

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 951**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02	(2006.01)
C10L 1/12	(2006.01)
C10L 1/30	(2006.01)
C10L 3/00	(2006.01)
C10L 10/02	(2006.01)
F02B 7/00	(2006.01)
F02C 1/00	(2006.01)
F23D 17/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2013 PCT/JP2013/065898**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14017185**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2013 E 13823068 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 2877558**

54 Título: **Aditivo de combustible**

30 Prioridad:

26.07.2012 US 201261741686 P
26.02.2013 US 201361850897 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2020

73 Titular/es:

EFFICIENT FUEL SOLUTIONS, LLC (100.0%)
350 Nails Crossing Road
Caddo, OK 74729, US

72 Inventor/es:

PARSONS, BRUCE BRIANT y
MAY, WALTER R.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 795 951 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

5 Documentos de patente US

3.332.755 A	7/1967	Kukin 44/603
4.104.180 A	8/1978	Burnop 508-392
5.145.488 A	9/1992	Weber
6.866.010 B2	3 de mayo/	2005
6.881.235 B2	4 de mayo/	2005
6.986.327 B2	1 de mayo/	2006
7.229.482 B2	6 de mayo/	2007
7.524.340 B2	4 de mayo/	2009

Otras publicaciones

- 10
- "Boiler Fuel Additives for Pollution Reduction and Energy Savings", ed. Eliot, 1978, páginas 67 a 72.
 - Rising, B., "Particulate Emission Reduction Using Additives," Technical Paper TP-98010, 9 de enero, 1998, Westinghouse Power Corp., Orlando, FL 32826-2399.
 - May, W., "Combustion Turbine Exhaust Particulate Emission Reduction: A Mechanistic Discussion", junio de 2002.
 - May, W., "Catalyst for Improving the combustion Efficiency of Diesel Fuels," India Oil and Gas Review Symposium", sept. de 2002.
- 15
- Flame Emission Spectroscopy: Fundamentals and Applications Giorgio Zizak Lecture given at the ICS Training Course on Laser Diagnostics of Combustion Processes, NILES, University of Cairo, Egipto, 18-22 nov. 2000.
 - Synthesis of Novel Fuel Additives Salal Abdulhadi Abdulla Murrhige and Ahmed Abdulamier hussain Al-Amiery 2010;2(5) Biochemical division, Department of Applied Science, University of Technology, Iraq.
- 20

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas. Se refiere de manera general a una nueva generación de aditivos de combustible que pueden proporcionar una acción catalítica para mejorar el proceso de combustión de combustibles fósiles y a un catalizador que entre otros contiene un compuesto de hierro en combinación con un compuesto de magnesio sobrebásificado con partículas de tamaño molecular dentro de la cámara de combustión. Dichos catalizadores de aditivo de combustible resultan particularmente útiles para la combustión de fuelóleo, la combustión de gas natural, turbinas de gas estacionarias, motores recíprocos a gas natural, motores diésel, motores de gasolina y todos los motores de combustible dual estacionarios. El catalizador reduce las emisiones de escape críticas, tales como NOx, monóxido de carbono y partículas, mejorando simultáneamente la eficiencia del combustible del proceso de combustión implicado. Aunque el catalizador añade algo de ceniza metálica al escape de diversos procesos de combustión, la cantidad de tales cenizas y el tamaño de las partículas de ceniza se reduce hasta el punto de resultar despreciable. Cambios recientes en los fuelóleos destilados, incluyendo el gasóleo de automoción, implican una reducción importante de la cantidad de azufre para generar lo que actualmente se denominan combustibles destilados bajos en azufre o ultrabajos en azufre. Durante el procedimiento de destilación de producción de dichos combustibles, se reduce la lubricidad del combustible hasta un nivel que puede provocar problemas importantes en los sistemas de inyección de combustible. Una realización del catalizador de la presente invención resuelve el problema mediante la adición de un agente de lubricidad al aditivo de combustible que restaura la lubricidad perdida.

40 Antecedentes de la invención

Los combustibles fósiles más comúnmente utilizados son el gas natural, la gasolina, los fuelóleos destilados y el carbón. La necesidad de reducir el consumo de dichos combustibles y de reducir simultáneamente los contaminantes del gas de escape que resultan de la combustión del combustible es un reto importante.

Los aditivos de combustible de la técnica anterior están generalmente limitados a la utilización en combustibles fósiles líquidos, incluyendo la gasolina y los fuelóleos destilados. Aunque los beneficios de la utilización de un catalizador metálico que contiene hierro y magnesio sobrebásificado son bien conocidos por el experto en la materia, la técnica anterior se ha visto limitada a concentraciones de hierro de entre aproximadamente 30 ppm y 70 ppm en peso y un contenido de magnesio de aproximadamente 1 partes en peso de magnesio por cada 3 a 8 partes de hierro. El tamaño de partícula medio también se ha visto limitado a aproximadamente 0,007 micras. El elevado contenido de cenizas resultante, aunque con frecuencia dentro de la especificación ASTM, y el elevado tamaño de partícula de la técnica anterior son limitaciones de la técnica anterior. Dichos tamaños elevados de partícula, aparte de añadir costes al aditivo, también introducen partículas metálicas en el aire a un nivel superior al recomendado por la agencia de protección del medio ambiente (EPA) estadounidense. El documento nº US2003/192232 da a conocer un aditivo de combustible que comprende naftenato de hierro y un sulfato de Mg sobrebásificado en un solvente portador y la utilización del mismo para reducir las emisiones de NOx y la eficiencia del combustible.

Se requiere un nuevo aditivo de combustible catalítico que pueda utilizarse en una diversidad más amplia de combustibles fósiles, que presenta una densidad y tamaño de partícula suficientemente bajo para eliminar virtualmente los daños a los equipos al utilizar el aditivo y para que cualquier ceniza metálica liberada a la atmósfera sea considerablemente inferior a los estándares actualmente recomendados por la EPA.

Entre los tipos de procesos de combustión que utilizan dichos catalizadores se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, fueloil destilado quemado mediante procesos de combustión, combustión de gas natural, turbinas de gas natural estacionarias, motores recíprocos a gas natural, motores a gasolina y diésel, motores diésel estacionarios grandes y todos los motores de combustible dual estacionarios. A menor concentración de ceniza metálica y menor tamaño de partícula, menores riesgos para el medio ambiente y los equipos en los que se quema el gas natural.

