



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0620432-5 A2**

(22) Data de Depósito: 21/12/2006  
(43) Data da Publicação: 08/11/2011  
(RPI 2131)



(51) *Int.Cl.:*  
C10L 1/00

**(54) Título:** ADITIVO PARA COMBUSTIVEL PARA O AUMENTO DAS CARACTERÍSTICAS DE COMBUSTÃO DE UM COMBUSTÍVEL CARBONADO DE ALTO TEOR DE ASFALTENO, MÉTODO PARA MELHORAR AS CARACTERÍSTICAS DO MESMO E COMBUSTÍVEL

**(30) Prioridade Unionista:** 21/12/2005 US 60/753,318

**(73) Titular(es):** Oryxe Energy International, INC

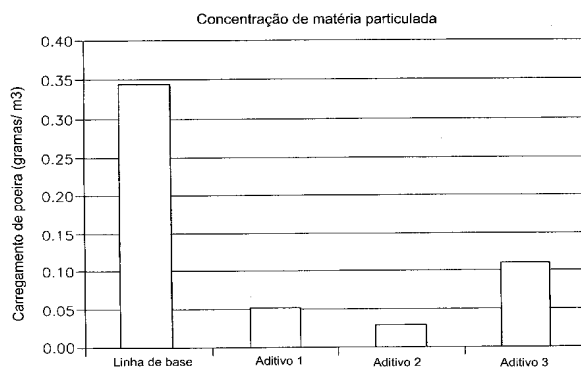
**(72) Inventor(es):** Frederick L. Jordan

**(74) Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2006049113 de 21/12/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/076052 de 05/07/2007

**(57) Resumo:** ADITIVO PARA COMBUSTÍVEL PARA O AUMENTO DAS CARACTERÍSTICAS DE COMBUSTÃO DE UM COMBUSTÍVEL CARBONADO DE ALTO TEOR DE ASFALTENO, MÉTODO PARA MELHORAR AS CARACTERÍSTICAS DO MESMO E COMBUSTÍVEL. São descritos aditivos para combustíveis carboníferos de alto asfalteno, tais como óleo combustível residual ou carvão mineral. Esses aditivos proporcionam características de combustão aperfeiçoadas. Essas características de combustão aperfeiçoadas incluem uma ou ambas de eficácia aumentada e emissões de poluentes diminuídas. Especificamente, os aditivos para combustível incluem um extrato a partir de uma planta tal como festuca, alfeque ou alfafa e opcionalmente, um composto organometálico. O uso de um aditivo para combustível que inclui ambos um extrato de planta e um composto organometálico é especificamente útil em melhorar as características de combustão dos combustíveis com especificamente alto teor de asfalteno.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"ADITIVO PARA COMBUSTIVEL PARA O AUMENTO DAS CARACTERÍSTICAS DE COMBUSTÃO DE UM COMBUSTÍVEL CARBONADO DE ALTO TEOR DE ASFALTENO, MÉTODO PARA MELHORAR AS CARACTERÍSTICAS DO MESMO E COMBUSTÍVEL".**

REFERENCIA CRUZADA A PEDIDOS DE PATENTE RELACIONADOS

Este pedido de patente reivindica os benefícios do pedido de Patente Provisório No. 60/753.318, depositado em 21 de dezembro de 2005, a descrição total do qual é incorporada aqui, neste pedido de patente por referencia.

CAMPO TECNICO

A presente invenção refere-se a aditivos para combustível para combustíveis carboníferos que tenham um elevado conteúdo de asfalto como o óleo combustível residual e carvão mineral. As vantagens com relação ao uso de tais aditivos para combustível podem incluir uma ou mais de redução das emissões de matéria particulada, redução das emissões de óxido de nitrogênio, e eficiência de combustão aumentada.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os combustíveis carboníferos com alto teor de asfalto tais como o óleo combustível residual e o carvão mineral tendem a liberar grandes quantidades de energia na combustão, e por esse motivo, encontram utilidade em aplicações nas quais são desejados um baixo custo e alta energia. No entanto, esses combustíveis carboníferos de alto conteúdo de asfalto queimam e, geral, com menos eficácia do que outros combustíveis de hidrocarboneto e podem quase sempre conter quantidades de compostos não desejáveis que limitassem a combustão e resultam em níveis elevados de poluentes.

Os óleos combustíveis residuais (também referidos como "resíduo" ou "combustível de resíduo") são em geral os produtos de baixa qualidade que restam depois da destilação dos produtos mais leves do petróleo que podem incluir a gasolina, combustível para jatos, combustível diesel, óleo combustível No. 4 e óleo pesado ou leve No. 5. Os exemplos de óleos

combustíveis residuais incluem o óleo combustível No. 6 e o óleo combustível Bunker C.

Os compostos referidos como "asfaltenos" incluem, e, geral, materiais polinucleares aromáticos e/ou policíclicos. Embora determinadas partes do mundo como a América do Norte tendem a ter especificações que limitam a quantidade de asfaltenos em combustíveis tais como o óleo combustível residual, esses combustíveis ainda tem níveis relativamente elevados de asfaltenos quando comparados com outros combustíveis de hidrocarboneto mais leves. Por exemplo, nos Estados Unidos, as especificações limitam o teor de asfalteno do óleo combustível residual a menos do que cerca de 8% em peso. No entanto, em outras partes do mundo, as especificações de asfalteno tendem a ser ou não existentes ou significativamente mais altas do que aquelas da América do Norte. Por esse motivo, os óleos combustíveis residuais em outras partes do mundo podem ter teores de asfalteno de 10% em peso ou mais altos. Como um combustível carbonífero razoavelmente pesado, o carvão mineral também tende a ter altas concentrações de estruturas de anel que podem incluir antraceno e fenantreno que para as finalidades desta especificação são para serem incluídos como "asfaltenos". Deve ser observado que na medida em que o carvão mineral se torna mais "velho", mais desses anéis se formam e se tornam interconectados de tal forma que o carvão mineral também pode ser considerado um combustível carbonífero de alto asfalteno.

Para as finalidades deste relatório descritivo, a frase "combustível carbonífero de alto teor asfalteno" é destinada a englobar amplamente os combustíveis carboníferos que tenham um teor de asfalteno de pelo menos 4% em peso.

Os exemplos de poluentes que podem resultar da combustão dos combustíveis carboníferos de alto teor de asfalteno incluem o ozônio, matéria particulada (PM), monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) dióxido de enxofre, compostos aromáticos polinucleares, e frações orgânicas solúveis. Nos Estados Unidos numerosas agências estaduais e nacionais adotaram ou estão adotando padrões de qualidade do ar ambiente que po-

dem exigir a redução das emissões a partir da combustão de combustíveis carboníferos de alto teor de asfalto. Entre os usuários de óleo reside são as instalações de fabricação de energia, e navios oceânicos. Na Califórnia do Sul, por exemplo, as emissões a partir dos navios que estão entrando no porto de Los Angeles são consideradas como sendo a causa principal de poluição regional do ar.

Tem sido despendido um esforço considerável pelos refinadores de petróleo para a formulação de combustíveis que reduzam as emissões. A abordagem mais comum para a formulação de combustíveis complacentes envolve o ajuste dos processos de refinaria de tal forma a produzir um combustível que esteja de acordo com as especificações determinadas pelas agências de governo apropriadas. No entanto, essa abordagem é difícil com relação a combustíveis residuais, e as dificuldades com essa abordagem incluem altos custos na reconfiguração dos processos de refinaria, e possíveis efeitos negativos com relação à qualidade de outros produtos da refinaria.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

As modalidades da presente invenção incluem sistemas, métodos, e composições que podem prover características de combustão aperfeiçoadas de combustíveis carboníferos de alto teor de asfalto. Os exemplos das características e combustão que podem ser aperfeiçoadas através das modalidades da invenção incluem uma ou ambas a eficiência de combustão aumentada, e a redução na descarga de poluentes. Os exemplos de poluentes que podem ser reduzidos incluem um ou mais de ozônio, matéria particulada (PM), monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) dióxido de enxofre, compostos aromáticos polinucleares, e frações orgânicas solúveis.

Em algumas modalidades, é provido um aditivo de combustível que compreende um extrato de planta. Neste relatório descritivo, a expressão "extrato de planta" é destinada a englobar de forma ampla extratos de todos os tipos de plantas, excluindo as raízes e o córtice, e ainda incluindo plantas tais como as algas. Os extratos de planta adequados a partir de

plantas verdes e de outras cores tais como essas plantas, tendem a ter altas concentrações de extratos desejáveis. No entanto, mesmo as plantas brancas de coloração leve incluem esses extratos, embora em concentrações mais baixas. Os extratos especificamente adequados são a partir de plantas  
5 verdes e de plantas de folhas verde escuro, tais como aquelas da família das *Leguminosae*, que incluem festuca, alfeque, e alfafa.

Em uma modalidade de preferência, o extrato de planta e combinado com um material organometálico. A inclusão de um composto organometálico é especialmente útil para o tratamento de combustíveis que tenham teores de asfalto especificamente altos na faixa de 8% em peso ou  
10 mais alta. Os exemplos de materiais organometálicos são os compostos organometálicos solúveis em hidrocarboneto que incluem um metal selecionado a partir da primeira e segunda fileiras dos metais de transição. Um metal de interesse específico é o ferro, e os materiais organometálicos especifica-  
15 mente adequados incluem o pentacarbonil de ferro, naftenato de ferro, ferroceno e as combinações dos mesmos. O aditivo para combustível pode incluir opcionalmente um veículo solúvel em óleo. Os exemplos de veículos solúveis em óleo incluem hidrocarbonetos tais como tolueno, combinações aromáticas, naftas, gasolina, combustível diesel, combustível para jatos e as  
20 misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o veículo solúvel em óleo é não oxigenado.

Em determinadas modalidades, o aditivo para combustível pode incluir outros ingredientes opcionais. Esses ingredientes opcionais podem incluir um ou mais de um transportador de oxigênio, um auxiliar de estabilidade, um auxiliar de capacidade de lubrificação, e um antioxidante. O óleo  
25 de meadowfoam pode ser usado como um auxiliar de estabilidade, um antioxidante, um auxiliar da capacidade de lubrificação. Os veículos de oxigênio adequados incluem os carotenóides. Os exemplos de antioxidantes incluem as 1,2-diidroquinolinas, e especificamente a 2,2-trimetil-6-etóxi-1,2-diidroquinolina. Os exemplos de melhoradores de combustão incluem os compos-  
30 tos conhecidos como melhoradores de cetano ou aceleradores de ignição. Os exemplos de melhoradores de combustão incluem os nitratos de alquila,

tais como o nitrato de 2-etilexila.

Em outra modalidade da presente invenção, um método para melhorar as características de combustão de um combustível carbonífero de alto teor de asfalto compreende a adição de um aditivo para combustível como descrito acima a um combustível carbonífero de alto teor de asfalto antes ou durante a combustão.

Em outra modalidade da presente invenção, é provido um combustível carbonífero de alto teor de asfalto aditivado que compreende um combustível carbonífero de alto teor de asfalto e um aditivo para combustível como descrito acima.

Em ainda outra modalidade da invenção, um método para a preparação de um aditivo para combustível compreende a mistura de um extrato de planta com um veículo solúvel em óleo e um ou mais de um material organometálico, um veículo de oxigênio, um auxiliar de estabilidade, um auxiliar de lubrificação, e um antioxidante, e um melhorador de combustão. Em outra modalidade da invenção, o aditivo para combustível é preparado em uma atmosfera isenta de oxigênio ou de oxigênio reduzido, e opcionalmente pode incluir a etapa de excluir as fontes de radiação de UV durante a preparação. Em ainda outra modalidade, os veículos não oxidados solúveis em óleo e os veículos de oxigênio não oxidados são usados.

O extrato de plantas usado em diversas modalidades da invenção pode ser obtido através de extração com solvente a partir de plantas inteiras com a utilização de solventes solúveis em hidrocarbonetos.

Solventes polares ou não-polares solúveis em hidrocarbonetos podem ser usados para a extração. O extrato resultante a partir do processo de extração é um material em bruto que contém acima de 300 compostos individuais. Em uma modalidade. O extrato tem uma consistência do tipo de pasta ou lama que pode ser descrita como um sólido ou semi-sólido do que como um líquido. Esses extratos contêm tipicamente clorofila a e clorofila B com uma concentração mais alta de clorofila A sobre a clorofila B. A cor de tais extratos é em geral de um verde-negro profundo com algum grau de fluorescência. Um tal extrato pode ser recuperado a partir da maioria das plan-

tas embora as plantas verdes até as de folhas mais escuras tendem a ter concentrações mais elevadas. Os extratos a partir de plantas da família das Leguminosae são adequados. Embora essa forma sólida ou semi-sólida seja em geral considerada como sendo de preferência para a maioria das modalidades, em outras modalidades, uma forma líquida ou outra forma pode ser adequada, e pode ainda ser a de preferência. Além disso, os materiais sintéticos carotenóides, clorofilas ou xantofilas podem ser usados no lugar de ou além dos extratos de plantas naturais.

O precedente esboçou de forma um tanto ampla as características e as vantagens da presente invenção com a finalidade de que a descrição detalhada da invenção que se segue possa ser mais bem entendida. As características e vantagens adicionais da invenção serão descritas a seguir aqui, neste pedido de patente as quais formam a assunto das reivindicações da invenção. Deve ser observado que pela pessoa versada na técnica que a concepção e as modalidades específicas descritas podem ser utilizadas com facilidade como uma base para a modificação ou o projeto de outras estruturas para a execução da dos mesmos propósitos da presente invenção. Também deve ser constatado por aquelas pessoas versadas na técnica que essas construções equivalentes não se afastam do espírito e do âmbito da invenção como mostrados nas reivindicações em anexo. As novas características que acredita-se como sendo característica da invenção, tanto como sua organização e método de operação, em conjunto ou outros objetivos e vantagens serão mais bem compreendidos a partir da descrição que se segue quando considerada em conexão com as figuras que a acompanham. Deve ser expressamente entendido, no entanto, que cada uma das figuras é provida somente com a finalidade de ilustração e de descrição e não é pretendida como uma definição dos limites da presente invenção.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Para um entendimento mais completo da presente invenção, a seguir e feita referência as descrições que se seguem tomadas em conjunto com os desenhos que as acompanham, nos quais:

A figura 1 é um gráfico de emissões de NO<sub>x</sub> medidas na saída

do forno com relação aos diversos aditivos para combustível usados no teste EERC;

5 A figura 2 é um gráfico das emissões de NO<sub>x</sub> medidas na "bathouse" com relação a vários aditivos para combustível usados no teste de EERC;

A figura 3 é um gráfico das cargas de emissão de poeira com relação ao teste EERC;

A figura 4 é um gráfico do fluxo e calor dividido pela taxa de ignição do combustível versus o excesso de ar para o teste EERC; e

10 A figura 5 é um gráfico da taxa de alimentação a temperatura para o Teste EERC.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

Na forma usada neste relatório descritivo, a expressão "mistura de  $\beta$ - caroteno" é definida como uma mistura a partir de cerca de 89 até cerca de 98% de trans  $\beta$ -caroteno com o restante sendo a partir de cerca de 2 até 11% dos diversos isômeros cis de beta caroteno ou outros hidrocarbonetos conjugados poli não-saturados.

Um exemplo dessa mistura de beta caroteno é o ISOMIXTENE®, um produto comercializado pela DSM Nutritional Products, Inc. of Parsippany, New Jersey.

20 As modalidades da presente invenção estão direcionadas a sistemas, métodos e composições que melhoram as características de combustão de combustíveis carboníferos de alto teor de asfalto. Os exemplos de características de combustão que podem ser aperfeiçoadas incluem eficiência de combustão aumentada e redução nas emissões de um ou mais poluentes, tais como o ozônio, matéria particulada (PM), monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) dióxido de enxofre, compostos aromáticos poli nucleares, e frações orgânicas solúveis.

