



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 538**

51 Int. Cl.:  
**C10L 10/04** (2006.01)  
**C10L 1/00** (2006.01)  
**C10L 1/12** (2006.01)  
**F23J 7/00** (2006.01)  
**F23K 5/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02713174 .7**  
96 Fecha de presentación : **20.03.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1375631**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Aditivo para combustible para prevenir la escorificación y método para la combustión de combustible.**

30 Prioridad: **23.03.2001 JP 2001-84134**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.06.2011**

73 Titular/es: **TAIHO INDUSTRIES Co., Ltd.**  
**21-44 Takanawa 2-chome**  
**Minato-ku, Tokyo 108-0074, JP**

72 Inventor/es: **Shouji, Masaki;**  
**Onozawa, Teruo y**  
**Nakai, Shigeru**

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 361 538 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Aditivo de combustible antiescorificación y procedimiento para la combustión de combustible

5 Campo técnico:

[0001] Esta invención se refiere a un aditivo de combustible antiescorificación que es capaz de evitar la escorificación, un fenómeno provocado por la ceniza en un combustible con un contenido de ceniza tan grande como sucede en varios tipos de combustible representados por el carbón y el coque de petróleo mientras el combustible se encuentra en proceso de combustión, y a un método para la combustión de dicho combustible.

10 Antecedentes de la técnica:

[0002] Calderas, calderas de recuperación y varios tipos de hornos de calentamiento que usan como combustible carbón, coque de petróleo o derivados del petróleo y varios tipos de incineradores que emplean para la combustión diversos tipos de desperdicios y neumáticos gastados se les conoce por su tendencia a producir escorias atribuibles a la ceniza en el combustible o los desperdicios y, como consecuencia del aumento de tales escorias, producen escorificación (fenómeno de bloqueo).

[0003] Con el objetivo de evitar problemas de este tipo, ha estado en boga la práctica de adoptar medidas tales como ensanchar los espacios entre tuberías de agua adyacentes en las calderas y proveer a tales calderas con numerosos sopladores de hollín. A pesar de estos esfuerzos, factores adversos tales como el deterioro del combustible, la variación de la combustión y la variación de la carga, han dado como resultado posiblemente que se limite la duración de la operación continua de tales calderas a un mes aproximadamente, dependiendo del contenido de ceniza del combustible y el punto de fusión de la ceniza formada. Puesto que estas calderas tienden a producir la escorificación al final, ha sido necesario el trabajo de suspender la operación, enfriar el horno interior y mondar y deshacerse de las escorias.

[0004] Para hacer frente a estos obstáculos, se han realizado hasta ahora intentos de contener la escorificación añadiendo un combustible dado o inyectando en una combustión gases como aquellos aditivos para combustible que se forman mediante la dispersión en agua o aceite de un compuesto de metal tal como un alcalinotérreo, hidróxido de magnesio, acetato magnésico, hidróxido cálcico, carbonato cálcico o dolomita, o un compuesto de hierro representado por la fórmula,  $m\text{FeO}_n\text{Fe}_2\text{O}_s$  (donde m y n representan números distintos de 0), como se describe en JP-A SHO 61-250416 y JP-A SHO 62-77508.

[0005] Los aditivos de combustible convencionales mencionados arriba muestran una función eficaz en combustibles que tienen un contenido de ceniza relativamente pequeño. Específicamente, son capaces de impedir la escorificación alterando la calidad de la ceniza adherida a una tubería de agua como resultado de elevar el punto de fusión de la ceniza, reblandeciendo de la ceniza y confiriendo un color negro a la ceniza.

[0006] En el caso de un combustible con un gran contenido de ceniza como típicamente se encuentra en el carbón y un combustible que produce una ceniza de combustión de un punto de fusión particularmente bajo como se ha encontrado en el carbón Prima, por ejemplo, la ceniza depositada en las tuberías de agua como resultado de la combustión del combustible se da en una cantidad copiosa. La ceniza se adhiere ocasionalmente a una tubería de agua o a la pared de la cañería rápidamente como escorias gigantescas y además tiende a fomentar el aumento de escorias gigantescas al absorber las partículas de ceniza a la deriva, con el resultado de que la escorificación ya no será contenida fácilmente ni siquiera cuando el aditivo de combustible convencional se añade en una cantidad generosamente mayor.

[0007] La descripción de la patente GB-A-1 005 957 divulga un complejo de aceite dispersible, pero no soluble, de un óxido metálico hidratado y un ácido graso, y un proceso para fabricar el mismo, donde el óxido metálico y el ácido graso están unidos mediante un catión básico. El complejo que contiene este óxido metálico coloidal se usa como un aditivo de combustible, particularmente para aceites combustibles residuales. También se aborda en este documento las sales metálicas de ácidos grasos llamados jabones metálicos, que característicamente son insolubles en agua, pero solubles en aceite.

[0008] US-A-3 343 908 divulga un proceso que comprende la introducción de una distribución fina de un material básico y un material de óxido ácido finamente dividido seleccionado de un grupo que comprende, entre otros, dióxido de silicio, teniendo la mezcla un área de superficie de al menos  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , en gases de combustión. Dicho proceso se diseña para eliminar trióxido de sulfuro de los gases de combustión. También se analizan los intentos fallidos precedentes de enlazar las impurezas de trióxido de sulfuro con óxido de magnesio o compuestos tales como la dolomita para reducir su incidencia en gases de escape.

