

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 152925 B



(51) Int.Cl.⁴ C 10 L 1/18

(21) Patentansøgning nr.: 2944/85

(22) Indleveringsdag: 28 jun 1985

(41) Alm. tilgængelig: 29 dec 1986

(44) Fremlagt: 30 maj 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *SPAROL INTERNATIONAL APS; Trollesgade; Fensmark; 4700 Næstved, DK

(72) Opfinder: Niels Knud Erik *Jacobsen; DK

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Additiv til flydende brændstof**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2944-85

Additiv til flydende brændstof, såsom fuelolie, gasolie og dieselolie omfattende mangansalte af alifatiske syrer, højt-kogende tjæreolie og naphthalen som obligatoriske bestanddele, samt om nødvendigt endvidere en eller flere af bestanddelene jernnaphthenat, ferrichlorid og calciumsalte af alifatiske syrer.

Additivet forbedrer forbrændingen og dermed virkningsgraden, begrænser ophobning og afsætning af urenheder i forbrændings-systemet, reducerer miljøskadelige udslip samt nedsætter korrosionsskader forårsaget af sure bestanddele, såsom svovlsyre.

DK 152925 B

0

Opfindelsen angår et additiv til flydende brændstof, såsom fuelolie, gasolie og dieselolie indbefattet motordiesel.

5

Man har i en årrække arbejdet på at finde frem til egnede midler, der ved tilsætning til flydende brændstof forbedrer forbrændingen, nedsætter korrosionsskader og formindsker op-

hobning af urenheder i systemet.

10

Der er da også gennem mange år blevet solgt og forbrugt betydelige mængder additiver til flydende brændstof, men de opnåede effekter har desværre ikke været tilfredsstillende. Der er dog opnået en vis sod- og olie-koksreducerende virkning med visse metaller.

15

Med henblik på at reducere svovlsyredannelsen og dermed korrosionen er det fordelagtigt at arbejde med et meget lille luftoverskud. En yderligere grund til at stræbe efter at forbrændingen af olier sker med et meget lavt luftoverskud er, at virkningsgraden derved forbedres i væsentligt omfang. Uheldigvis medfører et lavt luftoverskud dannelse af sod og olie-

koks i store mængder.

20

25

Formålet med opfindelsen er at tilvejebringe et nyt og bedre additiv end de hidtil kendte, og som med økonomisk gevinst for brugerne forbedrer forbrændingen og dermed virkningsgraden, reducerer ophobning og afsætning af urenheder i forbrændings-

systemet, reducerer miljøskadelige udslip samt reducerer korrosionsskader forårsaget af sure bestanddele, såsom svovlsyre.

30

Dette opnås ved hjælp af et additiv til flydende brændstof ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved, at det indeholder:

35

1) mangansalte af alifatiske syrer,

2) højt kogende tjæreolie og

3) naphthalen

samt om ønsket en eller flere af følgende yderligere bestanddele

0

- 4) jernnaphthenat,
- 5) ferrichlorid og
- 6) calciumsalte af alifatiske syrer.

5

Som eksempler på anvendelige mangansalte kan nævnes mangansalte af forgrenede alifatiske syrer med 8 - 9 carbonatomer, såsom Mangan Siccato[®] fra Akzo Chemie, indeholdende ca. 10% Mn, 61 - 67% ikke flygtigt materiale samt 35% mineralsk terpentin eller "Nuodex[®] Dryer Mangan".

10

Som et eksempel på et egnet jernnaphthenatpræparat kan nævnes "Nuodex[®] Dryer Jern".

15

Eksempler på egnede højt kogende tjæreolier kan være sådanne, der indeholder polyaromatiske hydrocarboner, såsom antraçenolie. Ved opvarmning af antraçenolie destillerer 40% i temperaturintervallet 330-400°C. Antraçenolies flammepunkt er 180°C i lukket kop.

20

Som eksempler på egnede calciumsalte af alifatiske syrer kan nævnes calciumsalte af forgrenede alifatiske syrer med 8 - 9 carbonatomer, såsom Calcium Siccato[®] fra Akzo Chemie, indeholdende ca. 5% Ca, 47 - 52% ikke flygtige bestanddele og mineralsk terpentin som resten eller "Nuodex[®] Dryer Calcium".

25

Et additiv ifølge opfindelsen kan fremstilles af de ovennævnte 3 obligatoriske bestanddele ved, at man separat opvarmer tjæreolien, til den er flydende, og under fortsat opvarmning tilsætter naphthalenen til dannelsen af en homogen flydende blanding, som derpå blandes med mangansaltpræparatet.

