



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0089425
 (43) 공개일자 2008년10월06일

(51) Int. Cl.

C10L 1/30 (2006.01) C10L 1/14 (2006.01)
 C10L 10/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7017763

(22) 출원일자 2008년07월21일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년07월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/049113

국제출원일자 2006년12월21일

(87) 국제공개번호 WO 2007/076052

국제공개일자 2007년07월05일

(30) 우선권주장

60/753,318 2005년12월21일 미국(US)

(71) 출원인

오릭세 에너지 인터내셔널 인코포레이티드

미국 92618 캘리포니아주 어바인 리씨치 드라이브
 9805

(72) 별명자

조단 프레드릭 엘.

미국 92705 캘리포니아주 산타 아나 라 콜리나 드
 라이브 2051

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 56 항

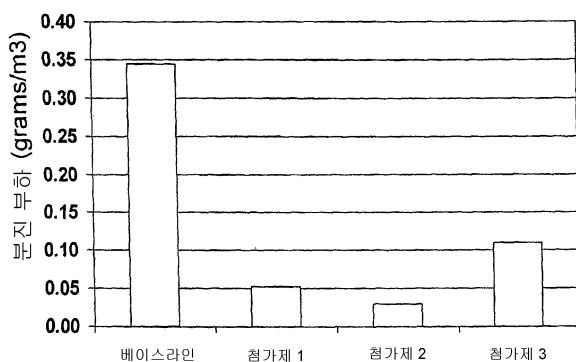
(54) 잔류 연료유 첨가제

(57) 요 약

본 발명은 잔류 연료유 또는 석탄과 같은 고-아스팔텐 탄소질 연료용 연료 첨가제를 개시한다. 상기 연료 첨가제는 개선된 연소 특성을 제공한다. 상기 개선된 연소 특성으로는 향상된 효율 및 감소된 오염물 배출 중 하나 또는 모두가 포함된다. 특히, 연료 첨가제는 김의털, 알페크 또는 자주개자리와 같은 식물로부터의 추출물과, 선택적으로 유기금속 화합물을 포함한다. 식물 추출물과 유기금속 화합물을 모두 포함하는 연료 첨가제의 사용은 특히 높은 아스팔텐 함량을 가진 연료의 연소 특성을 개선하는 데 유용하다.

대 표 도 - 도2

입자상 물질 농도



특허청구의 범위

청구항 1

고-아스팔텐 탄소질 연료(high-asphaltene carbonaceous fuel)의 연소 특성을 개선하기 위한 연료 첨가제로서,
식물 추출물, 및
유기금속 화합물
을 포함하는 연료 첨가제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 식물 추출물이 *Leguminosae*과로부터 선택된 식물의 추출물인 연료 첨가제.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 식물 추출물이 김의털(fesque) 추출물, 알페크(alfeque) 추출물, 자주개자리(alfalfa) 추출물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 연료 첨가제.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기금속 화합물이 제1열 및 제2열 전이 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유하는 탄화수소-가용성(hydrocarbon-soluble) 유기금속 화합물인 연료 첨가제.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유기금속 화합물의 상기 금속이 철인 연료 첨가제.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기금속 화합물이 펜타카르보닐 철, 나프텐산 철, 페로센 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 연료 첨가제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기금속 화합물이 제1열 및 제2열 전이 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유하는 탄화수소-가용성 유기금속 화합물인 연료 첨가제.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기금속 화합물의 상기 금속이 철인 연료 첨가제.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기금속 화합물이 펜타카르보닐 철, 나프텐산 철, 페로센 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 연료 첨가제.

청구항 10

제1항에 있어서,
오일-가용성 캐리어를 추가로 포함하는 연료 첨가제.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 오일-가용성 캐리어가 방향족 용매인 연료 첨가제.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 식물 추출물이 상기 연료 첨가제의 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 제공되어 있는 연료 첨가제.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 식물 추출물이 상기 연료 첨가제의 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 제공되어 있는 연료 첨가제.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 식물 추출물이 상기 연료 첨가제의 약 0.05 중량%의 양으로 제공되어 있는 연료 첨가제.

청구항 15

제1항에 있어서,
메도우폼 오일(meadowfoam oil), 카로티노이드(carotenoid), 산화방지제 및 이들의 조합으로부터 선택되는 물질을 추가로 포함하는 연료 첨가제.

청구항 16

제1항에 있어서,
메도우폼 오일, 카로티노이드 및 산화방지제를 추가로 포함하는 연료 첨가제.

청구항 17

제16항에 있어서,
상기 카로티노이드가 β -카로텐을 포함하는 연료 첨가제.

청구항 18

제16항에 있어서,
상기 산화방지제가 디하이드로퀴놀린을 포함하는 연료 첨가제.

청구항 19

제18항에 있어서,
상기 디하이드로퀴놀린이 2,2,4-트리메틸-6-에톡시-1,2-디하이드로퀴놀린을 포함하는 연료 첨가제.

청구항 20

제1항에 있어서,
상기 식물 추출물이 탄화수소-가용성 극성 또는 무극성 용매에 의해 추출되는 것인 연료 첨가제.

청구항 21

고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성을 개선하는 방법으로서,

식물 추출물 및 유기금속 화합물을 포함하는 연료 첨가제를 고-아스팔텐 탄소질 연료에 첨가하는 단계를 포함하는, 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 식물 추출물이 *Leguminosae*과로부터 선택된 식물의 추출물인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 식물 추출물이 김의털 추출물, 알페크 추출물, 자주개자리 추출물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 유기금속 화합물이 제1열 및 제2열 전이 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유하는 탄화수소-가용성 유기금속 화합물인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 유기금속 화합물의 상기 금속이 철인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 유기금속 화합물이 펜타카르보닐 철, 나프тен산 철, 폐로센 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 27

제21항에 있어서,

상기 유기금속 화합물이 제1열 및 제2열 전이 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유하는 탄화수소-가용성 유기금속 화합물인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 유기금속 화합물의 상기 금속이 철인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 유기금속 화합물이 펜타카르보닐 철, 나프тен산 철, 폐로센 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 30

제21항에 있어서,

상기 연료 첨가제가 오일-가용성 캐리어를 추가로 포함하는 것인, 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 31

제21항에 있어서,

상기 오일-가용성 캐리어가 방향족 용매인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 32

제21항에 있어서,

상기 고-아스팔텐 탄소질 연료가 잔류 연료유(residual fuel oil) 및 석탄으로부터 선택되는 것인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 33

제32항에 있어서,

상기 식물 추출물이 고-아스팔텐 탄소질 연료의 양의 약 0.5 ppm 내지 약 10,000 ppm의 양으로 제공되는 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 34

제33항에 있어서,

상기 식물 추출물이 고-아스팔텐 탄소질 연료의 양의 약 200 ppm 내지 약 2,000 ppm의 양으로 제공되는 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 35

제34항에 있어서,

상기 식물 추출물이 고-아스팔텐 탄소질 연료의 양의 약 800 ppm의 양으로 제공되는 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 36

제21항에 있어서,

상기 연료 첨가제가 메도우폼 오일, 카로티노이드, 산화방지제 및 이들의 조합으로부터 선택되는 물질을 추가로 포함하는 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 37

제21항에 있어서,

상기 연료 첨가제가 메도우폼 오일, 카로티노이드 및 산화방지제를 추가로 포함하는 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 38

제37항에 있어서,

상기 카로티노이드가 β -카로텐을 포함하는 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 39

제37항에 있어서,

상기 산화방지제가 디하이드로퀴놀린을 포함하는 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 40

제39항에 있어서,

상기 디하이드로퀴놀린이 2,2,4-트리메틸-6-에톡시-1,2-디하이드로퀴놀린을 포함하는 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 41

제21항에 있어서,

상기 식물 추출물이 탄화수소-가용성 극성 또는 무극성 용매에 의해 추출되는 것인 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성의 개선 방법.

청구항 42

고-아스팔텐 탄소질 연료 및 연료 첨가제를 포함하는 연료로서,

상기 연료 첨가제는,

식물 추출물, 및

유기금속 화합물

을 포함하는 연료.

청구항 43

제42항에 있어서,

상기 식물 추출물이 *Leguminosae*과로부터 선택된 식물의 추출물인 연료.

청구항 44

제43항에 있어서,

상기 식물 추출물이 김의털 추출물, 알페크 추출물, 자주개자리 추출물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 연료.

청구항 45

제42항에 있어서,

상기 유기금속 화합물이 제1열 및 제2열 전이 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유하는 탄화수소-가용성 유기금속 화합물인 연료.

청구항 46

제45항에 있어서,

상기 유기금속 화합물이 펜타카르보닐 철, 나프тен산 철, 페로센 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 연료.

청구항 47

제42항에 있어서,

상기 고-아스팔텐 탄소질 연료가 잔류 연료유 및 석탄으로부터 선택되는 것인 연료.

청구항 48

제47항에 있어서,

상기 식물 추출물이 상기 고-아스팔텐 탄소질 연료의 약 0.5 ppm 내지 약 10,000 ppm의 양으로 제공되어 있는 연료.

청구항 49

제48항에 있어서,

상기 식물 추출물이 상기 고-아스팔텐 탄소질 연료의 약 200 ppm 내지 약 2,000 ppm의 양으로 제공되어 있는 연료.

청구항 50

제49항에 있어서,

상기 식물 추출물이 상기 고-아스팔텐 탄소질 연료의 약 800 ppm의 양으로 제공되어 있는 연료.

청구항 51

제42항에 있어서,

메도우폼 오일, 카로티노이드, 산화방지제 및 이들의 조합으로부터 선택되는 물질을 추가로 포함하는 연료.

청구항 52

제42항에 있어서,

메도우폼 오일, 카로티노이드, 및 산화방지제를 추가로 포함하는 연료.

청구항 53

제52항에 있어서,

상기 카로티노이드가 β -카로텐을 포함하는 연료.

청구항 54

제52항에 있어서,

상기 산화방지제가 디하이드로퀴놀린을 포함하는 연료.

청구항 55

제54항에 있어서,

상기 디하이드로퀴놀린이 2,2,4-트리메틸-6-에톡시-1,2-디하이드로퀴놀린을 포함하는 연료.

청구항 56

제42항에 있어서,

상기 식물 추출물이 탄화수소-가용성 극성 또는 무극성 용매에 의해 추출되는 것인 연료.

명세서

기술분야

<1>

관련 출원에 대한 교차 참조

<2>

본 출원은 2005년 12월 21에 출원된 미국특허 가출원 번호 제60/753,318호를 우선권으로 주장하며, 그의 개시 내용은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

<3>

기술분야

<4>

본 발명은 잔류 연료유 및 석탄과 같은 높은 아스팔텐 함량을 가진 탄소질 연료를 위한 연료 첨가제에 관한 것이다. 그러한 연료 첨가제를 사용함으로써 얻어지는 이점으로는 업자상 물질 배출의 감소, 질소 산화물 방출의 감소 및 연소 효율의 향상 중 하나 이상이 포함될 수 있다.

배경기술

<5>

잔류 연료유 및 석탄과 같은 높은 아스팔텐 함량을 가진 탄소질 연료는 연소 시 많은 양의 에너지를 발생하기

쉬우며, 따라서 저비용의 고에너지 연료를 필요로 하는 응용 분야에서 활용된다. 그러나, 그러한 고-아스팔텐 탄소질 연료는 일반적으로 다른 탄화수소 연료보다 낮은 효율로 연소되며, 종종 연소를 제한하는 불필요한 화합물을 상당한 양 함유하여 오염물의 레벨을 상승시킨다.

- <6> 잔류 연료유("잔류유(resid)" 또는 "잔류 연료"라고도 함)는 일반적으로, 가솔린, 제트 연료, 디젤 연료, No. 4 연료유 및 No. 5 경질 또는 중질 연료유를 포함할 수 있는 보다 경질 석유 제품을 증류한 후 남아 있는 저급 생성물이다. 잔류 연료유의 예로는 No. 6 연료유 및 병커 C 연료유가 포함된다.
- <7> "아스팔텐"으로 지칭되는 화합물은 일반적으로 다핵(polynuclear) 방향족 및/또는 다환식 물질(polycyclic material)을 포함한다. 북아메리카와 같은 특정 지역은 잔류 연료유와 같은 연료 중의 아스팔텐의 양을 제한하는 규격(specification)을 가지는 경향이 있지만, 그러한 연료는 여전히 다른 더 경질의 탄화수소 연료에 비해 상대적으로 높은 레벨의 아스팔텐을 함유한다. 예를 들어, 미국에서의 규격은 잔류 연료유의 아스팔텐 함량을 약 8 중량% 미만으로 제한하고 있다. 그러나, 세계의 다른 지역에서, 아스팔텐 규격은 존재하지 않거나 북아메리카의 규격보다 훨씬 높은 경향이 있다. 따라서, 세계의 다른 지역에서의 잔류 연료유는 10 중량% 이상의 아스팔텐 함량을 가질 수 있다. 상당히 중질인 탄소질 연료로서, 석탄도, 본 명세서의 목적에서 "아스팔텐류"로서 포함시킬 안트라센 및 페난트렌을 포함할 수 있는 고리 구조를 고농도로 가지기 쉽다. 석탄이 "오래된 것" 일수록 그러한 고리가 더 많이 형성되고 상호연결되므로, 석탄도 고-아스팔텐 탄소질 연료로 간주될 수 있음을 알아야 한다.
- <8> 본 명세서의 목적에서, "고-아스팔텐 탄소질 연료"라는 용어는 아스팔텐 함량이 4 중량% 이상인 탄소질 연료를 광범위하게 포함하는 것으로 사용된다.
- <9> 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소로부터 발생될 수 있는 오염물로는 오존, 입자상 물질(PM), 일산화탄소, 질소 산화물(NO_x), 이산화황, 다핵 방향족 화합물 및 가용성 유기 분획이 포함된다. 미국에서는, 다수의 주립 및 국립 기관들이 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소로부터의 배출물을 감소시키도록 요구할 수 있는 주변 공기 품질 표준을 가지고 있거나 채용하고 있다. 잔류 연료의 사용처 중에는 발전소 및 원양 선박이 있다. 예를 들어, 남부 캘리포니아에서는, 로스앤젤레스의 항구에 입항하는 선박들로부터의 배출물이 지역 공기 오염의 주된 요인인 것으로 간주되고 있다.
- <10> 배출물이 감소되는 연료를 제조하기 위해 정유업자들은 상당한 노력을 경주해왔다. 적합한 연료를 제조하기 위한 가장 보편적 접근방법은 관련 정부 기관이 제정한 규격에 합당한 연료를 생성하도록 정유 공정을 조정하는 방법을 포함한다. 그러나, 그러한 접근방법은 잔류 연료에 대해서는 용이하지 않으며, 그러한 접근방법의 단점은 정유 공정을 재구성하는 데에 고비용이 드는 점, 및 다른 정제 생성물의 양 또는 품질에 대한 부정적인 효과가 생길 수 있다는 점을 포함한다.