Em uma modalidade, um aditivo para combustível compreende um extrato de planta. Os extratos e planta adequados incluem extratos a partir de material vegetal folhoso verde. Os extratos de plantas especificamente úteis são os extratos a partir de plantas da família da *Leguminosae*,



que podem incluir o extrato de festuca, extrato de alfeque, e extrato de alfa-  
fa. O extrato de planta pode ser provido em uma quantidade de tal forma que  
o combustível carbonífero de alto teor de asfalteno a ser tratado inclua uma  
concentração de extrato de planta em peso na faixa de cerca de 0,5 ppm até  
5 cerca de 10.000 ppm, de preferência a partir de cerca de 200 ppm até cerca  
de 2000 ppm, e de mais preferência de cerca de 800 ppm. Sem ficar ligado a  
teoria, acredita-se que as propriedades de ajuntamento de oxigênio de tais  
extratos de plantas proporcionam melhoramentos vantajosos para a com-  
bustão de combustíveis carboníferos de alto teor de asfalteno tais como o  
10 óleo combustível residual e o carvão mineral.

Os extratos de plantas podem ser obtidos com a utilização de  
métodos de extração bem-conhecidos daquelas pessoas versadas na técni-  
ca . Os métodos de extração com solventes com a utilização de solventes  
polares ou não-polares solúveis em hidrocarbonetos são em geral os de pre-  
15 ferência. Pode ser usado qualquer solvente de extração adequado que seja  
capaz de deparar as frações adequadas a partir do material vegetal. Os sol-  
ventes não-polares adequados incluem os alcanos de cadeia linear ou de  
cadeia ramificada que contenham a partir de cerca de 5 ou menos até 12 ou  
mais átomos de carbono. Os exemplos específicos de solventes de alcanos  
20 acíclicos incluem pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, hexa-  
nos mistos, heptanos mistos, octanos mistos, isooctano e os semelhantes.  
Os exemplos de solventes de cicloalcanos incluem o ciclopentano, ciclohe-  
xano, cicloheptano, ciclooctano, metilciclohexano, e os semelhantes. Os al-  
quenos tais como os hexenos, heptenos, octenos, nonenos e decenos tam-  
25 bém são adequados para seres usados como são os hidrocarbonetos aro-  
máticos tais como o benzeno, tolueno e o xileno. Os hidrocarbonetos halo-  
genados, tais como o clorobenzeno, diclorobenzeno, triclorobenzeno, cloreto  
de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, percloro etileno, tricloro  
etileno, tricloro etano e triclorofluoretano também podem ser usados Em ge-  
30 ral, os solventes não polares de preferência são os  $C_6$  até  $C_{12}$  alcanos, es-  
pecificamente o n-hexano.

Os solventes polares adequados podem incluir, porem não estão

limitados a, acetona, metil etil cetona, outras cetonas, metanol, etanol, outros álcoois, tetraidrofurano, cloreto de metileno, clorofórmio, ou qualquer outro solvente polar adequado.

5 A extração com hexano é uma técnica comumente usada para a extração de material de óleo de plantas. Ele é um método de extração altamente eficiente que extrai virtualmente todas as frações solúveis em óleo do material de planta. Em uma extração típica com hexano, o material da planta é triturado. Gramas e plantas folhosas podem ser retalhados em pequenos pedaços enquanto que as sementes são tipicamente moídas ou transforma-  
10 das em flocos. O material de planta pode ser peletizado para 2,540 ou 1,905 centímetros (1/1 ou 3/4 de polegada). O material de plantas é tipicamente exposto ao hexano em uma temperatura elevada. O hexano, um solvente altamente inflamável, incolor e volátil que dissolve o óleo, deixa tipicamente somente uma pequena porcentagem em peso do óleo no material de planta residual. A mistura de óleo e de solvente pode ser aquecida até cerca de ou  
15 acima de 100°C para a remoção da maioria do hexano, e podem em seguida ser destilada para a remoção de todos os traços do hexano. Alternativamente, o hexano pode ser removido através de evaporação em pressão reduzida. O extrato de planta resultante é adequado para ser usado na produção dos aditivos para combustível da presente invenção.  
20

Outros processos de extração incluem a extração supercrítica de fluido, tipicamente com o dióxido de carbono, portem outros gases tais como o hélio, argônio, xenônio e nitrogênio também podem ser usados como solventes em métodos de extração de fluido supercríticos.

25 Ainda outro processo de extração útil é a prensagem mecânica, também conhecido como prensagem de expelir, que remove o óleo através do uso de parafusos acionados de forma continua que esmagam a semente ou outro material que contenha o óleo em uma polpa a partir da qual o óleo é espremido. A fricção criada pelo processo pode gerar temperaturas entre  
30 cerca de 50°C e 90°C, ou pode ser suprido calor exterior. A prensagem a frio em geral se refere a prensagem mecânica executada na temperatura de 40°C ou menos sem a aplicação e calor exterior. O rendimento do óleo ex-

traído que pode ser obtido a partir de um material de planta depende de uma quantidade de fatores, porém primariamente do conteúdo de óleo do material da planta. Por exemplo, um conteúdo de óleo típico de ervilhaca (extração com hexano, base seca) é de aproximadamente 4 a 5% em peso, enquanto  
5 que para a cevada é de aproximadamente de 6 a 7,5 % em peso a aquela da alfafa é de aproximadamente de 2 a 4 % em peso.

Os extratos de óleo de planta para uso em itens comestíveis ou cosméticos são submetidos tipicamente a etapas de processamento adicionais para a remoção de impurezas que podem afetar a aparência, a duração  
10 em armazenagem, o sabor e semelhantes, para produzir um produto mais refinado. As impurezas podem incluir fosfolipídios, gomas mucilagenosas, ácidos graxos livres, pigmentos coloridos, e partículas finas de plantas. São usados métodos diferentes para a remoção desses produtos secundários, incluindo a precipitação em água ou a precipitação em soluções aquosas de  
15 ácidos orgânicos. Os compostos coloridos são tipicamente removidos por branqueamento no qual o óleo é passado tipicamente através de um absorvente tal como a argila diatomácea. A desodorização também pode se realizada, o que envolve tipicamente o uso de destilação por vapor de água. Embora os extratos usados como aditivos para combustíveis na presente invenção possam incluir essas etapas adicionais de processamento, essas etapas  
20 adicionais não são geralmente necessárias.

O aditivo para combustível pode opcionalmente incluir um composto organometálico. Os compostos organometálicos adequados são compostos organometálicos solúveis em hidrocarbonetos que incluem metais  
25 selecionados das primeira e segunda fileiras dos metais de transição, os compostos organometálicos adequados incluem a pentacarbonila, o naftenato de ferro, o ferroceno e as combinações dos mesmos. A inclusão do composto organometálico é acreditada como sendo especificamente útil na melhoria das características de combustão de combustíveis com especificamente  
30 altos teores de asfalto tais como os óleos combustíveis residuais e o carvão mineral. em outra áreas do mundo que não a América do Norte. O composto organometálico pode ser provido em uma tal quantidade que o

combustível a ser tratado inclua uma concentração em peso de composto organometálico na faixa de cerca de 0,5 ppm até cerca de 10.000 ppm como metal, de preferência a partir de cerca de 200 ppm até cerca de 2000 ppm como o metal, e de mais preferência de cerca de 800 ppm como metal. Sem  
5 ficar ligados a teoria, acredita-se que a inclusão de um composto organometálico proporciona um efeito catalítico a reações promovidas através do material de extrato de plantas.

O aditivo para combustível pode ainda compreender óleo de meadowfoam. O óleo de meadowfoam tem uma quantidade de propriedades  
10 úteis e pode funcionar como um transportador de oxigênio, um auxiliar de estabilidade e um antioxidante. Devido a que os extratos de planta usados nos aditivos para combustível da presente invenção tem propriedades de ajuntamento de oxigênio, e por esse motivo, pode ser instável, a inclusão de um material como o óleo de meadowfoam pode auxiliar na manutenção da  
15 estabilidade dos extratos de planta e impedir a oxidação dos mesmos.

A composição pode ainda opcionalmente incluir, pelo menos um caroteno que pode ser provido na forma de uma mistura de  $\beta$ -caroteno, tal como a ISOMIXTEN®. Embora os carotenóides tais como as misturas que estejam descritas, outras moléculas que tenham estruturas de ligações pi ou  
20 duplas prolongadas de a partir de cerca de 2 até 11 ou mais ligações duplas conjugadas também sejam consideradas como provendo de forma similar características de combustão melhoradas para o resid ou outros combustíveis de hidrocarboneto quando usados como aditivos para esses combustíveis. As porções de tais moléculas que incluem as estruturas de ligação du-  
25 pla podem ser terminadas por pelo menos um grupo final que compreenda também uma porção aromática, cíclica, ou ramificada de 5 até 8 átomos de carbono que seja saturada ou não-saturada. Os exemplos incluem o ciclo-pentano, ciclopenteno, ciclohexano, ciclohexeno, cicloheptano, isopentano ou isopenteno. As estruturas aromáticas são consideradas também como  
30 estruturas pi prolongadas. As partes não saturadas/aromáticas e os grupos finais podem incluir de forma adicional, diversos outros substituintes tais como grupos hidroxila, grupos ceto, grupos alquila, grupos alquenila e as com-

binações. Além disso, as moléculas do aditivo podem compreender a partir de 12 até 40 ou 50 átomos de carbono. Essas moléculas são encontradas em mistura de precursores sintéticos do caroteno. Esses aditivos podem ser obtidos a partir de fontes naturais ou sintéticas.

5                    Além desses, o licopeno é um outro exemplo de um caroteno adequado, Outros carotenóides adequados e precursores de caroteno estão descritos na Patente Alemã 954.245, concedida em 1956 e incorporada aqui, neste pedido de patente por referência.

Se o aditivo para combustível compreender um caroteno, ele  
 10    pode também compreender um antioxidante. Os antioxidantes adequados incluem os alquil fenóis, tais como o 2-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol, 2-terc-butil-4-n-butilfenol-, 2,4,6-tri-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, e misturas dos mesmos. Esses antioxidantes são adequados para serem usados como estabilizadores para os combustíveis  
 15    de meia destilação. Outros antioxidantes incluem antioxidantes fenólicos retardados tais como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 2,6-di-t-butilfenol; 2,2'-metileno-bis(6-t-butil-4-metilfenol); propionato de n-octadecil 3-(3,5-di-t-butil-4-hidro-  
 20    xifenila); 1,1,3-tris(3-t-butil-6-metil-4-hidroxifenil) butano; tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato] de pentaeritrito; fosfonato de di-n-octadecil (3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzila); mesitileno de 2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidro-  
 25    xibenzila); isocianurato de tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzila), pentaeritritol co-ésteres derivados a partir de pentaeritritol, (3-alkil-4-hidroxifenil)- ácidos alcanóicos e ácidos alquil tioalcanóicos ou ésteres de alkila inferior de tais ácidos e as combinações dos mesmos. Esses estabilizadores são usados  
 30    com material orgânicos normalmente suscetíveis a oxidação e/ou a deterioração térmica. Também são úteis o produto de reação do ácido malônico, aldeído de dodecil e seboamina, fosfatos de fenila retardados piperidinas de ácidos carboxílicos retardados e sais de metal dos mesmos; derivados acilados de 2,6-diidróxi-9-azabicyclo[3.3.1] nonano; aminas bicyclicas retardadas, derivados de dialquil-4-hidroxifenil triazina que contenham enxofre, aminoácidos bicyclicos retardados e os sais de metal dos mesmos, malonatos de hidroxibenzilo substituídos por trialquila, piperidinas de ácidos carboxílicos

retardados e os sais de metal dos mesmos, ácidos e ésteres de pirrolidina dicarboxílicos, sais de metal de beta alaminas N,N-dissubstituídas, fosfatos de hidrocarbíl de tioalquileno, fosfatos de hidroxibenzila de tioalquileno os semelhantes.

5 Os antioxidantes específicos úteis na presente invenção são os compostos de quinolina ou dehidro quinolina tais como os compostos de 1,2-diidro quinolina. Mais especificamente 6-etóxi-1,2-diidro-2,2,4-trimetil quinolina comumente referida como etoxiquina podem ser usados como antioxidantes. A Etoxiquina é comercializada sob a marca comercial de SANTO-  
10 QUIN® pela Novus International Inc. de St. Louis, Missouri, e é amplamente usada como um antioxidante para alimentação e forragem de animais.

Os aditivos para combustível da presente invenção também podem conter um melhorador de combustão tal como um melhorador de cetano ou acelerador de ignição. Os melhoradores de combustão adequados são  
15 os materiais de nitratos orgânicos, Os nitratos orgânicos de preferência são os nitratos de alquila ou de cicloalquila substituídos ou não substituídos que tenham até cerca de 10 átomos de carbono e de preferência a partir de 2 até 10 átomos de carbono. O grupo alquila pode ser tanto linear como ramificado. Os exemplos específicos de compostos de nitrato adequados incluem o  
20 nitrato de metila, o nitrato de etila, nitrato de n-propila, nitrato de isopropila, nitrato de alquila, nitrato de n-butila, nitrato de isobutila, nitrato de séc-butila, nitrato de terc-butila, nitrato de n-amila, nitrato de isoalila, nitrato de n-hexila, nitrato de 2-etilhexila, nitrato de n-heptila, nitrato de sec-heptila, nitrato de n-octila, nitrato de sec-octila, nitrato de n-nonila, nitrato de n-decila, nitrato de  
25 n-dodecila, nitrato de ciclopentila, nitrato de ciclohexila, nitrato de metilciclohexil nitrato de isopropilciclohexila, nitrato de e os ésteres de álcoois alifáticos substituídos por alcóxi, tais como o 1-metoxipropil-2-nitrato, 1-etoxipropil-2 nitrato, nitrato de 1-isopropóxi-butila, nitrato de 1-etoxilbutila, e similares. Os nitratos de alquila de preferência são o nitrato de etila, nitrato de propila,  
30 nitratos de amila, e nitratos de hexila. Outros nitratos de alquila de preferência são as misturas de nitratos primários de amila ou nitratos primários de hexila. Por "primário" é significado que o grupo funcional do nitrato está fixa-

do a um grupo  $\text{CH}_2$  do grupo de amila ou de hexila. Os exemplos de nitratos primários de hexila incluem o nitrato de n-hexila, o nitrato de 2-etilhexila, o nitrato de 4-metil-n-pentila, e os semelhantes. A preparação dos ésteres de nitrato pode ser conseguida através de qualquer um dos métodos comumente usados, tais como através da esterificação do álcool apropriado ou a reação de um halogeneto de alquila adequado com o nitrato de prata. Esses aditivos podem estar presentes nas mesmas quantidades ou em quantidades diferentes como as dos outros componentes do aditivo para combustível.

Os aditivos para combustível podem ainda incluir um veículo de diluente ou de solvente. Esse veículo é útil devido a que, em geral, as concentrações baixas dos componentes específicos do aditivo para combustível são efetivos em alcançar os resultados desejáveis, e por esse motivo, o uso de um veículo simplifica a adição do aditivo para combustível. O uso de um veículo pode ainda auxiliar a manter os componentes em solução, e também podem auxiliar a evitar a oxidação dos componentes.

Os solventes adequados para serem usados no veículo incluem um ou mais de hidrocarbonetos aromáticos tais como o tolueno ou xileno, ou outros hidrocarbonetos tais como a gasolina, combustível para jato, ou combustível diesel. Em uma modalidade, um solvente aromático misto compreendendo vários isômeros de xileno é usado. Os exemplos de tais solventes incluem aqueles comercialmente disponíveis na América do Norte a partir da Exxon Mobil Chemical e comercializado sob os nomes de AROMATIC 100 FLUID e AROMATIC 150 FLUID. Em uma modalidade, uma mistura de AROMATIC 100 FLUID e AROMATIC 150 FLUID é usada.

Quando da combinação dos componentes específicos do aditivo para combustível, pode ser de utilidade a preparação do aditivo para combustível em uma atmosfera isenta de oxigênio ou de baixo teor de oxigênio para impedir a oxidação dos componentes do aditivo para combustível. Opcionalmente, os componentes podem ser combinados sob condições nas quais as fontes de radiação UV sejam excluídas para também impedir a degradação dos componentes.

Naquelas modalidades nas quais o aditivo para combustível inclui um extrato de planta tal como o extrato de festuca, extrato de alfeque, ou o extrato de alfafa, óleo de meadowfoam e um caroteno, a proporção em peso do extrato de planta para o caroteno pode ser a partir de cerca de 50:1 até cerca de 20:1, e de preferência é a partir de cerca de 24:1 até cerca de 10:1. A proporção de gramas do extrato de planta com relação aos mililitros do óleo de meadowfoam pode ser a partir de 12:1 até cerca de 20:1, e de preferência é a partir de cerca de 6:1 até cerca de 10:1. A proporção de mililitros do óleo de meadowfoam com relação as gramas do caroteno pode ser a partir de cerca de 12:1 até cerca de 20:1, e de preferência é a partir de 6:1 até cerca de 1:1.

