烧，燃烧所产生的废气通过安排在发动机下游的处理单元；在下游处理单元中所产生的碳沉积物被减少了。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其中含至少一种添加剂的残留燃料油在总功率为  $400$  至  $100,000 \text{ kW}$  的发动机中燃烧。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其中在燃料油中至少一种添加剂的含量为  $5$  至  $50 \text{ ppm}$ 。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其中内燃机的转速为  $900$  至  $50$  转/分钟。

## 说明书

减少在低速、高压压缩、自燃式内燃机  
中的碳沉积物的方法

本发明涉及一种减少碳沉积物的方法，尤其是涉及一种减少在低速、高压压缩、自燃式内燃机中由于重残留燃料油的燃烧所导致的碳沉积物的方法。

在二茂铁及其衍生物的已知文献的检索中，二茂铁及其制法首次描述于“Nature” 168 (1951)第 1039 页。随后，二茂铁及其衍生物，以及相应的制造工艺，已成为许多专利的主题，例如 US 2 650 756，US 2 769 828，US 2 834 796，US 2 898 360，US 3 035 968，US 3 238 158 及 US 3 437 634。

同时从专利文献得知二茂铁可有利地影响燃烧过程。在德国专利 3418648 中，除了许多其他化合物的外，亦提及二茂铁(二环戊二烯基铁)作为可能的添加剂，以使燃料油燃烧达到最佳化，帮助燃料油输送经过燃烧器，及促进燃料油的完全燃烧。

在美国专利 4 389 220 中，揭示了一种调节柴油发动机的方法。将 20 至 30ppm 二茂铁加入柴油燃料中，藉此移除燃烧室中的含碳沉积物，及防止其重新形成。同时发现，由于此项措施的结果，每一运行距离的燃料消耗，可降低 5 %。在此例中的柴油燃料一词，系根据 ASTM 称为“2 号燃料油”的燃料。此类型的燃料，为来自石油精炼程序的中间馏出物，且可在加油站以“柴油”名称取得。诸如游览车、公共汽车、商用载具等运载工具的四冲程柴油发动机，经常采用此种燃料运转。该燃料符合 DIN 51601 标准，且在其品质上系类似 EL 燃料油。因此，它是一种中级燃料。

高质量燃料系供给较大和较慢速发动机使用，例如在船舶或发电

厂中使用。在此处产生的问题是，下游单元的性能会因含碳沉积物而受不利影响。此种单元包括特别是涡轮加料机与热交换器。但是，对于阀、活塞环上及在燃料室中的沉积物，亦是不希望的，因其可能会导致发动机性能的降低，和 / 或导致所关心的零件的磨损增加。

本发明的目的是提供一种减少在低速、高压压缩、自燃式内燃机中的碳沉积物的方法，使上述沉积物降至最低，或帮助其去除。

本发明的上述目的是通过以下方式实现的：提供一种二茂铁和 / 或二茂铁衍生物的用途，将其用作高压压缩自燃式发动机的高质量内燃机燃料中的添加剂。本发明可应用于特别是具有比重为  $0.9$  至  $1.01\text{kg/dm}^3$  的燃料的添加剂。

二茂铁作为添加剂的用途，已令人惊讶地证实系特别有利的，特别是使用重燃料操作的此类型的大发动机，即，具有驱动总功率为  $400$  至  $100,000\text{KW}$ ，较佳为  $15,000$  至  $50,000\text{KW}$ ，且特别是超过  $30,000\text{KW}$  的发动机。

通常，上述沉积物的问题，系随着重燃料的增加而增加。在该燃料的情况中，使用二茂铁作为添加剂，已令人惊讶地经证实系特别有效的。

根据本发明的用途，特别有利于下列品级，此品级系通常称为船用燃料油、“C”级燃料油、船用柴油燃料、或船用柴油燃料。从此燃料等级的名称可知，其主要是用来运转船用发动机。