발명의 상세한 설명

- <11> 본 발명의 실시예들은 고-아스팔텐 탄소질 연료의 향상된 연소 특성을 제공할 수 있는 시스템, 방법 및 조성물을 포함한다. 본 발명의 실시예에 의해 향상될 수 있는 연소 특성의 예로는, 증가된 연소 효율 및 감소된 오염물 배출 중 하나 또는 두 가지 모두가 포함된다. 감소될 수 있는 오염물의 예는 오존, 입자상 물질(PM), 일산화탄소, 질소 산화물(NO_x), 이산화황, 다핵 방향족 화합물 및 가용성 유기 분획 중 하나 이상을 포함한다.
- <12> 몇몇 실시예에서, 식물 추출물을 포함하는 연료 첨가제가 제공된다. 본 명세서에서, "식물 추출물"이라는 용어는 뿌리와 껍질을 제외한 식물의 모든 형태, 심지어 조류와 같은 식물을 포함한 것의 추출물을 광범위하게 포함하는 것으로 사용된다. 적합한 식물 추출물은 녹색 및 다른 착색된 식물로부터의 추출물인데, 그러한 식물은 원하는 추출물을 고농도로 가지는 경향이 있기 때문이다. 그러나, 백색 및 옅은 색의 식물도, 저농도이기는 하지만 그러한 추출물을 포함한다. 특히 적합한 추출물은 김의털(fescue), 알페크(alfeque) 및 자주개자리(alfalfa)를 포함하는 *Leguminosae*과 식물로부터의 추출물과 같은, 녹색 및 다른 짙은 잎의 식물로부터의 추출물이다.
- <13> 바람직한 실시예에서, 식물 추출물을 유기금속 물질과 혼합한다. 유기금속 화합물을 포함시킨 것은 8 중량% 이상의 범위로 특히 높은 아스팔텐 함량을 가진 연료의 처리에 특히 유용하다. 유기금속 물질의 예는 제1열 및 제2열 전이 금속으로부터 선택되는 금속을 포함하는 탄화수소 가용성 유기금속 화합물들이다. 특별히 관심을 끄는 금속 중 하나는 철이며, 특히 적합한 유기금속 물질로는 펜타카르보닐 철, 나프텐산 철, 폐로센 및 이들의 조합물이 포함된다. 연료 첨가제는 선택적으로 오일-가용성 캐리어를 포함할 수 있다. 적합한 오일-가용성 캐

리어의 예로는 툴루엔과 같은 탄화수소, 방향족 블렌드, 나프타, 가솔린, 디젤 연료, 제트 연료 및 이들의 혼합물이 포함된다. 일 실시예에서, 오일 가용성 캐리어는 산화되지 않은(non-oxygenated) 것이다.

<14> 특정 실시예에서, 연료 첨가제는 다른 선택적 성분들을 포함할 수 있다. 그러한 선택적 성분들은, 산소 캐리어, 안정성 보조제, 윤활성 보조제, 산화방지제 및 연소 개선제 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 안정성 보조제, 산화방지제 및 윤활성 보조제로서 메도우폼(meadowfoam) 오일을 사용할 수 있다. 적합한 산소 캐리어는 카로티노이드를 포함한다. 산화방지제의 예는 1,2-디하이드로퀴놀린류, 특히 2,2,4-트리메틸-6-에톡시-1,2-디하이드로퀴놀린을 포함한다. 연소 개선제의 예는 세탄 개량제 또는 점화 촉진제로 알려져 있는 화합물을 포함한다. 연소 개선제의 예는 2-에틸헥실 니트레이트를 포함한다.

<15> 본 발명의 또 다른 실시예에서, 고-아스팔텐 탄소질 연료 및 전술한 연료 첨가제를 포함하는 첨가제 부여 고-아스팔텐 탄소질 연료가 제공된다.

<16> 본 발명의 또 다른 실시예에서, 연료 첨가제의 제조 방법은, 오일 가용성 캐리어를 함유한 식물 추출물과, 유기 금속 물질, 산소 캐리어, 안정성 보조제, 윤활성 보조제, 산화방지제 및 연소 개선제 중 하나 이상을 혼합하는 단계를 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 연료 첨가제는 무산소 또는 산소가 감소된 분위기에서 제조되며, 선택적으로 제조 공정중에 UV 방사원을 배제하는 단계를 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 산화되지 않은 오일 가용성 캐리어 및 산화되지 않은 산소 캐리어가 사용된다.

<17> 본 발명의 여러 가지 실시예에서 사용되는 식물 추출물은 탄화수소 가용성 용매를 사용하여 식물 전체로부터 용매 추출법에 의해 얻어질 수 있다. 상기 추출을 위해서는 극성 또는 무극성 탄화수소 가용성 용매를 사용할 수 있다. 추출 공정으로부터 얻어지는 추출물은 300종이 넘는 개별적 화합물을 함유하는 크루드(crude) 물질이다. 일 실시예에서, 상기 추출물은 액체가 아닌 고체 또는 반고체로 기술될 수 있는 페이스트형 또는 머드(mud)형 점도를 가진다. 그러한 추출물은 전형적으로 엽록소 A와 엽록소 B를 함유하고, 여기서 엽록소 A의 농도가 엽록소 B의 농도보다 높다. 그러한 추출물의 색은 일반적으로 약간의 형광을 가진 짙은 흑녹색이다. 그러한 추출물은 대부분의 식물로부터 회수될 수 있지만, 잎이 녹색이고 더 어두운 식물이 더 높은 농도를 갖는 경향이 있다. *Leguminosae*과 식물로부터 얻어진 추출물이 적합하다. 상기 고체 또는 반고체 형태는 일반적으로 대부분의 실시예에서 바람직한 것으로 생각되지만, 다른 실시예에서는 액체 또는 다른 형태가 적합할 수 있고, 바람직 할 수도 있다. 또한, 천연 식물 추출물 대신으로 또는 부가적으로 합성 카로티노이드, 엽록소 또는 크산토필과 같은 합성 물질을 사용할 수 있다.

<18> 이상은 후술하는 본 발명의 상세한 설명이 더 잘 이해될 수 있도록 하기 위해 본 발명의 특징 및 기술적 이점을 포괄적으로 약술한 것이다. 본 발명의 부가적 특징 및 이점은 본 발명의 청구의 범위의 대상을 이루는 것으로 이하에서 설명한다. 당업자는 여기에 개시된 개념 및 특정 실시예들이 본 발명과 동일한 목적을 수행하는 데 있어서 다른 구조를 변형하거나 설계하기 위한 기초로서 용이하게 활용될 수 있음을 이해할 것이다. 또한 당업자는, 그러한 등가의 구성이 첨부된 청구의 범위에 제시된 본 발명의 사상과 범위로부터 벗어나지 않음을 인식할 것이다. 추가적 목적 및 이점과 함께 조작의 구성 및 방법 모두에 관해 본 발명의 특징이라고 믿어지는 신규의 특징들은 첨부된 도면과 결부하여 검토할 때 이하의 설명으로부터 더 잘 이해될 것이다. 그러나, 각각의 도면은 본 발명을 예시하고 설명하기 위한 것일 뿐이며 본 발명의 한계를 정의하고자 하는 것이 아니라는 점을 명백히 이해해야 한다.

실 시 예

<24> 본 명세서에서 사용되는 "β-카로텐 혼합물"이라는 용어는 약 89%~약 98%의 트랜스 β-카로텐과, 잔량으로서 약 2~11%의 다양한 시스 β-카로텐 이성체 또는 다른 폴리-불포화 공액 탄화수소의 혼합물로 정의된다. 그러한 β-카로텐 혼합물의 예는 미국 뉴저지주 파시페니 소재 DSM Nutritional Products, Inc.사가 판매하는 제품인 ISOMIXTENE[®]이다.

<25> 본 발명의 실시예들은 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성을 개선하는 시스템, 방법 및 조성물에 관한 것이다. 개선될 수 있는 연소 특성의 예는 증가된 연소 효율 및 오존, 입자상 물질(PM), 일산화탄소, 질소 산화물(NO_x), 이산화황, 다핵 방향족 화합물 및 가용성 유기 분획과 같은 하나 이상의 오염물의 감소된 방출을 포함한다.

<26> 일 실시예에서, 연료 첨가제는 식물 추출물을 포함한다. 적합한 식물 추출물은 녹엽 식물 재료로부터의 추출물을 포함한다. 특히 유용한 식물 추출물은 *Leguminosae*과 식물로부터의 추출물로서, 김의털 추출물, 알페크 추

출물, 자주개자리 추출물 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 식물 추출물은 처리할 고-아스팔텐 탄소질 연료가 중량 기준으로 약 0.5 ppm 내지 약 10,000 ppm 범위, 바람직하게는 약 200 ppm 내지 약 2,000 ppm, 보다 바람직하게는 약 800 ppm의 식물 추출물 농도를 포함하도록 하는 양으로 제공될 수 있다. 이론에 구속되는 것은 아니지만, 그러한 식물 추출물의 산소 포집성(oxygen-gathering property)은 잔류 연료유 및 석탄과 같은 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소에 대한 유익한 개선을 제공한다.

<27> 식물 추출물은 당업자에게 잘 알려진 추출 방법을 이용하여 얻어질 수 있다. 극성 또는 무극성 탄화수소 가용성 용매를 사용한 용매 추출법이 일반적으로 바람직하다. 식물 재료로부터 적합한 분획을 분리할 수 있는 임의의 적합한 추출 용매를 사용할 수 있다. 적합한 무극성 용매로는, 약 5개 이하 내지 12개 이상의 탄소 원자를 함유하는 환형, 적쇄형 및 분지형 알칸이 포함된다. 환형 알칸 용매의 특정한 예로는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 테칸, 혼합된 헥산, 혼합된 헵탄, 혼합된 옥탄, 이소옥탄 등이 포함된다. 사이클로알칸 용매의 예로는 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로옥탄, 메틸사이클로헥산 등이 포함된다. 헥센, 헵텐, 옥텐, 노넨 및 테센과 같은 알켄뿐 아니라, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소도 사용하기에 적합하다. 또한 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 퍼클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 트리클로로에탄 및 트리클로로트리플루오로에탄과 같은 할로겐화 탄화수소를 사용할 수도 있다. 일반적으로 바람직한 무극성 용매는 C₆ 내지 C₁₂ 알칸, 특히 n-헥산이다.

<28> 적합한 극성 용매로는, 제한되지는 않지만, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 기타 케톤류, 메탄올, 에탄올, 기타 알코올류, 테트라하이드로푸란, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 또는 임의의 다른 적합한 극성 용매가 포함될 수 있다.

<29> 헥산 추출법은 식물 재료로부터 오일을 추출하기 위해 통상적으로 사용되는 기술이다. 그것은 식물 재료로부터 오일 가용성 분획을 사실상 전부 추출하는 매우 효율적인 추출 방법이다. 전형적인 헥산 추출법에서, 식물 재료를 세분한다. 목초 및 엽상 식물을 작은 조각으로 절단하고, 씨앗은 미분하거나 박편으로 만드는 것이 전형적이다. 식물 재료는 1/2인치 내지 3/4인치의 펠릿으로 펠릿화될 수 있다. 식물 재료는 전형적으로 승온된 온도에서 헥산에 노출시킨다. 헥산은 인화성이 높고 무색인 휘발성 용매로서, 오일을 용출시키며, 전형적으로는 잔류 식물 재료 내에 수 중량%에 불과한 오일을 남긴다. 대부분의 헥산을 제거하기 위해, 오일과 용매 혼합물을 약 100°C 이상으로 가열한 다음 중류하여 미량의 헥산도 전부 제거할 수 있다. 이와는 달리, 헥산은 감압 상태에서 증류에 의해 제거될 수 있다. 얻어지는 식물 추출물은 본 발명의 연료 첨가제의 제조에 사용하기에 적합하다.

<30> 다른 추출 공정으로는, 전형적으로는 이산화탄소에 의한 초임계 유체 추출이 포함되지만, 헬륨, 아르곤, 크세논, 및 질소와 같은 다른 가스를 초임계 유체 추출법에서 용매로서 사용할 수도 있다.

<31> 또 다른 유용한 추출 공정은 익스펠러 프레싱(expeller pressing)으로도 알려져 있는 기계적 프레싱으로서, 연속 구동 스크류를 사용하여 씨앗 또는 다른 오일 함유 재료를 분쇄하여 필프로 만들고 그로부터 오일을 짜내는 오일 제거 방법이다. 상기 공정에서 발생되는 마찰력에 의해 약 50°C 내지 90°C의 온도로 될 수 있고, 또는 외부의 열을 공급할 수 있다. 콜드 프레싱은 일반적으로 외부의 열을 적용하지 않고 40°C 이하의 온도에서 수행되는 기계적 프레싱을 의미한다. 식물 재료로부터 얻어질 수 있는 오일 추출물의 수율은 임의 수의 인자에 좌우될 수 있지만, 주로 식물 재료의 오일 함량에 의존한다. 예를 들어, 살갈퀴(vetch)의 전형적인 오일 함량(헥산 추출, 전조 기준)은 약 4~5 중량%이지만, 보리의 오일 함량은 약 7.5 중량%이고, 자주개자리의 오일 함량은 약 2~4.2 중량%이다.

<32> 식용 물품 또는 화장품에 사용되는 식물유 추출물은 전형적으로, 더 많은 정제된 생성물을 수득하기 위해, 외관, 보존 수명, 풍미 등에 영향을 줄 수 있는 불순물을 제거하는 추가의 처리 단계를 거친다. 상기 불순물은 인지질, 점액성 검, 유리 지방산, 착색 안료 및 미세한 식물 입자를 포함할 수 있다. 수중 침전물 또는 유기산의 수용액에 의한 침전물을 포함하는 부산물을 제거하기 위해서는 다른 방법이 사용된다. 착색 화합물은 전형적으로 표백에 의해 제거되는데, 여기서 오일을 전형적으로 규조토와 같은 흡수제로 통과시킨다. 탈취 공정도 수행될 수 있는데, 이것은 전형적으로 스팀 증류의 이용을 포함한다. 본 발명에서 연료 첨가제로서 사용되는 추출물은 상기와 같은 추가 처리 단계를 포함할 수 있지만, 그러한 추가 단계는 일반적으로 불필요하다.