30

Et additiv ifølge opfindelse med alle de 6 bestanddele fremstilles ved at forene en under omrøring fremstillet blanding af calciumsaltpræparatet, mangansaltpræparatet og jernnaphthenatpræparatet med en særskilt fremstillet smelteblanding af tjæreolie, ferrichlorid og naphthalen.

35

Inden markedsføring af produkterne tilsættes sædvanligvis petroleum for herved at opnå en stabil blanding, der lettere forenes med brændstoffet.

0

Blandingsforholdet af de indgående bestanddele ligger normalt inden for følgende intervaller for de anvendte præparater med indhold af de specificerede aktive bestanddele:

5

- | | |
|---|----------|
| 1) præparat indeholdende mangansalte af alifatiske syrer | 10-100 l |
| 2) højt kogende tjæreolie | 1-3 l |
| 3) naphthalen | 5-15 kg |
| 4) jernnaphthenatpræparat | 0-90 l |
| 5) ferrichlorid | 0-5 kg |
| 6) præparat indeholdende calciumsalte af alifatiske syrer | 0-80 l |

10

Beregnet på indholdet af de aktive bestanddele i brændstoffet antages det, at blandingsforholdet er som følger, idet det må understreges, at beregningerne er behæftet med usikkerhed og kun må betragtes som illustrerende.

15

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1) mangansalte af alifatiske syrer (beregnet som Mn) | 0,008-0,08 kg/ton brændstof |
| 2) højt kogende tjæreolie | 0,009-0,09 kg/ton brændstof |
| 3) naphthalen | 0,04 -0,12 kg/ton brændstof |
| 4) jernnaphthenatpræparat (regnet som Fe-indhold) | 0-0,05 kg/ton brændstof |
| 5) ferrichlorid | 0-0,04 kg/ton brændstof |
| 6) calciumsalte af alifatiske syrer (regnet som Ca-indhold) | 0-0,03 kg/ton brændstof |

20

25

Ved forbrænding af fuelolie anvendes normalt en blanding af alle 6 bestanddele.

30

Ved forbrænding af gasolie anvendes normalt et additiv uden indhold af komponent 6)

35

Ved forbrænding af dieselolie og ved tilsætning til motor-dieselolie anvendes normalt et additiv uden indhold af komponent 6). Der kan dog være tilfælde, hvor tilsætning af en mindre mængde calciumsalte af alifatiske syrer må foretrækkes, idet man herved opnår en løsning af belægninger herunder hårde belægninger i hele maskineriet.

0

Additivet ifølge opfindelsen antages at virke på den måde, at det nedsætter brændstoffets overfladespænding, hvilket bevirker, at der opnås en bedre forstøvning og derved en bedre drift med færre driftstop.

5

Det menes, at årsagen til soddannelse ved forbrænding af flydende brændstof er, at de forstøvede brændstofdråber er for store. De kan således ikke nå at forbrænde fuldstændigt og går i delvis uforbrændt tilstand gennem kedelen og sætter sig i 10 rør og på øvrige hedeblader i form af sod. Oliekokks dannes ligeledes på grund af for store brændstofdråber, idet olien i disse dråber når at blive varmet op til en temperatur, hvor de kan forkokse, før dråben bliver udbrændt. De dannede oliekokspartikler kan ikke brænde under de herskende forhold og 15 medføres derfor i røggassen. Ved anvendelse af additivet ifølge opfindelsen opnås der en finere forstøvning af brændstoffet, hvorved man sikrer sig en langt mere fuldstændig forbrænding end den, der kan opnås, når brændstoffet forbrændes i form af større dråber. Ved forstøvning af finere dråber sikres 20 den fuldstændige forbrænding ved, at der lettere holdes en høj temperatur overalt i de dannede minidråber. Man undgår således den lavere temperatur, som vil findes i centrum af større dråber under forbrænding af sådanne. Den fuldstændige forbrænding sikrer, at der ikke går uforbrændte urenheder 25 gennem systemet, og man sikrer sig således mod såvel belægninger som skadelige udslip. Den effektive forstøvning af brændstoffet gør det muligt at køre med reduceret lufttilførsel uden derved at forhindre den fuldstændige forbrænding. Med den reducerede lufttilførsel opnås et forøget CO_2 -indhold i røggassen, hvilket kendetegner optimal forbrænding og virknings- 30 grad.