Descripción resumida de la invención

La presente invención incluye catalizadores de aditivo de combustible para la utilización con combustibles fósiles que incluyen tamaños de partícula de aditivo de dimensiones moleculares. La composición de aditivo de combustible comprende un compuesto a base de hierro, un compuesto a base de magnesio y un solvente como líquido portador en el que se disuelve dicho compuesto a base de hierro y en el que dicho compuesto a base de magnesio se disuelve o forma una suspensión coloidal, en la que la proporción de magnesio a hierro es de 1:3 a 1:8, y dicha composición que comprender un tercer metal, óxido de metal o compuesto metálico que es espectralmente complementario a hierro o magnesio o ambos en las bandas de longitudes de onda de 200 nm a 2500 nm medidas mediante espectroscopia de emisión, en la que dicho tercer óxido metálico o compuesto metálico es un compuesto de cobre, disuelto o formando una suspensión coloidal en el solvente y la concentración de cobre en peso es inferior a la del hierro. Incluye aplicaciones de dichos aditivos de combustible en combustibles fósiles, incluyendo gas natural, gasolina, gasóleos, combustibles destilados y carbón. Los tamaños de partícula pequeños proporcionan la misma calidad de catálisis con un riesgo significativamente reducido de contaminación o daño a los equipos de combustión utilizando el aditivo.

En otra realización preferente, se añaden agentes de lubricidad adicionales a los catalizadores de combustible de la presente invención con el propósito de reducir el desgaste de las piezas del motor debido a la reducción de lubricidad que resulta durante el procedimiento de refinado del petróleo para convertirlo en gasóleos o fuels destilados de contenido ultrabajo en azufre.

En otra realización preferente, el aditivo de combustible de la presente invención se utiliza junto con la recirculación de gases de escape o reducción catalítica selectiva para reducir adicionalmente las emisiones de NOx y monóxido de carbono y a fin de mejorar la eficiencia del combustible en procesos de combustión con combustibles fósiles.

Se incluyen aplicaciones de dichos aditivos de combustible en una amplia diversidad de procesos de combustión de gas natural, gasolina, fuel destilado y gasóleos en una amplia diversidad de usos industriales, comerciales y residenciales.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación gráfica de los resultados de ensayo de las pruebas según el método IP 541/06.

La figura 2 es una representación gráfica a gran escala de los resultados de ensayo de las pruebas según el método IP 541/06.

La figura 3 es una representación gráfica general de los espectros de llama de salida de la combustión de carbón, gas y petróleo.

La figura 4 es una representación gráfica de los espectros de llama de salida del combustible butano en las energías del ultravioleta y lumínica.

La figura 5 es una representación gráfica de los espectros normalizados de emisión para el hierro III en la banda de longitudes de onda de 200 a 600 nm.

La figura 6 es una representación gráfica de los espectros normalizados de emisión para el cobre II en la banda de longitudes de onda de 200 a 600 nm.

La figura 7 es una representación gráfica de los espectros normalizados de emisión para el magnesio II en la banda de longitudes de onda de 800 a 2500 nm.

La figura 8 es una representación gráfica de los espectros normalizados de emisión para el cobre II en la banda de longitudes de onda de 800 a 2500 nm.

La figura 9 es una representación esquemática de un sistema para inyectar el aditivo de combustible en un quemador de gas natural.

Las figuras 10A, 10B, 10C y 10D son representaciones gráficas del cambio de hidrocarburos de escape, monóxido de carbono, NOx y opacidad para un motor diésel pequeño operado con porcentajes variables de recirculación de los gases de escape.

Descripción detallada de la invención

En general, las mediciones experimentales de la formación de NOx térmico han mostrado que la concentración de

NOx es exponencialmente dependiente de la temperatura, y proporcional a la concentración de N₂ en la llama, a la raíz cuadrada de la concentración de O₂ en la llama y al tiempo de residencia de combustión a la temperatura pico. De esta manera, la formación de NOx térmico resulta afectada por cuatro factores: (1) temperatura pico, (2) concentración de nitrógeno del combustible, (3) concentración de oxígeno y (4) tiempo de exposición a la temperatura pico. NOx es una gran preocupación en los países industrializados, ya que es uno de los principales contribuyentes a la lluvia ácida. Se han invertido esfuerzos y dinero considerables en reducir NOx en todos los entornos de combustión que utilizan combustibles fósiles. La fijación térmica es el mecanismo dominante de formación de NOx en unidades que queman fuels destilados n° 1 y n° 2, incluyendo fuelóleo destilado bajo y ultrabajo en azufre, así como gas natural, principalmente debido al contenido despreciable de nitrógeno en estos fuels ligeros y en gas natural. Los fuels destilados más pesados y el carbón presentan problemas de NOx considerablemente más graves que los fuels más ligeros y el gas natural. Las formulaciones de la técnica anterior de aditivos de combustible de hierro/magnesio presentaban tamaños de partícula medios mínimos de aproximadamente 0,007 micras y se utilizaban en combustibles líquidos en una proporción preferente de 30 a 75 ppm de hierro y 6 a 16 ppm de magnesio en peso. De esta manera, la ceniza metálica total añadida al combustible podía ser de hasta 90 ppm.

La EPA en 1996 inició un procedimiento que impondría límites sobre los metales utilizados en los aditivos de combustible. Específicamente, encontraron que aluminio, boro, calcio, sodio, cinc, magnesio, fósforo, potasio y hierro podían estar presentes a niveles de hasta 25 ppm en peso y no causar problemas de salud por su presencia en la atmósfera. La EPA estimaba que una concentración de 25 partes por millón (ppm) de uno o más elementos atóxicos en un combustible base debería rendir generalmente una concentración no tóxica en el aire inferior a 0,1 mg/m³. En una realización de la presente invención, tal como se muestra en el Ejemplo 2, el componente hierro del catalizador de aditivo de combustible utiliza menos de 2 ppm en peso, que es inferior a 1/10 de la concentración máxima recomendada por la EPA, reduciendo el potencial ya bajo de cualesquiera problemas de salud por su presencia en la atmósfera. El contenido de magnesio es 1/5 del contenido de hierro en peso, por lo que es un problema incluso más pequeño desde el punto de vista de la salud.

El líquido portador será un solvente en el que se disolverá el compuesto de hierro. Una solución permitirá la máxima distribución del compuesto de hierro y el mínimo de partículas de tamaño molecular. El compuesto de magnesio puede disolverse o formar una suspensión o dispersión coloidal con el solvente del líquido portador. Son posibles solventes de diverso punto de inflamación como líquido solvente portador, incluyendo, aunque sin limitarse a ellos, tolueno, hexanol, octanol, xileno, queroseno, fueloil, solventes nafta de la serie aromática o solvente, y espíritus de petróleo o sus equivalentes.

En una realización del catalizador aditivo de combustible, se selecciona el portador líquido de uno de los solventes nafta con puntos de inflamación de tan sólo 108 grados F y de hasta 200 grados F, fácilmente disponibles en el mercado bajo diversas marcas comerciales. El ferroceno se disolverá en dicho solvente en forma molecular. Para la aplicación en gasóleos, resulta preferente Aromatic 150, un producto de Al Chem Chemical Company, 5280 Tulane Dr. SW, Atlanta, Georgia o equivalente. En el caso de que el punto de inflamación del fluido portador sea un problema en una aplicación de quemador de combustible fósil, puede utilizarse cualquiera de la serie aromática o equivalente.