<33> 연료 첨가제는 선택적으로 유기금속 화합물을 포함할 수 있다. 적합한 유기금속 화합물은 제1열 및 제2열 전이 금속으로부터 선택되는 금속을 포함하는 탄화수소 가용성 유기금속 화합물이며, 특히 적합한 유기금속 화합물은 펜타카르보닐 철, 나프텐산 철, 폐로센 및 이들의 조합물을 포함한다. 유기금속 화합물을 함유시키는 것은 북아메리카를 제외한 지역에서 사용되는 잔류 연료유와 같은 특히 높은 아스팔텐 함량을 가진 연료의 연소 특성을

개선하는 데 특히 유용한 것으로 생각된다. 유기금속 화합물은 처리할 연료가, 금속으로서 약 0.5 ppm 내지 약 10,000 ppm 범위, 바람직하게는 금속으로서 약 200 ppm 내지 약 2,000 ppm, 보다 바람직하게는 금속으로서 약 800 ppm의 유기금속 화합물의 중량 기준 농도를 포함하도록 하는 양으로 제공될 수 있다. 이론에 구속되려는 것은 아니지만, 유기금속 화합물의 함유는 식물 추출 물질에 의해 촉진되는 반응에 대해 촉매 효과를 제공하는 것으로 생각된다.

<34> 연료 첨가제는 추가로 메도우폼 오일을 포함할 수 있다. 메도우폼 오일은 여러 가지 유용한 성질을 가지며, 산소 캐리어, 안정성 보조제 및 산화방지제로서의 기능을 가질 수 있다. 본 발명의 연료 첨가제에 사용되는 식물 추출물은 산소 포집성을 가지므로 불안정할 수 있기 때문에, 메도우폼 오일과 같은 물질을 함유시키는 것은 식물 추출물의 안정성을 유지하고 산화를 방지하는 데 도움을 줄 수 있다.

<35> 상기 조성물은 선택적으로, ISOMIXTENE[®]과 같은 β-카로텐 혼합물의 형태로 제공될 수 있는 하나 이상의 카로텐을 추가로 포함할 수 있다. β-카로텐 혼합물과 같은 카로티노이드를 개시하지만, 약 2개 내지 11개 또는 그 이상의 공액 이중 결합으로 된 연장된 파이 또는 이중 결합 구조를 가진 다른 분자도, 상기 연료용 첨가제로서 사용될 때 잔류유 또는 다른 탄화수소 연료에 대해 개선된 연소 특성을 마찬가지로 제공한다고 생각된다. 이중 결합 구조를 포함하는 그러한 분자의 부분은, 포화 또는 불포화된 방향족, 환형 또는 분지형 5~8개 탄소 부분을 추가로 포함하는 하나 이상의 말단기에 의해 터미네이션될 수 있다. 그 예로는 사이클로-펜탄, 사이클로-펜텐, 사이클로-헥산, 사이클로-헥센, 사이클로-헵탄, 사이클로-헵텐, 이소펜탄 또는 이소펜텐이 포함된다. 방향족 구조도 연장된 파이 구조로 간주된다. 상기 불포화/방향족 부분 및 말단기는 수산기, 케토기, 알킬기, 알케닐기 및 이들의 조합과 같은 다양한 다른 치환체를 추가로 포함할 수 있다. 이에 더하여, 첨가제 분자는 12개 내지 약 40개 또는 50개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 그러한 분자는 합성 카로텐 전구체들의 혼합물에서 발견된다. 그러한 첨가제는 천연 또는 합성 공급원으로부터 얻어질 수 있다.

<36> 또한, 리코펜(lycopene)은 적합한 카로텐의 또 다른 예이다. 다른 적합한 카로티노이드 및 카로텐 전구체는 1956년에 발부된 독일특허 제954,247호에 개시되어 있으며, 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

<37> 연료 첨가제가 카로텐을 포함하는 경우, 상기 연료 첨가제는 산화방지제를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 산화방지제는 2-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸페놀, 2-tert-부틸-4-n-부틸페놀, 2,4,6-트리-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-n-부틸페놀, 및 이들의 혼합물과 같은 알킬 폐놀을 포함한다. 그러한 산화방지제는 중간 증류액 연료(middle distillate fuel)용 안정화제로서 사용하기에 적합하다. 다른 산화방지제로는 힌더드 폐놀계 산화방지제로서, 예를 들면 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀; 2,6-디-t-부틸페놀; 2,2'-메틸렌-비스(6-t-부틸-4-메틸페놀); n-옥타데실 3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트; 1,1,3-트리스(3-t-부틸-6-메틸-4-하이드록시페닐)부탄; 펜타에리스리톨 테트라카리스[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]; 디-n-옥타데실(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트; 2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)메시틸렌; 트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 펜타에리스리톨로, (3-알킬-4-하이드록시페닐)-알칸산 및 알킬티오알칸산으로부터 유도된 펜타에리스리톨코-에스테르, 또는 그러한 산들의 저급 알킬 에스테르, 및 이들의 조합이 포함된다. 그러한 안정화제는 정상적으로 산화성 분해 및/또는 열적 분해가 쉬운 유기 물질에 대해 유용하다. 또한 유용한 것은 말론산, 도데실 무수물 및 텔로우아민의 반응 생성물, 힌더드 폐닐 포스페이트, 힌더드 피페리딘 카르복시산 및 이들의 금속염; 2,6-디하이드록시-9-아자비사이클로[3.3.1]노난의 아실화 유도체; 비사이클릭 힌더드 아민; 디알킬-4-하이드록시페닐트리아진의 황 함유 유도체, 비사이클릭 힌더드 아미노산 및 그의 금속염, 트리알킬 치환 하이드록시벤질 말로네이트, 힌더드 피페리딘 카르복시산 및 그의 금속염, 피롤리딘 디카르복시산 및 에스테르, N,N-이치환 베타-알라닌의 금속염, 하이드로카르빌 티오알킬렌 포스페이트, 하이드록시벤질 티오알킬렌 포스페이트, 등이다.

<38> 본 발명에서 유용한 특수 산화방지제는 1,1-디하이드로 퀴놀린 화합물과 같은 퀴놀린 또는 하이드로 퀴놀린 화합물이다. 보다 구체적으로, 통상 에톡시퀸으로 지칭되는 6-에톡시-1,2-디하이드로-2,2,4-트리메틸퀴놀린을 산화방지제로서 사용할 수 있다. 에톡시퀸은 미국 미주리주 세인트루이스 소재 Novus International Inc.사의 등록상표 SANTOQUIN[®]으로 판매되며, 동물 먹이 및 사료에 대한 산화방지제로서 널리 사용된다.

<39> 본 발명의 연료 첨가제는 또한 세탄 개선제 또는 점화 촉진제와 같은 연소 개선제를 함유할 수 있다. 적합한 연소 개선제는 유기 질산염이다. 바람직한 유기 질산염은 약 10개, 바람직하게는 2~10개의 탄소 원자를 가진 치환 또는 비치환 알킬 또는 사이클로알킬 니트레이트이다. 알킬기는 직쇄형이거나 분지형일 수 있다. 적합한 질산염 화합물의 특정한 예로는, 메틸 니트레이트, 에틸 니트레이트, n-프로필 니트레이트, 이소프로필 니트레이트, 알릴 니트레이트, n-부틸 니트레이트, 이소부틸 니트레이트, sec-부틸 니트레이트, tert-부틸

니트레이트, n-아밀 니트레이트, 이소아밀 니트레이트, 2-아밀 니트레이트, 3-아밀 니트레이트, tert-아밀 니트레이트, n-헥실 니트레이트, 2-에틸헥실 니트레이트, n-헵틸 니트레이트, sec-헵틸 니트레이트, n-옥틸 니트레이트, sec-옥틸 니트레이트, n-노닐 니트레이트, n-데실 니트레이트, n-도데실 니트레이트, 사이클로펜닐니트레이트, 사이클로헥실니트레이트, 메틸사이클로헥실 니트레이트, 이소프로필사이클로헥실 니트레이트, 및 알콕시 치환된 지방족 알코올의 에스테르, 예를 들면 1-메톡시프로필-2-니트레이트, 1-에톡시프로필-2-니트레이트, 1-이소프로포시부틸 니트레이트, 1-에톡시부틸 니트레이트 등이 포함된다. 바람직한 알킬 니트레이트는 에틸 니트레이트, 프로필 니트레이트, 아밀 니트레이트 및 헥실 니트레이트이다. 다른 바람직한 알킬 니트레이트는 1차 아밀 니트레이트류 또는 1차 헥실 니트레이트류의 혼합물이다. "1차"라 함은 질산염의 작용기가 아밀 또는 헥실기의 CH_2 기에 부착되어 있다는 것을 의미한다. 1차 헥실 니트레이트의 예로는 n-헥실 니트레이트, 2-에틸 헥실 니트레이트, 4-메틸-n-펜틸 니트레이트 등이 포함된다. 니트레이트 에스테르의 제조는 통상 사용되는 임의의 방법, 예를 들면 적절한 알코올의 에스테르화, 또는 적합한 알킬 할라이드와 질산은의 반응에 의해 이루어 질 수 있다. 이들 첨가제는 연료 첨가제의 다른 성분들과 동일한 양 또는 상이한 양으로 존재할 수 있다.

- <40> 연료 첨가제는 희석제 또는 용매 캐리어를 추가로 포함할 수 있다. 그러한 캐리어는 일반적으로, 연료 첨가제 중 저농도의 특별한 성분들이 원하는 결과를 얻는 데 효과적이고 따라서 캐리어를 사용하는 것이 연료 첨가제의 첨가를 단순화하기 때문에 유용하다. 캐리어의 사용은 또한 상기 성분들을 용액 중에 유지시키는 데 도움을 줄 수 있으며, 상기 성분들의 산화를 방지하는 데 도움을 줄 수 있다.
- <41> 캐리어로서 사용하기에 적합한 용매는 툴루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소, 또는 가솔린, 제트 연료나 디젤 연료와 같은 다른 탄화수소 중 하나 이상을 포함한다. 일 실시예에서, 다양한 크실렌 이성체를 포함하는 혼합 방향족 용매가 사용된다. 그러한 용매의 예로는, 북아메리카에서 상업적으로 입수할 수 있는 것으로서 ExxonMobil Chemical사로부터 상품명 AROMATIC 100 FLUID 및 AROMATIC 150 FLUID로 판매되는 것이 포함된다. 일 실시예에서, AROMATIC 100 FLUID와 AROMATIC 150 FLUID의 혼합물이 사용된다.
- <42> 연료 첨가제의 특별한 성분들을 혼합할 때, 연료 첨가제 성분의 산화를 방지하기 위해 무산소 또는 저산소 분위기에서 원료 첨가제를 제조하는 것이 유용할 수 있다. 선택적으로, 상기 성분들은 그의 분해를 더욱 방지하기 위해 UV 방사선의 공급원을 배제시킨 조건 하에서 혼합될 수 있다.
- <43> 연료 첨가제가 김의털 추출물, 알페크 추출물 또는 자주개자리 추출물과 같은 식물 추출물, 또는 메도우폼 오일 및 카로텐을 포함하는 실시예에서, 식물 추출물 대 카로텐의 중량비는 약 50:1 내지 약 20:1, 바람직하게는 약 24:1 내지 약 10:1일 수 있다. 식물 추출물의 그램수 대 메도우폼 오일의 밀리리터의 비는 약 12:1 내지 약 20:1, 바람직하게는 약 6:1 내지 약 10:1일 수 있다. 메도우폼 오일의 밀리리터 대 카로텐의 그램수의 비는 약 12:1 내지 약 20:1, 바람직하게는 약 6:1 내지 약 1:1일 수 있다.
- <44> 연료 첨가제가 카로텐 및 산화방지제를 포함하는 실시예에 있어서, 카로텐 대 산화방지제의 비는 약 20:1 내지 약 1:1, 바람직하게는 약 15:1 내지 약 5:1, 보다 바람직하게는 약 10:1일 수 있다.
- <45> 연료 첨가제가 식물 추출물 및 메도우폼 오일을 포함하는 본 발명의 또 다른 실시예에서, 상기 두 물질은 약 1:100 내지 약 100:1의 중량비로 제공될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서, 총 연료 첨가제 조성물 중 식물 추출물의 농도는 약 0.06 중량% 내지 약 6 중량%, 바람직하게는 약 0.12 중량% 내지 약 3 중량%일 수 있다. 메도우폼 오일의 농도는 총 연료 첨가제 조성물의 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%의 범위, 바람직하게는 약 0.5 중량%일 수 있다.
- <46> 상기 연료 첨가제는 식물 추출물 및 유기금속 물질이 위에 제시된 농도로 연료 중에 존재하도록 고-아스팔텐 탄소질 연료 내에 혼입될 수 있다.
- <47> 연료 첨가제가 식물 추출물, 산화되지 않은 카로텐, 산화방지제 및 메도우폼 오일을 포함하는 실시예에서, 조성물을 위한 적절한 비를 결정하는 데에는 특정 인자가 유용할 수 있다. 그러한 인자는 연료가 연소되는 위치, 연료를 사용하는 엔진 또는 장치의 형태, 및 특별한 연료 성질을 포함할 수 있다. 여러 가지 엔진 또는 장치의 예는 2행정 디젤 엔진 및 정지형(static) 보일러를 포함한다. 관련되는 연료 성질의 예는 황 함량, 메르캅탄 함량, 올레핀 함량, 방향족 함량 및 아스팔텐 함량을 포함한다. 예를 들어, 연료가 1 중량% 이상의 높은 황 함량, 또는 25 중량% 이상의 높은 방향족 함량을 가진 경우에, 그 비는 추가적 식물 추출물 또는 추가적 비-산화 카로텐을 제공하도록 조절될 수 있다.
- <48> 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 앞에서 제시된 연료 첨가제가 고-아스팔텐 탄소질 연료와 혼합되어 있는 첨가제 함유 연료가 제공된다. 본 발명의 실시예에 따라 조제된 연료 조성물은 세척제, 산화방지제, 유화방지

제(demulsifier), 부식 억제제, 금속 활성제거제, 희석제, 저온 유동 개선제, 및 열 안정화제와 같은 특정한 다른 공지된 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

<49> 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 고-아스팔텐 탄소질 연료의 연소 특성을 개선하는 방법은 연소 이전 또는 연소 도중에 상기 연료 첨가제를 고-아스팔텐 탄소질 연료에 첨가하는 단계를 포함한다.

<50> 본 발명의 연료 첨가제는 여러 가지 상이한 방식으로 잔류 연료유 내에 도입될 수 있다. 예를 들면, 연소시킬 잔류 연료유를 연료 첨가제를 포함하도록 예비 혼합할 수 있다. 또 다른 예에서, 버너 또는 다른 연소 장치에 공급되는 잔류 연료유 흐름 중에 연료 첨가제를 주입한다. 그러한 실시예에서, 연료 첨가제는 계량된 주입 시스템을 이용하여 주입될 수 있다. 그러한 계량된 주입 시스템은 선택적으로, 연소 장치의 조작을 최적화하도록 연소 장치로 유입되는 임의의 성분 또는 모든 성분들의 흐름을 최적화할 수 있는 컴퓨터 시스템에 의해 제어될 수 있다.