35

Ved anvendelse af additivet ifølge opfindelsen til fuelolie tilsættes der sædvanligvis én liter petroleumholdigt additiv til én ton fuelolie. Ved en sådan tilsætning kan man nedsætte den temperatur, man normalt forvarmer olie til før forbrændingen. En sådan forvarmning sker oftest ved elektrisk opvarmning og er dyr. Alene den herved opnåede energibesparelse er så stor, at omkostningerne til additivet dækkes heraf.

0

I visse tilfælde kan det være ønskeligt at undgå nedsættelse af foropvarmningstemperaturen, idet man så i stedet opnår en mere fuldstændig forbrænding med deraf følgende "bedre resultater på kedelen".

5

Anvendelsen af additivet ifølge opfindelsen i anlæg til forbrænding af fuelolie giver en reduktion af dannelsen af sod, oliekok, slagger og svovlsyre. Derved sikres mod dannelse af varmeisolerende belægninger i kedelen, således at man sikrer sig en god virkningsgrad. Desuden nedsættes korrosionsskaderne på røggassiden, og eventuelt tilstedeværende vand emulgeres i olien. Der opnås således alt i alt en ren og tør kedel med længere levetid, og anlægget bliver mere stabilt i drift og kræver mindre vedligeholdelse.

15

Ved tilsætning af additivet ifølge opfindelsen til gasolie anvendes ligeledes ca. 1 liter petroleumholdigt additiv pr. ton olie. Additivet forhindrer udskillelse af paraffin, holder tanke, rør og filtre rene, emulgerer eventuelt i olien tilstedeværende vand eller ved kondensation dannet vand, og beskytter mod korrosion. Additivet giver en frostsikring ned til -18°C . Der sikres en forbedret forstøvning og dermed fuldstændigere forbrænding, hvorved man forhindrer aflejring af sod og koks. Ved anvendelse i dieselmotorer nedsætter den renere forbrænding brændstofforbruget og slitagen.

25

Additivet ifølge opfindelsen er også velegnet til at blive sat til dieselolie, der anvendes i såvel stationære som mobile dieselmotorer, f.eks. skibsmotorer. Sædvanligvis tilsættes 1 liter petroleumholdigt additiv pr. ton dieselolie. Additivet forhindrer udskillelse af paraffin, giver en renere motor og gør det lettere at starte. Additivet giver en frostsikring ned til -18°C . Tanke, rør og filtre holdes rene. Additivet emulgerer eventuelt i dieselolien værende vand samt vand, der dannes ved kondensation. Desuden sikres mod korrosion i tanke, rør, pumper og ventiler. Der opnås en forbedret forstøvning med deraf følgende fuldstændigere forbrænding, hvilket betyder, at sod- og koksaflejringer forhindres. Herved opnås en nedsættelse af brændstofforbruget og mindre slitage i dieselmotorer.

30

35

0

Opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler samt forsøg.

Eksempel 1

5

Fremstilling af additiv til fuelolie.

40 l (ca. 36,8 kg) Calcium Siccato[®] (indeholdende ca. 1,825 kg Ca), 20 l (ca. 20 kg) Mangan Siccato[®] (indeholdende ca. 2 kg Mn) og 20 l (ca. 24 kg) af jernnaphthenatpræparatet "Nuodex[®] Dryer Jern" forenes under omrøring med en separat fremstillet smelteblanding af 2 l (ca. 2,32 kg) "antracenolie" (40% koger fra 330 til 400°C), 1 kg ferrichlorid og 12 kg naphtalen. Den resulterende blanding afkøles og blandes med 20 l petroleum. 1 liter af denne blanding doseres som additiv til 1 ton brændstof. Produktdata for dette additivprodukt er:

densitet: 0,96
udseende: brunlig væske
Flammepunkt: 58°C
lagerholdbarhed: ubegrænset

Eksempel 2

25

Fremstilling af additiv til gasolie.

40 l (ca. 40 kg) Mangan Siccato[®] (indeholdende ca. 4 kg Mn) og 40 l (ca. 48 kg) af jernnaphthenatpræparatet "Nuodex[®] Dryer Jern" forenes under omrøring med en separat fremstillet smelteblanding af 2 l (2,32 kg) "antracenolie" (40% koger fra 330 til 400°C), 1 kg ferrichlorid og 12 kg naphtalen. Den resulterende blanding afkøles og blandes med 20 liter petroleum. 1 liter af denne blanding doseres som additiv til 1 ton brændstof. Produktdata for dette additivprodukt er:

densitet: 0,90
udseende: brunlig væske
Flammepunkt 55°C
lagerholdbarhed: ubegrænset

0

Eksempel 3

Fremstilling af additiv til dieselolie.