En otra realización de la presente invención, se utiliza hierro en forma de dicitropentadienil hierro o "ferroceno". Para los fines de la presente invención, ferroceno incluye todos sus derivados, bien conocidos por el experto en la materia, incluyendo dicitropentadienil Fe^o, así como ciclopentadienil triscarbonil Fe^o y mezclas de los mismos. Adicionalmente, entre los compuestos oleosolubles que pueden utilizarse se incluyen carboxilato de hierro, dicarboxilato, sulfonato, citrato, naftenato y compuestos quelantes, tales como ácido etilén-diamina-tetraacético. El ferroceno se disuelve en el solvente xileno antes de introducirlo en el proceso de combustión. La utilización de una solución de ferroceno reduce el tamaño de partícula a partículas de dimensiones moleculares. El compuesto de magnesio se sobrebasa y en la forma de sulfonato de magnesio (óxido de magnesio y carbonato suspendidos a nivel coloidal y parcialmente reaccionados con ácidos sulfónico y carboxílico), tal como entenderá el experto en la materia. En una realización, el sulfonato de magnesio forma una suspensión coloidal con el líquido portador, xileno.

En otra realización, es bien conocido que el laurato de magnesio, el araquidato de magnesio, el palmitato de magnesio, el oleato de magnesio y el estearato de magnesio son todos solubles en xileno. De esta manera, se disuelven tanto compuestos de hierro como de magnesio en el solvente portador. De esta manera, pueden utilizarse dichos compuestos para introducir compuestos de tamaño molecular de magnesio directamente en el líquido portador xileno u otros líquidos portadores preferentes del aditivo de combustible de la presente invención.

En una realización, el aditivo de combustible catalítico de la presente invención contiene por lo menos dos metales, óxidos metálicos o compuestos metálicos, las partículas del cual son de tamaño molecular dentro de la cámara de combustión y pueden utilizarse para cualquiera de entre varias aplicaciones de combustible fósil. En cada aplicación, resultan necesarias consideraciones especiales para garantizar una distribución uniforme del catalizador durante todo el proceso de combustión.

Para los fines de la presente invención, el fueloil destilado es una clasificación general para una de las fracciones de petróleo producidas en operaciones de destilación convencionales. Incluye gasóleos y fuelóleos. Los productos conocidos como gasóleos n° 1, n° 2 y n° 4 se utilizan en motores diésel de uso en carretera, tales como los presentes

en camiones y automóviles, así como motores de uso fuera de carretera, tales como los presentes en máquinas locomotoras y maquinaria agrícola. Los productos conocidos como fuelóleos n° 1, n° 2 y n° 4 se utilizan principalmente para la calefacción de espacios y la generación de electricidad. Entre los fuelóleos se incluyen además fuelóleos más pesados conocidos como n° 5 y n° 6 que presentan múltiples usos. El aditivo de combustible catalítico de la presente invención incluido puede utilizarse en todos los procesos de combustión de fuelóleo destilado.

Para los fines de la presente invención se detallan en la presente memoria los usos de los fuelóleos destilados. Entre las aplicaciones domésticas se incluyen todo consumo de energía residencial para viviendas particulares. Son usos comunes, la calefacción de espacios, el calentamiento de agua, el acondicionamiento del aire, la iluminación, la refrigeración y el cocinado. El consumo de energía comercial incluye el de instalaciones proveedoras de servicios y el de equipos de empresas no manufactureras. Los gobiernos federal, estatal y local, y otras organizaciones privadas, tales como los grupos religiosos, sociales y fraternales, hospitales, colegios y universidades. Entre las aplicaciones industriales se incluyen todas las instalaciones y equipos utilizados para producir, procesar o ensamblar bienes que cubren la manufactura y la minería. Entre las aplicaciones en granjas se incluyen los establecimientos en los que la actividad principal es la cosecha de cultivos o la cría de animales. La generación de electricidad es un sector consumidor de energía principalmente para la producción de electricidad y combina plantas de generación de calor y electricidad (CHP, por sus siglas en inglés), cuyo negocio principal es comercializar energía eléctrica, o electricidad y calor al público. Las aplicaciones ferroviarias son otro sector consumidor de energía que incluye todos los ferrocarriles para cualquier uso. El suministro de combustible de embarcaciones es otro sector consumidor de energía que consiste en embarcaciones comerciales o privadas, tales como embarcaciones de recreo, embarcaciones de pesca, remolcadores y buques oceánicos, incluyendo las embarcaciones operadas por compañías petrolíferas. El sector de las aplicaciones militares es un sector consumidor de energía que incluye las fuerzas armadas estadounidenses, el centro de soporte energético de defensa (DESC) y todas las ramas del Ministerio de Defensa. El sector fuera de carretera es un sector consumidor de energía que consiste en equipos e instalaciones de construcción que incluye equipos de movimiento de tierras, grúas, generadores estacionarios, compresores de aire, etc. Otros usos fuera de carretera aparte de la construcción incluyen el talado, desguaces y depósitos de chatarra y unidades de refrigeración en camiones.

El gasóleo de contenido ultrabajo de azufre (ULSD, por sus siglas en inglés) es un estándar para definir el gasóleo con un contenido de azufre sustancialmente rebajado. La EPA de EE.UU. exige la utilización de combustible ULSD en modelos del año 2007 en adelante de motor diésel para carretera dotados de sistemas avanzados de control de las emisiones que requieran el nuevo combustible. Estas tecnologías avanzadas de control de las emisiones resultan obligatorias para motores diésel marinos a partir de 2014 y para máquinas locomotoras a partir de 2015. El nuevo contenido permisible de azufre para ULSD (15 ppm) es mucho más bajo que el estándar en carretera estadounidense anterior para diésel de bajo contenido de azufre (LSD, por sus siglas en inglés, 500 ppm), que permite la instalación de sistemas avanzados de control de emisiones que de otro modo resultarían envenenados por dichos compuestos. Muchos combustibles actuales en uso en Norteamérica presentan del orden de 10 ppm de azufre. Dichos sistemas pueden reducir en gran medida las emisiones de óxidos de nitrógeno y material particulado.

En una realización, en el caso de que se inyecte el catalizador aditivo de combustible en una corriente de gas natural antes de que entre en el proceso de combustión, se selecciona el portador líquido para proporcionar una evaporación inmediata tras la introducción en la corriente de gas, permitiendo una distribución uniforme del catalizador antes de entrar en la cámara de combustión. El ferroceno se disuelve en el xileno y el compuesto sulfonato de magnesio forma una suspensión o dispersión coloidal con el xileno, o alternativamente, un compuesto de magnesio que puede disolverse en xileno. El xileno también puede utilizarse como el líquido portador para combustibles líquidos, incluyendo, aunque sin limitación, gasóleo, gasolina y fuels destilados, y también puede inyectarse directamente en un horno de combustión de carbón. El punto de inflamación del xileno es de entre aproximadamente 81 y 90 grados F.