- 5 [0009] GB-A-1 189 356 divulga un aditivo de combustible que se puede proporcionar como una dispersión de componentes activos en una fase oleosa o como una emulsión acuosa de tales componentes. Uno de los componentes puede ser sílice coloidal. Cantidades muy pequeñas del aditivo de sílice coloidal se añaden al componente principal (que comprende aluminio, magnesio, manganeso y hierro), y éste puede ser utilizado en una composición de combustible para reformar/rectificar la formación de escoria. Cantidades muy pequeñas de sílice coloidal se añaden con respecto a los componentes principales. También se aborda la adición al combustible de dosis masivas de materiales que finalmente no resultaron rentables o no tuvieron éxito en mejorar las características de la formación de escoria, tales como óxidos, hidróxidos, carbonatos y otras sales de ciertos metales, al igual que arcillas tales como dolomita, talco y magnesio.
- 10 [0010] Hasta la fecha, no se han descubierto medios para evitar eficazmente la escorificación que se produce durante la combustión de un combustible con un gran contenido de ceniza. Esta invención está dirigida a proporcionar un aditivo de combustible que sea capaz de evitar eficazmente la escorificación que ocurre durante la combustión de un combustible con un gran contenido de ceniza o un combustible que produzca una ceniza de combustión de un punto de fusión bajo como se ha descrito anteriormente y un método para la combustión de combustible.
- 15 Descripción de la invención:
- [0011] El aditivo de combustible antiescorificación según esta invención está formado por una composición que se obtiene dispersando en agua y/o aceite uno o más compuestos de sílice, invariablemente de la forma de partículas ultrafinas que tienen un diámetro de partícula en la gama de 3 a 200 nm. El término mencionado arriba "diámetro de partícula" significa un diámetro de partícula primario medio al que se hará referencia brevemente como "diámetro de partícula."
- 20 [0012] El aditivo de combustible contiene además un compuesto de metal alcalino ( $R = Na$  o  $K$ ).
- [0013] El aditivo de combustible puede comprender un 15 a 50% en peso de compuestos de sílice, no más de un 2% en peso de un compuesto de metal alcalino como reducido a la concentración  $R_2O$ , no más de un 12% en peso de un tensioactivo y el equilibrio de agua y/o aceite.
- 25 [0014] El aditivo de combustible puede además contener de un 1 a un 10% en peso de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en compuestos de magnesio, compuestos de hierro y compuestos de calcio.
- [0015] El aditivo de combustible puede además contener una composición obtenida mediante la dispersión en aceite de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en  $FeO \cdot nFe_2O_3$  (donde  $n$  representa un número distinto de 0),  $Mg(OH)_2$  y  $CaCO_3$  invariablemente de la forma de partículas finas que han experimentado un tratamiento de adsorción con uno o más ácidos seleccionados de entre el ácido nafténico, ácido isoesteárico y ácidos insaturados grasos del  $C_{12}$  al  $C_{22}$  y que miden de 5 a 50 nm de diámetro de partícula y/o una composición obtenida mediante la dispersión en agua con la ayuda de un tensioactivo hidrosoluble de los mismos compuestos en una proporción de no más de un 15% en peso cuando se reduce a la concentración del óxido ( $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ).
- 30 [0016] El método para la combustión de un combustible según esta invención comprende un paso de someter un gasóleo líquido o un combustible sólido que incorpora en sí la adición de combustible a combustión.
- [0017] En el método para la combustión de un combustible, el aditivo de combustible se incorpora o se añade en el modo de inserción a granel de corta duración intermitente en una cantidad en la gama de 5 a 50% en peso basado en la cantidad de cenizas a la deriva que surgen durante el proceso de combustión de la ceniza contenida en el gasóleo líquido o combustible sólido durante el proceso de introducción del aditivo de combustible, en el horario programado de una a tres veces diarias empleando cada vez un periodo breve en la gama de 0,5 a 2 horas. Como resultado, los problemas provocados por la ceniza del combustible pueden evitarse eficazmente.
- 35 [0018] Los actuales inventores han descubierto que, ayudando a la combustión de un gasóleo líquido o un combustible sólido mediante el uso de un aditivo de combustible de una composición específica que tenga un diámetro de partícula mínimo, es posible disminuir la resistencia de la ceniza formada y permite barrer fácilmente esta ceniza como con un flujo de hollín.
- 40 [0019] Debido a esta ayuda a la combustión asociada con el método para que la combustión recurra a tal adición a granel de corta duración concentrada como nunca se ha materializado hasta la fecha, se ha tenido éxito en evitar problemas tales como la escorificación que ocurre durante la combustión de un combustible con un gran contenido de ceniza como ocurre en el carbón o en un combustible que contiene una ceniza con un punto de fusión bajo.
- 45 [0020] Como resultado, ha sido posible separar y retirar fácilmente la ceniza que se adhiere rápidamente a una cañería y escorias gigantescas con un soplador hollín, mejorar el rendimiento de absorción térmica mediante una superficie de transferencia de calor, mitigar la corrosión a alta temperatura y la corrosión a baja temperatura, contener la formación de carbono sin quemar,  $SO_x$  y  $NO_x$ , y permitir que la caldera continúe operando de manera estable durante mucho tiempo.
- 50
- 55

Breve descripción de los dibujos:

[0021]

La Fig. 1 es una imagen conceptual de una de las partículas de sílice coloidales dispersas en un líquido cuando la sol. de sílice se usa como un aditivo de combustible.

5 La Fig. 2 es imagen conceptual de la partícula de sílice coloidal de la figura 1 después de la adhesión parcial de un metal alcalino a la misma.

La Fig. 3 es un diagrama esquemático de un aparato de combustión usado en la prueba para la combustión del ejemplo 2.

Mejor modo de realización de la invención:

10 [0022] El aditivo de combustible de esta invención es una composición que ha dispersado en un estado estable en agua y/o aceite uno o más compuestos seleccionados a partir del grupo que consiste en compuestos de aluminio, compuestos de sílice, compuestos de titanio y compuestos de circonio, invariablemente de la forma de partículas ultrafinas con un diámetro de partícula en la gama de 3 a 200nm. Tales compuestos particularmente dispersos (casi disueltos) en agua están disponibles comercialmente respectivamente como sol. de alúmina, sol. de sílice, sol. de titanio y sol. de circonio. Preferiblemente, las partículas ultrafinas tienen un diámetro en la gama de 10 a 100 nm. Cuando el compuesto tiene un diámetro de partícula más grande que el límite superior de la primera gama mencionada, es incapaz de producir un efecto antiescorificación completamente satisfactorio.