5

70 l (ca. 70 kg) Mangan Siccato[®] (indeholdende ca. 7 kg Mn) og 10 l (ca. 12 kg) af jernnaphthenatpræparatet "Nuodex[®] Dryer Jern" forenes under omrøring med en separat fremstillet smelteblanding af 2 l (2,32 kg) "antracenolie" (40% koger fra 330 til 400°C), 1 kg ferrichlorid og 12 kg naphtalen.

10

Den resulterende blanding afkøles og blandes med 20 liter petroleum. 1 liter af denne blanding doseres som additiv til 1 ton brændstof. Produktdata for dette additivprodukt er:

densitet: 0,85

udseende: brunlig væske

15

flammpunkt: 55°C

lagerholdbarhed: ubegrænset

Den overraskende gunstige effekt, der opnås med additiver ifølge opfindelsen, godtgøres af følgende forsøg:

20

Forsøg 1

25

Ved forsøgene sammenlignedes en fuelolie med 1 liter af det petroleumsholdige additiv, som fremstillet i eksempel 1, pr. ton fuelolie og fuelolie uden additiv.

Kedelen kørtes med 80% belastning, og der blev på intet tidspunkt under forsøgene foretaget kedeljustering.

30

Der blev foretaget to forsøg uden additiv (forsøg a og forsøg b) og to forsøg med additiv (forsøg c og forsøg d). De opnåede resultater fremgår af den efterfølgende tabel 1.

35

0

Tabel 1

5	Forsøg		uden additiv		med additiv	
			a	b	c	d
	Røggastemperatur	°C	209	209	211	211
	CO ₂ -indhold	%	13,90	14,03	13,80	13,85
	Indfyret oliemængde	kg/h	211,6	211,6	211,6	211,6
10	Faststofkoncentration i røggas pr. kg olie	g/kg	4,57	4,54	1,52	1,56
	SO ₂ -koncentration i røggas	mg/m ³ n,t	3960	4000	3930	3950
	Sodtal (Bacharach)		5	5	2	2
15	Dosering	0/00	0	0	1	1

Forsøg 2

20 Ved et tilsvarende forsøg som forsøg 1, men under anvendelse af et additiv med 20 liter Calcium Siccato[®], og idet der tilsættes 50 liter petroleum, opnåedes de i tabel 2 viste resultater.

25

Tabel 2

30	Forsøg		uden additiv	med additiv
			e	f
	Røggastemperatur	°C	210	210
	CO ₂ -indhold	%	13,9	13,9
	Indfyret oliemængde	kg/h	210	210
	Faststofkoncentration i røggas pr. kg olie	g/kg	4,6	1,5
35	SO ₂ -koncentration i røg- gas	mg/m ³ n,t	3900	3600
	Sodtal (Bacharach)		5	2
	Additiv dosering	0/00	0	2

0

Som det fremgår af tabel 1 og tabel 2 er der opnået væsentlige reduktioner i faststofemissionen, som sammen med reduktionen i sodtallet bevirker en bedre driftsøkonomi på kedelanlægget. Resultaterne er opnået uden justering af brænderen, idet det
5 alene har været hensigten at vise additivets effekt til emissionsreduktion.

10

Da emissionen under additivdosering er lavere end Miljøstyrelsens vejledende grænseværdi på 2,5 g/kg olie, kan der ved efterregulering af brænderen opnås bedre driftsøkonomi (højere CO₂-procent) under normale daglig drift.

15

Som nævnt blev der under forsøgene ikke foretaget kedeljusteringer, og det ses, at de opnåede CO₂-tal i det væsentlige er uændrede. Ved passende kedeljustering kan CO₂-indholdet optimeres.

Forsøg 3

20

Tre forskellige fuelolieanlæg blev afprøvet uden tilsætning af additiv af nogen art. CO₂-indholdet i røggassen målt til ca. 12,5% og sodtallet (Bacharach) til ca. 5.

25

De samme anlæg afprøvedes med tilsætning af 8% vand. Resultaterne var her: CO₂-indhold 13,5%. Sodtal 3-4.

30

Ved tilsætning af additiv ifølge eksempel 1 (1 liter petroleumsholdigt additiv pr. ton olie) opnåedes følgende værdier: CO₂-indhold på 14,5% og sodtal på 2-3.

35

Det skal bemærkes at der ikke blev foretaget justeringer ved de tre forsøg.

Det er kendt teknik at forøge CO₂-indholdet ved at indemulgere vand i flydende brændstof. Det ses, at additivet ifølge opfindelsen har en endnu bedre forøgende virkning på CO₂-indholdet.