En una realización de la presente invención en la que se disuelve hierro en forma de ferroceno, es de tamaño molecular. En el caso de que el ferroceno entre en la llama, la parte hidrocarburo de la molécula de ferroceno se combustiona dejando en su lugar una molécula de óxido de hierro. Por lo tanto, se produce una reducción significativa del tamaño de partícula del compuesto de hierro en la llama hasta un tamaño molecular de menos de micrómetro.

El magnesio sobrebásificado es el segundo compuesto metálico utilizado en forma de sulfonato de magnesio (óxido y carbonato de magnesio suspendido al nivel coloidal y reaccionado parcialmente con ácidos sulfónico y carboxílico) que forma una suspensión coloidal con el portador líquido xileno. Al entrar las partículas de sulfonato de magnesio en la llama, la fracción orgánica se combustiona, dejando óxido de magnesio en la cámara de combustión con más de 50% de las partículas de tamaño molecular, siendo la molécula prevalente de magnesio de MgO. Claramente más de 50% del óxido de hierro y partículas de magnesio combinados en la cámara de combustión son de tamaño molecular, siendo la molécula prevalente de Fe₂O₃. En una realización, se utiliza xileno como el líquido portador; sin embargo, cualquiera de los líquidos portadores mencionados anteriormente resultará suficiente.

En otra realización, es bien conocido que el laurato de magnesio, el araquidato de magnesio, el palmitato de magnesio, el oleato de magnesio y el estearato de magnesio, así como otros compuestos de magnesio, son todos altamente solubles en xileno. De esta manera, pueden utilizarse dichos compuestos para introducir compuestos de tamaño

molecular de magnesio directamente en el líquido portador xileno del aditivo de combustible de la presente invención. En este caso, pueden encontrarse compuestos de magnesio en el líquido portador en partículas de tamaño molecular.

La proporción de contenidos de magnesio a hierro en peso es de 5 partes de hierro por cada 1 parte de magnesio en peso, aunque las concentraciones de entre 3 y 8 de hierro también resultan aceptables. El ensayo de dicho aditivo frente a la formulación de la técnica anterior muestra que, para un rendimiento similar del catalizador, un total de 1,76 ppm en peso de hierro y magnesio proporciona el mismo rendimiento cuantitativo que la técnica anterior, que presentaba un tamaño de partícula medio de aproximadamente 0,007 micras y un contenido de partículas de 60 ppm o superior de hierro y magnesio juntos. El intervalo de concentraciones de hierro y magnesio en peso en el aditivo de combustible de la presente invención puede ser de tan sólo aproximadamente 0,1 ppm y de hasta 15 ppm y todavía proporcionar acción catalítica.

En todavía otra realización de la presente invención, se añade óxido de cobre con un elevado porcentaje de partículas de tamaño molecular a la cámara de combustión del combustible fósil mediante la adición al aditivo de combustible de un compuesto de cobre soluble en xileno. Dichos compuestos son bien conocidos por el experto en la materia y entre ellos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, naftenatos sobrebasificados de cobre y benzoilacetato de cobre II. Debido a que el compuesto de cobre se disuelve, claramente más de 50% de las partículas en la llama de combustión presentan partículas de tamaño molecular. El compuesto de cobre se oxidará al combustionarlo dentro de la llama de combustión, dejando partículas de óxido de cobre dentro de la zona de combustión. La cantidad de cobre que debe utilizarse depende de muchos aspectos del combustible fósil y del proceso de combustión en el que se utiliza el aditivo de combustible. Aunque la proporción de hierro a magnesio es generalmente estable entre una proporción de 1 parte de magnesio y tan solo 3 partes y hasta 8 partes de hierro, el cobre puede modificarse significativamente para satisfacer aplicaciones específicas de combustible y proceso de combustión entre un mínimo de aproximadamente 0,1 y un máximo inferior a 3 partes, que es menor que el contenido de hierro. En una realización de la presente invención, también pueden utilizarse compuestos de cobre que forman una suspensión coloidal en el líquido portador. Dichos compuestos de cobre combustionarán dentro de la zona de combustión, convirtiéndose en partículas de óxido de cobre. Aunque se ha utilizado el cobre como ejemplo, también puede utilizarse cualquier metal, óxido metálico o compuesto metálico que sea espectralmente complementario a hierro, magnesio o ambos, en la banda de longitudes de onda de 200 a 2500 nm.

Aunque en la presente memoria se ha utilizado hierro, magnesio y cobre como ejemplos de los metales, óxidos metálicos o compuestos metálicos utilizados en la presente invención cuyo tamaño de partícula en la cámara de combustión es de tamaño molecular, también pueden utilizarse otros metales, óxidos metálicos o compuestos metálicos, seleccionados de entre cualquiera de aluminio, antimonio, molibdeno, estaño, boro, bismuto, calcio, cerio, litio, sodio, potasio, bario, manganeso, silicio, cobre, cadmio, cobalto, níquel, cromo, titanio, rodio, paladio, platino, rutenio, osmio, plata, titanio, estroncio, itrio, circonio, indio, tungsteno, bario, fósforo, escandio, tántalo, lantano, iterbio, lutecio, rubidio, vanadio y cinc.

El Ejemplo 1, a continuación, cuantifica la cantidad necesaria de reducción de la temperatura máxima conseguida como función del tiempo en un ensayo de simulación de diésel, desplazando simultáneamente la temperatura pico conseguida en comparación con un combustible que no contiene el aditivo de combustible.

Ejemplo 1

Se utilizó un procedimiento de ensayo estandarizado conocido como Método IP 541/06 para comparar las características de combustión de un aditivo de combustible utilizando una proporción de compuesto de hierro respecto a un compuesto de magnesio sobrebasificado de cinco partes de hierro por cada una parte de magnesio. En dicho ensayo, el tamaño de partícula, y por lo tanto la cantidad de hierro y magnesio, son algo superiores a los de la presente invención, aunque el experto en la materia concebirá que el efecto sobre la reducción de la contaminación por NOx no resulta alterada significativamente por el tamaño de partícula.

El ensayo consiste en la inyección de una pequeña muestra de combustible en un cilindro presurizado caliente que emula el recorrido de compresión de un motor diésel alternativo de encendido por compresión. La diferencia principal es que el volumen se mantiene constante, mientras que en un motor alternativo, se incrementa el volumen. Todos los tiempos son en milisegundos desde la inyección de combustible. Se inyecta el combustible en miligramos; puede asumirse que hay un gran exceso de oxígeno y la cinética de reacción se reduce a pseudoorden cero. Se realizaron las mediciones siguientes:

- Retardo de ignición: tiempo hasta un incremento de la presión de 0,2 milibares.
- Retardo de combustión principal: tiempo en que se mide una presión de 3,0 milibares.
- Final de la combustión principal: tiempo en que la presión alcanza 85% de la presión final.
- Final de la combustión: tiempo en que se alcanza 95% de la presión final.