15 [0023] Las partículas ultrafinas, debido a la menudencia del diámetro, pueden dispersarse fácilmente en un estado estable incluso en aceite. Como ejemplos concretos de aceites que se pueden usar para esta dispersión se pueden citar los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, tales como queroseno, benceno crudo, aceite pesado de grado A y metilnaftalina.

20 [0024] Además, el aditivo de combustible de esta invención puede comprender la composición mencionada que contiene no más de un 2% en peso de un compuesto de metal alcalino ( $R = Na$  o  $K$ ) como reducido a la concentración  $R_2O$  y, consecuentemente, pueden contribuir a aumentar la adhesividad del componente de la solución a una cañería o a la pared de la cubierta de cañerías y a impartir una alta porosidad a las cenizas.

25 [0025] Las soluciones disponibles comercialmente contienen un compuesto de metal alcalino en cantidades diminutas como impureza. El sílice sintético coloidal, por ejemplo, contiene generalmente de un 0,05 a un 0,7% en peso de  $Na_2O$  y una cantidad diminuta de no más de un 0,1% en peso de  $K_2O$ , en relación de un 20 a un 50% en peso de  $SiO_2$ .

30 [0026] Cuando el aditivo de combustible es una emulsión en agua o aceite-agua (tipo de agua en aceite y tipo de aceite en agua), se puede incorporar en ella como metal alcalino, además de la impureza en la solución, una cantidad diminuta de silicato soluble, tal como silicato sódico o silicato de potasio, o una sustancia hidrosoluble, tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico o un compuesto de carbonato.

35 [0027] Cuando el aditivo de combustible es una sustancia de tipo aceite, se le puede incorporar una cantidad diminuta de una sal de metal alcalino soluble en el aceite, tal como sulfonato sódico de petróleo, naftalato de sodio o potasio octilato.

40 [0028] El aditivo de combustible de esta invención ha dispersado en agua y/o aceite en un estado estable uno o más compuestos de sílice, invariablemente de la forma de las partículas ultrafinas en una proporción en la gama de un 15 a un 50% en peso, además en sí no más de un 2% en peso de un metal alcalino ( $R = Na$  o  $K$ ) como reducido a la concentración de  $R_2O$ . Opcionalmente, con motivo de aumentar la miscibilidad emulsiva con un gasóleo o la humectabilidad en un combustible sólido, la adición de combustible puede incorporar en sí no más de un 12% en peso de un tensioactivo para elevar la estabilidad de la dispersión.

45 [0029] Como ejemplos concretos del tensioactivo utilizable para esta incorporación, se pueden citar los tensioactivos aniónicos tales como los sulfonatos de alilo de alquilo, ésteres sulfúricos de alquilo, acetatos de éter de alquilo de polioxietileno, dialquil sulfosuccinatos, ésteres sulfúricos de alquilo de polioxietileno y ésteres fosfóricos de alquilo de polioxietileno; y agentes tensioactivos no iónicos, tales como éteres de alquilfenol de polioxietileno, ésteres de ácido graso de polioxietileno, éteres de alcohol de polioxietileno, ésteres de ácido graso de sorbitán de polioxietileno, ésteres de ácido graso de sorbitol de polioxietileno, ésteres de glicerina ricos en ácido grasos, aminas de alquilo de polioxietileno y alquilolamidas.

50 [0030] Además, el aditivo de combustible de esta invención puede, por ejemplo, evitarle o contenerle varios problemas a la combustión mediante la incorporación en sí de un 1 a un 10% en peso de un compuesto de magnesio, un compuesto de hierro o un compuesto de calcio. Estos compuestos no necesitan ser restringidos en particular. El compuesto de magnesio, por ejemplo, puede ser un compuesto de magnesio hidrosoluble, tal como nitrato de magnesio o acetato magnésico. Aunque el hidróxido de magnesio generalmente tiene un diámetro de partícula de no más de 10  $\mu m$ , se prefiere para esta incorporación que se usen en forma de partículas ultrafinas de 3 a 200 nm de diámetro como los compuestos de aluminio, compuestos de sílice, compuestos de titanio y compuestos de circonio. Además, el aditivo de combustible puede incorporar en sí un espesante orgánico o inorgánico, tal como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, bentonita o sepiolita. Particularmente cuando se usa un compuesto de

magnesio, un compuesto de hierro o un compuesto de calcio con un diámetro grande, es eficaz para evitar la sedimentación de las partículas gruesas.

5 [0031] El aditivo de combustible de esta invención es capaz de evitar o contener varios obstáculos en la combustión mediante la incorporación en sí de una composición obtenida mediante la dispersión en aceite y/o agua de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consisten en  $\text{FeO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  (donde  $n$  representa un número distinto a 0),  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{CaCO}_3$  invariablemente de la forma de partículas finas que han experimentado un tratamiento de adsorción con uno o más ácidos seleccionados de entre el ácido nafténico, el ácido isoesteárico y los ácidos grasos insaturados del  $\text{C}_{12}$  al  $\text{C}_{22}$  o ácidos grasos saturados y que miden de 5 a 50 nm de diámetro de partícula en una proporción de no más de un 15% en peso como reducidos a la concentración de óxido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ).

10 [0032] Cuando las partículas finas que han experimentado el tratamiento de superficie de adsorción y se usan para la incorporación son particularmente aquellas de óxido de hierro, estas le confieren un color negro a las cenizas formadas en el horno, potencian la absorción térmica, contienen por tanto la subida de la temperatura del gas, y permiten que una caldera continúe en un estado estable durante mucho tiempo.

15 [0033] Cuando las partículas finas que han experimentado el tratamiento de superficie de adsorción se dispersan en el aditivo de combustible, es admisible el uso de un tensioactivo hidrosoluble como un agente de dispersión. Como ejemplos concretos del tensioactivo hidrosoluble se pueden citar sulfonatos de sodio de alquilbenceno, sodio alquilsulfato, sodio de polioxietileno alquilsulfato y sales sódicas de ácidos grasos del  $\text{C}_{12}$  al  $\text{C}_{22}$ .