所述的燃料可为例如得自原油的常压蒸馏、得自减压蒸馏或得自催化裂解厂的残留物。该燃料的比重，特别是在  $0.9$  至  $1.0\text{kg/dm}^3$  的范围内。该燃料可更精确地参照 ISO8217 加以分类。根据该标准分成两种燃料，即所谓船用燃料(船用馏出物燃料)与所谓重残留燃料。第一种赋予 DM 型命名，第二种赋予 RM 型命名。某些型式以实例方式列示如下，列出其重要性质，例如比重、粘度、硫含量及碳残留物。

|                       | DMB  | DMC  | RMA  | RMG   | RMH   |
|-----------------------|------|------|------|-------|-------|
|                       |      |      | 10   | 35    | 45    |
| 比重 kg/dm <sup>3</sup> | 0.90 | 0.92 | 0.95 | 0.991 | 1.010 |
| 最大运动粘度 cSt,           |      |      |      |       |       |
| 于 40°C 下              | 11.0 | 14.0 | —    | —     | —     |
| 于 100°C 下             | —    | —    | 10   | 35    | 45    |
| 最大残碳                  |      |      |      |       |       |
| 重量%                   | 0.25 | 2.5  | 12   | 18    | 22    |
| 最大硫含量                 |      |      |      |       |       |
| 重量%                   | 2.0  | 2.0  | 3.5  | 5.0   | 5.0   |

所有 DM 与 RM 型,均可作为本发明范围内的燃料使用。

许多大的远洋航行船只的船舶发动机,系为两冲程发动机和本发明特别适用于此种发动机。因而,本发明可扩大至使用二茂铁及/或二茂铁衍生物,作为用以运转二冲程发动机的燃料中的添加剂。当该发动机为低速发动机时,特别是在此种情况,该低速发动机具有的速度为每分钟 900 至 50 转,较佳为 200 至 50 转,特别是最大速度为每分钟 100 转或更少。但是,良好结果亦可在具有较高速度的发动机及在四冲程发动机中,由根据本发明的添加作业而达到。而本发明可扩大至使用二茂铁和/或二茂铁衍生物,作为四冲程发动机的燃料中的添加剂。

良好结果系由添加 1 至 100ppm 的二茂铁而达到的。当添加低于 1ppm 时,其效果并不显著,以致在与未使用添加剂的燃料比较下,不能说有实质上改良。在添加剂的添加超过 100ppm 的情况下,已达到其极限,在此极限下,任何额外的添加剂,并不会造成任何值得提及的附加效果。通常较佳为 5 至 50ppm 范围。最适宜范围为 10

至 30ppm。此添加剂添加作业可以下述方式达成,将添加剂溶于部分燃料中,然后将此溶液经由例如计量泵,再一次循环至该燃料主流中。

可至少部份使用二茂铁衍生物替代二茂铁。二茂铁衍生物系为衍生自该二茂铁母体的化合物,其中附加的取代基系配置于其一或两个环戊二烯基环上。其实例为乙基二茂铁、丁基二茂铁、乙酰基二茂铁及 2,2-双-乙基二茂铁基丙烷。

本发明的优点是,来自所用的高质量燃料,以及来自润滑油的沉积物,均被有效降低。

下游单元,例如涡轮加料机与热交换器,以及发动机零件,例如阀与活塞环,其性能会因沉积物而受不利影响,部分达到可观程度。为去除沉积物,经常需要可观的劳力与费用。因此,例如,经常在大的远洋航行船只中,将粉碎的坚果壳或甚至稻米吹入排气流中,以清理下游涡轮加料机。较大部份的沉积物,系藉由此种所谓“软式喷射作用”,而自叶片轮以及自上游喷嘴环移除。上述程序经常系每日进行,且若必要,则甚至每日两次,同时保持全引擎负载。但是,此种清理方法,经常是不足够的。因此,另外进行以水洗涤,约一个月一次,或若需要则更频繁。由于此种洗涤作业系在降低发动机负载时进行,故总是涉及船舶的延迟。在此洗涤作业期间,水系经过喷嘴环的喷嘴上游及叶片轮,而引进排气流中。该水洗作业系涉及对涡轮加料机与其他零件施加可观压力,这是由于其热震作用所致。因此,一般试图使此种水洗作业降至最低。此种洗涤作业一般所需时间为约 2 至 3 小时。关于此点的指导因素,系简单地为该冲洗步骤后水的透明性。就此而论,该洗涤水通常可显著地被严重污染 1 至 2 小时。由于使用根据本发明的含二茂铁作为添加剂的燃料,通常使得“软式喷射”与该水洗作业变得是多余的。这会保护所述的单元,而无任何性能上的限制,且会节省时间及减低劳力投入。