Se utilizó una muestra de petróleo residual de alto contenido de azufre procedente de Panamá con aproximadamente

2,5% de azufre y 11,9% de residuo de carbono, que indicaba un contenido razonablemente alto de aromáticos. El punto de inflamación era de 94°, indicando pesos moleculares elevados. La densidad era de 0,986 g/cm³.

Tabla 1

Parámetro	Descripción	Sin catalizador*	Con catalizador*
ID	Retardo de ignición	5,2	5,36
RCP	Retardo de combustión principal	6,72	6,81
PPreC	Periodo precombustión	1,46	1,45
FCP	Final de combustión principal	11,31	11,65
FC	Final de combustión	15,47	16,06
RCP	Periodo de combustión principal	4,6	4,84
PPostC	Periodo postcombustión	4,16	4,41

*Unidades en milisegundos

La FIG. 1 muestra la media de 25 ejecuciones de prueba sin catalizador de combustible 1 y 25 ejecuciones de prueba utilizando el catalizador de prueba 2 indicado anteriormente. El eje vertical representa la presión dentro del recipiente de combustión y el eje horizontal, el tiempo en milisegundos después de la inyección del combustible. Aunque se realizaron mediciones como función del cambio de presión durante el tiempo, a partir de la ley de los gases ideales puede asumirse que la temperatura en grados absolutos es proporcional a la presión y, por lo tanto, puede establecerse una correlación directa entre la presión y la temperatura absoluta.

En un esfuerzo por mostrar la tasa de cambio máxima y también la temperatura máxima alcanzadas por la llama de dicho ensayo, la FIG. 2 muestra una vista más detallada de la curva en la FIG. 1, en la que la tasa de incremento del calor es considerablemente más lenta con el combustible que contiene el catalizador n° 2 que con el combustible que contiene el catalizador n° 1. Al producirse NO, la reacción química es altamente exotérmica. Por lo tanto, la tasa significativamente más lenta de elevación de la temperatura indica que el NO, y por lo tanto los NOx, generado por el combustible que contiene el catalizador de combustible es considerablemente más baja. La temperatura más baja del combustible con el catalizador indica una baja producción de NOx. Las temperaturas de llama mostradas simultáneamente después de la inyección del combustible se reducen considerablemente al añadir el catalizador en comparación con la no adición de catalizador, reduciendo las emisiones de NOx.

Ejemplo 2

Se realizaron ensayos de línea base con tres camiones diésel (petroleros) que funcionaban con combustible de contenido ultrabajo de azufre, a fin de determinar la eficiencia del combustible en millas por galón, emisiones de NOx (ppm) y emisiones de monóxido de carbono (ppm). Se midieron las emisiones de NOx y las emisiones de CO con un analizador Testo t350 XL antes de utilizar el aditivo de combustible de la presente invención. Se llevó a cabo un segundo ensayo antes de la utilización del aditivo de combustible, de la eficiencia del combustible para cada uno de los tres camiones. Se desplazaron un mínimo de 2000 millas y se registró el consumo de combustible para establecer el consumo de combustible de línea base. La totalidad de los camiones estaba dotada de dispositivos SCR. Todos los vehículos funcionaban con combustible diésel de contenido ultrabajo de azufre.

El catalizador utilizado era un aditivo de hierro/magnesio sobreesficionado de la presente invención con dos contenidos de ceniza metálica diferentes: uno en el que el contenido de ceniza metálica era de aproximadamente 1,0 ppm y un segundo con aproximadamente 2,0 ppm. Aunque se seleccionaron contenidos de ceniza metálica de 1,0 y 2,0 ppm para dicho ensayo, el catalizador puede utilizarse con un contenido de ceniza incluso más bajo, de aproximadamente 0,5 ppm, y de hasta aproximadamente 15 ppm en peso, en otras aplicaciones.

Los ensayos iniciales incluían la utilización de una concentración de catalizador de una onza de catalizador por cada 60 galones de combustible diésel de contenido ultrabajo de azufre o una concentración de catalizador en peso de aproximadamente 0,88 ppm, un contenido de ceniza inferior a 1 ppm y el tamaño de partícula era molecular para por lo menos 50% del compuesto de hierro disuelto en el solvente xileno. El compuesto de hierro utilizado era ferroceno y el compuesto de magnesio era sulfonato de magnesio. Tras 4 semanas de funcionalmente, los cálculos de eficiencia del combustible mostraron que los camiones de promedio mostraban una mejora de la eficiencia del combustible de 7,4%. La concentración del aditivo de combustible de incrementó a una onza por cada 30 galones de combustible o 1,76 ppm en peso con un contenido de ceniza inferior a 3 ppm. La eficiencia del combustible se incrementó en 11,6% respecto a la línea base y fue consistentemente más elevada para cada vehículo con concentraciones más altas de catalizador. Los niveles de NOx se redujeron una media de 56,9% y los niveles de CO se redujeron una media de 82,3% al someterlos a ensayo con el analizador Testo t350 XL al final del ensayo. Aunque no se registraron las mediciones de emisiones de partículas y humo, las observaciones de los conductores indicaban una reducción de los mismos que es consistente con una reducción de las emisiones de CO.

Tabla 2

Número de camión	1	2	3
Sin aditivo			
Millas de línea base de desplazamiento	2.761	2.112	2.226
MGP de línea base media	3,841	4,117	3,799
Emisión de línea base de NOx (ppm)	133	168	165
Emisión de línea base de CO (ppm)	368	278	145
Con catalizador de la presente invención, 1 onza por cada 60 galones (<1 ppm de ceniza metálica)			
Millas de desplazamiento con catalizador	4.709	5.441	7.053
MPG media con aditivo	4,100	4,329	4,144
Mejora de la eficiencia del combustible en porcentaje	+6,76%	+5,14%	+9,10%
Con catalizador de la presente invención, 1 onza por cada 30 galones (<2 ppm de ceniza metálica)			
Millas de desplazamiento con catalizador	4.545	3.789	3.787
MPG media con aditivo	4,335	4,466	4,256
Mejora de la eficiencia del combustible en porcentaje	+12,87%	+8,47%	+12,04%
Porcentaje de reducción de NOx	-58,65%	-48,81%	-67,27%
Porcentaje de reducción de CO	98,1%	-52,88%	-98,62%