[0034] Ahora, la operación del aditivo de combustible de esta invención se describirá más abajo en referencia a su aplicación a la sol. de sílice acuoso, por ejemplo.

20 [0035] La sol. de sílice es una solución de sílice coloidal con partículas ultrafinas de anhídrido de silicato de alto peso molecular dispersas en agua. La Fig. 1 es una representación conceptual de una de dichas partículas de sílice coloidales dispersas en la solución.

25 [0036] Estas partículas de sílice coloidal son esferas casi reales amorfas y están dispersas en agua semipermanentemente en un estado muy estable. Cuando dicha sol. de sílice es añadida concéntricamente a un horno de combustión, se convierte en partículas de sílice esféricas muy diminutas y en compuestos de partículas de sílice esféricas como resultado de la evaporación del componente de agua de la solución. Los compuestos tienen también forma esférica. Parte de los compuestos se adhieren a las paredes de las cañerías de agua y forman una película delgada resbaladiza y esférica densa que tiene una propiedad de desmoldeo y otra parte de los compuestos se adhieren a las superficies de las partículas viscosas de ceniza de combustión y reducen la pegajosidad de la ceniza.

30 [0037] En este caso, añadiendo un metal alcalino en una cantidad diminuta al sílice formado de partículas esféricas ultrafinas, el sílice, que intrínsecamente tiene un punto de fusión alto y una propiedad adhesiva baja, puede ser eficazmente depositado para tuberías de agua y la pared de un horno con tuberías de agua. Otra parte del sílice es capaz de adherirse eficazmente a y recubrir la superficie de las partículas viscosas de la ceniza de combustión y consecuentemente reducir la viscosidad de la ceniza que se acumula. El metal alcalino tiene que ser dispersado en una cantidad diminuta en la superficie de las partículas de sílice esféricas o en la superficie de los componentes de partículas de sílice esféricas para mejorar la propiedad adhesiva del sílice. Si el metal alcalino está presente en una cantidad excesiva, el exceso aumentará demasiado la viscosidad de las partículas de sílice e inevitablemente reducirá el punto de fusión de la ceniza depositada. La concentración de  $\text{R}_2\text{O}$  preferida, por lo tanto, está en la gama de un 0,1 a un 1% en peso. La Fig. 2 es una figura conceptual de una partícula de sílice que tiene un metal alcalino parcialmente depositado sobre la misma.

35 [0038] Las partículas de sílice esféricas añadidas todas de una sola vez en una cantidad grande son capaces de penetrar en los poros de la ceniza depositada y debilitar completamente la ceniza depositada. Conforme esta fragilización avanza, la acción del sílice esférico para mejorar el deslizamiento, llamado el efecto microapoyo, permite pulverizar las escorias.

40 [0039] Además, estas partículas de sílice sufren un proceso de cristalización de una estructura amorfa a una cristalina a una temperatura de aproximadamente  $1200^\circ\text{C}$ . En este tiempo, puesto que las moléculas de agua atrapadas en una cantidad diminuta en las partículas de la sol. de sílice y los compuestos de partículas de sílice y los grupos hidróxilos existentes fuera de estas partículas son bruscamente gasificados o si no transformadas, las partículas de sílice esféricas y compuestos de las mismas se expanden hasta formar una textura porosa y finalmente se hacen propensas a la ruptura en su conjunto.

45 [0040] Debido a los efectos de estas acciones manifestadas bien individualmente o en una forma combinada, las escorias son fácilmente mondadas de la superficie de pared y la superficie de una cañería mediante un soplado de hollín, por ejemplo.

55 [0041] Estas partículas de sílice están en la forma de partículas ultrafinas con un diámetro de partícula primaria en la gama de 3 a 200 nm mencionados arriba. Se ha descrito ya el hecho de que las partículas de sílice, cuando adquieren un diámetro más grande que el límite superior de esta gama, ya no son capaces de producir un efecto de prevención de la escorificación completamente satisfactorio. Cuando las partículas de cuarzo tienen un diámetro de partícula grande de varios  $\mu\text{m}$ , éstas revelan una distribución de diámetro de partícula grande y experimentan una

irregularidad en la forma entre las partículas individuales porque se fabrican triturando cuarzo cristalino. Cuando son añadidas concéntricamente en el horno de combustión, el agua que contienen termina la evaporación fácil y rápidamente porque tienen un diámetro de partícula grande y una distribución de tamaño amplia y son irregulares en su forma. Como resultado, las partículas de sílice simplemente se convierten en compuestos de partículas de sílice sin transformarse en esferas. Se infiere que, puesto que estos compuestos son incapaces de inducir la expansión a pesar de su deficiencia en resistencia, no adoptan ninguna textura porosa, manifiestan un efecto que apenas diluye las incrustaciones y no llegan a evitar la escorificación.

[0042] El uso del aditivo de combustible de esta invención se puede realizar añadiendo continuamente el aditivo de combustible conjuntamente con un combustible dado. En el caso de un combustible líquido, puede ser inyectado a la fuerza en una canalización de combustible o inyectado proporcionalmente en un tanque de servicio. Cuando el aditivo de combustible tiene que ser añadido a un combustible sólido, particularmente al carbón, el aditivo de combustible puede ser eficazmente depositado al vacío en la superficie de las escorias añadiendo el aditivo de combustible directamente a un dispositivo de alimentación de carbón o al carbón en una correa de dispositivo de alimentación de carbón, triturando y amasando el aditivo de combustible y el carbón con un dispositivo de trituración de carbón (trituradora), provocando así la adhesión del aditivo de combustible a la superficie de las partículas de carbón finas y sometiendo la mezcla producida a combustión.

[0043] Luego, ideando un método para efectuar su adición específicamente, el aditivo de combustible es capaz de manifestar su efecto de manera más abundante y permite una reducción en la cantidad de consumo. Este método de adición consiste en la adición a granel de corta duración intermitente del aditivo de combustible en una cantidad en la gama de 5 a 50% en peso, basada en la cantidad de escorias acumuladas (ceniza) producidas en el proceso de combustión de la ceniza contenida en el combustible durante la introducción del aditivo de combustible, en el horario de tiempo de una a tres veces diarias usando cada vez un periodo breve en la gama de 0,5 a 2 horas. Mediante este método de adición, el efecto de prevención de la escorificación puede ser mejorado notablemente.