Naquelas modalidades nas quais o aditivo para combustível inclui um caroteno e um antioxidante, a proporção de caroteno para o antioxidante pode ser a partir de cerca de 20:1 até cerca de 1:1, de preferência a partir de cerca de 15:1 até cerca de 5:1, e de mais preferência é de cerca de 10:1.

Em outra modalidade da invenção, na qual o aditivo para combustível inclui extratos de plantas e óleo de meadowfoam, os dois podem ser providos em uma proporção em peso a partir de cerca de 1:100 até cerca de 100:1. Em uma modalidade da invenção, a concentração do extrato de planta na composição total do aditivo para combustível pode ser a partir de cerca de 0,06% em peso até cerca de 6% em peso e de preferência a partir de cerca de 0,12% em peso até cerca de 3% em peso. A concentração de óleo de meadowfoam pode variar a partir de cerca de 0,05% em peso até cerca de 5% em peso do total da composição de aditivo para combustível, e de preferência é de cerca de 0,5% em peso do total da composição do aditivo para combustível.

Esses aditivos para combustível podem ser combinados em combustíveis carboníferos de alto teor de asfalto de tal forma que o extrato de planta e o material organometálico estejam presentes no combustível em concentrações como as mostradas acima.

Em modalidades nas quais o aditivo para combustível inclui um



extrato de planta, um caroteno não oxidado, um antioxidante e o óleo de meadowfoam, podem ser úteis determinados fatores para a determinação das proporções apropriadas com relação aos componentes. Esses fatores podem incluir a elevação na qual o combustível será comburido, o tipo de motor ou do dispositivo que está usando o combustível, e as propriedades específicas do combustível. Os exemplos de tipos diferentes de motores ou de dispositivos incluem os motores diesel de dois ciclos e as caldeiras estacionárias. Os exemplos de propriedades relevantes do combustível incluem o teor de enxofre, teor de mercaptano, teor de olefina, teor de aromáticos e teor de asfaleno. Por exemplo, se um combustível tiver um alto teor de enxofre de 1% em peso ou mais, ou um alto teor de aromáticos de 25% em peso ou mais, as proporções podem ser ajustadas de tal forma a prover um adicional de extrato de planta ou um caroteno não oxidado adicional.

De acordo com outra modalidade da invenção, é provido um combustível aditivado no qual um aditivo para combustível como o demonstrado acima é combinado com um combustível carbonífero de alto teor de asfaleno. As composições de combustível formuladas de acordo com as modalidades da invenção podem conter ainda outros aditivos conhecidos tais como detergentes, antioxidantes, desmulsificadores, inibidores de corrosão, desativadores de metal, diluentes, melhoradores de fluxo frio e estabilizadores térmicos.

De acordo com outra modalidade da invenção, um método para a melhoria das características de combustão de um combustível carbonífero de alto teor de asfaleno compreende a etapa da adição de um tal aditivo a um combustível carbonífero de alto teor de asfaleno antes da ou durante a combustão.

Os aditivos para combustíveis da presente invenção podem ser introduzidos dentro do óleo combustível residual em um número de maneiras diferentes. Por exemplo, o óleo combustível residual a ser comburido pode ser pré misturado para a inclusão do aditivo para combustível. Em outro exemplo, o aditivo para combustível é injetado dentro da corrente de óleo combustível residual que está sendo alimentada para um queimador ou para

um outro dispositivo de combustão. Nessa modalidade, o aditivo para combustível pode ser injetado com a utilização de um sistema de injeção medido. Esse sistema de injeção medido pode ser opcionalmente controlado através de um sistema de computador que possa otimizar o fluxo de qualquer  
5 um ou de todos os componentes para o dispositivo de combustão para otimizar a operação do mesmo.

Para o carvão mineral, esses aditivos de combustível podem ser adicionados de maneira similar ou de maneiras diferentes. Por exemplo, o aditivo para combustível pode ser pulverizado sobre o carvão mineral antes  
10 da combustão. Alternativamente, o aditivo para combustível pode ser bombeado ou pulverizado sobre o queimador do carvão junto com o carvão vegetal com a utilização de um sistema medido de injeção como o descrito acima.

#### Teste de Laboratório EERC

15 As rodadas do teste foram executadas no EERC Laboratory em Grand Forks, North Dakota. Seis tambores de óleo combustível residual foram usados nos testes. O óleo combustível residual foi fornecido pela Sun Coast Resources em Houston, Texas. As propriedades do óleo combustível residual usado estão mostradas na Tabela 1. Ele tinha um teor moderado de  
20 enxofre de cerca de 2,63% com um valor de aquecimento muito alto de 44,5 MJ/kg em um teor de umidade de 2,40%. O teor de água de Karl Fischer foi determinado como sendo de 0,21%. O conteúdo volátil da amostra foi determinado como sendo de 89,30%, com o carbono fixo presente em um nível de 8,29%. O limite teórico de emissão de dióxido de enxofre foi determinado  
25 como sendo de 1714 ppm em uma concentração de oxigênio em gás na chaminé de 2.0%. Isso equaciona uma taxa de emissão de 1,18 kg/MJ para o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). óleo combustível residual tem uma gravidade específica de 0,9952, e a quantidade de sedimentos foi determinada como sendo de 0,05%. A Tabela 1 também proporciona as análises do valor de  
30 aquecimento, próximo e último com relação ao óleo combustível residual testado junto com o limite teórico de emissão de enxofre.

Tabela 1. Análises do óleo combustível residual quando queimado (análises padrão ASTM\*)

Número do teste	AF-CTS-745 & 746	
Descrição do combustível	óleo combustível residual	
Número da amostra	05-0165	
	quando queimado	Isento de H <sub>2</sub> O
Análise aproximada, %		
Umidade	2,40	--
Matéria volátil	89,30	91,48
Carbono fixo	8,29	8,51
Cinzas	0,01	0,01
Análise final, %		
Hidrogênio	10,48	10,46
Carbono	83,41	85,44
Nitrogênio	0,86	0,88
Enxofre	2,63	2,69
Oxigênio	2,62	0,52
Cinzas	0,01	0,01
Valor de Aquecimento, MJ/kg	44,25	45,33
Maximo de SO <sub>2</sub> , ppm @ 3,5% O <sub>2</sub>	1714	
g/MJ	5,74	
Gravidade especifica @ 60°F	0,9952	
Água de Karl Fischer, %	0,21	
Sedimento, %	0,05	

\*American Society for Testing and Materials

O óleo combustível residual foi armazenado frio antes do teste.

- 5 Foram usados aquecedores de barril para o aquecimento do óleo combustível residual para 121°C antes da transferência do mesmo para o recipiente de alimentação situado acima da bomba. Um aquecedor de barril foi preso ao tanque do recipiente de alimentação para manter o óleo combustível residual quente durante o teste, mediando entre 113°C e 118°C para ser usado
- 10 nos períodos de teste mostrados aqui, na tabela. Embora o óleo pareça ser um tanto viscoso nessa temperatura, uma fase homogênea foi mantida de tal forma que foi conseguida uma taxa de alimentação facilmente controlada para o combustor durante todos os períodos do teste.

- 15 A aparelhagem de teste nas instalações da EERC incluem um forno com uma capacidade de aproximadamente 19 kg/hora (845 MJ/hora) de óleo combustível residual. A câmara de combustão é de 0,06 metro de diâmetro, 2,44 metros de altura e forrada com material refratário para o teste de combustão dos diversos tipos de óleo. O diâmetro do forno pode ser re-

duzido para 0,66 metros para a elevação da temperatura que esta ingres-  
sando na passagem convectiva. Foram alcançadas temperaturas de saída  
do forno (as FEGT) tão altas quanto 1400°C durante o teste de combustão  
nesse modo. No entanto, a maioria dos testes foi realizada com a utilização  
5 de configuração padrão (0,76 metro de diâmetro interno) com a FEGT man-  
tida entre 1100°C e 1200°C, embora a FEGT seja tipicamente elevada para  
entre 1250°C e 1300°C para a combustão do óleo combustível residual. Dois  
pares térmicos do tipo S localizados no topo da câmara de combustão são  
usados para a monitoração da FEGT. Eles estão situados afastados 180° no  
10 ponto mediano da transição a partir do fluxo vertical para o fluxo horizontal.  
Os excessos do nível de ar são controlados de forma manual através do a-  
juste de válvulas nas correntes de ar primária e secundária. A distribuição  
típica é de 15% na primária e 85% na secundária para ser alcançado um  
excesso típico de nível de ar de 20%.

15 Na ocasião da combustão de combustíveis tais como o óleo  
combustível residual, é usada uma bomba para o transporte do combustível  
através de um atomizador duplo de combustível para dentro da câmara de  
combustão. O ar ou o vapor são comumente usados como o fluido para a  
atomização. O ar da combustão é preaquecido por um aquecedor de ar elé-  
20 trico. O ar secundário aquecido é introduzido através de um queimador de  
redemoinho. Os gases de chaminé passam para fora do forno dentro de um  
duto quadrado de 25,4 centímetros (10 polegadas) que também é forrado  
com material refratário. Um banco de sonda vertical localizado no duto é pro-  
jetado para simular superfícies super aquecidas em uma caldeira comercial.  
25 Depois de deixar o duto de sonda, o gás da chaminé passa através de uma  
serie de trocadores de calor resfriados com água, forrados de material refra-  
tário e uma serie de trocadores de calor resfriados com ar antes de ser des-  
carregado através de ou um precipitador eletrostático (ESP) ou uma "ba-  
ghouse" (BH) para a remoção dos particulados.

30 Nas instalações da EERC, a estabilidade da chama é avaliada  
através da observação da chama e a geração da mesma com o "quarl" do  
queimador como uma função de um redemoinho de ar secundário e condi-

ções de operação em carga total e sob condições de desligamento. Um gerador de redemoinho de ar secundário do tipo da International Flame Research Foundation- (IFRF usa o ar primário e secundário em aproximadamente 15% e 85% do total do ar, respectivamente, para o ajuste do redemoinho entre 0 e um máximo de 1,9. O redemoinho é definido como a proporção do momentum radial (tangencial) para o momentum axial conferido ao ar secundário através de blocos móveis no interior do queimador e é usado para o ajuste de uma zona interna de recirculação (IRZ) no interior da chama que permite uma mistura maior do ar da combustão e o combustível. O redemoinho é conferido através da movimentação dos blocos para a fixação de rotas alternadas de fluxo radial e fluxo tangencial para a criação de um giro sobre a corrente de ar secundária que aumenta a turbulência na zona próxima ao queimador.

Na posição de totalmente aberto do bloco giratório, o ar secundário passa através do queimador giratório e o momentum dessa corrente tem somente um componente axial de tal forma que o ar entra na camada de combustão como um jato. Na medida em que o ângulo do bloco muda, o ar começa a girar ou "redemoinhar" e o componente radial do momentum é estabelecido, criando a IRZ na região próxima ao queimador. É a proporção desse componente radial do momentum para o componente axial que estabelece a quantidade definida como o redemoinho.

O queimador de redemoinho ajustável usado pela EERC durante os testes de estabilidade de chama consiste em duas planas anulares e duas séries de blocos com formato de cunha interligados, cada um fixado a uma das placas. Os dois conjuntos de blocos podem formar canais de fluxo alternado radial e tangencial, de tal forma que o fluxo de ar se divide em um número igual de correntes radiais e tangenciais que se combinam mais à jusante em um fluxo em redemoinho. Através de girar simplesmente a placa móvel, os canais radiais são fechados de forma progressiva e os canais tangenciais são abertos de tal forma que o fluxo resultante de momentum angular aumenta de forma contínua, entre zero e um valor máximo. Esse ajuste máximo do redemoinho depende da velocidade total do fluxo de ar e

da geometria do gerador de redemoinho. O redemoinho pode ser calculado a partir das dimensões dos blocos móveis (a proporção das aberturas tangenciais e radiais dos blocos) ou a partir da medição da velocidade da corrente de ar (obtendo ambos os componentes radial e axial).

5                   O redemoinho de ar secundário é usado para a estabilização da chama. Na ausência do redemoinho, pode resultar a perda de chama, aumentando o risco de uma explosão dupla. Na medida em que o redemoinho é aplicado ao ar da combustão, as gotículas do combustível são arrastadas para dentro da IRZ, aumentando a taxa de aquecimento das partículas e  
10 levando a um aumento na liberação dos voláteis e das cinzas da combustão. A chama se torna mais compacta e intensa na medida em que o redemoinho é aumentado até um nível ótimo, que é caracterizado nas instalações de teste de EERC como o ponto no qual a chama entra em contato com o "quarl" do queimador. O aumento do redemoinho além desse nível pode empurrar a  
15 chama para dentro da região do queimador, expondo sem necessidade os componentes de metal do queimador ao calor intenso da chama e a possível combustão no tubo do carvão mineral. Os ajustes no ajuste do redemoinho foram feitos de forma manual através da movimentação de uma alavanca ligada ao conjunto dos blocos móveis. A posição dos blocos foi observada  
20 em uma escala linear.

Aumentando o redemoinho para prover a estabilidade da chama e um aumento na conversão do carbono também pode afetar a formação de  $\text{NO}_x$ . As altas temperaturas da chama e o aumento da mistura de combustível e ar associados com o aumento no redemoinho cria uma situação ideal  
25 sob a qual o  $\text{NO}_x$  pode se formar. Em queimadores de estaca total com ventoinhas ajustáveis, o redemoinho é quase sempre aumentado para alcançar a condição ótima para a conversão do carbono, e em seguida diminuída ligeiramente para a redução da produção de  $\text{NO}_x$ .

O método geral de teste nas instalações da EERC ajusta o  
30 queimador no seu nível máximo de redemoinho e monitora os parâmetros do sistema tais como a velocidade de alimentação do combustível, o excesso de ar, as emissões gasosas tais como de  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ , e  $\text{NO}_x$ , a estáti-

ca do combustor e as taxas de fluxo de ar. Foram feitas fotografias da zona da chama e do queimador através de uma abertura de inspeção no forno imediatamente acima do cone do queimador com a utilização de filme de 35 mm padrão. A temperatura da chama também foi medida com a utilização de um par térmico de alta velocidade (HVT) em uma localização fixada no forno, e o fluxo de calor foi monitorado com a utilização de uma sonda de luxo de calor de linha de base na mesma localização. Uma amostra de cinza foi recolhida em cada ajuste do redemoinho para estabelecer a queima do carbono. O ajuste do redemoinho foi em seguida reduzido até que a chama fosse observada visualmente levantando o quarl do queimador. Nesse ponto, a chama foi caracterizada como instável sob condições de carga completa que são uma taxa de combustão de entre 633 e 686 ML/por hora. Foram feitas fotografias de novo para o registro da chama nesse ajuste, as medições de temperatura e de fluxo de calor foram tomadas, e uma amostra de cinza foi de novo tomada. Uma vez que foi estabelecido o levantamento da chama, o ajuste ótimo do redemoinho foi localizado através de observação visual da chama e as medições foram registradas mais uma vez.

A estabilidade da chama sob as conduções de diminuição é caracterizada através da combustão do combustível em teste em uma carga reduzida, tipicamente de metade ou três quartos da taxa de carga completa, mantendo a mesmo fluxo primário de ar ajustando o fluxo secundário de ar para satisfazer as necessidades de excesso de ar. O procedimento descrito acima foi usado para o estabelecimento da estabilidade da chama em carga reduzida.

O CTF utiliza dois conjuntos de analisadores de gás Rosermount para a monitoração de  $O_2$ , CO,  $CO_2$ , e  $NO_x$ . O dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) é monitorado através de analisadores fabricados por Ametek. Os analisadores foram tipicamente localizados na saída do forno e na saída do dispositivo de controle de material particulado.

As análises de gás são registradas em uma base seca. A Baldem Ambiental fabrica os condicionadores de gás de chaminé usados para a remoção do vapor de água a partir de cada amostra de gás. Os cons-

tituintes do gás de chaminé são constantemente monitorados e registrados pelo sistema de aquisição de dados da CTF.