当涡轮加料机的性能因沉积物而受不利影响时,可能会发生许多问题。该涡轮加料机的效率,以及整部机器的效率,会被降低,以致发生较高燃料消耗。此沉积物可造成速度降低,在极端情况下,会使得该涡轮加料机的叶片轮的一或多个停止。在具有多个涡轮加料机的机器的情况中,系由其叶片轮中供应来自共同排气接受器的排气,该接受器系使来自多个汽缸的排气聚在一起。若此气体系不均匀分布,此系由于改变流动阻力所致,而后者系依次因沉积物所造成,则速度降低,在速度上的波动,或在偶合涡轮加料机间速度上的可观差异,或甚至停止,均可能发生。上述必须归由于沉积物的问题,可造成早熟性材料疲劳,或在极端情况下,造成材料断裂。在特别厚重沉积物的情况中,此亦可发生在未装有多个涡轮加料机的较小机器中,不规则速度,即不定性运转,可造成极强振动,其可在短时间内造成轴承及其他机器零件上的材料损害。

虽然在叶片轮上的不均匀沉积物,未必会造成速度降低或速度差异,但多个涡轮加料机的情况中,由于不正确运转的结果,其确实会造成不期望振动,且该振动亦可能是增加磨损速率的原因。

在未添加根据本发明所使用的添加剂的情况下,亦可在下游热交换器中发现沉积物系在该热交换器表面上形成,该沉积物,依其厚度而定,会妨碍热交换。主要为含碳沉积物,亦必须经常移除,其方式是用水洗,视情况使用清理用添加剂,例如  $\text{CuCl}_2$  溶液。由于使用根据本发明含有二茂铁作为添加剂的燃料,使得沉积物的形成大为降低。当在一段时间后,此时间比此项技术目前状态的情况中更长,而水洗作业确实变得必要时(例如在干船坞中),可发现在使用根据本发明的含有添加剂的燃料后,其沉积物可更容易地被移除。其原因在于改变了该沉积物的组成。可发现当与使用具有添加剂的燃料时的沉积物比较下,该沉积物具有较高灰份含量、较低热值及较低碳含量。该沉积物似乎是具有较低程度的疏水性,因其含有较少油性或似

油成份。

通常,热交换器或锅炉的此种水洗作业,至迟系每两年于船舶驻扎在干船坞上作规定保养与检查工作时进行。但是,在正常情况下,在两个干船坞中途 间,均需要五或六次额外洗涤作业。若应用本发明,则可免除该额外洗涤作业。

以下进一步由非限制性实例和参照附图说明本发明。附图 1,系以图解方式说明上述等级的船舶发动机的排气途径。此图系说明具有全部 10 个汽缸(2)的发动机 (1)。在各情况中将个别来自 3 或 4 个汽缸的排气,在所谓排气“接受器”(3,4,5)中聚在一起,并引至涡轮加料机(6,7,8)。将流出该涡轮加料机的排气气流,在排气管(9)中聚在一起,然后流经所谓排气“锅炉”(10),其中系安排热交换器(11,12,13),可由其产生高压、中压及低压蒸汽。排气系由漏斗(14)离开此系统。

本发明已成功地在货柜船上进行测试,其结果如下:

此船舶的技术资料:

60,000 登记英吨

其发动机的技术资料:

|           |                          |
|-----------|--------------------------|
| 输出:       | 33,000 kw                |
| 立方容积:     | 10 个汽缸@1.6m <sup>3</sup> |
| 速度:       | 最大 90 rpm                |
| 涡轮加料机的速度: | 约 10,000 rpm             |
| 消耗:       | 约 6 t/h,在全负载下            |

在开始状态下,此船舶发动机的涡轮加料机,系藉“软式喷射”与水洗作业彻底清理。在未曾进行任何中间清理作业下,约 3 个月后,进行水洗作业。虽然该水洗作业从技术观点而言并非必要,因为该涡轮加料机作得令人满意,但进行此项作业系为提供关于污染(沉积物)

程度的情况。虽然根据此项技术的目前状况,其必须以每日为基础,进行“软式喷射”作业,及一个月一次,进行水洗作业,在其作业期间,所用的洗涤水仍然受严重污染1至2小时,但在目前情况中,已免除所有清理作业历经大约3个月(85天),但虽然如此,其洗涤水开始时就一直保持透明。这样可以获得以下结论,在所指的期间内,实际上无沉积物形成。甚至无法以常用清理方法抵达的位置,亦显示无污物沉积或显著降低污物沉积。