[0044] También en el caso del método que comprende añadir de manera continua el aditivo de combustible de esta invención conjuntamente con un combustible dado, la operación de este método es capaz de conferir una textura porosa a las escorias y consecuentemente reducir su resistencia. No obstante, este método experimenta un aumento en el consumo del aditivo de combustible debido a que no se puede esperar una reducción de la resistencia suficiente como para lograr una exfoliación fácil de la ceniza que se adhiere a menos que el aditivo de combustible se añada en una cantidad grande.

[0045] En el caso de la adición a granel intermitente implementada como se ha descrito anteriormente, la ceniza de resistencia satisfactoriamente baja se deposita en estratos durante la adición del aditivo de combustible y la ceniza de alta resistencia se deposita en estratos sobre el mismo durante la suspensión de esta adición. Incluso cuando la deposición de ceniza aumenta a cierto espesor, ya que el estrato de la ceniza de baja resistencia es mondado por el peso de la ceniza misma y mediante un soplado de hollín, puede quitarse conjuntamente con el estrato de la ceniza de alta resistencia. Como este método lleva a cabo una adición a granel concéntricamente en espacios breves de tiempo separados, la cantidad total de consumo es más pequeña que cuando la adición se realiza de forma continua. Por tanto, este método puede presentar un efecto mayor con una cantidad más pequeña de consumo.

[0046] Ahora, esta invención será descrita a continuación con referencia a ejemplos de funcionamiento. No obstante, cabe remarcar que esta invención no se limita a los ejemplos de funcionamiento siguientes.

**Ejemplo 1 (prueba básica):**

1. Ceniza usada para la prueba (escorias)

[0047] Las escorias formadas durante la combustión del carbón Prima en una caldera de carbón finamente dividido fueron finamente pulverizadas y la parte del polvo fino producido que pasó un filtro de criba 200 fue usada para la prueba.

1-1. Propiedad del carbón Prima

[0048]

Humedad inherente	6,2%
Contenido de ceniza	4,2%
Component volátil	40,4%
Carbono fijo	49,2%

1-2. Composición de las escorias (ceniza)

[0049]

SiO <sub>2</sub>	54,4%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,3%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,2%
CaO	2,9%
MgO	3,6%
Na <sub>2</sub> O	0,6%
K <sub>2</sub> O	1,9%
SO <sub>3</sub>	3,9%
Otros	1,2%

2. Método de ensayo

- 5 [0050] Las cenizas de muestra pulverizadas a un tamaño no mayor de 200 mesh y la composición aditiva (mostrada en el punto 3. abajo) añadida como un componente sólido respectivamente en proporciones de 5% y 10% fueron mezcladas íntegramente mediante agitación para obtener composiciones homogéneas, que fueron moldeadas en cilindros de 10mm de diámetro y 15mm de altura mediante el uso de un dispositivo de moldeo y fueron secadas a 100°C durante 24 horas.
- 10 [0051] Las muestras producidas fueron cada una calentadas bajo un microscopio de calentamiento a alta temperatura a un índice de temperatura en aumento de 20°C/min. y se evaluó visualmente su punto de reblandecimiento, punto de fusión y coeficiente de expansión. Después de esta prueba, se midió su resistencia al aplastamiento.
3. Aditivo usado para la prueba
- 15 Formulación 1 (comparativa)
- [0052] Sol. de sílice con un diámetro de partícula en la gama de 10 a 20 nm (40% como reducida a concentración de SiO<sub>2</sub>)
- Formulación 2 (comparativa)
- 20 [0053] Sol. de alúmina con un diámetro de partícula en la gama de 10 a 20 nm (20% como reducida a concentración de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Formulación 3 (comparativa)
- [0054] Mezcla de aceite para lámparas de partículas ultrafinas de titanio con un diámetro de partícula en la gama de 10 a 20 nm (10% como reducida a la concentración de TiO<sub>2</sub>)
- Formulación 4 (comparativa)
- 25 [0055] Mezcla de sol. de sílice y sol. de zirconio con un diámetro de partícula en la gama de 10 a 20 nm (35% como reducida a concentración SiO<sub>2</sub> y 10% como reducida a concentración de ZrO<sub>2</sub>)
- Formulación 5
- [0056] Sol. de sílice con un diámetro de partícula en la gama de 10 a 20 nm (40% como reducida a concentración de SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O = 0.6%)
- 30 Formulación 6 (comparativa)
- [0057] Solución acuosa con un 0,12% de hidróxido de potasio disuelto en sol. de alúmina con un diámetro de partícula en la gama de 10 a 20 nm (20% como reducida a concentración de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O = 0.10%)
- Formulación 7 (comparativa)
- 35 [0058] Compuesto acuoso de queroseno de partículas ultrafinas de dióxido de titanio con un diámetro de partícula en la gama de 20 a 50 nm (25% como reducido a concentración TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O = 0.5%)

Formulaciones 8 (comparativa)

[0059] Solución con un 0,3% de silicato soluble n°. 1 disuelta en una mezcla de sol. de sílice y sol. de zirconio con un diámetro de partícula en la gama de 20 a 60 nm (35% como reducido a concentración de SiO<sub>2</sub>, 10% como reducido a concentración de ZrO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O = 0,5%, H<sub>2</sub>O = 0,03%)

5 Formulación 9

[0060] Mezcla de sol. de sílice con un diámetro de partícula en la gama de 20 a 40 nm y dispersión acuosa de FeO · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n = 1) que ha experimentado un tratamiento de adsorción con ácido oleico y consecuentemente adquirió un diámetro de partícula en la gama de 10 a 15 nm, recurriendo la dispersión a un tensioactivo hidrosoluble (20% como reducida a concentración de SiO<sub>2</sub>, 10% como reducido a concentración Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,2% como reducido a concentración Na<sub>2</sub>O).