Uma das sondas usadas para caracterizar o formato e a intensidade da chama é a sonda da linha de base do fluxo de calor. A sonda usa  
5 água para pegar o calor a partir de um instrumento de ponta de aço inoxidável de 2,5 cm de espessura que é inserido dentro de uma abertura na parede lateral da zona de radiação de tal forma que a superfície do mesmo esteja em posição paralela com a parede interna da câmara de combustão. O  
10 taxa do fluxo de água é medida por medidores de fluxo de turbina e a temperatura da água é medida pelos pares térmicos do Tipo K na entrada e na saída das correntes de água. Dois pares térmicos embebidos nas superfícies exterior e interior da sonda monitora as temperaturas do metal. A partir desses valores o fluxo de calor é calculado.

Além da sonda de linha de base do fluxo de calor, foi usado um  
15 HVT para a medição da temperatura verdadeira do gás na mesma localização. A sonda é resfriada com água para a proteção da capa exterior de aço inoxidável da mesma do calor intenso da chama de combustão. Um par térmico do tipo S corre para baixo do seu centro e é protegido da radiação das chama e das paredes refratárias por uma ponta feita a partir de uma placa  
20 de isolamento. Uma bomba de vácuo é usada para puxar os gases através da junção do par térmico em uma taxa suficiente para alcançar uma velocidade depois da junção do par térmico de 120 m/segundo. Nessa velocidade, o componente de radiação para a transferência de calor é minimizado e a transferência convectiva do calor é dominante. Dessa maneira, a temperatura verdadeira do gás pode ser obtida sem a interferência da radiação ou a  
25 partir da junção do par térmico.

Amostras de cinza foram obtidas através de vários dispositivos na entrada e na saída da planta piloto ESP ou BH. O U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Method 5 foi usado para estabelecer as concentrações de material particulado (PM) no gás da chaminé. A extração da amostra de alto volume e os funis de enchimento do dispositivo de coleta de controle da planta piloto podem prover amostras grandes para estudo.  
30



As amostras de óleo combustível residual foram aquecidas para abaixar a viscosidade do combustível antes da atomização no queimador. Os aditivos para combustível foram adicionados a corrente de combustível aquecida próximo ao bocal de atomização por meio de um sistema de injeção medido especialmente projetado. No sistema de injeção um medidor do fluxo de combustível foi usado para determinar o fluxo de combustível, a saída foi alimentada para dentro de um controlador PID que em seguida controlou a taxa de fluxo de uma bomba de introdução química. A concentração do aditivo de combustível foi ajustada de forma dinâmica para qualquer mudança na taxa de fluxo do combustível. O material que saía da bomba de introdução foi injetado para dentro do combustível aquecido que fluía produzindo uma dispersão de gotículas do aditivo para combustível no combustível. Esta mistura em seguida atravessou uma seção de mistura estática que assegurou que o combustível tratado estava misturado de forma homogênea com o combustível antes de entrar na seção de atomização do queimador.

Os testes foram realizados durante três dias nas instalações da EERC com uma temperatura de saída do gás do forno (FEGT) de entre 1250°C e 1325°C e em nível de excesso de ar de ou próximo de 10%. Isso corresponde a aproximadamente 2,9% de oxigênio no gás da chaminé na saída do forno. A taxa de combustão do óleo combustível residual e as taxas de combustão do fluxo de ar foram ajustadas durante cada um desses testes para a manutenção desses níveis. No quarto dia, cada teste realizado em uma FEGT entre 1250°C e 1325°C e um nível de excesso de ar de ou próximo de 5%. As tabelas de 2 até 7 proporcionam resumos de linha de base e media de rodada de condições de operação para cada um dos períodos do teste durante cada dia do teste. O controle da taxa de alimentação do óleo combustível residual foi conseguido através do ajuste do mesmo ponto fixo no controlador de velocidade da bomba. O controlador a seguir ajustou a velocidade da bomba para manter a taxa de alimentação no nível desejado. Os níveis de ar em excesso foram conseguidos através do ajuste manual das posições da válvula em cada uma das correntes de ar primária e secundária.

dária. Um BH foi usado para o controle de material particulado durante todos os períodos de teste.

O forno foi preaquecido para 1290°C com gás natural durante até 8 horas antes do início de cada dia de teste. A pressão do forno foi mantida próximo de -1 torr através do ajuste de uma válvula de controle que combinava o ar ambiente para dentro do duto na entrada da ventoinha de aspiração induzida.

Dois conjuntos de analisadores monitoraram as emissões gasosas e foram designados como saída do forno e saída do BH em cada uma das Tabelas de 2 até 6. As análises da saída do forno foram amostradas aproximadamente a 1 metro à jusante do banco de sonda de entupimento. Esse nível de oxigênio foi usado para o controle dos níveis de excesso de ar durante cada teste. As análises da saída de BH foram normalmente obtidas a partir da estrutura de duto em seguida ao BH. Devido ao vácuo mais alto na extremidade posterior do sistema de teste e o grande número de conexões em flange, o vazamento de ar para o interior da estrutura do duto resultou em um aumento de 1 a 2% nas concentrações de gás da chaminé. A análise do oxigênio a partir de cada conjunto de analisadores foi usada para corrigir as emissões gasosas de interesse para um nível constante de excesso de ar de 20% (3,5% de O<sub>2</sub>). O cálculo usado para a correção dos níveis de emissão informados aqui é:

$$\text{SO}_2 \text{ corrigido, ppm} = \frac{[\text{Atual SO}_2, \text{ ppm}] \times [21 - 3.5 (\text{alvo O}_2, \%)]}{[21 - \text{Atual O}_2, \%]}$$

Os analisadores de gás foram zerados e estendidos antes de cada teste. A calibração adicional dos analisadores foi realizada quando os resultados eram suspeitos ou inesperados.

Nos testes AF-CTS-751, 753, 755, 756-1, e 758 (duas vezes), o objetivo primário foi o de estabelecer características de operação de linha de base, taxas de emissões para as diversas espécies de gases e o trabalho produzido sob as diversas condições de operação. Além disso foram coletadas amostras de cinzas para determinar a carga de pó (ou PM) da corrente de gás que ingressava no BH. Os resultados desses testes estão providos

nas Tabelas de 2 até 6. Uma vez que as condições estáveis de combustão foram alcançadas depois da troca do gás natural para o óleo combustível residual, uma série de medições foram feitas com a utilização de um HVT, uma sonda de linha de base de fluxo de calor e um pequeno ciclone para a obtenção das cinzas suspensas. O ajuste do redemoinho na corrente de ar secundária foi mantido constante á 3,5 durante todo os períodos de teste realizados durante esta série de testes.

Em todos os outros testes, o objetivo primário foi o de estabelecer a efetividade dos diversos aditivos para combustível para o abaixamento das emissões gasosas e o aumento do procedimento de operação. O mesmo protocolo de teste foi usado aqui, para a determinação da efetividade dos aditivos para combustível. Os resultados a partir desses testes são proporcionados nas Tabelas de 2 até 7. Como parte do protocolo de teste, um período de operação na linha de base precedeu tipicamente todos os períodos de teste nos quais um aditivo para combustível foi avaliado.

O que se segue são as formulações de aditivo para combustível usadas neste estudo:

Aditivo 2: 5 ml de óleo de meadowfoam ( $d = 0,91$  g/ml); 5,1 g festuca extrato de (extraído com hexano); e 995 ml AROMATICS 150 FLUID ( $d = 0,90$  g/ml); não preparado em uma caixa de luvas;

Aditivo 5: 5 ml de óleo de meadowfoam ( $d = 0,91$  g/ml); 5,2 g extrato de alfeque (extraído com hexano); 2 ml 2,2,4-trimetil-6-etóxi-1,2-diidroquinolina ( $d = 1,03$ ); 1,6 g ISOMIXTENE®; e 993 ml AROMATIC 100 FLUID ( $d = 0,87$  g/ml); preparado em uma caixa de luvas sob condições de não oxigenação;

Aditivo 6: 80% (v/v) do Componente 1 e 20% (v/v) do Componente 2 em que: Componente 1: 5 ml de óleo de meadowfoam ( $d = 0,91$  g/ml); 5,1 g de extrato de alfeque (extraído com hexano); e 995 ml AROMATICS 150 FLUID ( $d = 0,90$  g/ml); não preparado em uma caixa de luvas; Componente 2: nitrato de 2-etilexila.

Aditivo 7: 80% (v/v) do Aditivo 5 e 20 % (v/v) de nitrato de 2- etilexila,

Aditivo 8: 0,5 ml de 2,2,4-trimetil-6-etóxi-1,2-diidroquinolina ( $d = 1,03$ ); 0,8 g de ISOMIXTENE®; 2,5 ml de óleo de meadowfoam ( $d = 0,91$ ); 0,39 g de extrato de festuca (extraído com hexano); e 500 ml AROMATIC 100 FLUID ( $d = 0,87$ ); preparado em uma caixa de luvas sob condições de  
5 não-oxigenação,

Aditivo 9: 0,5 ml de 2,2,4-trimetil-6-etóxi-1,2-diidroquinolina ( $d = 1,03$ ); 0,8 g de ISOMIXTENE®; 2,5 ml de óleo de meadowfoam ( $d = 0,91$ ); 0,39 g de extrato de alfeque (extraído com etanol); e 500 ml de AROMATIC 100 FLUID ( $d = 0,87$ ); preparado em uma caixa de luvas sob condições de  
10 não-oxigenação,

Aditivo 10: 0,5 ml de 2,2,4-trimetil-6-etóxi-1,2-diidroquinolina ( $d = 1,03$ ); 0,8 g de ISOMIXTENE®; 2,5 ml de óleo de meadowfoam ( $d = 0,91$ ); 0,39 g de extrato de alfeque (extraído com hexano); e 500 ml de AROMATIC 100 FLUID ( $d = 0,87$ ); preparado em uma caixa de luvas sob condições de  
15 não-oxigenação.

As tabelas que se seguem proporcionam os resultados dos testes com relação aos óleos combustíveis residuais e os aditivos para combustíveis relacionados.

Tabela 2. Linha de base e Parâmetros Médios de Operação da Rodada de Teste AF-CTS-745

Número do teste Descrição Dia	AF-CTS-745 Óleo combustível residual 1	AF-CTS-745 Óleo combustível residual 1	AF-CTS-745 Óleo combustível residual 1
Período de teste	1	2	3
Tempo	11:13–12:13	16:26–17:26	17:36–17:58
Ajuste do redemoinho.	3,5	3,5	3,5
Taxa de alimentação do combustível, kg/hr	16,6	15,9	15,6
Taxa de combustão, MJ/hr	728,77	705,00	691,54
Aditivo	nenhum	Aditivo 2	Aditivo 2
Taxa de adição, ml/hr	N/A	30	60
Análise do gás de chaminé	Forno Saída	Forno Saída	Forno Saída
O <sub>2</sub> , %	2,19	2,06	1,92
CO <sub>2</sub> , %	14,23	14,13	14,19
SO <sub>2</sub> , ppm	1716	1717	1707
NO <sub>x</sub> , ppm	169	161	156
CO, ppm	4,20	4,58	4,56
Ar em excesso, %	11,11	10,38	9,61
Emissões de O <sub>2</sub> em 3,5%			
SO <sub>2</sub> , ppm	1733	1722	1700
SO <sub>2</sub> , g/MJ	5,90	5,86	5,80
NO <sub>x</sub> , ppm	171	162	155
		1776	1749
		6,05	5,97
		112	133

Tabela 2. continuação

Numero do teste Descrição Dia	AF-CTS-745 Óleo combustivel residual 1	AF-CTS-745 Óleo combustivel residual 1	AF-CTS-745 Óleo combustivel residual 1
Temperaturas do sistema, °C			
Saída de ventilador de tiragem forçada	63,3	66,1	66,1
Ar primário	283	281	279
Ar secundário	341	341	340
FEGT	1286	1288	1282
BH Entrada	179	176	176
BH Saída	146	144	144
Chaminé	82,8	95	93,3
Alimentação do óleo	88,9	88,9	89,4
Sonda de fluxo de calor			
Temperaturas, °C			
HVT	1334	1353	1343
Metal de superficie 1	982,7	957,8	948,9
Metal de superficie 2	963,3	938,9	920,6
Metal posterior 1	740,5	701,7	693,9
Metal posterior 2	687,8	662,2	652,8
Saída de água	25,9	29,4	29,9
Entrada de água	18,7	20,7	20,6
Fluxo de água, l/min	3,37	2,99	2,97
Fluxo de calor, MJ/m²-hr	1011	1073	1154
Depósito encontrado no quarl do queimador	Sim	Sim	Não

Tabela 3. Linha de base e Parâmetros Médios de Operação da Rodada de Teste AF-CTS-753

Número do teste Descrição Dia	AF-CTS-753 Óleo combustível residual 2	AF-CTS-753 Óleo combustível residual 2	AF-CTS-753 Óleo combustível residual 2
Período de teste	4	5	6
Tempo	8:38-11,01	11:33-12:57	14:20-14:35
Ajuste do redemoinho	3,5	3,5	3,5
Taxa de alimentação do combustível, kg/hr	17,5	17,0	15,4
Taxa de combustão, MJ/hr	775,70	752,45	681,34
Aditivo	nenhum	Aditivo 5	Aditivo 5
Taxa de adição ml/hr	N/A	30	60
Análise do gás de chaminé	Forno Saída	Forno Saída	Forno Saída
O <sub>2</sub> , %	2,02	2,03	2,12
CO <sub>2</sub> , %	14,47	14,33	14,24
SO <sub>2</sub> , ppm	1688	1737	1714
NO <sub>x</sub> , ppm	207	203	205
CO, ppm	4,57	3,98	3,84
Ar em excesso, %	10,61	10,22	10,72
Emissões de O <sub>2</sub> em 3,5%			
SO <sub>2</sub> , ppm	1702	1740	1725
SO <sub>2</sub> , g/MJ	6,05	6,30	6,26
NO <sub>x</sub> , ppm	207	203	206
Temperaturas do sistema, °C			
Saída de ventilador de tiragem forçada	58,9	60,6	62,8
Ar primário	300	300	301
Ar secundário	341	341	341
FEGT	1275	1285	1292
BH Entrada	175	175	176
BH Saída	143	143	143
Chaminé	83,9	88,3	90,6
Alimentação do óleo	93,3	95	93,3

Tabela 3. Linha de base e Parâmetros Médios de Operação da Rodada de Teste AF-CTS-753

Número do teste Descrição Dia	AF-CTS-753 Óleo combustível residual 2	AF-CTS-753 Óleo combustível residual 2	AF-CTS-753 Óleo combustível residual 2
Fluxo de calor,			
Temperaturas, °C			
HVT	1354	1366	N/A
Metal de superfície 1	981,7	955	N/A
Metal de superfície 2	978,9	947,8	N/A
Metal posterior 1	702,2	676,1	N/A
Metal posterior 2	688,9	640,6	N/A
Saída de água	29,6	30,1	N/A
Entrada de água	20,6	20,7	N/A
Fluxo de água, l/min	3,01	2,91	N/A
Fluxo de calor, MJ/m <sup>2</sup> -hr	1126	1129	N/A
Tomada de amostra do Método 5	Não	Sim	Não



Tabela 4. Linha de base e Parâmetros Médios de Operação da Rodada de Teste – AF-CTS-753 (cont.) & 754