在热交换器的情况中,可以目视方式发现形成很少沉积物。与使用水洗作业时迄今可能的情况比较下,可更容易且迅速地去除已形成的沉积物。

此外,在活塞环和阀上,以目视方式未见任何沉积物。

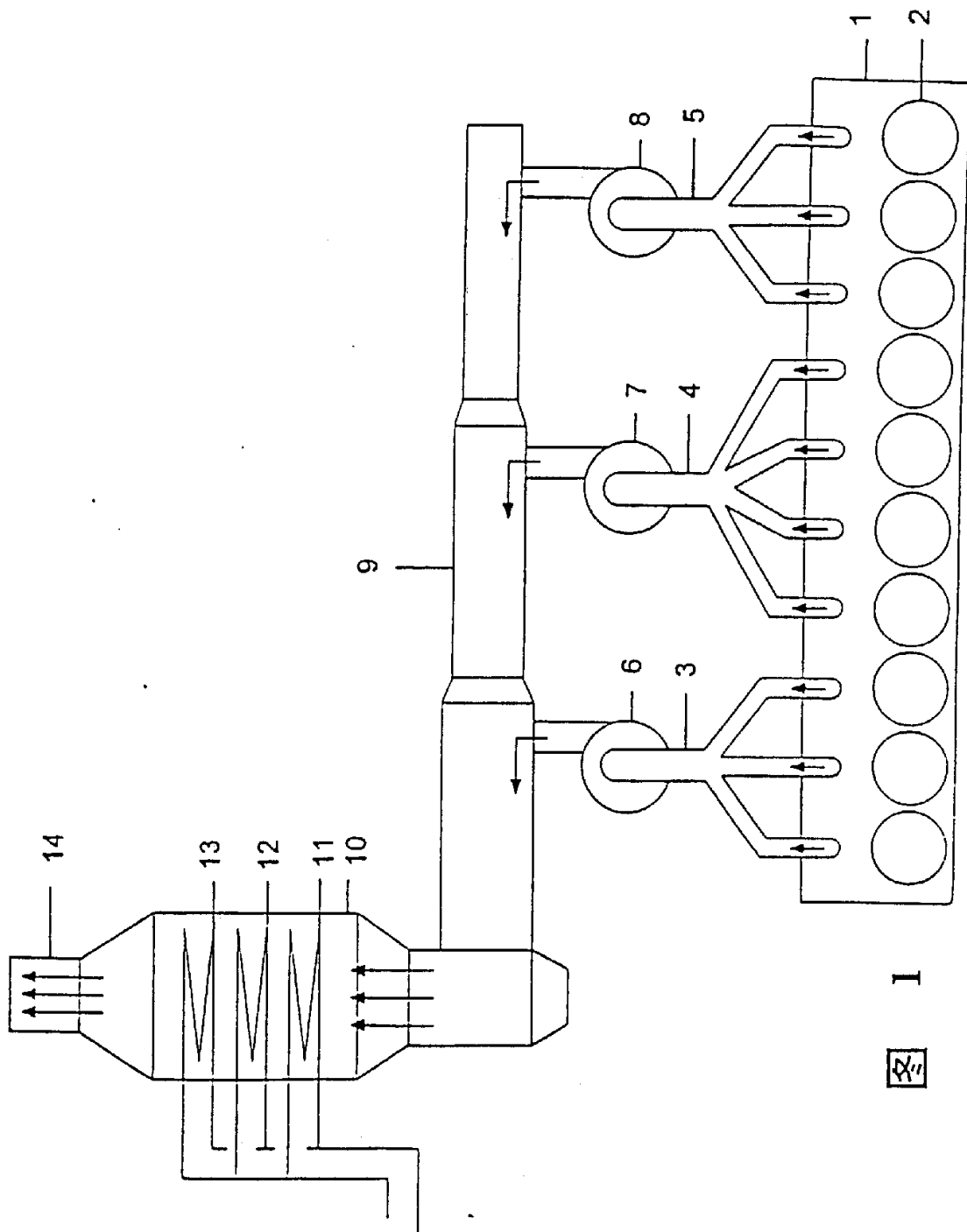


图 1