5 Ejemplo 3

Una realización del aditivo de combustible de la presente invención se sometió a ensayo en una caldera a gas natural de bajas emisiones de NOx, proporcionando 100 MW nominales de potencia eléctrica a una planta de procesamiento de verduras. El quemador utilizaba quemadores de recirculación de gases de escape inducidos por el combustible a fin de reducir los NOx. El quemador requiere 36% de recirculación de gases de escape para reducir los NOx a un nivel aceptable por la California Air Resources Board, de 7 ppm. La gran cantidad de gases de escape reduce la concentración de oxígeno a aproximadamente 16% a 17%, provocando que la combustión se vuelva inestable. La reducción de la recirculación de gases de escape a 24% estabiliza el quemador, aunque eleva el nivel de NOx hasta 10 a 11 ppm. El aditivo de combustible de la presente invención se infundió en el gas natural a medida que entraba en la caldera y se redujeron los NOx de 10-11 ppm a 5 ppm, una reducción de 50% a 55% de los niveles de NOx. La cantidad de aditivo requerida era 1,0 +/- 0,5 ppm de hierro en peso añadido al combustible de gas natural. Las partículas de magnesio se encontraban en una proporción de 1:5 en peso respecto a las partículas de hierro. Se disolvió o suspendió coloidalmente el aditivo preferente en el solvente portador de xileno para que pudiese inyectarse en la corriente de combustible de gas natural de manera que se produjese una mezcla íntima y se eliminaron inmediatamente los solventes portadores mediante evaporación. Aunque no se midió la eficiencia del combustible, los quemadores de gas natural generalmente funcionan con una mejora de la eficiencia del combustible de aproximadamente 5%, reduciendo simultáneamente NOx. El ensayo de dicha aplicación de gas natural se repitió con éxito 4 veces.

25 Ejemplo 4

Se dotó un motor de gas natural, Caterpillar modelo 3516 1 340 HP unidad de encendido por chispa, con sensores de emisiones. Se controló el exceso de aire para cumplir con los requisitos de emisiones. Aunque el control del exceso de aire (o control de mezcla pobre) puede reducir los niveles de NOx a niveles aceptables, el motor se parará bajo condiciones de carga elevada. La utilización del catalizador de la presente invención permitió que el motor funcionase a la carga máxima requerida bajo condiciones de mezcla pobre que reducirán la producción de NOx en >75%.

El motor generaba aproximadamente 300 ppm de NOx (2 g/bhp-h) bajo condiciones de funcionamiento normales. Se introdujo catalizador en el motor. Inicialmente, se incrementaron manualmente los niveles para reducir NOx. Con el incremento del oxígeno a condiciones de quema más pobre, se redujeron los NOx de 300 a 120 el primer día. Tras aproximadamente una semana, se controló la proporción de oxígeno-combustible con el sensor de NOx hasta conseguir 70 ppm o menos de niveles de NOx (0,5 g/bhp-h). El motor funcionaba bajo condiciones de carga elevada con dichas condiciones de quema pobre, demostrando los efectos del catalizador. Los niveles de oxígeno incrementaron de 8,1% antes de utilizar el catalizador, a 8,9% al utilizar el catalizador.

Se llevó a cabo un segundo ensayo con un motor de mismo modelo, con un sensor de oxígeno en el escape y control del exceso de aire basado en el nivel de oxígeno en el escape. Al inicio del ensayo, se fijó el nivel de oxígeno en 7,5% para una potencia estable a carga máxima. Se conectó el sistema de dosificación de catalizador en el colector de admisión. Se realizaron cuatro mediciones para establecer las condiciones de línea base. NOx se encontraba en el intervalo de 171 a 181 ppm, conduciendo a niveles de 0,94 a 1,00 g/bhp-h. Se inició la adición de catalizador después de la última lectura. Las mediciones de la mañana siguiente indicaban que los niveles de NOx habían caído; NOx se habían reducido hasta el intervalo de 78 a 91 ppm, o 0,43 a 0,67 g/bhp-h, una reducción de 48% con los mismos parámetros de oxígeno. Los niveles actuales de oxígeno en el escape mostraron un ligero incremento, de 7,80-7,95% el día anterior, a 7,91-8,09%, aunque en absoluto suficiente para explicar la caída de NOx. A continuación, se

incrementó el nivel de oxígeno a 8,2%. Las mediciones de NOx obtenidas una hora después se encontraban comprendidas en el intervalo de 55 a 57 ppm, o 0,31 g/bhp-h. El motor funcionaba normalmente a regímenes de potencia máxima con dicho exceso elevado de aire o de nivel de oxígeno. Se observó una reducción significativa de Nox sin incrementar el exceso de aire.

En una realización de la presente invención, puede añadirse cualquiera de entre varios agentes de lubricidad disponibles en el mercado a los aditivos de combustible de la presente invención. Resultará suficiente cualquiera de dichos agentes de lubricidad que presente una huella de desgaste media según ASTM D 6079 HFRR no superior a 400 micras. Preferentemente, el agente de lubricidad presentará una huella de desgaste media inferior a 270 micras.

La FIG. 3 muestra las emisiones espectrales generales de la combustión de diversos combustibles derivados del petróleo, derivados de carbón y derivados de gas. Aunque el espectro específico difiere, mediante la selección de metales, óxidos metálicos o compuestos metálicos apropiados para el aditivo de combustible, puede obtenerse una acción catalítica óptima para cada combustible utilizado, tal como entenderá perfectamente el experto en la materia. Cada longitud de onda mostrada en el eje horizontal presenta una temperatura Wien correspondiente, que es una medida de la temperatura asociada a cada línea de emisión.

La FIG. 4 se obtiene a partir de mediciones de los espectros de emisión de una llama de butano. Lo anterior ilustra las longitudes de onda y correspondientes temperaturas Wien a las que se producen diversas reacciones en el proceso de producción de emisiones de NOx mediante cualquiera de los combustibles fósiles de la presente invención. NOx es uno de los contribuyentes principales de la niebla fotoquímica. La ley de desplazamiento de Wien describe la longitud de onda máxima de la radiación electromagnética que un objeto emite basándose en su temperatura. Es bien conocido que seis reacciones son responsables de la formación de NOx: $N_2 + O \rightarrow NO + N$; $N_2 + CH \rightarrow HCN + N$; $HCN + O \rightarrow NCO + H$; $NCO + H \rightarrow NH + CO$; $NH + OH \rightarrow NO + H$ y $N + OH \rightarrow NO + H$. La oxidación de combustibles fósiles implica muchas etapas intermedias y diversas especies radicales, análogamente a la formación de NOx. A partir de las etapas de reacción resulta evidente que las especies de radical OH 4, NH 5, CN 6 y CH 7 están íntimamente implicadas en el mecanismo que produce NO 3, y que su presencia debería servir como un indicador de la formación de NOx. Al producirse moléculas de NO 3, se liberan fotones de muy alta energía a longitudes de onda de entre 215 y 290 nm con temperaturas Wien de entre 13.474°K y 9.990°K. De manera similar, NH 5 produce fotones de longitudes de onda entre 335 y 345 nm con temperaturas Wien de entre 8.648°K y 8.397°K, fotones de OH 4 de longitudes de onda entre 305 y 330 nm con temperaturas Wien entre 9.498°K y 8.778°K, fotones de CH 7 de longitudes de onda entre 380 y 400 nm con temperaturas Wien entre 7.624°K y 7.243°K, así como 420 a 440 nm con temperaturas Wien entre 6.898°K y 6.584°K y fotones de CN 6 con longitudes de onda entre 340 y 360 nm con temperaturas Wien entre 8.520°K y 8.047°K, así como 380 a 400 nm con temperaturas Wien entre 7.624°K y 7.243°K.