Número do teste	AF-CTS-753		AF-CTS-754	
Descrição	Óleo		Óleo	
Dia	2		2	
Período do teste	7		8	
Tempo	14:35-15:06		15:37-16:53	
Ajuste do redemoinho	43,5		3,5	
Taxa de alimentação do combustível, kg/hr	17,1		16,2	
Taxa de combustão, MJ/hr	758,50		719,34	
Aditivo	Aditivo 5		Aditivo 6	
Taxa de adição, ml/hr	15		40	
Análise do gás de chaminé	Forno	Baghouse	Forno	Baghouse
	Saída	Saída	Saída	Saída
O <sub>2</sub> , %	1,80	2,59	2,00	2,79
CO <sub>2</sub> , %	14,49	13,74	14,38	13,55
SO <sub>2</sub> , ppm	1750	1721	1717	1696
NO <sub>x</sub> , ppm	199	171	211	182
CO, ppm	4,18	15,90	4,20	15,80
Ar em excesso, %	8,96		10,0	
Emissões em 2,0% O <sub>2</sub>				
SO <sub>2</sub> , ppm	1732	1776	1717	1770
SO <sub>2</sub> g/MJ	6,28	6,51	6,19	6,49
NO <sub>x</sub> , ppm	197	176	190	211
Temperaturas do sistema, °C				
Saída de ventilador de tiragem forçada	62,8		62,8	
Ar primário	300		282	
Ar secundário	341		340	
FEGT	1293		1284	
Baghouse Entrada	176		173	
Baghouse Saída	143		142	
Chaminé	91,1		88,3	
Alimentação do óleo	91,7		91,7	
Sonda de fluxo de calor				
Temperaturas, °C				
HVT	N/A		1343	
Metal de superfície 1	N/A		972,2	
Metal de superfície 2	N/A		946,7	
Metal posterior 1	N/A		683,3	
Metal posterior 2	N/A		643,9	
Saída de água	N/A		30,5	
Entrada de água,	N/A		21,3	
Fluxo de água, l/min	N/A		2,85	
Fluxo de calor, MJ/m <sup>2</sup> -hr	N/A		1086	
Tomada de amostra do Método 5	Não		Não	

Tabela 5. Linha de base e Parâmetros Médios de Operação da Rodada de Teste – AF-CTS-755

Número do teste Descrição Dia	AF-CTS-755 Óleo 3		AF-CTS-755 Óleo 3		AF-CTS-745 Óleo 3	
Período de Teste	9		10		11	
Tempo	9:20-9:44		9:48-10:14		10:15-10:41	
Ajuste do redemoinho	3,5		3,5		3,5	
Taxa de alimentação do combustível, kg/hr	17,2		16,5		16,9	
Taxa de combustão, MJ/hr	761,88		730,94		746,65	
Aditivo	nenhum		Aditivo 7		Aditivo 7	
Taxa de adição, ml/hr	N/A		40		80	
Análise do gás de chaminé	Forno Saída	BH Saída	Forno Saída	BH Saída	Forno Saída	BH Saída
O <sub>2</sub> , %	1,80	2,78	1,95	2,94	1,90	2,92
CO <sub>2</sub> , %	14,55	14,01	14,42	13,87	14,46	13,88
SO <sub>2</sub> , ppm	1773	1707	1751	1696	1753	1693
NO <sub>x</sub> , ppm	182	167	185	170	185	168
CO, ppm	6,82	19,22	7,05	18,18	10,46	22,44
Ar em excesso, %	8,96		9,77		9,50	
Emissões em 2,0% O <sub>2</sub>						
SO <sub>2</sub> , ppm	1755	1780	1746	1784	1744	1779
SO <sub>2</sub> , g/MJ	6,32	6,32	6,32	6,34	6,32	6,34
NO <sub>x</sub> , ppm	180	174	185	179	184	177
Temperaturas do sistema, °C	61,1		61,7		62,2	
Saída de ventilador de tiragem forçada	284		283		283	
Ar primário	342		342		342	
Ar secundário	1274		1273		1276	
FEGT	178		177		177	
BH Entrada	145		144		144	
BH Saída	90		90,6		90,6	
Chaminé	93,9		93,3		93,3	
Alimentação do óleo						
Sonda do Fluxo de Calor						
Temperaturas. °C						
HVT	1288		1299		N/A	
Metal de superfície 1	935		939,4		N/A	
Metal de superfície 2	912		917,8		N/A	
Metal posterior 1	655		662,8		N/A	
Metal posterior 2	622,8		633,3		N/A	
Saída de água	30,07		30,38		N/A	
Entrada de água	21,41		21,59		N/A	
Fluxo de água, l/min	2,79		2,75		N/A	
Fluxo de calor, MJ/m <sup>2</sup> -hr	997,6		998,5		N/A	
Tomada de amostras do Método 5	não		não		não	

Tabela 6. Linha de base e Parâmetros Médios de Operação da Rodada de Teste – AF-CTS-756 & 757

Número do teste Descrição Dia	AF-CTS-756-1 Óleo 4		AF-CTS-756-2 Óleo 4		AF-CTS-747 Óleo 4	
Período do teste Tempo	12 9:19-11:00		13 11:02-12:26		14 13:19-15:14	
Ajuste do redemoinho	3,5		3,5		3,5	
Taxa de alimentação do combustível, kg/hr	16,3		16,0		15,8	
Taxa de combustão, MJ/hr	723,13		707,01		701,21	
Aditivo Taxa de adição, ml/hr	nenhum N/A		Aditivo 8 40		Aditivo 9 40	
Análise do gás de chaminé	Forno Saída	BH Saída	Forno Saída	BH Saída	Forno Saída	BH Saída
O <sub>2</sub> , %	0,98	1,71	1,03	1,77	1,14	1,87
CO <sub>2</sub> , %	15,22	14,48	15,19	14,42	15,07	14,35
SO <sub>2</sub> , ppm	1796	1861	1867	1847	1845	1856
NO <sub>x</sub> , ppm	186	175	193	180	176	172
CO, ppm	43,0	65,0	12,5	22,4	10,3	18,8
Ar em excesso, %	4,68		4,94		5,49	
Emissões em 2,0% O <sub>2</sub>						
SO <sub>2</sub> , ppm	1794	1833	1776	1825	1765	1843
SO <sub>2</sub> , g/MJ	6,14	6,68	6,38	6,66	6,36	6,72
NO <sub>x</sub> , ppm	177	172	184	178	168	171
Temperaturas do sis- tema, °C	55		56,1		57,8	
Saída de ventilador de tiragem forçada	270		269		269	
Ar primário	338		338		338	
Ar secundário	1287		1289		1286	
FEGT	171		179		178	
BH Entrada	138		144		144	
BH Saída	72,8		77,2		81,1	
Chaminé	90,6		88,3		89,4	
Alimentação do óleo						
Sonda do Fluxo de Calor						
Temperaturas, °C						
HVT	1288		1290		1296	
Metal de superfície 1	961,7		967,8		955	
Metal de superfície 2	948,3		945		932	
Metal posterior 1	696,1		702,8		700,6	
Metal posterior 2	666,1		672,2		671,1	
Saída de água	29,42		29,93		30,44	
Entrada de água	20,19		20,79		22,11	
Fluxo de água, l/min	2,66		2,61		2,46	
Fluxo de calor, MJ/m <sup>2</sup> - hr	1020		983,4		848,4	
Tomada de amostras do Método 5	Sim		Sim		Sim	

Tabela 7. Linha de base e Parâmetros Médios de Operação da Rodada de Teste – AF-CTS-758

Número do teste Descrição Dia	AF-CTS-758 Óleo 4		AF-CTS-758 Óleo 4		AF-CTS-748 Óleo 4	
Período do teste Tempo	15 15:27-15:48		16 15:48-17:06		17 17:06-17:34	
Ajuste do redemoinho	3,5		3,5		3,5	
Taxa de alimentação do combustível, kg/hr	15,9		15,9		15,8	
Taxa de combustão, MJ/hr	705,56		706,53		702,66	
Aditivo Taxa de adição, ml/hr	nenhum N/A		Aditivo 10 40		nenhum N/A	
Análise do gás de chaminé	Forno Saída	BH Saída	Forno Saída	BH Saída	Forno Saída	BH Saída
O <sub>2</sub> , %	1,14	1,87	1,09	1,84	1,14	1,86
CO <sub>2</sub> , %	15,09	14,45	15,11	14,38	15,07	14,35
SO <sub>2</sub> , ppm	1844	1845	1844	1850	1837	1836
NO <sub>x</sub> , ppm	177	168	180	172	183	174
CO, ppm	11,7	21,6	11,8	22,0	8,6	18,3
Ar em excesso, %	5,49		5,24		5,49	
Emissões em 2,0% O <sub>2</sub>						
SO <sub>2</sub> , ppm	1764	1832	1760	1835	1757	1823
SO <sub>2</sub> , g/MJ	6,34	6,64	6,34	6,68	6,32	6,64
NO <sub>x</sub> , ppm	169	167	172	171	175	173
Temperaturas do sis- tema, °C	58,3		58,9		58,9	
Saída da ventoinha de tiragem forçada	269		269		269	
Ar primário	338		338		338	
Ar secundário	1289		1291		1290	
FEGT	178		176		177	
BH Entrada	145		144		144	
BH Saída	85		85		85,6	
Chaminé	89,5		89,4		90	
Alimentação do óleo						
Sonda do fluxo de calor						
Temperaturas, °C						
HVT	N/A		1296		N/A	
Metal de superfície 1	850		906,7		917,2	
Metal de superfície 2	840		868,3		875,6	
Metal posterior 1	571,7		606,1		632,8	
Metal posterior 2	551,1		585		592,2	
Saída de água	30,69		30,34		30,46	
Entrada de água	22,07		22,34		22,47	
Fluxo de água, l/min	2,95		2,94		2,91	
Fluxo de calor, MJ/m <sup>2</sup> - hr	1052		966,9		957,9	
Tomada de amostras do método 5	Não		Sim		Não	

O teste experimental inicial começou no dia anterior ao teste efetivo e incluiu a queima do óleo combustível residual para estabelecer a efetividade das mudanças que tinham sido feitas para o sistema em seguida a primeira série de testes de aditivo para combustível realizados mais cedo.

- 5    Esse período experimental verificou que as mudanças feitas melhoraram a capacidade total de operação do sistema. Foram incluídas entre as muitas mudanças feitas a adição de isolamento para várias linhas de alimentação do sistema, a tubulação do vapor de água para a pistola do queimador para ser usado como o fluido de atomização para o óleo, a adição de uma seção
- 10   de misturação na linha de abastecimento do combustível, e a adição de aquecedores de vapor de água no barril de armazenamento que foi usado para encher o tanque de alimentação de tal forma a manter uma temperatura do óleo combustível residual em ou próxima a 115,5°C (240°F). O resultado das mudanças permitiram que o combustível fosse alimentado de forma con-
- 15   tinua através da pistola do queimador sem a formação de depósitos de carbono na pistola ou o encanamento do ar no interior do quarl do queimador.

- A FEGT foi mantida próximo aos 1.287,79°C (2350°F) durante todos os períodos, Em alguns casos, foi permitido aumentar para observar o efeito do aditivo para combustível na operação produzida, e em outros casos, ela foi mantida durante a injeção do aditivo para combustível para a de-
- 20   terminação do nível de economia de combustível conseguido enquanto era mantido o mesmo nível de trabalho produzido. Devido a que as mudanças nos parâmetros do combustível e da operação proveram um ambiente de combustão bastante estável, a efetividade da combustão foi muito alta du-
- 25   rante todos os períodos do teste. Isso torna difíceis as mudanças na monitoração no ambiente de combustão que resulta a partir da adição do aditivo para combustível. As mudanças no ambiente de combustão foram, contudo observadas, durante esse período e estão detalhadas abaixo. Devido à dificuldade de monitoração das mudanças, o nível de ar em excesso foi abaixa-
- 30   do para aproximadamente 5% durante o dia final dos testes do Dia 4.

Dois conjuntos de analisadores, um na saída do forno e um na saída do BH, foram usados para determinar a concentração dos produtos da

combustão na corrente de gás. As medidas de O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, e NO<sub>x</sub> no gás de chaminé foram monitoradas de forma contínua e registradas através de sistema de aquisição de dados CTF. As medias dos períodos de teste foram providas nas Tabelas de 2 até 7.

5 Os níveis de ar em excesso flutuaram com as mudanças na taxa de alimentação do combustível e variaram a partir de cerca de 9% até 11% durante os testes realizados a partir de 21 de junho até 23 de junho. As emissões de SO<sub>2</sub> corrigidas foram relativamente invariáveis em uma média de aproximadamente 1720 ppm  $\pm$  20 ppm durante todos os períodos de teste  
10 próximos a 10% de ar em excesso.

Uma análise dos dados indica que cada um dos dados analíticos que puderam ser observados é uma forte função do ar em excesso. Quando uma linha curva ajustada é desenhada através dos pontos de dados, pode se ter uma vista de comparação bem melhor do que se os dados foram ajustados de forma global. Os dados do forno e da baghouse são tratados separadamente. Observando os dados de NO<sub>x</sub> e de CO (Figuras 7 e 8, respectivamente) se descobre que os resultados com relação a uma das rodadas tratadas são consistentemente mais baixos do que aqueles das medições da linha de base em um excesso de ar igual. O aditivo 2 mostra uma melhora  
15 consistente nas emissões de gases. Surpreendentemente, esse aditivo para combustível mostra o seu efeito, mesmo embora ele tenha sido usado somente em experimentos com um excesso de ar de cerca de 10%.

Os valores de emissão de matéria particulada (PM) medidos e expressos como cargas de poeira foram obtidos na entrada da BH durante um número de períodos de teste com a utilização da amostragem do U.S. Environmental Protection Agency Method 5 PM. Esses testes proporcionaram provas significativas da efetividade de diversos aditivos para combustível na melhoria das características de combustão do óleo combustível residual (ver a Figura 9) Durante o teste da linha de base no Dia 4 (Período de  
25 Teste 12), as cargas de poeira que ingressavam na BH foram determinadas como sendo de 0,122 g/m<sup>3</sup>. Durante o Período de Teste 5, o Aditivo 5 foi injetado em uma taxa de 30 ml por hora quando o carregamento de poeira  
30

EPA do Método 5 foi reduzido de forma significativa para  $0,0677 \text{ g/m}^3$ , uma redução de 44,6%. No Período de Teste 13, foi utilizado o aditivo 8 em uma taxa de adição de 40 ml/hora como foi o Aditivo 10 no Período de Teste 16. O carregamento de poeira EPA do Método 5 foi reduzido durante a utilização do Aditivo 8 para  $0,08866 \text{ g/m}^3$  e para  $0,0959 \text{ g/m}^3$  durante a utilização do Aditivo 10. Isso se traduz em uma redução de 27,5% e uma redução de 21,5%, respectivamente. Deve ser observado que os níveis de excesso de ar durante o Período de Teste 5 (Aditivo 5) foram mais altos do que aqueles com relação do Período de Teste 12, o período de teste da linha de base, dessa forma uma parte da redução notada aqui pode ser levada em conta com relação ao aumento em oxigênio disponível. No entanto, esse não foi o caso com relação aos Períodos de Teste 13 (Aditivo 8) e 16 (Aditivo 10). Os níveis de ar em excesso foram aproximadamente os mesmos durante o período de teste da linha de base como eles foram durante os dois períodos de teste observados.

Embora o comportamento do fluxo de calor seja uma função complicada, ele é presumido como sendo uma função de pelos menos a taxa de queima do combustível e do excesso de ar. A figura 10 plota o fluxo de calor como o medido na EERC dividido pela taxa de queima do combustível versus o excesso de ar registrado. Os dados demonstram que a proporção de fluxo de calor/combustível produzida com relação ao combustível tratado com o Aditivo 2 foi maior do que aquela observada com relação ao Aditivo 2.

Uma câmera/gravador de radiação infravermelha (IR) foi usada para a avaliação de quaisquer mudanças na temperatura da chama que pudesse ocorrer entre os períodos de operação da linha de base e da injeção do aditivo para combustível. Os resultados a partir dessas medições foram resumidos na Tabela 8. Poderia parecer a partir dos dados abaixo que a tendência mais reveladora na temperatura da chama foi a taxa de alimentação do combustível. Essa relação pode ser observada na Figura 6. A equação da linha de regressão linear foi provida e o valor de  $R^2$  foi calculado. A temperatura da chama não se ajusta bem a uma relação linear com a taxa de alimentação, porém não tende para aquela direção. Embora o forno de

teste fosse operado em uma temperatura de saída de gás de forno similar durante cada dia de operação, a temperatura correspondente da chama varia de forma significativa de dia para dia, como faz a taxa de alimentação necessária para ser alcançada àquela temperatura. Isso indica que o fluxo de calor através das paredes do forno tende a mudar de dia para dia. No entanto, dentro de uma operação de um único dia, somente pequenas tendências puderam ser observadas.