<51> 석탄의 경우에, 그러한 연료 첨가제는 여러 가지 상이한 방식으로 동일하게 첨가될 수 있다. 예를 들면, 연료 첨가제를 연소 이전에 석탄 상부로 분무할 수 있다. 이와는 달리, 앞에서 설명한 바와 같은 계량된 주입 시스템을 이용하여 연료 첨가제를 석탄과 함께 석탄 버너 내로 펌핑하거나 분무할 수 있다.

EERC 실험실 테스트

<53> 미국 노스 다코타주 그랜드 포크에 있는 EERC 실험실에서 시운전을 실행했다. 테스트에서 잔류 연료유 6 드럼을 사용했다. 잔류 연료유는 미국 텍사스주 휴스턴 소재 Sun Coast Resources가 공급했다. 사용된 잔류 연료유의 성질은 표 1에 제시되어 있다. 그것은 약 2.63%의 보통의 황 함량과, 2.40%의 수분 함량에서 매우 높은 44.5 MJ/kg의 가열값(heating value)을 가진다. 칼 피셔(Karl Fischer) 수분 함량은 0.21%인 것으로 판정되었다. 샘플의 휘발성 물질 함량은 89.30%로 판정되었고 고정된 탄소는 8.29% 레벨로 존재했다. 이산화황의 이론적 방출 한계는 2.0%의 연도 가스(flu gas) 산소 농도에서 1,714 ppm인 것으로 판정되었다. 이것은 이산화황(SO₂)에 대한 방출 속도 1.18 kg/MJ와 동일하다. 잔류 연료유는 0.9952의 비중을 가졌으며, 침강물의 양은 0.05%로 판정되었다. 표 1은 또한 황의 이론적 방출 한계와 함께, 테스트한 잔류 연료유에 대한 공업 분석(proximate analysis), 원소 분석(ultimate analysis) 및 가열 값 분석을 제공한다.

<54> 표 1. 연소 상태의 잔류 연료유 분석(표준 ASTM^{*} 분석)

테스트 번호	AF-CTS-745 및 746	
연료 설명 샘플 번호	잔류 연료유 05-0165	
연소 상태	H ₂ O 제거상태	
공업 분석, %		
수분	2.40	--
휘발성 물질	89.30	91.48
고정된 탄소	8.29	8.51
회분	0.01	0.01
원소 분석, %		
수소	10.48	10.46
탄소	83.41	85.44
질소	0.86	0.88
황	2.63	2.69
산소	2.62	0.52
회분	0.01	0.01
가열 값, MJ/kg	44.25	45.33
최대 SO ₂ , ppm @ 3.5% O ₂ g/MJ		1714 5.74
비중 @ 60°F		0.9952
칼 피셔 수분, %		0.21
침강물, %		0.05

<56>

* 미국 재료 시험 협회

<57>

잔류 연료유는 테스트 전에 저온으로 보관되었다. 배럴 히터를 사용하여 잔류 연료유를 121°C까지 가열한 다음 펌프 상부에 위치한 공급 깔때기로 이송했다. 배럴 히터는 테스트 하는 동안, 여기에 제시된 테스트 기간에 사용하기 위해 잔류 연료유를 평균 113°C 내지 118°C의 온도로 유지하도록 공급 깔때기의 탱크에 끈으로 묶었다. 이 온도에서 오일은 다소 점성인 것으로 보였지만, 균질한 상이 유지되었으므로, 전체 테스트 기간 동안 연소기에 대한 공급 속도를 용이하게 제어할 수 있었다.

<58>

EERC 시설에 있는 테스트 기구로는 약 19 kg/hr(845 MJ/hr)의 잔류 연료유의 용량을 가진 가열로가 포함된다. 연소 챔버는 직경이 0.76m이고, 높이가 2.44m이며, 다양한 형태의 연료의 연소 시험을 위해 내화물 라이닝되어 있다. 가열로 직경은 대류형 패스(convective pass)에 진입하는 온도를 올리기 위해 0.66mm로 줄일 수 있다. 1,400°C에 달하는 가열로 출구 가스 온도(FEGT)는 이 방식으로 연소 테스트를 행하는 동안 얻어졌다. 그러나, 대부분의 테스트는 FEGT를 1100°C 내지 1200°C로 유지하는 표준 형태(내경 0.76m)를 사용하여 실행되는데, FEGT는 잔류 연료유의 연소를 위해 1250°C 내지 1300°C로 승온되는 것이 전형적이다. FEGT를 모니터하기 위해 연소 챔버의 상부에 설치한 두 가지 형태의 S 열전대를 사용한다. 상기 열전대는 수직 유동에서 수평 유동으로 전환되는 중앙점에서 180°로 이격되어 설치된다. 파이프 공기 레벨은 1차 및 2차 공기 스트림에 설치된 밸브를 조절함으로써 수동으로 제어된다. 전형적인 분배는 파이프 공기 레벨을 20%가 되도록 하기 위해 1차 15% 및 2차 85%이다.

<59>

잔류 연료유와 같은 액체 연료를 연소시킬 때, 2-유체 분무기를 통해 연료를 연소 챔버 내로 운반하기 위해 펌프를 사용한다. 분무용 유체로서는 공기 또는 스팀이 통상적으로 사용된다. 연소 공기는 전기식 공기 히터에 의해 예열된다. 가열된 2차 공기는 조절가능한 와류 베너(swirl burner)를 통해 도입된다. 연도 가스는 가열로로부터 배출되어 역시 내화물로 라이닝된 10인치×10인치의 덕트로 들어간다. 덕트 내에 설치된 수직 프로브 뱅크는 상업적 보일러 내의 과열된 표면을 시뮬레이션하도록 설계되어 있다. 프로브 덕트를 빠져나온 후, 연도 가스는 일련의 수냉식 내화물 라이닝된 열교환기 및 일련의 공냉식 열교환기를 통하여, 입자상 물질을 제거하기 위한 정전기식 침전기(ESP) 또는 백하우스(baghouse)(BH)를 통해 배출된다.

<60>

EERC 설비에서, 화염 안정성은 화염의 관찰 및 총 부하 및 턴다운(turndown) 조건에서의 2차 공기 와류 및 가동 상태의 함수로서 베너 월(burner quarl)에 대한 화염의 관계에 의해 평가된다. 국제 화염 연구 재단(International Flame Research Foundation; IFRF) 탑 조절가능한 2차 공기 와류 발생기는 1차 및 2차 공기를 각각, 총 공기량의 약 15% 및 85%로 사용하여 와류를 0 내지 최대 1.9로 조절한다. 와류는 베너에 대해 내부의 가동형 블록(movable block)에 의해 2차 공기에 부과되는 축 방향 모멘텀에 대한 방사상(접선 방향) 모멘텀의 비로 정의되며, 연소 공기와 연료를 더 양호하게 혼합시키는 화염 내부의 내부 재순환 구역(internal recirculation zone; IRZ)을 구축하는 데 이용된다. 와류는 블록의 이동에 의해 형성되어 방사상 흐름과 접선 방향 흐름의 대안적 경로를 구축하여 베너 근방 구역에서 난류(turbulence)를 증가시키는 2차 공기 스트림에 대한 회전(spin)을 생성시킨다.

<61>

와류 블록의 완전 개방 위치에서, 2차 공기는 영향을 받지 않고 와류 베너를 통과하고, 이 스트림의 모멘텀은 축 방향 성분만을 가지므로 공기는 제트로서 연소 챔버에 유입된다. 블록의 각도가 변함에 따라, 공기는 회전 또는 "와류"를 시작하고, 모멘텀의 방사상 성분이 형성되어 베너에 근접한 영역에서 IRZ를 생성한다. 와류로서 정의되는 양을 형성하는 것은 축 방향 성분에 대한 모멘텀의 이러한 방사상 성분의 비이다.

<62>

화염 안정성 시험중에 EERC에 의해 사용되는 조절가능한 와류 베너는 2개의 환형 플레이트 및 2열의 인터록킹(interlocking) 쇄기 형상의 블록으로 구성되고, 그 각각은 플레이트 중 하나에 부착된다. 상기 2세트의 블록은 교호형 방사상 및 접선 방향의 유동 채널을 형성할 수 있으므로, 공기의 흐름은 동일한 수의 방사상 및 접선 방향 스트림으로 분할되는데, 이를 스트림은 더 하류에서 합쳐져서 하나의 소용돌이 흐름(swirling flow)으로 된다. 단순히 가동형 플레이트를 회전시킴으로써, 방사상 채널은 점진적으로 닫히고 접선 방향 채널은 개방되어 얻어지는 각운동량(angular momentum)의 플럭스(flux)는 제로와 최대치 사이에서 연속적으로 증가된다. 이러한 최대 와류 세팅(swirl setting)은 총 공기 유량 및 와류 발생기의 기하학적 구조에 의존한다. 와류는 가동형 블록의 치수(블록의 접선 방향 및 방사상 개구부의 비)로부터, 또는 공기 스트림의 속도를 측정함으로써 계산될 수 있다(방사상 및 축 방향 성분 모두를 얻음).

<63>

2차 공기 와류는 화염을 안정화하는 데 이용된다. 와류가 없으면 화염의 손실이 초래될 수 있어 분진 폭발의 위험이 커진다. 와류가 연소 공기에 적용되면, 연료 액滴(droplet)은 IRZ에 동반되어 입자의 가열 속도를 증가시키고 회발성 물질의 방출 및 숙(char) 연소를 증가시킨다. 와류가 최적 레벨로 증가됨에 따라 화염은 더욱

조밀해지고 강렬해지는데, 이것은 EERC 테스트 설비에서 화염이 버너 월과 접촉하게 되는 지점으로서 특성 분석 된다. 이 레벨을 벗어나서 와류가 증가되면 화염을 버너 영역 새로 끌어들일 수 있어서, 불필요하게 금속 버너 성분을 화염의 강렬한 열에 노출시켜 석탄 파이프에서의 연소가 가능하다. 와류 세팅의 조절은 가동형 블록 어셈블리에 부착된 레버 암을 이동시킴으로써 수동으로 이루어졌다. 블록의 위치는 직선 눈금 상에 기록되었다.

<64> 화염 안정성 및 증가된 탄소 변환을 제공하기 위해 와류를 증가시키는 것은 또한 NO_x의 형성에 영향을 줄 수 있다. 화염의 높은 온도 및 증가된 와류와 관련하여 증가된 연료-공기의 혼합은 NO_x가 형성될 수 있는 이상적 상황을 만든다. 조절 가능한 베인을 구비한 폴-스케일 버너에서, 와류는 종종 탄소 변환에 대한 최적 조건에 도달하도록 증가되고, 이어서 NO_x의 생성을 저하시키도록 약간 감소된다.

<65> EERC 설비에서의 일반적 테스트 방법은 버너를 최대 와류 레벨로 설정하고, 연료 공급 속도, 과잉 공기, O₂, CO₂, CO, SO₂ 및 NO_x와 같은 가스 배출물, 정지형 연소기 및 공기 유량과 같은 시스템 파라미터를 모니터한다. 화염 및 버너 구역의 사진은 표준 35mm 필름을 사용하여 버너 콘 바로 상부의 가열로에 있는 시창구를 통해 촬영하였다. 또한 화염 온도는 가열로 내의 설정 위치에서 고속 열전대(HVT)를 사용하여 측정되었고, 열 플러스는 동일한 위치에서 베이스라인 열-플러스 프로브를 사용하여 모니터했다. 회분 샘플은 탄소 소각(burnout)을 확립하도록 각각의 와류 세팅에서 포집되었다. 이어서 와류 세팅은 화염이 버너 월을 리프트 오프(lift off)하는 것으로 육안 관찰될 때까지 감소시켰다. 이 시점에서, 화염은 633~686 MJ/hr 연소 속도인 총 부하 조건 하에서 불안정한 것으로 특성 분석되었다. 이 설정에서 화염을 기록하기 위해 다시 사진을 촬영했고, 온도와 열 플러스를 측정했으며, 회분 샘플을 다시 채취했다. 화염 리프트 오프가 이루어졌을 때, 최적의 와류 세팅은 화염의 육안 관찰에 의해 위치 결정되었고, 다시 한번 측정치를 기록했다.

<66> 턴다운 조건 하의 화염 안정성은, 전형적으로 총 부하율의 1/2 내지 3/4인 감소된 부하에서 테스트 연료를 태우고, 동일한 1차 공기 유량을 유지하며, 2차 공기 유량을 과잉 공기 요건에 맞도록 조절함으로써 특성 분석된다. 이상 설명한 과정을 이용하여 감소된 부하에서 화염 안정성을 확립하였다.

<67> CTF는 O₂, CO, CO₂ 및 NO_x를 모니터하기 위해 Rosemount NGA 가스 분석기의 2 맹크를 활용한다. 이산화황(SO₂)은 Ametek사 제조의 분석기에 의해 모니터된다. 상기 분석기는 전형적으로 가열로 출구 및 입자 제어 장치 출구에 위치시킨다. 가스 분석 결과는 건조 기준으로 보고된다. Baldwin Environmental사는 각각의 가스 샘플로부터 수증기를 제거하기 위해 사용되는 연도 가스 조절기를 제조한다. 연도 가스 성분들은 지속적으로 모니터되고 CTF의 데이터 획득 시스템에 의해 기록된다.

<68> 화염 형상 및 강도의 특성 분석에 사용되는 프로브 중 하나는 베이스라인 열-플러스 프로브이다. 상기 프로브는 물을 이용하여, 복사 구역(radiant zone)의 측벽에 있는 구멍으로 삽입되는 2.5cm 두께의 스테인레스 강 텁(tip)으로부터 열을 포착함으로써, 그 표면이 연소 챔버의 내벽에 의해 플러싱(fushing)된다. 물의 유량은 터빈 유량계에 의해 측정되고, 물의 온도는 물 스트림의 입구와 출구에 있는 K형 열전대에 의해 측정된다. 프로브의 내면 및 외면에 내장된 2개의 열전대는 금속 온도를 모니터한다. 이들 값으로부터 열 플러스가 계산된다.

<69> 베이스라인 열-플러스 프로브에 부가하여, 동일한 위치에서 실제의 가스 온도를 측정하기 위해 HVT를 사용했다. 상기 프로브는 연소 화염의 강렬한 열로부터 스테인레스 강 외피를 보호하기 위해 수냉된다. S형 열전대는 그 중앙으로 내려가서 절연 보드(board)로 만들어진 텁에 의해 화염 및 내화물 벽의 방사로부터 차폐된다. 열전대 접합점을 통과하는 가스를 120 m/초의 열전대 접합점 통과 속도를 얻기 위해 충분한 속도로 흡입하기 위해 진공 펌프를 사용한다. 이 속도에서, 열전달을 위한 방사상 성분은 최소화되고, 복사열 전달이 지배적이다. 이러한 방식으로, 열전대 접합점으로 또는 그로부터의 방사를 간섭하지 않고 실제의 가스 온도를 얻을 수 있다.