10

Formulación comparativa 1

[0061] Mezcla acuosa de dióxido de sílice con un diámetro de partícula en la gama de 1 a 5 μm (40% como reducido a concentración de SiO<sub>2</sub>)

Formulación comparativa 2

15 [0062] Mezcla acuosa de alúmina con un diámetro de partícula en la gama de 1 a 5 μm (30% como reducido a concentración de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Formulación comparativa 3

[0063] Mezcla acuosa de hidróxido de magnesio con un diámetro de partícula en la gama de 1 a 5 μm (40% como reducido a concentración de Mg(OH)<sub>2</sub>)

20 Formulación comparativa 4

[0064] Mezcla acuosa de hidróxido cálcico con un diámetro de partícula en la gama de 1 a 5 μm (35% como reducido a concentración de Ca(OH)<sub>2</sub>)

Vacío

Sin adición

25 [0065] 4. Los resultados de la prueba de las Formulaciones 1 a 9 y las Formulaciones comparativas 1 a 4 se muestran en la tabla 1.

[0066] 5. Resultados de la prueba

Tabla 1

Formulación	Cantidad de adición (%)	Elemento probado			
		Punto de reblandecimiento (°C)	Punto de fusión (°C)	Coefficiente de dilatación (%) *1)	Resistencia al aplastamiento (kg) *2)
Formulación 1	5	1240	1280	140	10,7
	10	1300	1330	185	3,9
Formulación 2	5	1250	1300	115	11,6
	10	1310	1350	149	4,7
Formulación 3	5	1250	1320	113	12,1
	10	1220	1370	147	4,5
Formulación 4	5	1260	1320	133	11,0
	10	1250	1320	113	12,1
Formulación 5	5	1240	1290	140	10,0
	10	1310	1330	187	3,7
Formulación 6	5	1250	1300	115	11,6
	10	1315	1360	150	4,8
Formulación 7	5	1250	1320	113	12,0
	10	1325	1370	148	4,5
Formulación 8	5	1260	1325	130	10,7
	10	1335	1390	179	4,0
Formulación 9	5	1250	1310	125	11,0
	10	1300	1340	165	4,2
Formulación comparativa 1	5	1230	1240	105	16,2
	10	1240	1250	109	14,2
Formulación comparativa 2	5	1240	1250	106	15,0
	10	1250	1260	111	14,1
Formulación comparativa 3	5	1200	1210	101	17,1
	10	1160	1170	102	17,8
Formulación comparativa 4	5	1190	1200	103	16,9
	10	1160	1190	103	18,3
Ensayo en vacío	0	1210	1250	103	19,3

\*1) El coeficiente de expansión térmica representa el volumen de una muestra de prueba dada en un estado

calentado a 1000°C basado en el volumen de la muestra de prueba antes de empezar a elevar la temperatura tomada como un 100%.

\*2) La resistencia al aplastamiento de una muestra de prueba dada se obtuvo después de que la muestra de prueba hubiera experimentado la medición del punto de fusión sometiendo a una prueba de dureza mediante el uso de un medidor de dureza digital tipo Kiya (modelo KHT-20).

## 6. Conclusión

[0067]

- 5 1. Las formulaciones 1 a 9 según esta invención mostraron un aumento marcado en el punto de reblandecimiento y el punto de fusión, particularmente visiblemente en las muestras de prueba que tienen adiciones en cantidades grandes, comparadas con las formulaciones comparativas 1 a 4 y el ensayo en vacío.
- 10 2. De forma similar mostraron coeficientes de expansión grandes y sobresalieron las formulaciones comparativas 1 a 4 y el ensayo en vacío en cuanto a la propiedad de expansión. Particularmente, las muestras de prueba de las formulaciones 1 a 9 que tienen adiciones en cantidades grandes mostraron un aumento de los coeficientes de expansión de 1,5 a 1,9 veces de aquellos sin adición, registrando magnitudes muy grandes.
3. Las formulaciones 1 a 9 mostraron magnitudes de resistencia al aplastamiento muy pequeñas en comparación con las formulaciones comparativas 1 a 4 y el ensayo en vacío.
4. El hecho de que los coeficientes de expansión fueran grandes y que las fuerzas de aplastamiento de la ceniza fueran pequeñas indica que las cenizas de las formulaciones 1 a 9 eran porosas y susceptibles de fractura.

### 15 Ejemplo 2 (prueba con dispositivo real)

#### 1. Especificaciones de la caldera

[0068]

Modelo: caldera de carbón dividida con precisión de tipo de tambor único fabricada por Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

20 Cantidad de evaporación: 350 T/H

Presión de trabajo: 13,7 MPA

Cantidad de carbón consumido: 800 toneladas/día

Modo de corriente de aire: corriente de aire equilibrada

Trituradora (trituradora de carbón): tres unidades (molino aplastador)

#### 25 2. Diagrama esquemático del dispositivo real

[0069] El dispositivo de combustión usado en la prueba se ilustra en la Fig. 3.

30 [0070] En el diagrama, 1 representa los soportes para una carbonera, 2 el distribuidor de carbón, 3 una moledora (trituradora), 4 un ventilador, 5 una bomba inyectora química, 6 un tanque aditivo, 7 un sobrecalentador secundario, 8 un supercalefactor terciario, 9 un sobrecalentador primario, 10 un economizador, 11 un quemador, 12 un calentador de aire, 13 un EP (colector de polvo eléctrico), 14 un puerto de sifón y 15 un tanque de agua para recibir la ceniza eliminada. Las marcas de flecha blancas muestran el flujo del gas de escape y las marcas de flecha negras muestran la ceniza retirada por un soplador de hollín, por ejemplo.

#### 3. Método de ensayo

##### 3-1. Aspectos generales

35 [0071] El dispositivo real aquí usado fue una caldera de combustión de monocombustible diseñada exclusivamente para carbón Prima. El periodo de prueba se fijó en un mes debido a que en un ensayo en vacío se vio, mediante una inspección visual a través de un agujero de peladura después de un mes de operación aproximadamente, que la caldera formaba escorias gigantescas en la zona inferior del quemador del horno de pared.