Durante o primeiro dia de teste, a temperatura de chama registrada imediatamente antes da injeção do aditivo de combustível e imediatamente em seguida a injeção do Aditivo 2 permaneceu constante em 1333°C. A taxa de alimentação também foi constante. No entanto, durante o segundo dia de teste, a taxa de alimentação da linha de base (Período de Teste 4) foi consideravelmente mais alta durante a injeção do aditivo para combustível. As leituras da temperatura da chama a partir da câmera IR foram constantes a 1402°C durante os Períodos de Teste 5 e 7 com a injeção do Aditivo 5 em uma taxa de 30 ml por hora e 14 ml por hora, respectivamente. Isso poderia indicar algum efeito do aditivo para combustível sobre a liberação de calor no forno. Durante o Período de Teste 8, o Aditivo 6 foi injetado na taxa de 40 ml por hora. Embora a temperatura da chama se reduzisse para 1392°C, a taxa de alimentação foi reduzida de forma significativa a partir dos níveis da linha de base durante esse período para 16,23 kg/hora.



Tabela 8. Resumo dos Dados Registrados pela Câmera IR.

Período de Teste	Dia	Aditivo	Taxa de Injeção (ml/hr)	Taxa de Alimentação do óleo (kg/hr)	Temp. da chama IR, (°C)
1	Dia 1	Nenhum	Nenhum	15,02	1333
2	Dia 1	Aditivo 2	30	15,91	1333
4	Dia 2	Nenhum	Nenhum	17,50	1402
5	Dia 2	Aditivo 5	30	16,98	1402
7	Dia 2	Aditivo 5	15	17,12	1402
8	Dia 2	Aditivo 6	40	16,23	1392
9	Dia 3	Nenhum	Nenhum	17,19	1366
10	Dia 3	Aditivo 7	40	16,50	1366
12	Dia 4	Nenhum	Nenhum	16,32	1371
13	Dia 4	Aditivo 8	40	15,95	1359
14	Dia 4	Aditivo 9	40	15,82	1359
15	Dia 4	Nenhum	Nenhum	15,92	1362
16	Dia 4	Aditivo 10	40	15,94	1360

A temperatura da chama na linha de base de 1366°C foi alcançada no Período de Teste 9 com uma taxa de alimentação de 17,19 kg por hora de óleo combustível residual. Depois da injeção do Aditivo 7 na taxa de 40 ml por hora, a temperatura da chama permaneceu constante em uma taxa de alimentação mais baixa de 16,50 kg por hora. Isso representa uma redução em alimentação de aproximadamente 4%. Durante o dia final do teste, a temperatura de chama inicial da linha de base foi registrada a 1371°C (Período de Teste 12). Embora a temperatura caísse para 1359°C durante a injeção dos Aditivos 8 e 9, ela permaneceu relativamente constante através de todo o dia, se elevando para 1362°C durante o Período de Teste 15 da linha de base que se seguiu. Essencialmente não ocorreu nenhuma mudança durante o Período de Teste 16 quando foi injetado o Aditivo 10 em uma taxa de 40 ml por hora. A temperatura da chama se manteve constante a 1360°C.

#### 15 Teste de Pesquisa de Forno CANMET

Também foi realizado um teste no CANMET Research Furnace em Ottawa, Canadá. O óleo combustível residual usado foi obtido da PROV-MAR Fuels Inc., de Hamilton, Ontário. As propriedades do óleo combustível residual estão relacionadas na Tabela 9. Esse óleo combustível residual tinha um teor moderado de enxofre de cerca de 1,7% com um valor de aquecimento bastante elevado de 42,12 MJ/kg em um teor de umidade de 0,05%. As análises dos valores próximo, último e de aquecimento com relação ao óleo combustível residual testado também estão providos na Tabela 1 junto com o limite teórico da emissão de enxofre.

Tabela 9

Propriedade	Resultado	Especificação	Método de Teste
Densidade, kg/m <sup>3</sup> @ 15°C	1021,3	Max	ISO 12185
Viscosidade cst @ 50°C	513,5	380,0 Max	ISO 3104
Viscosidade cst @ 80°C	94,4	Max	ISO 3104
Ponto fulgor, °C	110°	60,0° Min	ISO 2719
Ponto fluidez, °C	0°	30° Max	ISO 3016
MCR, % m/m	13,92	18,00 Max	ISO 10370
Cinzas, % m/m	0,066	0,150 Max	ISO 6245
Água, % v/v	0,05	0,50 Max	ISO 3733
Enxofre, %m/m	1,73	4,50 Max	ISO 8754
Compatibilidade	1	2 Max	ASTM 474
Ponto #	107	300 Max	ASTM D5863
Vanádio, mg/kg	14	Max	ASTM D5863
Sódio, mg/kg	34	Max	ISO 10478
Silício, mg/kg	39	Max	ISO 10478
Alumínio, mg/kg	73	80 Max	CALC,
Al & Si, mg/kg	13,4	Max	ASTM D5863
Fe, mg/kg:	0	Max	ASTM D5863
Pb, mg/kg:	0	Max	ASTM D5863
Zn, mg/kg:	0	Max	ASTM D5863
Mg, mg/kg:	2	Max	ASTM D5863
Ca, mg/kg:	25,6	Max	ASTM D5863
Ni, mg/kg:	2,3	Max	ASTM D5863
K, mg/kg:	0,04	0,10 Max	ISO 10307-2
Total Sed. Pot. % m/m	7,1	860	ASTM D3279
Asfaltenos, % m/m:	879		
CCAI, Índice #			
Valor calórico líquido, MJ/Kg (ASTM D4868)		42,12	
Valor de aquecimento bruto (ASTM D4868)			
BTU/lb		18109	
BTU/Gal		154122	
Temp. de Injeção 10cst, °C		151	
Temp. de Injeção 15cst, °C		134	
Temp. Mínima Bomba 1.000 cst, °C		41	
Analise Final (ASTM5291)			
C, % em peso		87,79	
H, % em peso		10,4	
N, % em peso		0,38	

O óleo combustível residual foi armazenado frio antes do teste. Um tanque Dia foi usado para o aquecimento do óleo combustível residual para 121°C e para manter o óleo aquecido durante o teste.

Neste protocolo de teste o controle do forno foi primeiramente  
5 baseado no fluxo do combustível para dentro do forno. O fluxo do combustível foi mantido constante junto com o fluxo de ar. Uma seção calorimétrica do forno permitiu que pudesse ser feita a transferência de calor a partir do forno como uma função da distância a partir do queimador. Não havia "baghouse" nesse sistema e a temperatura de saída do forno foi permitida flutuar.  
10 ar.

Quando é comburido um combustível líquido tal como o óleo combustível residual, é usada uma bomba para o transporte do combustível através do atomizador duplo de fluido para dentro da câmara de combustão. Nesse forno, é usado ar comprimido para a atomização do combustível. O ar  
15 para a combustão é preaquecido por um aquecedor de ar elétrico.

A estabilidade da chama é avaliada através da observação da chama através de uma abertura de observação de quartzo localizada ao longo do eixo longitudinal do forno na extremidade final do forno oposta ao queimador. Sob operação normal, foi usada uma câmera de vídeo para avaliar de modo quantitativo a qualidade da chama e para criar um registro em vídeo das características da chama que ocorreram durante o experimento.  
20

O método geral do teste coloca o queimador em seu nível máximo de redemoinho e monitora os parâmetros do sistema tais como a taxa de alimentação de combustível, o excesso de ar, as emissões gasosas ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ , e  $NO_x$ ), estática do combustor e taxas de fluxo de ar. Foram tiradas fotografias da chama e da zona do queimador através de uma abertura de observação no forno imediatamente acima do cone do queimador com a utilização de uma câmera de vídeo.  
25

O forno CANMET usa dois conjuntos de analisadores de gás para a monitoração do  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , e  $NO_x$ . O dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) também é monitorado. Os analisadores são localizados tipicamente na saída do forno e na saída do dispositivo de controle do material particulado. As análises  
30

ses de gás são registradas em uma base seca. Os constituintes do gás da chaminé são monitorados e registrados através do sistema de aquisição de dados em intervalos de 10 minutos durante o experimento. As características estatísticas das quantidades medidas foram usadas para estabelecer os limites de confiança dos dados medidos.

Na seção calorimétrica do forno, as temperaturas de entrada e de saída são monitoradas em intervalos de 10 segundos e registradas através do sistema de aquisição de dados. As taxas de fluxo do fluido de operação terminal também são medidas e acessíveis através do sistema de aquisição de dados. A partir dessas medições a transferência de calor no forno pode ser determinada como uma função de tempo para cada uma das 28 faixas calorimétricas ao longo do eixo mais longo do forno.

Amostras de cinzas foram obtidas através de diversos meios na entrada e na saída da instalação piloto ESP ou BH. A amostragem isocinética do gás é usada para o estabelecimento das concentrações de material particulado (PM) no gás do cano da chaminé. A extração de amostras de grande volume e os alimentadores de coleta do dispositivo de controle da instalação piloto podem prover grandes amostras para estudo. A composição química também foi determinada com relação as amostras de cinza recolhidas. A coleta das amostras isocinéticas de cinza necessitaram de aproximadamente 3 horas por amostra. Foi coletada somente uma amostra de cinza por rodada.

O óleo combustível residual foi aquecido para abaixar a viscosidade do mesmo antes da atomização no queimador. Os aditivos para combustível foram adicionados à corrente de combustível aquecido próximo ao bocal de atomização por meio de um sistema de injeção medido especialmente projetado. NO sistema de injeção, foi usado um medidor do fluxo de combustível para conferir o fluxo de combustível, a produção foi alimentada para um controlador que controlou a taxa de fluxo de uma bomba química de alimentação. A concentração do aditivo de combustível foi ajustada de forma dinâmica com relação a qualquer mudança na taxa de fluxo do combustível. A produção da bomba de alimentação foi injetada dentro do combustível

5 quente que estava fluindo produzindo uma dispersão de gotículas do aditivo de combustível no combustível aquecido. Essa mistura em seguida atravessou uma seção de mistura estática para a mistura homogênea do aditivo para combustível com o combustível que estava entrando na seção de atomização do queimador.

Os testes executados no forno de pesquisa CANMET foram realizados com a operação de forno especificada através da taxa de fluxo de combustível e o nível de excesso de ar, ambos os quais foram controlados pelo operador do forno. O forno foi preaquecido com gás natural durante até 10 5 horas antes do início dos experimentos no óleo combustível residual. O protocolo de partida padronizado envolveu a coleta de dados com o óleo combustível não tratado queimando no sistema durante pelo menos uma hora antes do início de qualquer tratamento experimental. Esse protocolo permitiu que fosse verificado o comportamento da linha de base em cada dia 15 de operação. Os experimentos foram projetados para a investigação dos efeitos de aditivos químicos sobre a operação de fornos em duas concentrações de ar em excesso (10% e 7,5%). A operação da linha de base dos combustíveis foi determinada no início e no final das campanhas de teste bem como no início de cada um dos dias de teste.

20 No teste, todos os aditivos para combustível foram avaliados em um nível de 10% de excesso de ar. As composições de aditivos para combustível para o teste CANMET foram preparadas como se segue com aditivos que continham ISOMIXTENE® (Aditivos 13 e 14) preparados sob atmosfera inerte em uma caixa de luvas, e aditivos em o ISOMIXTENE® (aditivos 25 11, 12, 15 e 16) preparados sob condições atmosféricas normais.

O Aditivo 11 foi preparado através da mistura de 13,9 gramas de extrato de festuca e 10 ml de óleo de meadowfoam, e em seguida combinando a mistura com AROMATIC 150 FLUID para até 2000 ml.

30 O Aditivo 12 foi preparado através da mistura de 13 gramas de extrato de festuca, 10 ml de óleo de meadowfoam e 1 ml de SANTOQUIN®, e combinando a mistura com AROMATIC 150 FLUID para até 2000 ml.

O Aditivo 13 foi preparado através da mistura de 5,12 gramas de

extrato de festuca, 5 ml de óleo de meadowfoam, 10 gotas de SANTOQUIN®, e 0889 gramas de ISOMIXTENE®, e combinando a mistura com AROMATIC 150 FLUID para até 1000 ml.

O Aditivo 14 foi preparado através da mistura de 5,13 gramas de extrato de alfafa, 5 ml de óleo de meadowfoam, 10 gotas de SANTOQUIN®, e 088 gramas de ISOMIXTENE®, e combinando a mistura com AROMATIC 150 FLUID para até 1000 ml.

O Aditivo 15 foi preparado através da mistura de 13 gramas de extrato de alfafa, 10 ml de óleo de meadowfoam, e 2 ml de SANTOQUIN®, e combinando a mistura com AROMATIC 150 FLUID para até 2000 ml.

O Aditivo 16 foi preparado através da mistura de 13 gramas de extrato de alfafa, e 10 ml de óleo de meadowfoam, e combinando a mistura com AROMATIC 150 FLUID para até 2000 ml.

A Tabela 10 resume as observações com relação a concentração de matéria particulada nos testes de CANMET realizados em um excesso de ar de 10%. O teor de carbono da cinza recolhida dos experimentos de combustível tratado foram uniformemente mais baixos do que aqueles observados no sistema de referência, porém o carregamento total de cinza isocinética exibiu aumentos modestos com relação aos Aditivos 11 e 12. Em uma proporção de excesso de ar mais baixa o teor de carbono da cinza recolhida foi consistente com o carregamento de cinza isocinética mostrado na Tabela 11. O Aditivo 15 mostrou uma redução consistente no carregamento de material particulado.

Tabela 10 Teste CANMET: Concentração de Matéria Particulada em um nível de excesso de ar de 10%			
Rodada de Teste	Carregamento de Cinza Isocinética (mg/m <sup>3</sup> )	Teor de carbono na cinza (% Carbono)	Redução de Carbono (%)
Referência	129	79,9%	-
Aditivo 11	150	77,5%	-13%
Aditivo 12	144	78%	-9%
Aditivo 13	119	71,1%	18%
Aditivo 14	119	72,7%	16%
Aditivo 15	105	74,7%	24%
Aditivo 16	124	75,7%	

Tabela 11. Resultados de Carregamento de poeira à 7,5% de excesso de ar.

Rodada de Teste	Carregamento de Cinza Isocinética (mg/m <sup>3</sup> )	Teor de carbono na cinza (% Carbono)	Redução de Carbono (%)
Referência	208	75,4	-
Aditivo 12	134	66,9	42,8
Aditivo 14	232	79,2	-17,0
Aditivo 15	160	67,6	31,0
Aditivo 16	200	78,4	0

- Quantitativamente, as chamas de vários dos combustíveis tratados pareceram mais curtas e mais brilhantes do que as chamas observadas com relação aos combustíveis de referência (não tratados). Esta observação
- 5 é sustentada pelo vídeo das chamas, porém é difícil de ser quantificada. Uma chama mais curta e mais densa deveria prover um máximo de transferência de calor na seção calorimétrica do forno. Os dados que sustentam isso são encontrados nas Tabelas 12 e 13 com relação aos experimentos executados em ambos os excessos de ar de 10% e 7,5%. Os dados foram
- 10 colhidos a cada 10 segundos para a construção de uma grande amostra estatística. O desvio padrão deste conjunto de dados proporciona um cálculo de incerteza. A incerteza do calor "therminol" medida é de cerca de 1%. A incerteza com relação ao calor do gás de chaminé é de cerca de 0,1%. As Mudanças de Disposição de Calor acima de 2% são estatisticamente signifi-
- 15 cativas em um nível de confiança de 95%.

Tabela 12. Disposição de Calor a partir de Calor Disponível a 10% de Excesso de ar

Rodada de teste	Calor até "Therminol"	Calor para o gás de chaminé	"Calor perdido"	Redução na perda de Calor
Referência	62,7%	8,8%	28,5%	-
Aditivo 11	65,9%	9,2%	24,9%	3,6%
Aditivo 12	65,9%	9,0%	25,1%	3,4%
Aditivo 13	64,9%	8,8%	26,3%	2,2%
Aditivo 14	67,3%	8,9%	23,8%	4,7%
Aditivo 15	64,1%	9,1%	26,8%	1,7%
Aditivo 16	66,2%	9,2%	24,6%	3,9%



Tabela 13. Disposição de Calor a partir de Energia Disponível a 7,5% de excesso de ar.