<70> 비산 회분(fly ash) 샘플은 파일럿 플랜트 ESP 또는 BH의 입구와 출구에서 다양한 수단에 의해 얻어졌다. 연도 가스 내 입자상 물질(PM) 농도를 확립하기 위해 미국 환경 보호청(EPA) Method 5를 사용했다. 고체적(high volume) 샘플 추출 및 파일럿 플랜트 컨트롤 장치 포집 호퍼는 연구용 대형 샘플을 제공할 수 있다.

<71> 버너에서의 분무 이전에 연료 점도를 낮추기 위해 잔류 연료유 샘플을 가열했다. 특수하게 설계된 계량 주입 시스템을 이용하여 분무 노즐 근방에서 가열된 연료 스트림에 연료 첨가제를 첨가했다. 주입 시스템에서, 연료 유량계를 사용하여 연료 흐름을 확인하고, 그 출력을 PID 컨트롤러에 공급했으며, 컨트롤러는 이어서 화학적 정량 펌프의 유량을 제어했다. 연료 첨가제의 농도는 연료의 유량에서의 모든 변화에 대해 동역학적으로 조절되었다. 정량 펌프의 토출물은 연료 내에 연료 첨가제의 액적의 분산을 생성하는 가열된 연료의 흐름으로 주입되었다. 이어서 이 혼합물을 정지형 혼합 섹션을 횡단함으로써, 처리된 연료가 버너의 분무 섹션에 유입되기

전에 연료와 균질하게 혼합되는 것을 보증했다.

<72> 가열로 배출 가스의 온도(FEGT)가 1,250°C 내지 1,315°C이고 과잉 공기 레벨이 10% 또는 그 근방인 상태에서 EERC 설비에서 3일 동안 테스트를 수행했다. 이것은 가열로 출구에서의 연도 가스 내의 산소량 약 2.0%에 해당한다. 잔류 연료유 연소 속도 및 연소 공기 유량은 이들 테스트 각각을 수행하는 동안 이러한 레벨을 유지하도록 조절되었다. 제4일에, 1,250°C 내지 1,315°C의 FEGT 및 5% 또는 그 근방의 과잉 공기 레벨에서 각각의 테스트를 실행했다. 표 2~7은 각각의 테스트 일자 동안 각각의 테스트 기간에서의 가동 조건의 베이스라인 및 가동 평균 종합을 제공한다. 잔류 연료유 공급 속도의 제어는 펌프의 속도 컨트롤러 상의 설정 포인트를 조절함으로써 이루어졌다. 이어서 컨트롤러는 공급 속도를 원하는 레벨로 유지하도록 펌프 속도를 조절했다. 과잉 공기 레벨은 1차 및 2차 공기 스트림 각각에 대해 밸브 위치를 수동적으로 저절함으로써 달성되었다. 모든 테스트 기간 동안 입자 물질의 제어를 위해 BH를 사용했다.

<73> 가열로는 매 테스트 일의 시작 전에 최장 8시간 동안 천연 가스로 1,290°C까지 예열하였다. 가열로 압력은 흡출송풍기(induced-draft fan)의 입구에서 덕트 내로 주변 공기를 블렌딩하면서 제어 밸브의 조절에 의해 약 -1 torr로 유지시켰다.

<74> 2 뱅크의 분석기로 기체 배출물을 모니터했으며, 하기 표 2~6 각각에서 가열로 출구 및 BH 출구로 표시되었다. 가열로 출구 분석은 파울링 프로브 뱅크(fouling probe bank)의 하류 약 1m에서 샘플링되었다. 이 산소 레벨을 이용하여 각각의 테스트시 과잉 공기 레벨을 제어했다. BH 출구 분석은 정상적으로 BH에 뒤따르는 덕트로부터 얻어진다. 테스트 시스템의 후방 단부에서의 높은 진공 및 많은 수의 플랜지형 연결부 때문에, 덕트 내로 공기가 누설됨으로써 연도 가스의 산소 농도의 1~2% 증가를 초래했다. 각 뱅크의 분석기로부터의 산소 분석치는 관심의 대상인 기체 방출을 일정한 과잉 공기 레벨인 20%(3.5% O₂)로 교정하는 데 이용되었다. 여기서 보고된 방출 레벨을 교정하는 데 이용한 계산은 다음과 같다:

$$\text{교정된 SO}_2, \text{ ppm} = [\frac{\text{실제 SO}_2, \text{ ppm}}{[21 - \text{실제 O}_2, \%]}] \times [21 - 3.5 (\text{목표 O}_2, \%)]$$

<75>

<76> 가스 분석기는 관례적으로 영에 맞추고, 각각의 테스트를 시작하기 전에 고정시켰다. 분석기의 추가적 보정은 결과들이 의심스럽거나 예상 밖일 때 실행했다.

<77> 테스트 AF-CTS-751, 753, 755, 756-1 및 758(2회)에서, 주된 목적은 베이스라인 가동 특성, 다양한 가스종(gas species)에 대한 방출 속도 및 다양한 가동 조건 하에서 생성된 생성물을 확립하는 것이었다. 또한, BH에 유입되는 가스 스트림의 분진 부하(또는 PM)를 판정하기 위해 비산 회분 샘플을 포집했다. 이들 테스트에서 얻어진 결과를 표 2~6에 제시한다. 천연 가스로부터 잔류 연료유로 교체한 후 안정한 연소 조건이 얻어지면, HVT, 베이스라인 열-플러스 프로브 및 비산회 샘플을 얻기 위한 소형 사이클론을 이용하여 일련의 측정을 행했다. 2차 공기 스트림에 대한 와류 세팅은 이러한 일련의 테스트에서 실행된 모든 테스트 기간 동안 3.5로 일정하게 유지시켰다.

<78> 모든 다른 테스트에서, 주된 목적은 조절된 기체 방출을 낮추고 생성된 작업물을 증가시키기 위한 다양한 연료 첨가제의 유효성을 확립하는 것이었다. 여기서 연료 첨가제의 유효성을 결정하기 위해 동일한 테스트 프로토콜을 사용했다. 이들 테스트의 결과를 표 2~7에 제시한다. 테스트 프로토콜의 일부로서, 베이스라인 조작의 기간은 전형적으로 연료 첨가제가 평가된 모든 테스트 기간에 선행했다.

<79>

이하는 본 연구에서 사용된 연료 첨가제 포뮬레이션이다.

<80> 첨가제 2: 메도우폼 오일(d=0.91 g/ml) 5ml; 김의털 추출물(헥산 추출) 5.1g; 및 AROMATICS 150 FLUID(d=0.90 g/ml) 995ml; 글로브 박스에서 제조되지 않음;

<81> 첨가제 5: 메도우폼 오일(d=0.91 g/ml) 5ml; 알페크 추출물(헥산 추출) 5.2g; 2,2,4-트리메틸-6-에톡시-1,2-디하이드로퀴놀린(d=1.03) 2ml; ISOMIXTENE® 1.6g; 및 AROMATICS 150 FLUID(d=0.87 g/ml) 993ml; 산소 처리 않는 조건 하에 글로브 박스에서 제조됨;

<82> 첨가제 6: 80%(v/v)의 성분 1 및 20%(v/v)의 성분 2: 여기서, 성분 1: 메도우폼 오일(d=0.91 g/ml) 5ml; 알페크 추출물(헥산 추출) 5.1g; 및 AROMATICS 150 FLUID(d=0.90 g/ml) 995ml; 글로브 박스에서 제조되지 않음; 성분 2: 2-에틸헥실 니트레이트.

<83> 첨가제 7: 80%(v/v)의 첨가제 5 및 20%(v/v)의 2-에틸헥실 니트레이트.

<84> 첨가제 8: 2,2,4-트리메틸-6-에톡시-1,2-디하이드로퀴놀린(d=1.03) 0.5ml; ISOMIXTENE[®] 0.8g; 메도우폼 오일(d=0.91 g/ml) 2.5ml; 김의털 추출물(헥산 추출) 0.39g; 및 AROMATICS 100 FLUID(d=0.87 g/ml) 500ml; 산소 처리 않는 조건 하에 글로브 박스에서 제조됨.

<85> 첨가제 9: 2,2,4-트리메틸-6-에톡시-1,2-디하이드로퀴놀린(d=1.03) 0.5ml; ISOMIXTENE[®] 0.8g; 메도우폼 오일(d=0.91 g/ml) 2.5ml; 알페크 추출물(에탄올 추출) 0.39g; 및 AROMATICS 100 FLUID(d=0.87 g/ml) 500ml; 산소 처리 않는 조건 하에 글로브 박스에서 제조됨.

<86> 첨가제 10: 2,2,4-트리메틸-6-에톡시-1,2-디하이드로퀴놀린(d=1.03) 0.5ml; ISOMIXTENE[®] 0.8g; 메도우폼 오일(d=0.91 g/ml) 2.5ml; 알페크 추출물(헥산 추출) 0.39g; 및 AROMATICS 100 FLUID(d=0.87 g/ml) 500ml; 산소 처리 않는 조건 하에 글로브 박스에서 제조됨.

<87> 이하의 표는 잔류 연료유 및 수록된 연료 첨가제에 대한 테스트 결과를 제시한다.

<88> 표 2. 베이스라인 및 시운전-평균 조작 파라미터 - AF-CTS-745

테스트 번호 설명 일자	AF-CTS-745 잔류 연료유 1		AF-CTS-745 잔류 연료유 1		AF-CTS-745 잔류 연료유 1	
테스트 기간 시간	1 11:13-12:13		2 16:26-17:26		3 17:36-17:58	
와류 세팅	3.5		3.5		3.5	
연료 공급속도, kg/hr	16.6		15.9		15.6	
첨화속도, MJ/hr	728.77		705.00		691.54	
첨가제 첨가속도, ml/hr	없음 N/A		첨가제 2 30		첨가제 2 60	
연도 가스 분석	가열로 출구	BH 출구	가열로 출구	BH 출구	가열로 출구	BH 출구
O ₂ , %	2.19	3.22	2.06	3.02	1.92	2.77
CO ₂ , %	14.23	13.14	14.13	12.88	14.19	12.79
SO ₂ , ppm	1716	1687	1717	1681	1707	1678
NO _x , ppm	169	131	161	106	156	128
CO, ppm	4.20	12.03	4.58	11.98	4.56	12.18
파이프 공기, %	11.11		10.38		9.61	
3.5% O ₂ 에서의 방출						
SO ₂ , ppm	1733	1803	1722	1776	1700	1749
SO ₂ , g/MJ	5.90	6.13	5.86	6.05	5.80	5.97
NO _x , ppm	171	140	162	112	155	133
시스템 온도, °C						
강제통풍 팬 출구	63.3		66.1		66.1	
1차 공기	283		281		279	
2차 공기	341		341		340	
FEGT	1286		1288		1282	
BH 입구	179		176		176	
BH 출구	146		144		144	
굴뚝	82.8		95		93.3	
오일 공급	88.9		88.9		89.4	
열 플렉스 프로브						

온도, °C HVT 표면 금속 1 표면 금속 2 후방 금속 1 후방 금속 2 물 유출 물 유입 물 유량, l/분 열 풀력스, MJ/m ² -hr 연소기 텔 퇴적 발견	1334 982.7 963.3 740.5 687.8 25.9 18.7 3.37 1011	1353 957.8 938.9 701.7 662.2 29.4 20.7 2.99 1073	1343 948.9 920.6 693.9 652.8 29.9 20.6 2.97 1154
예	예	예	아니오

<90> 표 3. 베이스라인 및 시운전-평균 조작 파라미터 - AF-CTS-753

<91>

테스트 번호 설명 일자	AF-CTS-753 잔류 연료유 2	AF-CTS-753 잔류 연료유 2	AF-CTS-753 잔류 연료유 2
테스트 기간 시간	4 8:38-11:01	5 11:33-12:57	6 14:20-14:35
와류 세팅	3.5	3.5	3.5
연료 공급속도, kg/hr	17.5	17.0	15.4
첨화속도, MJ/hr	775.70	752.45	681.34
첨가제 첨가속도, ml/hr	없음 N/A	첨가제 5 30	첨가제 5 60
연도 가스 분석	가열로 출구	BH 출구	가열로 출구
O ₂ , %	2.02	2.68	2.03
CO ₂ , %	14.47	13.37	14.33
SO ₂ , ppm	1688	1681	1737
NO _x , ppm	207	173	203
CO, ppm	4.57	16.11	3.98
과잉 공기, %	10.61	10.22	10.72
3.5% O ₂ 에 서의 방출 SO ₂ , ppm	1702	1743	1740
SO ₂ , g/MJ	6.05	6.53	6.30
NO _x , ppm	207	179	203
시스템 온도, °C 강제통풍 팬 출구	58.9	60.6	62.8
1차 공기	300	300	301
2차 공기	341	341	341
FEGT	1275	1285	1292
BH 입구	175	175	176
BH 출구	143	143	143
굴뚝	83.9	88.3	90.6
오일 공급	93.3	95	93.3
열 풀력스			

온도, °C HVT 표면 금속 1 표면 금속 2 후방 금속 1 후방 금속 2 물 유출 물 유입 물 유량, l/분 열 풀력스, MJ/m ² -hr 방법 5 샘플 채취	1354 981.7 978.9 702.2 688.9 29.6 20.6 3.01 1126 아니오	1366 955 947.8 676.1 640.6 30.1 20.7 2.91 1129 예	N/A N/A N/A N/A N/A N/A N/A N/A N/A 아니오
--	---	---	--

<92> 표 4. 베이스라인 및 시운전-평균 조작 파라미터 - AF-CTS-753(계속) 및

<93> 754

<94>

테스트 번호	AF-CTS-753		AF-CTS-754	
설명	오일		오일	
일자	2		2	
테스트 기간	7		8	
시간	14:35-15:06		15:37-16:53	
와류 세팅	43.5		3.5	
연료 공급속도, kg/hr	17.1		16.2	
점화속도, MJ/hr	758.50		719.34	
첨가제	첨가제 5		첨가제 6	
첨가속도, ml/hr	15		40	
연도 가스 분석	가열로 출구	BH 출구	가열로 출구	BH 출구
O ₂ , %	1.80	2.59	2.00	2.79
CO ₂ , %	14.49	13.74	14.38	13.55
SO ₂ , ppm	1750	1721	1717	1696
NO _x , ppm	199	171	211	182
CO, ppm	4.18	15.90	4.20	15.80
과잉 공기, %	8.96		10.0	
2.0% O ₂ 에서의 방출				
SO ₂ , ppm	1732	1776	1717	1770
SO ₂ , g/MJ	6.28	6.51	6.19	6.49
NO _x , ppm	197	176	190	211
시스템 온도, °C				
강제통풍 팬 출구		62.8		62.8
1차 공기		300		282
2차 공기		341		340
FEGT		1293		1284
백하우스 입구		176		173
백하우스 출구		143		142
굴뚝		91.1		88.3
오일 공급		91.7		91.7
열 풀력스 프로브				