##### 3-2. Aditivos de muestra usados para la prueba

40 [0072] Se usaron los aditivos de las formulaciones 1 y 5 y la formulación comparativa 1 en el ejemplo 1.

##### 3-3. Sitio de introducción del aditivo de muestra

[0073] La adición de un aditivo de muestra dado con el carbón se realizó en la correa del dispositivo de alimentación de carbón que precede a la moledora.

##### 3-4. Método de adición del aditivo

[0074] El aditivo de cada una de las formulaciones 1 y 5 fue añadido mediante inyección intermitente en una cantidad que contiene el componente activo (SiO<sub>2</sub>) en una proporción de 10% basada en el contenido de ceniza del carbón en el horario de tiempo de dos veces diarias, comprendiendo cada una dos horas.

5 [0075] El aditivo de la formulación comparativa 1 fue introducido de manera continua a razón de 1/1000 de la cantidad del carbón de muestra durante la primera mitad (medio mes) del periodo de prueba.

4. Datos de la prueba

[0076]

4-1. Material para la prueba: escorias del fondo recogidas mediante el tanque quita cenizas debajo del puerto de sifón.

10 4-2. Unidades de prueba: peso, resistencia al aplastamiento y densidad relativa aparente

4-3. Intervalos de medición: una vez cada tres días

5. Los resultados de la prueba se muestran en la tabla 2.

5-1. Cambios en el peso de las escorias del fondo (toneladas/3 días)

Tabla 2

	Formulación 1	Formulación 5	Formulación Comparativa 1
1	9,9	10,0	10,1
2	10,5	10,3	10,3
3	10,6	10,4	9,7
4	9,9	10,0	9,5
5	10,1	10,2	8,9
6	10,3	10,3	8,6
7	9,7	9,9	8,5
8	9,9	9,8	7,6
9	10,2	10,2	7,4
10	10,0	10,2	6,7
Media	10,11	10,13	8,73

15 [0077] En términos generales aproximadamente un 10% de la ceniza de carbón fue recuperada como escorias. Durante la realización del ensayo usando el aditivo de formulación 1, la cantidad de escorias recuperadas se mantuvo a un nivel sustancialmente fijo durante un mes. Durante la realización del ensayo usando el aditivo de  
20 Formulación Comparativa 1, la cantidad empezó a disminuir gradualmente al noveno día de la prueba o así (durante la tercera medición) y súbitamente disminuyó en la última mitad del periodo de prueba.

[0078] Las formulaciones 1 y 5 y la formulación comparativa 1 produjeron una diferencia en la gama de 13,8 a 14,0 toneladas [= {(10,11 a 10,13) - 8,73} \_ 10]. En la inspección visual, se observó que la formulación comparativa 1 formaba una pila de escorias gigantesca sobre el puerto de sifón del horno. Después de que la caldera fuese detenida, las escorias fueron mondadas y despojadas y luego pesadas. El peso resultó ser aproximadamente  
25 toneladas, una magnitud que coincide con la diferencia de peso de las escorias del fondo.

[0079] 5-2. Los resultados de la medición de la resistencia al aplastamiento y la densidad relativa aparente de las escorias del fondo se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

	Formulación 1		Formulación 5		Formulación Comparativa 1	
	Resistencia al aplastamiento (kg)	Densidad relativa aparente	Resistencia al aplastamiento (kg)	Densidad relativa aparente	Resistencia al aplastamiento (kg)	Densidad relativa aparente
1	4,9	1,19	4,9	1,19	16,4	2,25
2	5,1	1,23	5,0	1,22	15,9	2,23
3	5,2	1,10	5,2	1,11	17,1	2,19
4	6,0	1,16	6,0	1,15	16,6	2,21
5	4,8	1,20	4,7	1,20	15,4	2,30
6	4,5	1,20	4,5	1,20	16,6	2,29
7	4,9	1,18	4,7	1,16	17,2	2,27
3	5,0	1,19	5,0	1,18	17,9	2,20
9	5,3	1,17	5,3	1,17	18,1	2,26
10	4,9	1,13	4,8	1,14	19,3	2,24
Media	5,06	1,18	5,0 1	1,17	17,05	2,24

5 [0080] Las formulaciones 1 y 5 fueron halladas mediante un cálculo usando los resultados medios para producir disminuciones respectivamente de un 47% y un 48% en la densidad relativa aparente en comparación con la formulación comparativa 1. Este hecho indica que la ceniza de carbón quemado aumentó un volumen vacío, es decir, adquirió una textura porosa y se volvió susceptible de fractura y, por tanto, fue fácilmente mondada y despojada mediante un soplado de hollín.

10 [0081] Aunque esta invención ha sido descrita con referencia a ejemplos de funcionamiento, no está limitada a los ejemplos arriba citados, pero se puede concretar libremente sin alterar su construcción, desarrollada aquí en las reivindicaciones anexas.

#### Aplicabilidad Industrial

15 [0082] El aditivo de combustible de esta invención, como se ha descrito anteriormente, es capaz de evitar el problema de la escorificación producida durante la combustión de un combustible con un contenido tan grande de un componente inorgánico (ceniza) como sucede en varios tipos de combustible, particularmente en una caldera de carbón, debido a la ceniza que es arrastrada por el combustible gracias a la impartición de una textura porosa a las escorias formadas de ceniza y a la reducción de la resistencia al aplastamiento de las escorias. Particularmente, el aditivo de combustible de esta invención, cuando se usa en el modo de adición a granel intermitente, es capaz de manifestar un efecto mayor mientras disminuye la cantidad de consumo, mondar y despojar fácilmente de la superficie de una pared del horno o las tuberías de agua la ceniza depositada e impedir otra deposición de la ceniza, impidiendo además la corrosión a alta o baja temperatura y limita también la formación de carbón sin quemar, SO<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub>.