Es bien conocido por el experto en la materia que existe una elevada correlación entre una temperatura elevada del gas de escape y cantidades elevadas de NOx y cantidades elevadas de emisiones de fotones de NH 5/CN 6 en su espectro de combustión. Aunque la cantidad de combustión que contribuye a dichas temperaturas elevadas es típicamente inferior a 1% de la energía total de combustión, la influencia sobre la producción de NOx es significativa. También se entiende bien que las emisiones de NO₂ también resultan influidas por cantidades elevadas de emisiones de fotones de CN. La producción de NOx es dependiente de temperaturas localizadas especialmente elevadas dentro de la llama y el tiempo durante el que se producen dichas temperaturas. En una realización del catalizador de aditivo de combustible de la presente invención, se utiliza hierro en forma de Fe₂O₃ dentro de la cubierta de combustión junto con MgO, reduciendo las emisiones de NOx.

Se obtuvieron los datos espectrales de diversos metales según las valencias a partir del formulario de líneas de la base de datos de espectros atómicos de NIST. Debido a que las intensidades de emisión varían significativamente entre espectros de diferentes metales, las intensidades espectrales relativas proporcionadas por la base de datos de NIST sólo presentan significado en comparación con las intensidades de las líneas espectrales del mismo metal. Por este motivo, se normalizaron las líneas espectrales de manera que las intensidades de emisión totales para cualquier metal particular y su valencia apropiada sumada en el total de longitudes de onda entre 180 nm y 2500 nm fuesen iguales a 1,0.

La FIG. 5 representa las líneas de emisión espectral del hierro entre las longitudes de onda de 180 nm y 610 nm. Aunque el funcionamiento del aditivo de la presente invención no se encuentra limitado a ninguna teoría, se cree que las moléculas de Fe₂O₃ están uniformemente extendidas por el envolvente de llama en el proceso de combustión. El calor intenso de los fotones de alta energía de los procesos relacionados con NO que normalmente generarían temperaturas elevadas especialmente localizadas resultarían arrastrados y repartidos por otras localizaciones de la llama, reduciendo tanto la intensidad de temperatura de los puntos calientes locales como la duración en que permanecen calientes estos puntos, afectando significativamente al nivel de producción de NO que requiere temperaturas muy elevadas durante un tiempo relativamente prolongado. Las moléculas del presente aditivo de combustible mediante transferencia de fluorescencia transfieren dicho calor a la velocidad de la luz, mientras que normalmente el calor se transferiría a una velocidad considerablemente menor, de aproximadamente la velocidad del sonido. Dichas moléculas absorben los fotones de alta energía producidos por cualquiera de las reacciones de NO, CN, NH, CH o OH y después re-radian los fotones a energías más bajas. Debido a que dichas moléculas de Fe₂O₃ están situadas en toda la llama, ayudan a reducir las temperaturas muy elevadas del pico de temperatura dentro del

envolvente de llama a velocidades muy elevadas en comparación con una llama sin aditivos catalíticos, reduciendo consecuentemente la producción de radicales NH, CN, CH y/o OH y reduciendo en consecuencia el nivel de NOx en el escape. Los fotones viajan a la velocidad de la luz, mientras que la energía térmica normalmente se expande dentro del envolvente de llama a aproximadamente la velocidad del sonido. Las líneas espectrales representan la energía nuevamente radiada por los átomos de hierro, las longitudes de onda de los cuales se encuentran a niveles energéticos más bajos que la energía que absorben durante toda la vida molecular de la fluorescencia, desde la excitación hasta la emisión, que se mide en sólo milmillonésimas de segundo. Cada molécula del aditivo de la presente invención puede absorber y reemitir fotones muchos cientos a miles de veces antes de resultar destruido fotoquímicamente.

Idealmente, el metal catalítico hierro presentaría un espectro continuo de absorción de fotones de cualquier longitud de onda entre aproximadamente 200 y 600 nm, proporcionando la máxima reducción de NOx. Sin embargo, hay grandes huecos en el espectro de emisión del hierro en las longitudes de onda de 365 a 390 nm, 445 a 510 nm y 540 a 570 nm, reduciendo la potencial eficiencia del catalizador para reducir el nivel de NOx. Para los fines de la definición de un metal, óxido de metal o compuesto de metal, se utilizará el término Metal. Se define espectralmente complementario para tres bandas continuas de longitudes de onda entre 200 y 600 nm, entre 800 y 2500 nm o entre 200 y 2500 nm. Un Metal es espectralmente complementario a un Metal base en por lo menos una de las tres bandas de longitudes de onda en el caso de que el Metal base presente por lo menos un hueco continuo de por lo menos 25 nm de anchura de longitudes de onda con un total de emisiones espectrales normalizadas del Metal base inferior a 0,0025 a lo largo del hueco entero y el Metal espectralmente complementario produce emisiones espectrales normalizadas totales de 0,02 o más a lo largo del mismo hueco. Un ejemplo de un metal que es espectralmente complementario al hierro es el cobre en una banda de longitudes de onda de 200 a 600 nm. Entre los metales que son espectralmente activos entre 200 y 600 nm se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, itrio, platino, paladio, rutenio, osmio, cobre, cesio, iterbio, molibdeno, tántalo, manganeso, renio, aluminio, boro, litio, tungsteno, calcio, potasio y sodio.

La FIG. 6 ilustra las líneas espectrales del cobre entre 180 y 600 nm. Puede observarse que el cobre añade emisiones espectrales significativas entre 365 y 390 nm de intensidad normalizada de 0,028 y entre 445 y 510 nm de una intensidad de 0,110. En una realización preferente de la presente invención, el cobre puede añadirse opcionalmente al catalizador para mejorar la capacidad del mismo para reducir adicionalmente las emisiones de NOx o para mejorar la combustión respecto a un catalizador que no incluye un metal adicional complementario al espectro del hierro en el intervalo espectral de 200 a 600 nm.

En otro ejemplo de un metal espectralmente complementario, puede utilizarse el cobre para ayudar en la acción espectral del magnesio de la presente invención, proporcionando líneas espectrales que ayudan al magnesio a proporcionar una combustión más completa del combustible fósil que se está utilizando. El hierro no presenta ninguna línea de emisión espectral fuerte por debajo de aproximadamente 600 nm de longitud de onda. El magnesio añade líneas espectrales fuertes en la región de energía inferior entre aproximadamente 1600 nm y 1900 nm. La FIG. 7 representa las líneas espectrales del magnesio entre 800 y 2500 nm. Se cree que las líneas espectrales en esta zona resultan cruciales para proporcionar una repartición más uniforme de la temperatura en todo el envolvente de llama y para proporcionar una combustión más completa, reduciendo las emisiones de CO y partículas y mejorando la eficiencia del combustible. Existe una brecha considerable en las líneas espectrales del magnesio entre las longitudes de onda de los fotones de aproximadamente 800 y 1050 nm.