Rodada do teste	Calor para o "Therminol"	Calor para o gás de chaminé	Calor perdido	Redução na perda de calor
Referência	62,7%	9,16%	28,1%	-
Aditivo 12	64,1%	9,67%	26,2%	1,9%
Aditivo 14	65,6%	9,45%	24,9%	3,2%
Aditivo 15	63,8%	9,37%	26,8%	1,3%
Aditivo 16	65,4%	9,41%	25,2%	2,9%

### Teste de Laboratório IPT

- Também foram feitos testes nas instalações do Laboratório de
- 5 Testes IPT, São Paulo, Brasil. O forno de teste IPT é operado de forma similar aquela do CANMET. A instalação de teste IPT emprega um queimador horizontal, Modelo MPR fabricado por ATA Combustão Técnica do Brasil que é equipado com uma jaqueta exterior resfriada com água. As taxas de carga de combustível e de excesso de ar no gás de chaminé são tomadas
- 10 como variáveis independentes e outros itens observáveis são tratados como variáveis dependentes. O forno contém uma seção calorimétrica. Uma diferença significativa nos experimentos realizados no Brasil está relacionada com o combustível. As especificações do combustível brasileiro são significativamente diferentes do que aquelas adotadas nos Estados Unidos. Por
- 15 exemplo, a densidade e o teor de asfalto dos combustíveis residuais comumente usados no Brasil são significativamente maiores do que aquelas comumente usadas nos Estados Unidos. Nesses níveis elevados de asfalto e de viscosidade, a poluição causada pelo carbono não queimado (matéria particulada) de importância primária. Parte da estratégia para minimizar
- 20 este problema envolve a queima do combustível sob condições de excesso de oxigênio bastante altas. O procedimento padrão de operação no Brasil exige uma operação de forno com um teor de oxigênio na saída do forno um excesso de ar de cerca de 7% ou cerca de 37,5%.

- O aditivo para combustível avaliado no IPT continha uma combinação de extrato de planta e um complexo organometálico de ferro. Especificamente, 49,2 gramas de extrato de alfafa foram misturados com 7,57 ml
- 25

de antioxidante SANTOQUIN®, e 37,9 ml de óleo de meadowfoam. A mistura foi combinada com AROMATIC 150 FLUID para até 3785 ml e 600 ml da mistura resultante foram ainda misturados com 117 gramas de naftenato de ferro e 190 ml de pentacarbonila de ferro. Essa formulação foi preparada sob condições atmosféricas normais com o naftenato de ferro transferido de forma anaeróbica com a utilização de uma seringa. O teor de ferro da solução resultante foi de 6% em peso. O óleo combustível residual testado no IPT foi aditivado com este aditivo a 813 ppm.

A tabela 14 mostra as concentrações de matéria particulada observadas sob condições de tratado e não tratado. A redução na matéria particulada foi bastante significativa em ambos os níveis de oxigênio de 4,5% e de 7%, porém talvez a observação mais significativa fosse que a concentração do material particulado observada sob as condições tratadas com relação a ambas as concentrações de oxigênio foram bastante próximas. É bastante conhecido que sob condições de combustão com um excesso elevado de oxigênio, uma fração significativa de calor é perdida para o gás de chaminé. Os testes mostraram que mudando a partir de um excesso de oxigênio de 7% para um excesso de oxigênio de cerca de 4,5% , uma melhoria de 17% em calor utilizável foi alcançada. Com a utilização do aditivo para combustível testado, esse aumento em eficácia foi acompanhado por uma redução de 43% nas emissões de matéria particulada.

Tabela 14. Emissões de Particulados na IPT Brasil.

Excesso de O	Aditivo	Número do Teste	Concentração de Particulados (mg/Nm3)
7,0%	nenhum	31	272
7,0%	nenhum	32	301
7,0%	nenhum	33	291
7,0%	nenhum	42	289
7,0%	nenhum	43	296
7,0%	sim	média	290
7,0%	sim	34	183
7,0%	sim	35	200
7,0%	sim	36	128
7,0%	sim	37	152
7,0%	sim	38	128
7,0%	sim	39	133
7,0%	sim	40	111

## Continuação

Excesso de O	Aditivo	Número do Teste	Concentração de Particulados (mg/Nm <sup>3</sup> )
7,0%	sim	41	128
7,0%	sim	média	145
4,5%	nenhum	57	415
4,5%	nenhum	58	389
4,5%	nenhum	59	415
4,5%	nenhum	67	479
4,5%	nenhum	68	504
4,5%	nenhum	69	523
4,5%	nenhum	média	454
4,5%	sim	60	163
4,5%	sim	61	166
4,5%	sim	62	160
4,5%	sim	63	162
4,5%	sim	65	173
4,5%	sim	66	169
4,5%	sim	média	166

Embora a presente invenção e as suas vantagens tenham sido descritas em detalhe, deve der entendido que diversas mudanças, substituições e alterações podem ser feitas aqui, neste pedido de patente sem que se afastem a partir do espírito e do âmbito da invenção como definida através das reivindicações em anexo. Além disso, o âmbito do presente pedido de patente não está destinado a ser limitado às modalidades específicas de processos, máquinas, fabricação, composição de matéria, dispositivos, métodos e etapas descritas no relatório descritivo. Como uma pessoa versada na técnica poderá observar com facilidade a partir da descrição da presente invenção, os processos, máquinas, fabricação, composições de matéria, dispositivos, métodos, ou etapas que existem presentemente ou que sejam desenvolvidas mais tarde, que executem substancialmente as mesmas funções ou alcancem substancialmente os mesmos resultados como os das modalidades correspondentes descritas aqui, neste pedido de patente podem ser utilizados de acordo com a presente invenção. Por consequência, as reivindicações em anexo são destinadas a incluir dentro do seu âmbito esses processos, máquinas, fabricação, composições de matéria, dispositivos, métodos, ou etapas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Aditivo para combustível para o aumento das características de combustão de um combustível carbonado de alto teor de asfalteno, caracterizado pelo fato de que compreende:

- 5                   um extrato de planta; e  
                  um composto organometálico

2. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é um extrato de uma planta da família das *Leguminosae*.

- 10               3. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é selecionado a partir do grupo que consiste em extrato de festuca, extrato de alfeque, extrato de alfafa e as combinações dos mesmos.

4. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o composto organometálico é um composto metálico solúvel em hidrocarboneto que contenha pelo menos um metal selecionado a partir das primeira e segunda linha dos metais de transição.

- 15               5. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o metal do composto organometálico é o ferro.

20               6. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o composto organometálico é selecionado a partir do grupo que consiste em pentacarbonil de ferro, naftenato de ferro, ferroceno e as combinações dos mesmos.

- 25               7. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto organometálico é um composto organometálico solúvel em hidrocarboneto que contenha pelo menos um metal selecionado a partir das primeira e segunda linhas dos metais de transição.

- 30               8. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o metal do composto organometálico é o ferro.

9. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o composto organometálico é selecionado a partir do grupo que consiste em pentacarbonil de ferro, naftenato de ferro, ferroceno e as combinações dos mesmos.

5                    10. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um veículo solúvel em óleo.

10                   11. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o veículo solúvel em óleo é um solvente aromático.

12. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é provido em uma quantidade a partir de cerca de 0,01% em peso até cerca de 10% em peso do aditivo para combustível.

15                   13. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é provido em uma quantidade a partir de cerca de 0,051% em peso até cerca de 5% em peso do aditivo para combustível.

20                   14. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é provido em uma quantidade de cerca de 0,5% em peso do aditivo para combustível.

25                   15. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um material selecionado a partir de óleo de sementes de meadowfoam, um carotenóide, um antioxidante, e as combinações dos mesmos.

16. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda óleo de sementes de meadowfoam, um carotenóide, e um antioxidante.

30                   17. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o carotenóide compreende o beta caroteno.

18. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o antioxidante compreende uma diidroquinoli-

na.

19. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a diidroquinolina compreende a 2,2,4-trimetil-6-etóxi-1,2-dihidroquinolina.

5           20. Aditivo para combustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que qual o extrato de planta é extraído através de um solvente polar ou não polar solúvel em hidrocarboneto.

21. Método para melhorar as características de combustão de um combustível carbonífero de alto asfalteno caracterizado pelo fato de que  
10           compreende a adição de um aditivo para combustível ao combustível carbonífero de alto asfalteno, o aditivo para combustível compreendendo:

um extrato de planta; e

um composto organometálico

22. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo  
15           fato de que o extrato de planta é um extrato de uma planta da família das *Leguminosae*.

23. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo  
20           fato de que o extrato de planta é selecionado a partir do grupo que consiste em extrato de festuca, extrato de alfeque, extrato de alfafa e as combinações dos mesmos.

24. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo  
lo fato de que o composto organometálico é um composto organometálico solúvel em hidrocarboneto que contenha pelo menos um metal selecionado a partir das primeira e segunda linhas dos metais de transição.

25           25. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo  
lo fato de que o metal do composto organometálico é o ferro.

26. Método de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo  
lo fato de que o composto organometálico é selecionado a partir do grupo que consiste de pentacarbonil de ferro, naftenato de ferro, ferroceno e as  
30           combinações dos mesmos.

27. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo  
lo fato de que o composto organometálico é um composto organometálico

solúvel em hidrocarboneto que contenha pelo menos um metal selecionado a partir das primeira e segunda linhas dos metais de transição.

28. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o metal do composto organometálico é o ferro.

5           29. Método de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o composto organometálico é selecionado a partir do grupo que consiste em pentacarbonil de ferro, naftenato de ferro, ferroceno e as combinações dos mesmos.

10           30. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um veículo solúvel em óleo.

31. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o veículo solúvel em óleo é um solvente aromático.

15           32. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o combustível carbonífero de alto asfaleno é selecionado a partir do óleo combustível residual e do carvão mineral.

33. Método de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é provido em uma quantidade a partir de cerca de 0,5 ppm até cerca de 10.000 ppm da quantidade do combustível carbonífero de alto asfaleno.

20           34. Método de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é provido em uma quantidade a partir de cerca de 200 ppm até cerca de 2.000 ppm da quantidade do combustível carbonífero de alto asfaleno.

25           35. Método de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é provido em uma quantidade de cerca de 800 ppm da quantidade do combustível carbonífero de alto asfaleno.

30           36. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o aditivo para combustível compreende ainda um material selecionado a partir de óleo de semente de meadowfoam, um carotenóide, um antioxidante e as combinações dos mesmos.

37. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o aditivo para combustível compreende ainda óleo de semente

de meadowfoam, um carotenóide e um antioxidante.

38. Método de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que o carotenóide compreende o  $\beta$ -caroteno.

39. Método de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que o antioxidante compreende uma diidroquinolina.

40. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que a diidroquinolina compreende a 2,2-trimetil-6-etóxi-1,2-diidroquinolina.

41. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é extraído através de um solvente polar ou não polar solúvel em hidrocarboneto.

42. Combustível, caracterizado pelo fato de que compreende um combustível carbonífero de alto asfalteno e um aditivo para combustível, o aditivo para combustível compreendendo:

um extrato de planta; e  
um composto organometálico

43. Combustível de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é um extrato de uma planta da família das *Leguminosae*.

44. Combustível de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é selecionado a partir do grupo que consiste em extrato de festuca, extrato de alfeque, extrato de alfafa e as combinações dos mesmos.

45. Combustível de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o composto organometálico é um composto organometálico solúvel em hidrocarboneto com um metal selecionado a partir das primeira e segunda linhas dos metais de transição.

46. Combustível de acordo com a reivindicação 45, caracterizado pelo fato de que o composto organometálico é selecionado a partir do grupo que consiste em pentacarbonil de ferro, naftenato de ferro, ferroceno e as combinações dos mesmos.

47. Combustível de acordo com a reivindicação 42, caracteriza-



do pelo fato de que o combustível carbonífero de alto asfalteno é selecionado a partir do óleo combustível residual e do carvão mineral.

48. Combustível de acordo com a reivindicação 47, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é provido em uma quantidade a partir de cerca de 0,5 ppm até cerca de 10.000 ppm da quantidade do combustível carbonífero de alto asfalteno.

49. Combustível de acordo com a reivindicação 48, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é provido em uma quantidade a partir de cerca de 200 ppm até cerca de 2.000 ppm do combustível carbonífero de alto asfalteno.

50. Combustível de acordo com a reivindicação 49, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é provido em uma quantidade de cerca de 800 ppm do combustível carbonífero de alto asfalteno.

51. Combustível de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um material selecionado a partir de óleo de semente de meadowfoam, um carotenóide, um antioxidante e as combinações dos mesmos.

52. Combustível de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que compreende ainda óleo de semente de meadowfoam, um carotenóide, e um antioxidante.

53. Combustível de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de que o carotenóide compreende o  $\beta$ -caroteno.

54. Combustível de acordo com a reivindicação 52, caracterizado pelo fato de que o antioxidante compreende uma diidroquinolina.

55. Combustível de acordo com a reivindicação 54, caracterizado pelo fato de que a diidroquinolina compreende a 2,2,4-trimetil-6-etóxi-1,2-diidroquinolina.

56. Combustível de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o extrato de planta é extraído através de um solvente polar ou não polar solúvel em hidrocarboneto.

FIG.1

Fornalha NOx

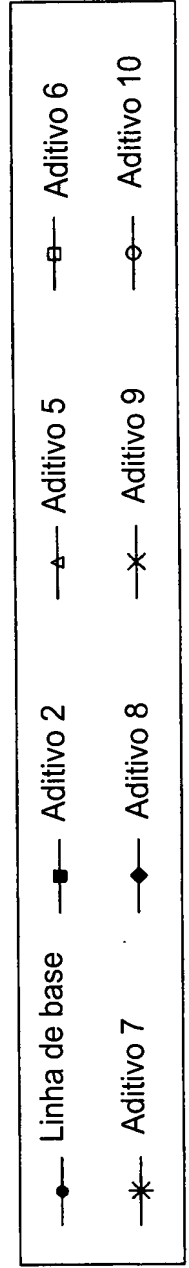
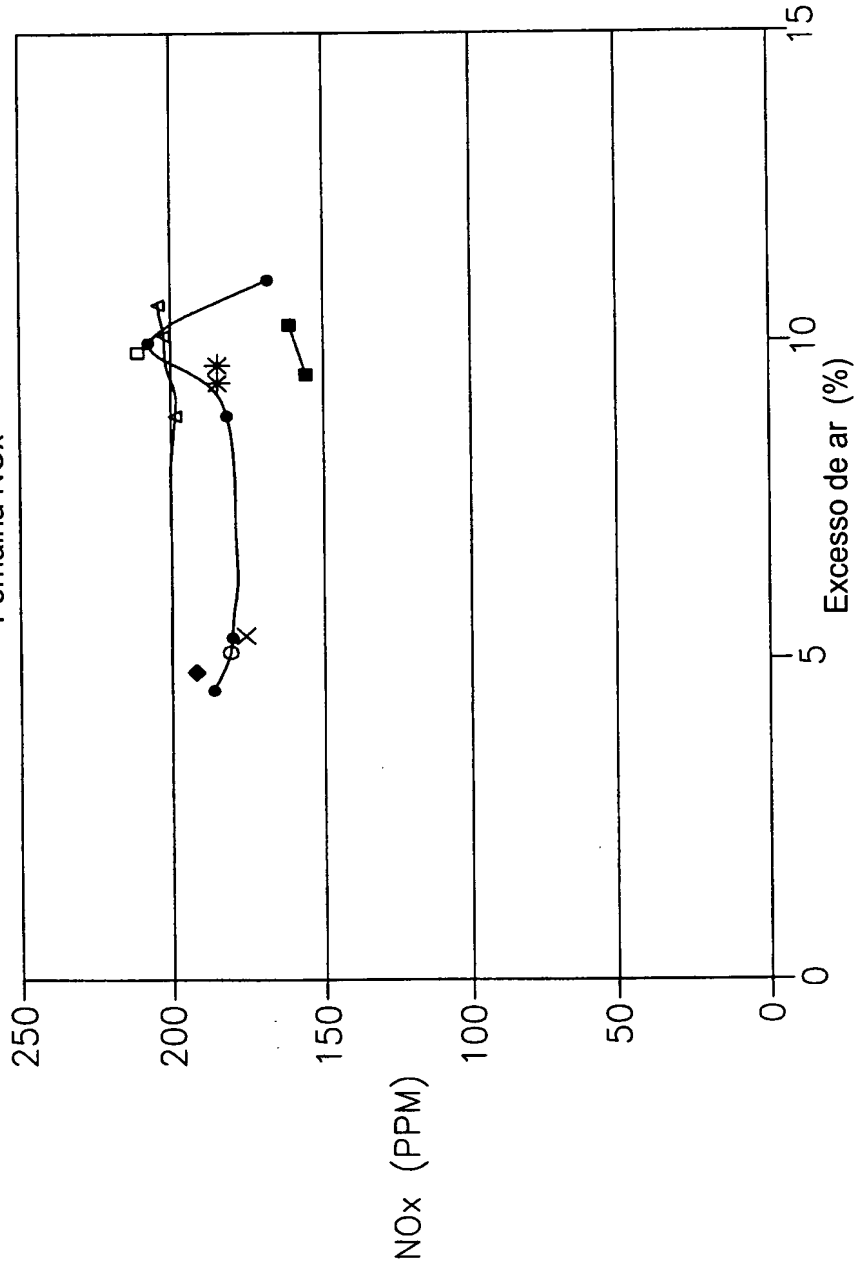