20

## REIVINDICACIONES

1. Aditivo de combustible antiescorificación que comprende compuestos de sílice, invariablemente de una forma de partículas ultrafinas de 3 a 200 nm de diámetro de partícula dispersas en agua y/o aceite en un estado estable, **caracterizado por el hecho de que** la composición contiene además un compuesto de metal alcalino (R = Na o K) en una cantidad de no más de un 2% en peso como reducido a la concentración  $R_2O$ .
- 5 2. Aditivo de combustible antiescorificación según la reivindicación 1 donde la composición comprende de un 15 a un 50% en peso de compuestos de sílice, no más de un 2% en peso de un compuesto de metal alcalino (R = Na o K) como reducido a la concentración  $R_2O$ , no más de un 12% en peso de un tensioactivo, y equilibrio de agua y/o aceite.
- 10 3. Aditivo de combustible antiescorificación según las reivindicaciones 1 ó 2, donde la composición contiene además de un 1 a un 10% en peso de uno o más compuestos seleccionados de entre compuestos de magnesio, compuestos de hierro y compuestos de calcio.
- 15 4. Aditivo de combustible antiescorificación según las reivindicaciones 1 ó 2 donde la composición contiene una composición obtenida mediante la dispersión en aceite de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en  $FeO \cdot nFe_2O_3$  (donde n indica un número distinto a 0),  $Mg(OH)_2$  y  $CaCO_3$  invariablemente de una forma de partículas finas que han experimentado un tratamiento de adsorción con uno o más ácidos seleccionados de entre el ácido nafténico, ácido isoesteárico y ácidos saturado o insaturados grasos  $C_{12}$  a  $C_{22}$  y que miden de 5 a 50nm de diámetro de partícula, y/o una composición obtenida mediante la dispersión en agua con la ayuda de un tensioactivo hidrosoluble de los mismos compuestos en una proporción de no más de un 15% en peso como reducidos a la concentración de óxido ( $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ).
- 20 5. Método para la combustión de un combustible que comprende un paso de someter a combustión un gasóleo líquido o un combustible sólido que incorpora en sí el aditivo de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 25 6. Método según la reivindicación 5, donde el aditivo de combustible se añade o incorpora mediante un modo de inserción a granel de corta duración intermitente en una cantidad en una gama de 5 a 50% en peso, basado en una cantidad de escorias acumuladas producidas durante el proceso de combustión a partir de la ceniza contenida en el gasóleo líquido o combustible sólido durante el curso de la introducción del aditivo de combustible, en un horario de tiempo de una a tres veces diarias, empleando cada una un periodo en una gama de 0,5 a 2 horas.

FIG. 1

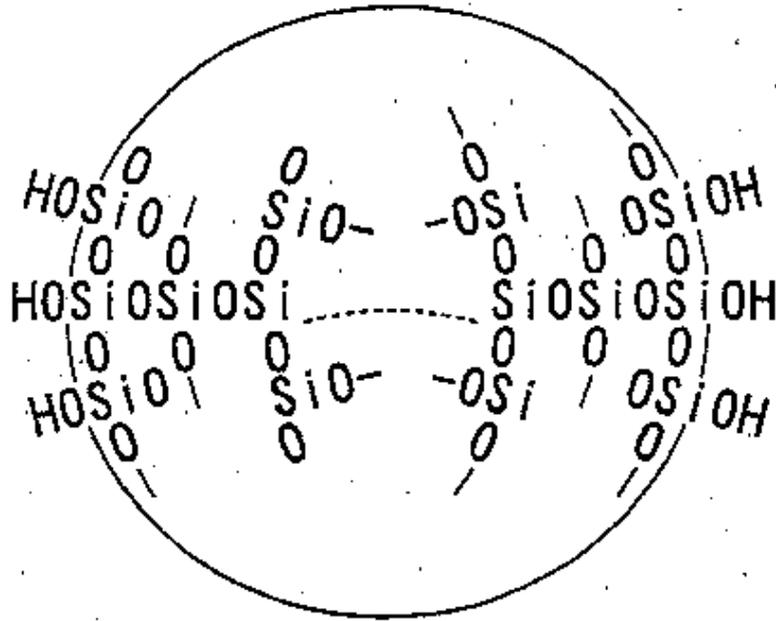


FIG. 2

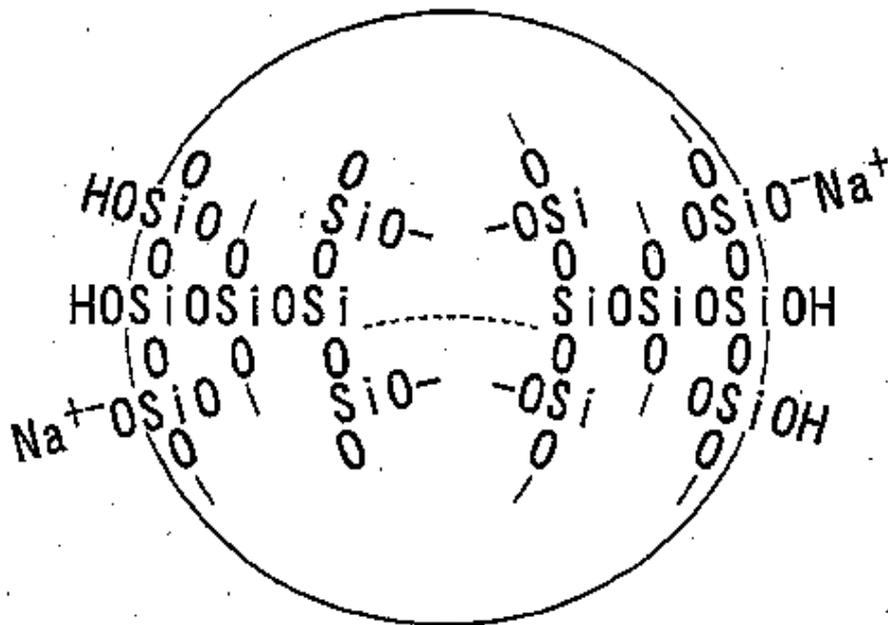


FIG. 3