온도, °C		
HVT	N/A	1343
표면 금속 1	N/A	972.2
표면 금속 2	N/A	946.7
후방 금속 1	N/A	683.3
후방 금속 2	N/A	643.9
물 유출	N/A	30.5
물 유입	N/A	21.3
물 유량, l/분	N/A	2.85
열 풀력스, MJ/m ² -hr	N/A	1086
방법 5 샘플 채취	아니오	아니오

<95> 표 5. 베이스라인 및 시운전-평균 조작 파라미터 - AF-CTS-755

<96>

테스트 번호	AF-CTS-755		AF-CTS-755		AF-CTS-755	
설명	오일	오일	오일	오일	오일	오일
일자	3	3	3	3	3	3
테스트 기간	9	10	11			
시간	9:20-9:44	9:48-10:14	10:15-10:41			
와류 세팅	3.5	3.5	3.5			
연료 공급속도, kg/hr	17.2	16.5	16.9			
첨화속도, MJ/hr	761.88	730.94	746.65			
첨가제	없음	첨가제 7	첨가제 7			
첨가속도, ml/hr	N/A	40	80			
연도 가스 분석	가열로 출구	BH 출구	가열로 출구	BH 출구	가열로 출구	BH 출구
O ₂ , %	1.80	2.78	1.95	2.94	1.90	2.92
CO ₂ , %	14.55	14.01	14.42	13.87	14.46	13.88
SO ₂ , ppm	1773	1707	1751	1696	1753	1693
NO _x , ppm	182	167	185	170	185	168
CO, ppm	6.82	19.22	7.05	18.18	10.46	22.44
파이프 공기, %	8.96		9.77		9.50	
2.0% O ₂ 에서의 방출						
SO ₂ , ppm	1755	1780	1746	1784	1744	1779
SO ₂ , g/MJ	6.32	6.32	6.32	6.34	6.32	6.34
NO _x , ppm	180	174	185	179	184	177
시스템 온도, °C						
강제통풍 팬 출구	61.1		61.7		62.2	
1차 공기	284		283		283	
2차 공기	342		342		342	
FEGT	1274		1273		1276	
BH 입구	178		177		177	
BH 출구	145		144		144	
굴뚝	90		90.6		90.6	
오일 공급	93.9		93.3		93.3	
열 풀력스 프로브						

온도, °C HVT 표면 금속 1 표면 금속 2 후방 금속 1 후방 금속 2 물 유출 물 유입 물 유량, l/분 열 풀력스, MJ/m ² -hr 방법 5 샘플 채취	1288 935 912 655 622.8 30.07 21.41 2.79 997.6 아니오	1299 939.4 917.8 662.8 633.3 30.38 21.59 2.75 998.5 아니오	N/A N/A N/A N/A N/A N/A N/A N/A N/A 아니오
--	--	--	--

<97> 표 6. 베이스라인 및 시운전-평균 조작 파라미터 - AF-CTS-756 및 757

<98>

테스트 번호 설명 일자	AF-CTS-756-1 오일 4	AF-CTS-756-2 오일 4	AF-CTS-747 오일 4
테스트 기간 시간	12 9:19-11:00	13 11:02-12:26	14 13:19-15:14
와류 세팅	3.5	3.5	3.5
연료 공급속도, kg/hr	16.3	16.0	15.8
첨화속도, MJ/hr	723.13	707.01	701.21
첨가제 첨가속도, ml/hr	없음 N/A	첨가제 8 40	첨가제 9 40
연도 가스 분석	가열로 출구	BH 출구	가열로 출구
O ₂ , %	0.98	1.71	1.03
CO ₂ , %	15.22	14.48	14.42
SO ₂ , ppm	1796	1861	1867
NO _x , ppm	186	175	193
CO, ppm	43.0	65.0	12.5
과잉 공기, %	4.68	4.94	5.49
2.0% O ₂ 에 서의 방출			
SO ₂ , ppm	1794	1833	1776
SO ₂ , g/MJ	6.14	6.68	6.38
NO _x , ppm	177	172	184
시스템 온도, °C			
강제통풍 팬 출구	55	56.1	57.8
1차 공기	270	269	269
2차 공기	338	338	338
FEGT	1287	1289	1286
BH 입구	171	179	178
BH 출구	138	144	144
굴뚝	72.8	77.2	81.1
오일 공급	90.6	88.3	89.4
열 풀력스 프로브			

온도, °C HVT 표면 금속 1 표면 금속 2 후방 금속 1 후방 금속 2 물 유출 물 유입 물 유량, l/분 열 풀력스, MJ/m ² -hr 방법 5 샘플 채취	1288 961.7 948.3 696.1 666.1 29.42 20.19 2.66 1020	1290 967.8 945 702.8 672.2 29.93 20.79 2.61 983.4	1296 955 932 700.6 671.1 30.44 22.11 2.46 848.4
	예	예	예

<99> 표 7. 베이스라인 및 시운전-평균 조작 파라미터 - AF-CTS-758

테스트 번호 설명 일자	AF-CTS-758 오일 4	AF-CTS-758 오일 4	AF-CTS-748 오일 4
테스트 기간 시간	15 15:17-15:48	16 15:48-17:06	17 17:06-17:34
와류 세팅	3.5	3.5	3.5
연료 공급속도, kg/hr	15.9	15.9	15.8
첨화속도, MJ/hr	705.56	706.53	702.66
첨가제 첨가속도, ml/hr	없음 N/A	첨가제 10 40	없음 N/A
연도 가스 분석	가열로 출구	BH 출구	가열로 출구
O ₂ , %	1.14	1.87	1.09
CO ₂ , %	15.09	14.45	15.11
SO ₂ , ppm	1844	1845	1844
NO _x , ppm	177	168	180
CO, ppm	11.7	21.6	11.8
과잉 공기, %	5.49	5.24	5.49
2.0% O ₂ 에 서의 방출			
SO ₂ , ppm	1764	1832	1760
SO ₂ , g/MJ	6.34	6.64	6.34
NO _x , ppm	169	167	172
시스템 온도, °C			
강제통풍 팬 출구	58.3	58.9	58.9
1차 공기	269	269	269
2차 공기	338	338	338
FEGT	1289	1291	1290
BH 입구	178	176	177
BH 출구	145	144	144
굴뚝	85	85	85.6
오일 공급	89.5	89.4	90
열 풀력스 프로브			

온도, °C			
HVT	N/A	1296	N/A
표면 금속 1	850	906.7	917.2
표면 금속 2	840	868.3	875.6
후방 금속 1	571.7	606.1	632.8
후방 금속 2	551.1	585	592.2
물 유출	30.69	30.34	30.46
물 유입	22.07	22.34	22.47
물 유량, l/분	2.95	2.94	2.91
열 풀력스, MJ/m ² -hr	1052	966.9	957.9
방법 5 샘플 채취	아니오	예	아니오

<101> 초기 시운전(shakedown) 테스트는 실제 테스트 하루 전에 시작되었고, 앞서서 실행된 1차 시리즈의 연료 첨가제 테스트에 이어서 시스템에 대해 이루어진 변화의 유효성을 확립하기 위해 베이스라인 잔류 연료를 점화하는 단계를 포함했다. 이 시운전 기간은 이루어진 상기 변화가 시스템의 전반적 조작성(operability)을 향상시켰음을 입증했다. 이루어진 많은 변화 중에는 다양한 시스템 공급 라인에 대한 절연의 추가, 오일용 분무 유체로서 사용하기 위한 버너 건(burner gun)으로의 스팀 배관, 연료 공급 라인에 혼합 섹션의 추가, 및 잔류 연료유 온도를 240°F에 또는 그 부근에 유지하기 위해 공급 탱크를 채우는 데 사용된 저장 배럴에 스팀 히터의 추가 등이 포함된다. 상기 변화의 결과, 버너 건 또는 버너 월 내 공기 배관에 탄소 퇴적물이 형성되지 않고 버너 건을 통해 연료가 연속적으로 공급될 수 있었다.

<102> FEGT는 모든 테스트 기간중에 약 2350°F로 유지되었다. 몇몇 경우에, 생성된 제품에 대한 연료 첨가제의 효과를 알아보기 위해 FEGT를 상승시켰고, 다른 경우에는 생성된 제품의 동일한 레벨을 유지하면서 얻어지는 연료 절약의 레벨을 판정하기 위해 연료 첨가제를 주입하는 동안 FEGT를 유지시켰다. 연료 및 가동 파라미터의 변화가 매우 안정한 연소 분위기를 제공했기 때문에, 모든 테스트 기간 동안 연소 효율은 매우 높았다. 이에 따라 연료 첨가제의 첨가제로부터 형성되는 연소 분위기의 변화를 모니터하기가 어려웠다. 그러나, 이 기간 동안 연소 분위기의 변화를 확인했으며, 이하에 상세히 설명한다. 변화의 모니터링이 어렵기 때문에, 최종 테스트일 동안인 제4일에 과잉 공기 레벨을 약 5%로 낮추었다.

<103> 가열로 출구와 BH 출구에 각각 하나씩인 2뱅크의 분석기를 사용하여 가스 스트림에서의 연소 생성물의 농도를 판정했다. 연도 가스 O₂, CO, CO₂, SO₂ 및 NO_x의 측정치를 연속적으로 모니터하고 CTF 데이터 획득 시스템에 의해 기록했다. 표 2~7에 테스트 기간 평균을 제공했다.

<104> 과잉 공기 레벨은 연료 공급 속도의 변화에 따라 변동되었고, 6월 21일부터 6월 23일에 걸쳐 수행된 테스트 기간 동안 약 9%로부터 11%로 변동되었다. 교정된 SO₂ 방출은 모든 테스트 기간 동안 약 10%의 과잉 공기에 대해 평균 약 1720 ppm±20 ppm으로 상당히 안정적이었다.

<105> 데이터를 분석하면 분석상 관찰 가능한 것들은 각각 과잉 공기의 밀접한 함수인 것으로 나타난다. 데이터 포인트를 통해 스플라인 피트(spline fit)를 도출하면, 데이터를 글로벌 방식으로 맞출 경우에 비해 훨씬 양호하게 비교할 수 있다. 가열로 및 백하우스 데이터는 각각 별도로 처리된다. 가열로 및 백하우스 모두에 있어서 NO_x와 CO 데이터를 검토하면(각각, 도 7 및 도 8), 처리된 가동 중 하나에 대한 결과가 동일한 과잉 공기에서 베이스라인 측정의 결과보다 일관되게 더 낮은 것을 알 수 있다. 첨가제 2는 가스 방출에 있어서 일관된 개선을 나타낸다. 놀랍게도, 이 연료 첨가제는 약 10%의 과잉 공기를 사용한 실험에서만 사용했더라도 효과를 나타낸다.

<106> 측정하여 분진 부하로 표현한 입자상 물질(PM) 방출값은 미국 환경 보호청 Method 5 PM 샘플링을 이용하여 여러 번의 테스트 기간 동안 BH 입구에서 얻어졌다. 그러한 테스트는 잔류 연료유의 연소 특성을 개선하는 데 있어서 다양한 연료 첨가제의 유효성의 유의적 증거를 제공했다(도 9 참조). 제4일의 베이스라인 테스트 동안(테스트 기간 12), BH에 유입되는 분진 부하는 0.122 g/m³인 것으로 판정되었다. 테스트 기간 5 동안, 첨가제 5를 30 ml/hr의 속도로 주입했는데, 여기서 EPA Method 5 분진 부하는 44.6% 감소된 0.0677 g/m³로 현저히 감소되었다. 테스트 기간 13에서, 첨가제 8은 테스트 기간 16에서 첨가제 10과 동일하게 40 ml/hr의 첨가 속도로 사용되었다. EPA Method 5 분진 부하는 첨가제 8을 사용하는 동안 0.0886 g/m³로 감소되었고, 첨가제 10을 사용하는 동안에는 0.0959 g/m³로 감소되었다. 이것은 각각 27.5% 감소 및 21.5% 감소로 해석된다. 테스트 기간 5(첨가제 5) 동안 과잉 공기 레벨은, 베이스라인 테스트 기간인 테스트 기간 12의 경우에 비해 더 높았으므로,

여기서 나타난 감소의 일부는 활용가능한 산소의 증가에 기인할 수 있다는 것을 알아야 한다. 그러나, 테스트 기간 13(첨가제 8) 및 16(첨가제 10)의 경우에는 그렇지 않았다. 베이스라인 테스트 기간 동안 과잉 공기 레벨은 전술한 두 가지 테스트 기간에 대한 것과 거의 동일했다.

<107> 열 플럭스 거동은 복잡한 함수이지만, 그것은 적어도 연료 점화 속도 및 과잉 공기의 함수인 것으로 추정된다. 도 10은 EERC에서 측정된 열 플럭스를 연료 점화 속도로 나눈 값 대비 보고된 과잉 공기를 플롯한 것이다. 데이터가 나타내는 것은, 첨가제 2로 처리된 연료에 있어서 생성된 열 플럭스/연료의 비가 미처리 연료의 경우에 나타난 것보다 크다는 것이다. 첨가제 2에 있어서 열 플럭스 비가 7.6%로부터 10.1%로 향상된 것으로 나타났다.

<108> 적외선(IR) 카메라/기록계를 사용하여 베이스라인 조작 기간 및 연료 첨가제 주입 기간 사이에 일어날 수 있는 화염 온도의 모든 변화를 평가했다. 이를 측정으로부터 얻어진 결과를 표 8에 종합했다. 이하의 데이터로부터, 화염 온도에서의 가장 확실한 추세는 오일 공급 속도인 것으로 나타난다. 이러한 관계는 도 6에서 알 수 있다. 선형 회귀선(linear regression line)의 식이 제공되었고, R^2 값이 계산되었다. 화염 온도가 공급 속도와 선형 관계에 맞추어지지는 않지만, 그 방향의 경향을 가진다. 테스트 가열로는 각각의 가동일 동안 비슷한 가열로 출구 가스 온도에서 가동되었지만, 대응하는 화염 온도는 일자마다 현저히 변동되고, 그 온도를 얻는 데 필요한 공급 속도도 변동된다. 이것은 가열로 벽을 통한 열 플럭스가 일자마다 변하는 경향이 있음을 나타낸다. 그러나, 어느 1일의 가동 내에서는 매우 작은 추세만을 알 수 있다.