Ved at undgå anvendelsen af vand nedsættes risikoen for kalkaflejringer og heraf følgende vedligeholdelse.

0

En yderligere fordel ved anvendelse af additivet ifølge opfindelsen er at man undgår dyre emulgeringsanlæg, således som det kendes ved tilsætning af vand, idet additivet blot kan hældes i tanken eller doseres på anden simpel måde.

5

Ved anvendelse af additivet ifølge opfindelsen undgår man de ellers hyppige rensninger. Det er så at sige unødvendigt at rense, og hvis man endelig finder det ønskeligt, er det tilstrækkeligt at foretage rensningen, når anlægget alligevel er standset af andre årsager.

10

Ved de gennemførte forsøg var kedelerne renere efter brug af additivet ifølge opfindelsen end ved forsøgenes start.

15

Forsøg 4

Et konventionelt gasolieanlæg arbejdede tidligere med et CO₂-indhold i røggassen på ca. 13% og et sodtal på 1-2.

20

Efter anvendelse af additivet ifølge eksempel 2 (1 liter pr. ton gasolie) arbejdede anlægget med et CO₂-indhold på ca. 14,5% og et sodtal på 0-1.

25

Ved det første besøg af skorstensfejer efter at man var begyndt at bruge additivet ifølge opfindelsen bemærkede denne, der ikke havde kendskab til at man var begyndt at bruge additivet, at skorstenen overraskende var helt tør, og at det kun var en meget lille mængde faste stoffer, der skulles fjernes for nede i skorstenen.

30

Man kunne endvidere konstatere, at kedelen nu, i modsætning til før anvendelsen af additiv, arbejdede støjsvagt og lugtfrit.

35

Forsøg 5

En ældre dieseldrevet lastbil havde tidligere startproblemer, og sædvanligvis havde bilen en voldsom udstødning.

0

Efter tilsætning af 1 liter af additivet ifølge eksempel 3 pr. ton dieselolie kunne man efter ca. 8 timers kørsel konstatere, at der ikke længere var startproblemer og ingen osende udstødning. Desuden kunne det tydeligt mærkes, at bilen trak bedre.

5

10

15

20

25

30

35

0

P a t e n t k r a v

5

1. Additiv til flydende brændstof, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en kombination af

10

- 1) mangansalte af alifatiske syrer,
- 2) højt kogende tjæreolie, og
- 3) naphthalen

i blanding med 0, 1 eller flere af følgende yderligere bestanddele

15

- 4) jernnaphthenat,
- 5) ferrichlorid, og
- 6) calciumsalte af alifatiske syrer.

20

2. Additiv ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som bestanddel 1) anvendes mangansalte af forgrenede alifatiske syrer med 8-9 carbonatomer, og som bestanddel 2) anvendes en højt kogende tjæreolie kvalitet, der indeholder polyaromatiske hydrocarboner, og hvoraf 35-50%, fortrinsvis ca. 40% destillerer ved temperaturer op til 400°C.

25

3. Additiv ifølge krav 1 eller 2, til fuelolie, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder alle de 6 bestanddele.

30

4. Additiv ifølge krav 1 eller 2, til gasolie, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en kombination af bestanddelene 1) - 5).

35

5. Additiv ifølge krav 1 eller 2 til dieselolie, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en kombination af bestanddelene 1) - 5).

6. Additiv ifølge krav 1 eller 2 til dieselolie, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder alle de 6 bestanddele.

0

7. Additiv ifølge krav 1, 2, 3 eller 6, k e n d e t e g n e t ved, at det som bestanddel 6) indeholder calciumsalte af forgrenede alifatiske syrer med 8-9 carbonatomer.

5

8. Additiv ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de aktive bestanddele indgår i sådanne mængder at der efter tilsætning til brændstoffet vil være et indhold pr. ton brændstof på

10

0,008-0,08 kg af bestanddel 1) beregnet som Mn,

0,009-0,09 kg af bestanddel 2),

0,04-0,12 kg af bestanddel 3),

15

0-0,05 kg af bestanddel 4) beregnet som Fe-indhold,

0-0,04 kg af bestanddel 5), og

20

0-0,03 kg af bestanddel 6) beregnet som Ca-indhold.

9. Additiv ifølge krav 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at det som bestanddel 1) indeholder Mangan Siccato[®].

25

10. Additiv ifølge krav 1-3, 6-8 eller 9, k e n d e t e g n e t ved, at det som bestanddel 4) indeholder "Nuodex[®] Dryer Jern" og/eller som bestanddel 6) indeholder Calcium Siccato[®].

30

35