FIG. 2

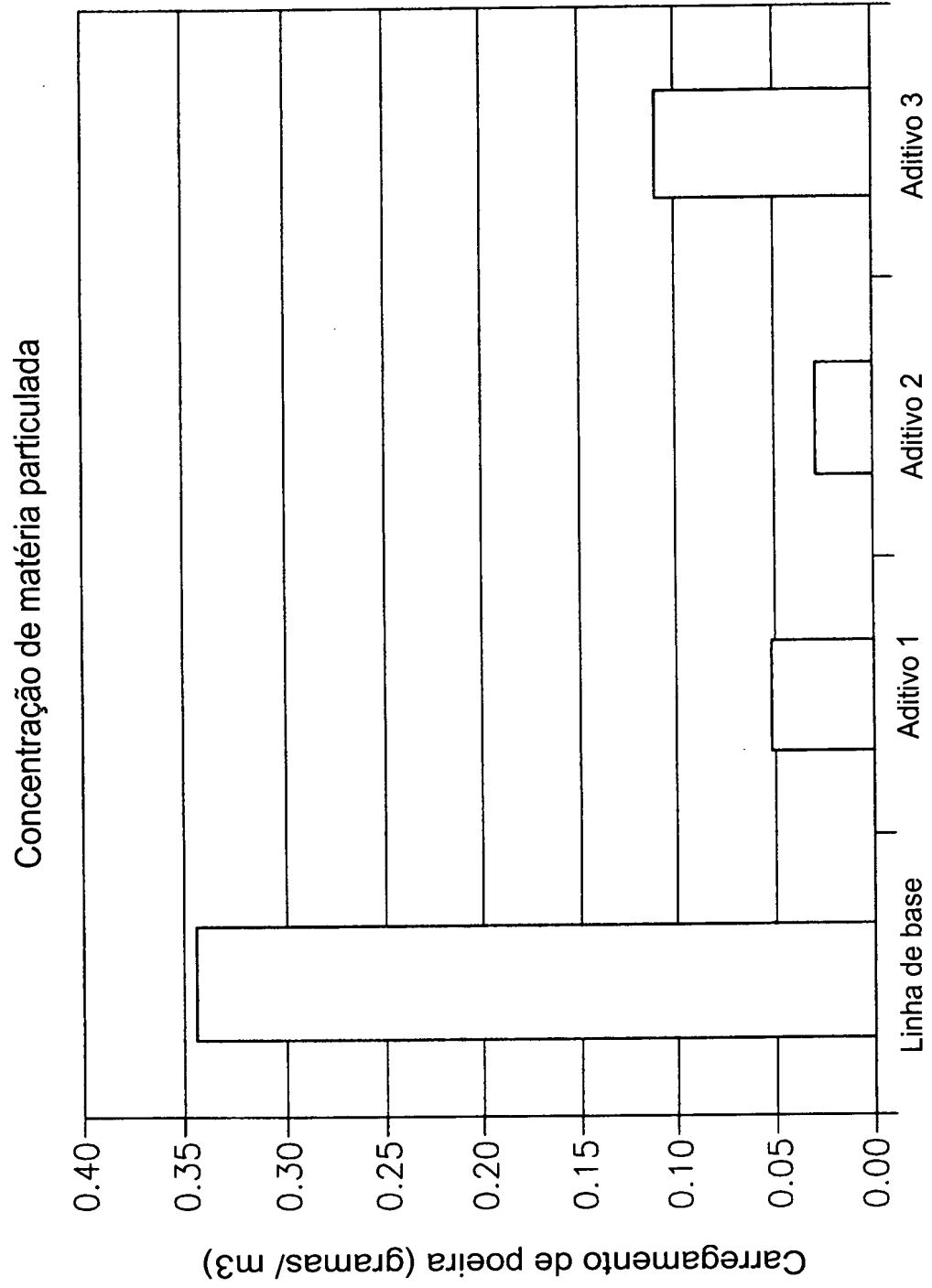


FIG. 3

## No<sub>x</sub> da “Baghouse”

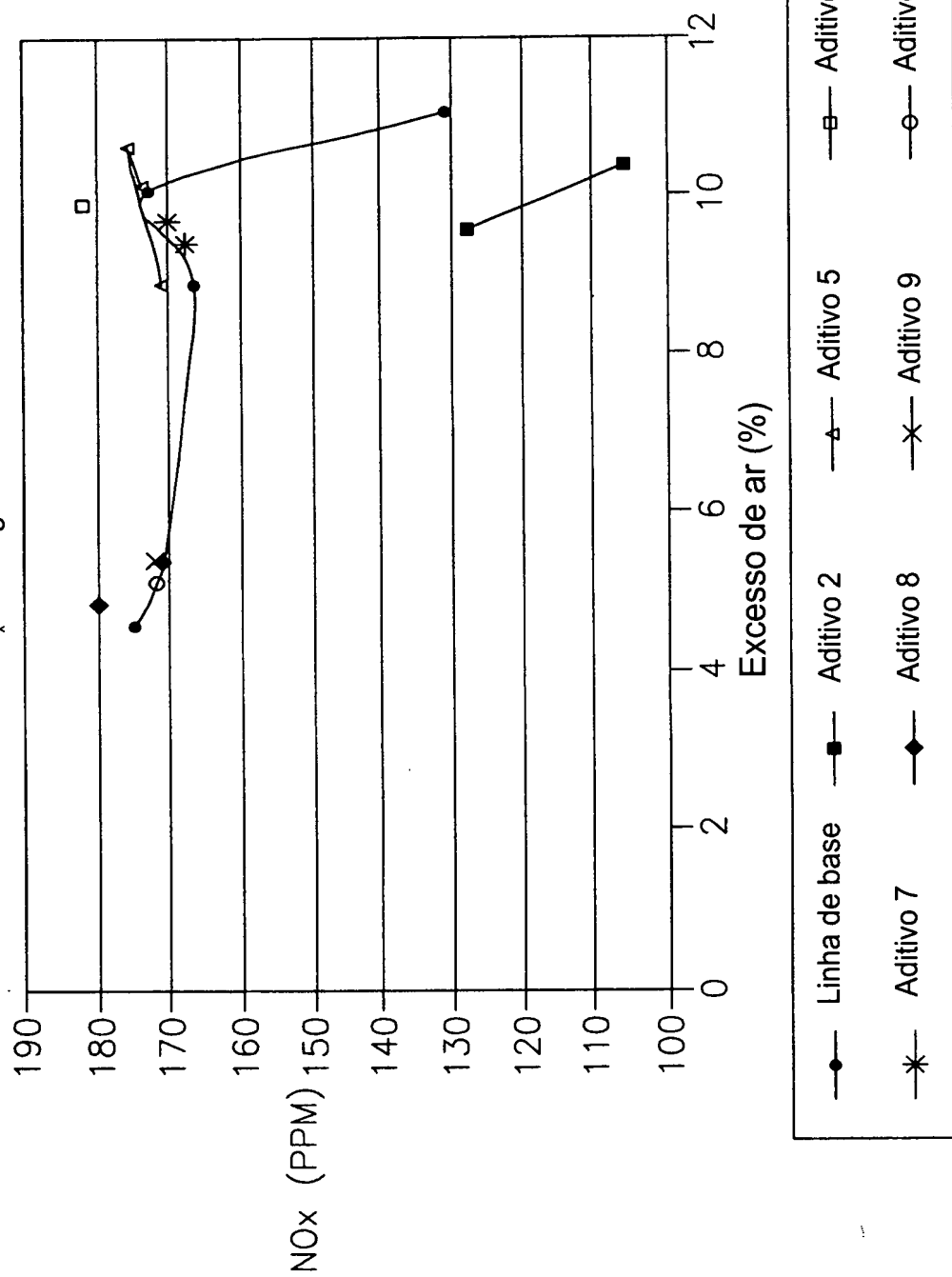


FIG. 4

Fluxo de Calor vs. Excesso de Ar

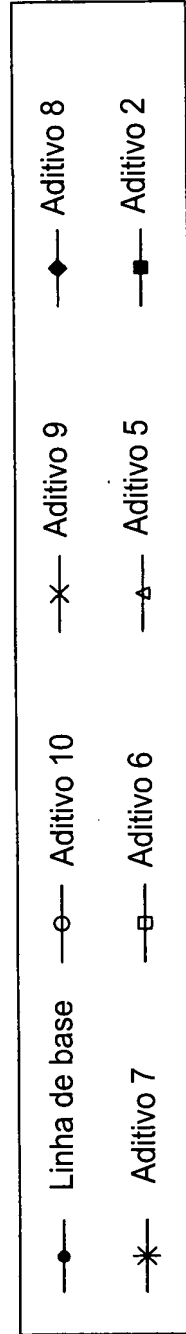
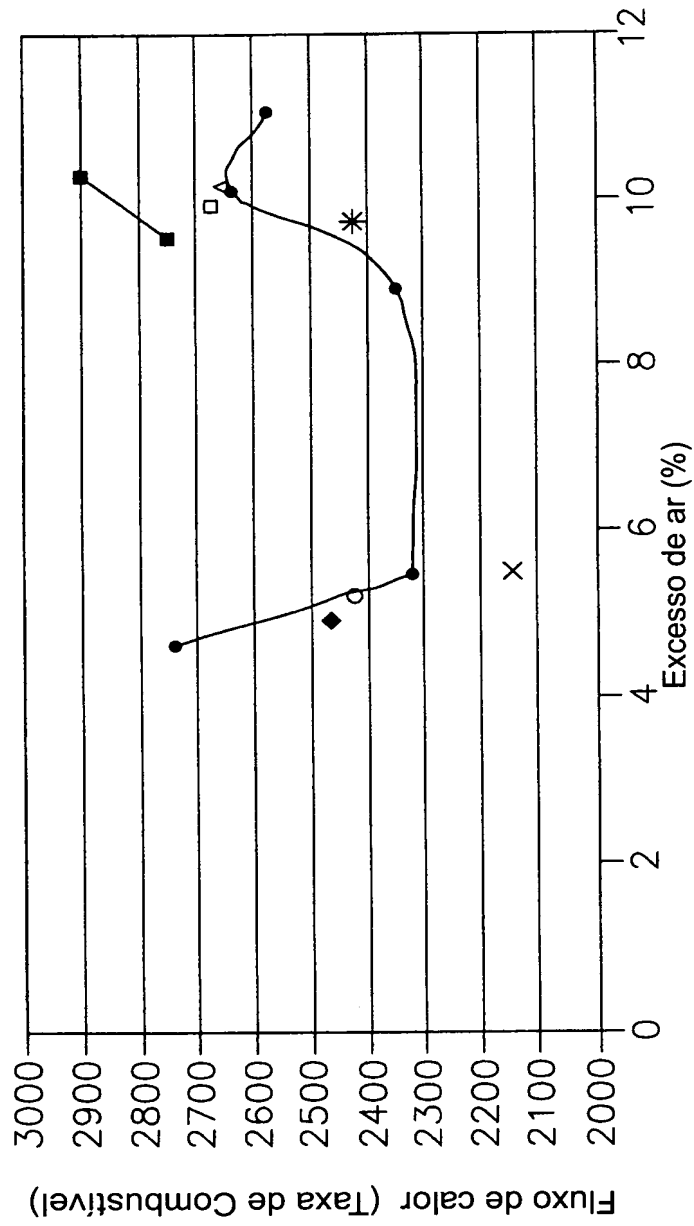
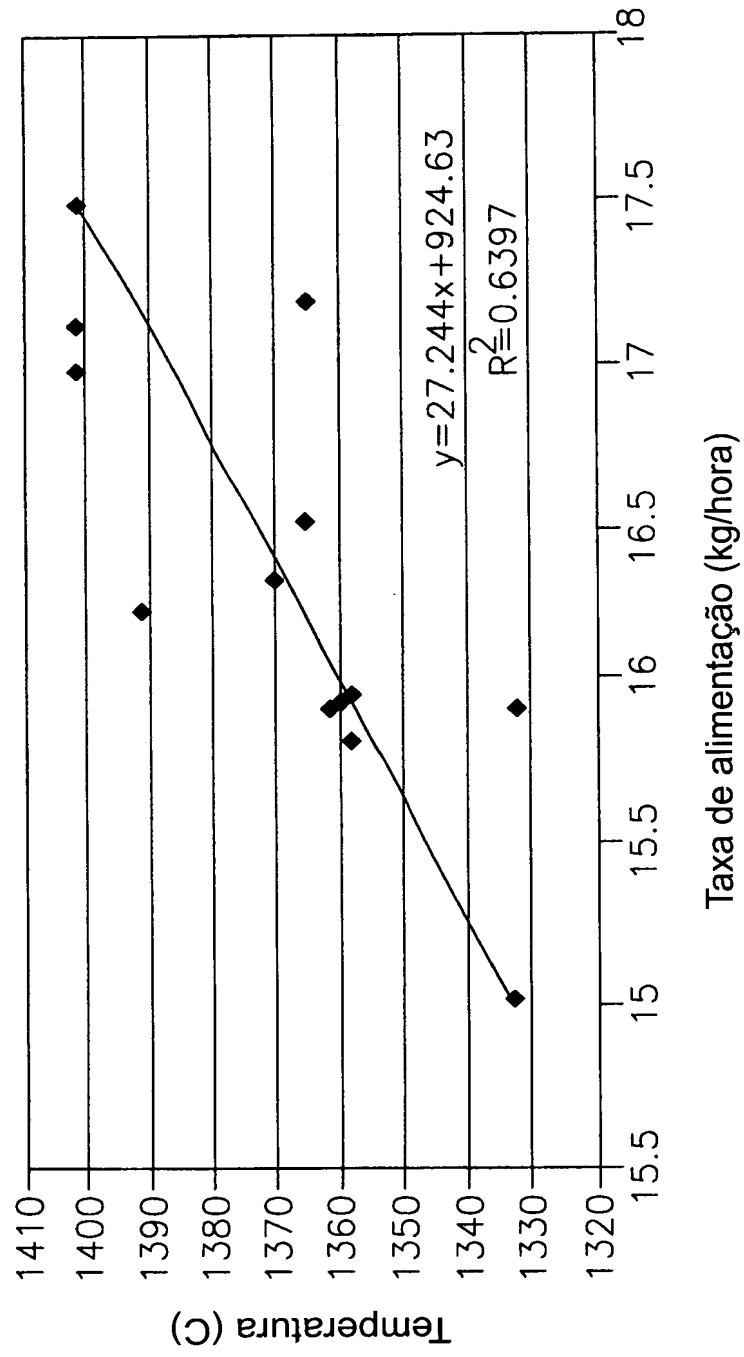


FIG.5



# RESUMO

Patente de Invenção: "ADITIVO PARA COMBUSTIVEL PARA O AUMENTO DAS CARACTERÍSTICAS DE COMBUSTÃO DE UM COMBUSTÍVEL CARBONADO DE ALTO TEOR DE ASFALTENO, MÉTODO PARA MELHORAR AS CARACTERÍSTICAS DO MESMO E COMBUSTÍVEL".

São descritos aditivos para combustíveis carboníferos de alto asfalto, tais como óleo combustível residual ou carvão mineral. Esses aditivos proporcionam características de combustão aperfeiçoadas. Essas características de combustão aperfeiçoadas incluem uma ou ambas de eficácia aumentada e emissões de poluentes diminuídas. Especificamente, os aditivos para combustível incluem um extrato a partir de uma planta tal como festuca, alfeque ou alfafa e opcionalmente, um composto organometálico. O uso de um aditivo para combustível que inclui ambos um extrato de planta e um composto organometálico é especificamente útil em melhorar as características de combustão dos combustíveis com especificamente alto teor de asfalto.