<109> 제1일의 테스트 동안, 연료 첨가제를 주입하기 직전 및 첨가제 2를 주입한 직후에 기록된 화염 온도는 1333°C에서 일정하게 유지되었다. 공급 속도도 일정했다. 그러나, 제2일의 테스트 동안, 베이스라인 공급 속도(테스트 기간 4)는 연료 첨가제 주입시보다 상당히 더 높았다. IR 카메라로부터의 화염 온도 눈금은, 첨가제 5를 각각 30 ml/hr 및 15 ml/hr의 속도로 주입한 테스트 기간 5 및 7 동안 1402°C로 일정했다. 이것은 가열로에서의 열 방출에 대한 연료 첨가제의 효과가 어느 정도 있음을 나타낸다. 테스트 기간 8 동안, 첨가제 6을 40 ml/hr의 속도로 주입했다. 화염 온도는 1392°C로 저하되었지만, 이 기간중에 공급 속도는 베이스라인 레벨로부터 16.23 kg/hr로 현저히 감소되었다.

표 8. IR 카메라 기록계 데이터의 종합

<111>

테스트 기간	일자	첨가제	주입 속도 (ml/hr)	오일 공급속도 (kg/hr)	IR 화염 온도 (°C)
1	1일	없음	없음	15.02	1333
2	1일	첨가제 2	30	15.91	1333
4	2일	없음	없음	17.50	1402
5	2일	첨가제 5	30	16.98	1402
7	2일	첨가제 5	15	17.12	1402
8	2일	첨가제 6	40	16.23	1392
9	3일	없음	없음	17.19	1366
10	3일	첨가제 7	40	16.50	1366
12	4일	없음	없음	16.32	1371
13	4일	첨가제 8	40	15.95	1359
14	4일	첨가제 9	40	15.82	1359
15	4일	없음	없음	15.92	1362
16	4일	첨가제 10	40	15.94	1360

<112>

베이스라인 화염 온도 1366°C는 잔류 연료유의 공급 속도를 17.19 kg/hr로 하여 테스트 기간 9에서 얻어졌다. 첨가제 7을 40 ml/hr의 속도로 주입한 후, 화염 온도는 더 낮은 공급 속도인 16.50 kg/hr에서 일정하게 유지되었다. 이것은 약 4%의 공급 감소를 나타낸다. 최종일의 테스트 동안, 초기 베이스라인 화염 온도는 1371°C로 기록되었다(테스트 기간 12). 첨가제 8 및 9를 주입하는 동안 상기 온도는 1359°C로 떨어졌지만, 그날 내내 비교적 일정하게 유지되었고, 이어진 베이스라인 테스트 기간 15 동안 1362°C로 상승했다. 첨가제 10을 40 ml/hr의 속도로 주입했을 때 테스트 기간 16 동안에는 본질적으로 변화가 일어나지 않았다. 화염 온도는 1360°C에서 일정하게 유지되었다.

<113>

CANMET 연구 가열로 테스트

<114> 캐나다의 오타와 소재 CANMET 연구 가열로에서도 테스트를 수행했다. 테스트에서 사용한 잔류 연료유는 온타리오주 해밀턴 소재 PROVMAR Fuels Inc.로부터 입수하였다. 상기 잔류 연료유의 성질을 표 9에 수록한다. 상기 잔류 연료유는 약 1.7%인 보통의 황 함량 및 수분 함량 0.05%에서 42.12 MJ/kg의 매우 높은 가열값을 가진다. 황의 이론적 방출 한계와 함께, 테스트한 잔류 연료유에 대한 공업 분석, 원소 분석 및 가열 값 분석을 표 1에 제시한다.

<115> 표 9

등급 ISO 8217:05 RMG380			
성질	결과	규격	테스트 방법
밀도 kg/m ³ @ 15°C	1021.3	991.0 Max	ISO 12185
점도 cst @ 50°C	513.5	380.0 Max	ISO 3104
점도 cst @ 80°C	94.4	Max	ISO 3104
인화점 °C	110°	60.0° Min	ISO 2719
유동점 °C	0°	30° Max	ISO 3016
MCR, % m/m	13.92	18.00 Max	ISO 10370
회분 % m/m	0.066	0.150 Max	ISO 6245
수분 % v/v	0.05	0.50 Max	ISO 3733
황 %m/m	1.73	4.50 Max	ISO 8754
상용성, Spot#	1	2 Max	ASTM 474
바니듐 mg/kg	107	300 Max	ASTM D5863
나트륨 mg/kg	14	Max	ASTM D5863
규소 mg/kg	34	Max	ISO 10478
알루미늄 mg/kg	39	Max	ISO 10478
Al & Si, mg/kg	73	80 Max	계산
Fe, mg/kg:	13.4	Max	ASTM D5863
Pb, mg/kg:	0	Max	ASTM D5863
Zn, mg/kg:	0	Max	ASTM D5863
Mg, mg/kg:	0	Max	ASTM D5863
Ca, mg/kg:	2	Max	ASTM D5863
Ni, mg/kg:	25.6	Max	ASTM D5863
K, mg/kg:	2.3	Max	ASTM D5863
합계 Sed, Pot., % m/m	0.04	0.10 Max	ISO 10307-2
아스팔텐 % m/m:	7.1		ASTM D3279
CCAI, Index#	879	860	
Net Cal, Val, MJ/Kg (ASTM D4868)		42.12	
총(gross) 가열 값 (ASTM D4868)			
BTU/lb		18109	
BTU/Gal		154122	
주입 온도 10cst, °C		151	
주입 온도 15cst, °C		134	
최소 펌프 온도 1,000cst, °C		41	
원소 분석 (ASTM5291)			
C, % weight		87.79	
H, % weight		10.4	
N, % weight		0.38	

<116>

<117> 잔류 연료유는 테스트하기 전에 저온으로 보관했다. 잔류 연료유를 121°C로 가열하고 테스트하는 동안 상기 연료를 고온으로 유지하기 위해 데이 탱크(day tank)를 사용했다.

<118>

이 테스트 프로토콜에서, 가열로 제어는 주로 가열로에 유입되는 연료 흐름을 토대로 했다. 연료 흐름은 공기 흐름과 함께 일정하게 유지했다. 가열로의 열량 측정 섹션에 의해, 베너로부터의 거리의 함수로서 가열로로부터의 열 전달을 관정할 수 있었다. 이 시스템에는 "백하우스"가 없었으며, 가열로 출구 온도는 고정되지 않았다.

- <119> 잔류 연료유와 같은 액체 연료를 점화할 때, 2-유체 분무기를 통해 연소 챔버 내로 연료를 운반하기 위해 펌프를 사용한다. 이 가열로에서는, 분무 유체로서 압축 공기를 사용한다. 연소 공기는 전기식 공기 히터에 의해 예열시킨다.
- <120> 화염 안정성은 베너의 마주보는 가열로 단부에서 가열로의 길이 방향 축을 따라 위치한 석영 시창구를 통해 화염을 관찰함으로써 평가된다. 정상적인 가동 하에서, 화염 품질을 정성적으로 평가하고 실험을 진행하는 동안 일어나는 화염 특성의 비디오 기록을 생성하기 위해 비디오 카메라를 사용했다.
- <121> 일반적 테스트 방법은 베너를 최대 와류 레벨로 설정하고, 연료 공급 속도, 과잉 공기, 기체 배출물(O_2 , CO_2 , CO , SO_2 및 NO_x), 정지형 연소기 및 공기 유량과 같은 시스템 파라미터를 모니터한다. 그런 다음, 화염 및 베너 구역의 사진은 비디오 카메라를 사용하여 베너 큰 바로 상부의 가열로에 있는 시창구를 통해 촬영한다.
- <122> CANMET 가열로는 O_2 , CO_2 , CO , SO_2 및 NO_x 를 모니터하기 위해 2 뱅크의 가스 분석기를 사용한다. 이산화황(SO_2)도 모니터한다. 분석기는 전형적으로 가열로 출구 및 입자 물질 제어 장치 출구에 위치시킨다. 가스 분석은 건조 기준으로 보고된다. 실험하는 동안 연도 가스 성분이 모니터되고, 10초 간격으로 데이터 획득 시스템에 의해 기록된다. 측정된 양의 통계적 특성을 이용하여 측정된 데이터에 대한 신뢰 한계(confidence limits)를 확립했다.
- <123> 가열로의 열량 측정 섹션에서, 입구 및 출구 온도는 10초 간격으로 모니터되어 데이터 획득 시스템에 의해 기록된다. 서미놀(therminol) 작동 유체의 유량도 측정되어 데이터 획득 시스템을 통해 얻을 수 있다. 이를 측정 치로부터 가열로에서의 열 전달은 가열로의 장축을 따라 28개의 열량 측정 밴드 각각에 대해 시간의 함수로서 판정될 수 있다.
- <124> 회분 샘플은 파일럿 플랜트 ESP 또는 BH의 입구 및 출구에서 다양한 수단에 의해 얻어졌다. 연도 가스 내의 입자상 물질(PM) 농도를 확립하기 위해 아이소키네틱(isokinetic) 가스 샘플링이 이용된다. 고체적 샘플 추출 및 파일럿 플랜트 컨트롤 장치 포집 호퍼는 연구용 대형 샘플을 제공할 수 있다. 또한, 포집된 회분 샘플을 위해 화학적 조성을 판정했다. 아이소키네틱 분진 샘플의 포집은 샘플당 약 3시간이 소요되었다. 1회 가동당 단 하나의 회분 샘플이 포집되었다.
- <125> 베너에서 분무하기 전에 잔류 연료유의 절도를 낮추기 위해 잔류 연료유를 가열했다. 연료 첨가제는 특수 설계된 계량 주입 시스템을 이용하여 분무 노즐 근방에서 가열된 연료 스트리밍에 첨가했다. 주입 시스템에서, 연료 유량계를 이용하여 연료의 흐름을 확인하고, 그 출력을 화학적 정량 펌프의 유량을 제어하는 PID 컨트롤러에 공급했다. 연료 첨가제의 농도는 연료의 유량에서의 모든 변화에 맞추어 동역학적으로 조절했다. 정량 펌프의 배출물은 따뜻한 연료 내에 연료 첨가제의 액적을 분산시키는 유동하는 핫 연료 내에 주입되었다. 이어서, 이 혼합물은 정지형 혼합 섹션을 통과하여, 베너의 분무 섹션에 유입되기 전에 연료 첨가제를 연료와 균질하게 혼합했다.
- <126> CANMET 연구 가열로에서 실행된 테스트는 연료 유량 및 과잉 공기 레벨에 의해 가열로 조작을 특정하여 실행되었고, 연료 유량과 과잉 공기 레벨은 모두 가열로 작업자에 의해 제어되었다. 가열로는 잔류 연료유에 대한 실험을 시작하기 전에 천연 가스에 의해 최장 5시간까지 예열되었다. 표준 시동 프로토콜은 어떠한 실험적 처리도 시작하기 전에 적어도 1시간 동안 시스템 내에서 미처리 연료유가 연소되는 상태에서 데이터를 수집하는 단계를 포함했다. 이 프로토콜에 따라 매일 매일의 가동에 대한 베이스라인 거동을 검증할 수 있었다. 실험은 두 가지 상이한 과잉 공기 농도(10% 및 7.5%)에서 가열로 가동에 대한 화학적 첨가제의 효과를 탐구하도록 설계되었다. 연료의 베이스라인 가동은 캠페인의 시작과 종료 및 각 테스트 일의 시작 시점에서 결정되었다.
- <127> 테스팅에서, 모든 연료 첨가제는 10% 과잉 공기 레벨에서 평가되었고, 저하된 과잉 공기 레벨에서 최선의 실행자만 평가되었다. CANMET 테스팅을 위한 연료 첨가제 조성물은 글로브 박스에서 불활성 분위기 하에 제조되고 ISOMIXTENE[®]을 함유하는 첨가제(첨가제 13 및 14) 및 정상적 분위기 조건 하에서 제조되고 ISOMIXTENE[®]를 함유하지 않는 첨가제(첨가제 11, 12, 15 및 16)를 사용하여 다음과 같이 제조되었다:
- <128> 첨가제 11은 13.9g의 김의털 추출물과 10ml의 메도우폼 오일을 혼합한 다음, 상기 혼합물을 2000ml 이하의 AROMATIC 150 FLUID와 혼합하여 제조했다.
- <129> 첨가제 12는 13g의 김의털 추출물, 10ml의 메도우폼 오일 및 1ml의 SANTOQUIN[®]을 혼합한 다음, 상기 혼합물을

2000ml 이하의 AROMATIC 150 FLUID와 혼합하여 제조했다.

<130> 첨가제 13은 5.12g의 김의털 추출물, 5ml의 메도우폼 오일, 10 방울의 SANTOQUIN[®], 및 0.889g의 ISOMIXTENE[®]을 혼합한 다음, 상기 혼합물을 1000ml 이하의 AROMATIC 150 FLUID와 혼합하여 제조했다.

<131> 첨가제 14는 5.13g의 자주개자리 추출물, 5ml의 메도우폼 오일, 10 방울의 SANTOQUIN[®], 및 0.88g의 ISOMIXTENE[®]을 혼합한 다음, 상기 혼합물을 1000ml 이하의 AROMATIC 150 FLUID와 혼합하여 제조했다.

<132> 첨가제 15는 13g의 자주개자리 추출물, 10ml의 메도우폼 오일 및 2ml의 SANTOQUIN[®]을 혼합한 다음, 상기 혼합물을 2000ml 이하의 AROMATIC 150 FLUID와 혼합하여 제조했다.

<133> 첨가제 16은 13g의 자주개자리 추출물 및 10ml의 메도우폼 오일을 혼합한 다음, 상기 혼합물을 2000ml 이하의 AROMATIC 150 FLUID와 혼합하여 제조했다.

<134> 표 10은 10% 과잉의 공기에서 실행한 CANMET 테스트에서 입자상 물질 농도에 대한 관찰 내용을 종합한 것이다. 처리된 연료 실험으로부터 포집된 회분의 탄소 함량은 기준 시스템에서 나타난 것보다 균일하게 더 낮았지만, 총체적 아이소키네틱 분진 부하는 첨가제 11 및 12에 있어서 완만한 증가를 나타냈다. 더 낮은 과잉 공기의 비에서, 포집된 회분의 탄소 함량은 표 11에 나타난 바와 같이 아이소키네틱 분진 부하와 일치했다. 첨가제 15는 입자 물질 부하의 일관된 감소를 나타냈다.

표 10. CANMET 테스팅: 10% 과잉 공기 레벨에서의 입자상 물질 농도

시운전	아이소키네틱 분진 부하(mg/m ³)	회분 탄소 함량 (% 탄소)	탄소 감소율 (%)
기준	129	79.9%	-
첨가제 11	150	77.5%	-13%
첨가제 12	144	78%	-9%
첨가제 13	119	71.1%	18%
첨가제 14	119	72.7%	16%
첨가제 15	105	74.7%	24%
첨가제 16	124	75.7%	9%

표 11. 7.5% 과잉 공기에서의 분진 부하 결과

시운전	아이소키네틱 분진 부하(mg/m ³)	회분 탄소 함량 (% 탄소)	탄소 감소율 (%)
기준	208	75.4	-
첨가제 12	134	66.9	42.8
첨가제 14	232	79.2	-17.0
첨가제 15	160	67.6	31.0
첨가제 16	200	78.4	0

<139> 정성적으로, 여러 개의 처리된 연료에 대한 화염은 기준(미처리) 연료에 대해 관찰된 화염보다 더 짧고 더 밝게 나타났다. 이러한 관찰은 화염 비디오에 의해 뒷받침되지만 정량화하기는 어렵다. 더 짧고 조밀한 화염은 가열로의 열량 측정 섹션에서 최대의 열 전달을 제공한다. 이를 뒷받침하는 데이터는 10% 및 7.5% 과잉 공기 모두에서 실행된 실험에 대해 표 12 및 13에 제시되어 있다. 데이터는 대형 통계적 샘플을 구축하도록 매 10초마다 수집되었다. 이 데이터 세트의 표준 편차는 불확실성의 추정치를 제공한다. 측정된 서미놀 열 불확실성은 약 1%이다. 측정된 연도 가스 열 불확실성은 약 0.1%이다. 2%를 넘는 열 퇴적(heat deposition) 변화는 95% 신뢰성 레벨에서 통계적으로 의미가 있다.

표 12. 10% 과잉 공기에서 활용 가능한 열로부터의 열 퇴적

시운전	서미놀로의 열	연도 가스로의 열	"손실열"	손실열 감소율
기준	62.7%	8.8%	28.5%	-

첨가제 11	65.9%	9.2%	24.9%	3.6%
첨가제 12	65.9%	9.0%	25.1%	3.4%
첨가제 13	64.9%	8.8%	26.3%	2.2%
첨가제 14	67.3%	8.9%	23.8%	4.7%
첨가제 15	64.1%	9.1%	26.8%	1.7%
첨가제 16	66.2%	9.2%	24.6%	3.9%

<142> 표 13. 7.5% 과잉 공기에서 활용 가능한 열로부터의 열 퇴적

시운전	서미놀로의 열	연도 가스로의 열	"손실열"	손실열 감소율
기준	62.7%	9.16%	28.1%	-
첨가제 12	64.1%	9.67%	26.2%	1.9%
첨가제 14	65.6%	9.45%	24.9%	3.2%
첨가제 15	63.8%	9.37%	26.8%	1.3%
첨가제 16	65.4%	9.41%	25.2%	2.9%

<144> IPT 실험실 테스팅

<145> 브라질 상파울루에 있는 IPT 실험실 테스트 설비에서도 테스트를 행했다. IPT 테스트 가열로는 CANMET에서와 유사하게 가동된다. IPT 테스트 설비는 브라질 ATA Combustao Tecnica사의 제품, Model MPR인 수평형 베너로서 외부의 수냉식 재킷이 장착된 것이다. 연료 투입 속도 및 연도 가스의 과잉 공기는 독립 변수로서 취하고, 다른 관찰 가능한 사항들은 종속 변수로서 처리된다. 상기 가열로는 열량 측정 섹션을 구비한다. 브라질에서 실행한 실험에서의 한 가지 중요한 차이는 연료와 관련된다. 브라질 연료 규격은 미국에서 채택되는 규격과는 현저히 다르다. 예를 들면, 브라질에서 통상적으로 사용되는 잔류 연료의 밀도 및 아스팔텐 함량은 미국에서 통상 사용되는 것보다 현저히 크다. 이와 같이 매우 높은 아스팔텐 및 점도 레벨에서, 미연소 탄소(입자상 물질)에 의해 초래되는 오염이 가장 중요하다. 이 문제를 최소화하는 전략 중 일부는 매우 높은 과잉 산소 조건 하에서 연료를 연소시키는 것을 포함한다. 브라질에서의 표준 가동 절차는 가열로 출구의 산소 함량이 약 7% 또는 약 37.5% 과잉 공기에서 가열로를 가동하는 것을 필요로 한다.

<146> IPT에서 평가된 연료 첨가제는 식물 추출물과 유기금속 철 착체의 조합을 함유했다. 특히, 49.2g의 자주개자리 추출물을 7.57ml의 SANTOQUIN® 산화방지제 및 37.9ml의 메도우폼 오일과 혼합했다. 상기 혼합물을 3785ml 이하의 AROMATIC 150 FLUID와 합치고, 얻어지는 혼합물 600ml를 추가로 117g의 나프텐산 철 및 190ml의 펜타카르보닐 철과 혼합했다. 이 포뮬레이션은 정상적 분위기 조건 하에서 시린지를 사용하여 나프텐산 철을 혼기 방식으로 전달하여 제조되었다. 얻어지는 용액의 철 함량은 6 중량%였다. IPT에서 테스트한 잔류 연료유는 이 첨가제에 의해 813 ppm으로 첨가되었다.

<147> 표 14는 처리 조건 및 미처리 조건 하에서 관찰된 입자상 물질 농도를 나타낸다. 입자상 물질의 감소는 산소 레벨 4.5% 및 7% 모두에서 매우 중요하지만, 더 중요한 관찰 내용으로 생각되는 것은, 상기 두 가지 산소 농도에 있어서 처리 조건 하에서 관찰된 입자상 물질 농도가 매우 근접하다는 사실이다. 고도로 과잉 산소인 연소 조건 하에서는, 유의적 비율의 열이 연도 가스로 유실된다는 것은 잘 알려져 있다. 상기 테스트들은 7.0% 과잉 산소로부터 약 4.5% 과잉 산소로 변경함으로써 유용한 열에 있어서 17%의 개선이 실현되었음을 나타냈다. 테스트된 연료 첨가제를 사용하면, 이러한 효율 증가는 입자상 물질 방출에 있어서 43% 감소를 수반했다.

<148> 표 14. 브라질 IPT에서의 입자 물질 배출물

과잉 산소	첨가제	시험 번호	입자 물질 농도(mg/Nm^3)
7.0%	없음	31	272
7.0%	없음	32	301
7.0%	없음	33	291
7.0%	없음	42	289
7.0%	없음	43	296
7.0%	있음	평균	290
7.0%	있음	34	183

7.0%	있음	35	200
7.0%	있음	36	128
7.0%	있음	37	152
7.0%	있음	38	128
7.0%	있음	39	133
7.0%	있음	40	111
7.0%	있음	41	128
7.0%	있음	평균	145
4.5%	없음	57	415
4.5%	없음	58	389
4.5%	없음	59	415
4.5%	없음	67	479
4.5%	없음	68	504
4.5%	없음	69	523
4.5%	없음	평균	454
4.5%	있음	60	163
4.5%	있음	61	166
4.5%	있음	62	160
4.5%	있음	63	162
4.5%	있음	65	173
4.5%	있음	66	169
4.5%	있음	평균	166

<150>

이상과 같이 본 발명 및 본 발명의 이점을 상세히 설명했지만, 첨부된 청구의 범위에 의해 한정되는 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않고 다양한 변화, 교체 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 본 명세서의 범위는, 본 명세서에 기재된 공정, 기계, 제조, 물질의 조성, 수단, 방법 및 단계의 특정 실시예들에 한정하려는 것이 아니다. 당업자라면 본 발명의 개시 내용으로부터 용이하게 알 수 있는 바와 같이, 여기에 기재된 대응 실시예와 실질적으로 동일한 기능을 수행하거나 실질적으로 동일한 결과를 달성하는, 현재 존재하거나 추후에 개발될 공정, 기계, 제조, 물질의 조성물, 수단, 방법 또는 단계는 본 발명에 따라 활용될 수 있다. 따라서, 첨부된 청구의 범위는 그러한 공정, 기계, 제조, 물질의 조성물, 수단, 방법, 또는 단계를 그의 범위에 내포한다.

도면의 간단한 설명

<19>

도 1은 EERC 테스트에서 사용되는 다양한 연료 첨가제에 대한, 가열로 출구에서 측정한 NO_x 방출량의 그래프이다.

<20>

도 2는 EERC 테스트에서 사용되는 다양한 연료 첨가제에 대한, 백하우스(baghouse)에서 측정한 NO_x 방출량의 그래프이다.

<21>

도 3은 EERC 테스트에 있어서 분진 부하(dust loading)의 그래프이다.

<22>

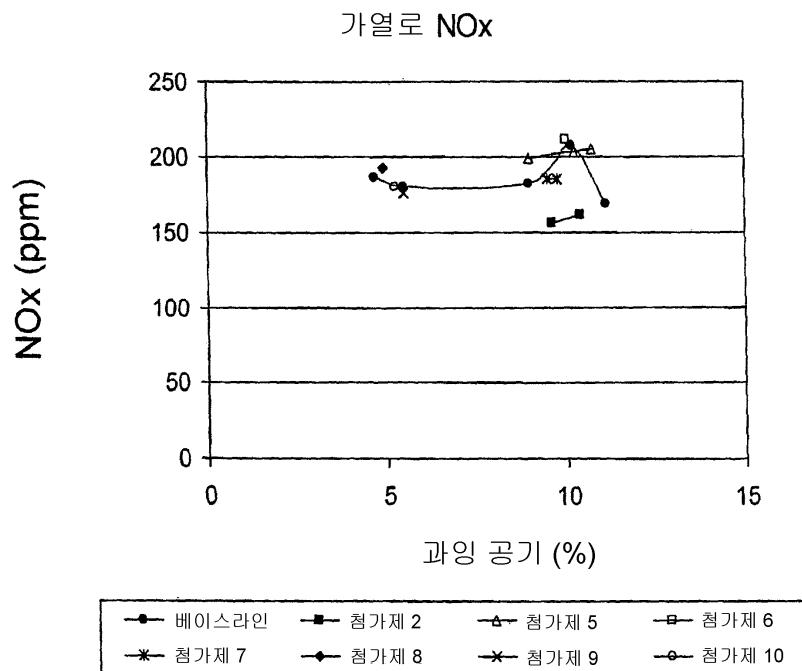
도 4는 EERC 테스트에 있어서, 열 플러스를 연료 점화속도로 나눈 값 대비 파인 공기의 그래프이다.

<23>

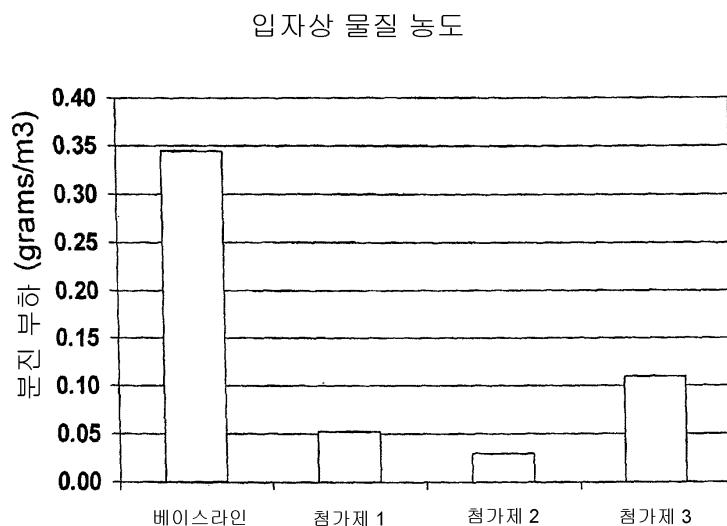
도 5는 EERC 테스트에 있어서 온도 대비 공급 속도의 그래프이다.

도면

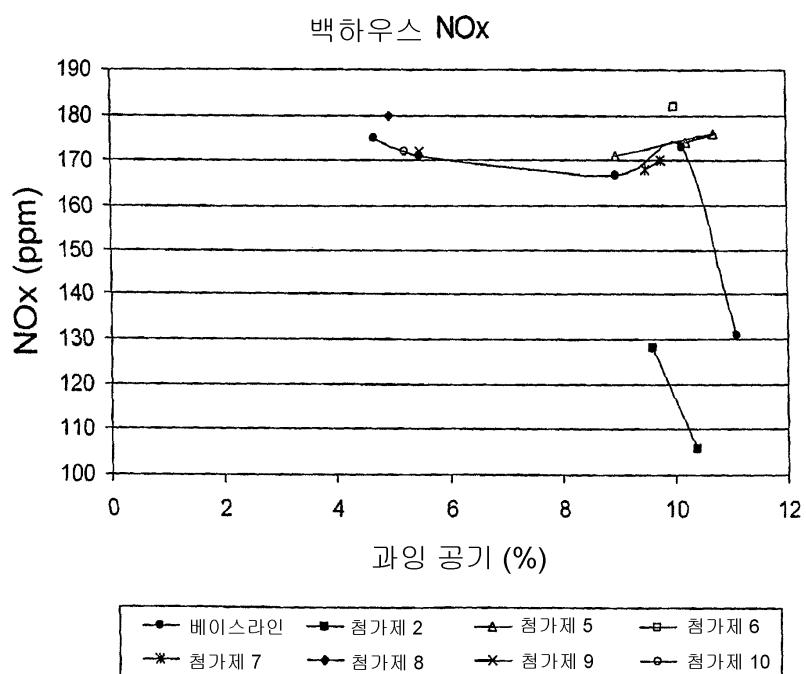
도면1



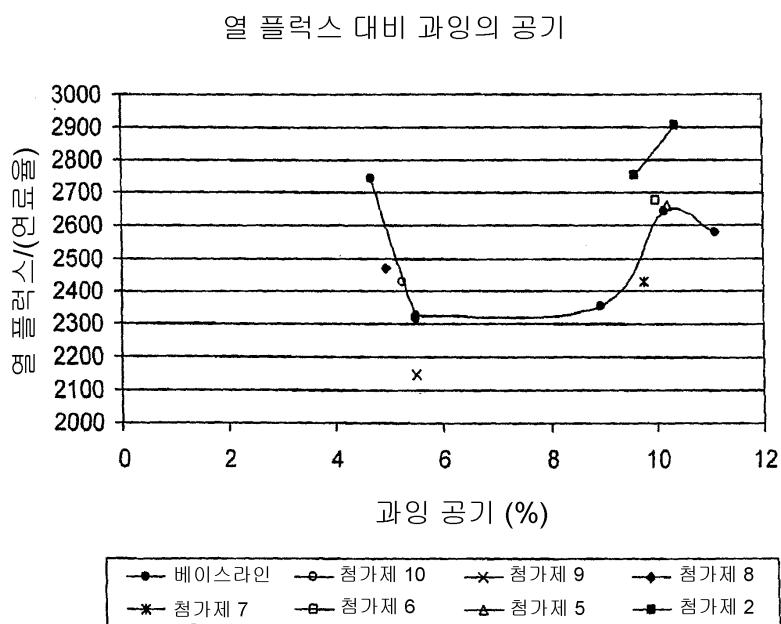
도면2



도면3



도면4



도면5