La FIG. 8 ilustra cómo el metal cobre proporciona líneas espectrales fuertes entre las longitudes de onda de aproximadamente 825 y 1050 nm. En dichas longitudes de onda, el cobre presenta una intensidad total de emisión normalizada de 0,107 comparado con una intensidad de emisión normalizada del magnesio en el mismo intervalo de 0. Lo anterior ilustra que el cobre es espectralmente complementario al magnesio en dichas longitudes de onda. La introducción del cobre en el catalizador que contiene magnesio fomenta una combustión más completa. La banda de longitudes de onda relativas en dicha parte del espectro está comprendida entre 800 nm y 2500 nm, en la que se aplica la definición de espectralmente complementario. Entre los metales que son espectralmente activos entre 800 y 2500 nm se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, magnesio, itrio, estroncio, cobre, cesio, calcio, fósforo, rubidio, silicio, escandio y potasio.

En una realización de la presente invención, se selecciona hierro como el metal, óxido de metal o compuesto metálico con la concentración más elevada con una proporción de concentraciones de aproximadamente 3 a 8 respecto a la concentración de magnesio de 1 en peso. El hierro es espectralmente complementario al magnesio en longitudes de onda entre 200 y 600 nm. De manera similar, el magnesio es espectralmente complementario al hierro entre las longitudes de onda de 800 y 2500 nm. En una realización, el hierro en forma de ferroceno se disuelve preferentemente en xileno y un compuesto de sulfonato de magnesio se suspende coloidalmente en xileno. Mediante la utilización de metales espectralmente complementarios, óxidos metálicos o compuestos metálicos entre 200 y 600 nm y/o entre 800 y 2500 nm, puede conseguirse la reducción de emisiones de NOx, mejora de la eficiencia del combustible y reducción de contaminantes de gases de escape, tales como monóxido de carbono, partículas y/o otros compuestos de carbono no combustionados a partir de los combustibles fósiles que se están quemando. Un tercer metal, óxido metálico o compuesto metálico se selecciona de cobre con una concentración en peso inferior a la del hierro. El cobre es complementario al hierro en longitudes de onda entre 200 en peso y 600 nm y es adicionalmente complementario al magnesio en longitudes de onda de entre 800 y 2500 nm. El metal, óxido metálico o compuesto metálico con la

concentración más alta es el hierro en el presente ejemplo. Aunque se seleccionó el cobre como metal espectralmente complementario al hierro, existen muchos otros metales potenciales, incluyendo, aunque sin limitarse a ellos, itrio, platino, paladio, rutenio, osmio, tántalo, osmio, cesio, cerio, iterbio, molibdeno, manganeso, renio, aluminio, boro, litio, tungsteno, calcio, potasio y rutenio, los cuales también podrían utilizarse. De manera similar, aunque el cobre es espectralmente complementario al magnesio en las longitudes de onda entre 800 y 2500 nm, cualquiera de entre otros varios metales, óxidos metálicos o compuestos metálicos, incluyendo, aunque sin limitarse a ellos, estroncio, cesio, calcio, fósforo, rubidio, silicio, escandio, potasio e itrio, entre otros, son metales espectralmente complementarios al magnesio.

Otros ejemplos de realizaciones de la presente invención pueden estar comprendidos de diferentes combinaciones metálicas para preparar un aditivo de combustible catalítico de la presente invención. La concentración más elevada en peso de cualquier metal, óxido metálico y compuesto metálico utilizado en el aditivo de combustible se selecciona de entre aluminio, antimonio, magnesio, hierro, molibdeno, estaño, boro, bismuto, calcio, litio, sodio, potasio, bario, manganeso, silicio, cobre, cadmio, cobalto, níquel, cromo, titanio, cerio, rodio, paladio, platino, rutenio, plata, osmio, titanio, estroncio, itrio, circonio, indio, tungsteno, bario, fósforo, escandio, tántalo, lantano, iterbio, lutecio, rubidio y vanadio. Pueden seleccionarse dos otros metales, óxidos metálicos o compuestos metálicos no necesariamente seleccionados de entre los metales anteriormente indicados, que son espectralmente complementarios al metal de la concentración más elevada a lo largo de todo el rango espectral de longitudes de onda entre 200 nm y 2500 nm. Dichos aditivos pueden utilizarse para reducir el nivel de NO_x y/o para mejorar por lo menos una de emisiones de monóxido de carbono, emisiones de partículas o eficiencia del combustible al combinarse con combustibles fósiles en uno de entre procesos de combustión de fuelóleo, procesos de combustión de gas natural, turbinas de gas natural estacionarias, motores alternativos a gas natural, motores de combustión interna de gasolina y diésel, motores diésel estacionarios de gran tamaño y motores de combustible dual estacionarios de gran tamaño. Entre los procesos de combustión de fuelóleo destilado se incluyen aplicaciones residenciales, consumo de energía comercial, aplicaciones industriales, aplicaciones de granja, generación de electricidad, aplicaciones ferroviarias, aprovisionamiento de combustible de embarcaciones, aplicaciones militares y aplicaciones fuera de carretera.

Son aditivos de combustible que contienen un primer metal, óxido metálico o compuesto metálico de hierro disuelto en cualquiera de los solventes anteriormente indicados y por lo menos otro metal, óxido metálico o compuesto metálico un ejemplo de cual podría ser magnesio, que forma una suspensión coloidal en el mismo solvente de la presente invención resultan apropiados para la utilización en muchas aplicaciones diferentes, incluyendo, aunque sin limitarse a ellos, procesos de combustión de fuelóleo, incluyendo calderas; procesos de combustión de gas natural, incluyendo calderas; turbinas estacionarias a gas natural, motores alternativos a gas natural y aplicaciones diésel en motores de combustión interna, motores diésel estacionarios de gran tamaño y motores de combustible dual estacionarios de gran tamaño.

Las turbinas de combustión que utilizan gas natural como combustible principal están compuestas de tres componentes principales: compresor, cámara de combustión y turbina de trabajo. En la sección del compresor, se aspira aire ambiente y se comprime, típicamente hasta aproximadamente 30 veces la presión ambiente, y se dirige a la sección de la cámara de combustión, donde se introduce el combustible, se inflama y se quema, tal como es bien entendido por el experto en la materia. El proceso de combustión puede clasificarse como llama de difusión o combustión por etapas de premezcla pobre. En la combustión de difusión de llama, la mezcla de combustible/aire y la combustión tienen lugar simultáneamente en la zona primaria de combustión. Lo anterior genera mezclas de combustible/aire prácticamente estequiométricas, en donde las temperaturas son muy elevadas. Para las cámaras de combustión de premezcla pobre, el combustible y el aire se mezclan a fondo en una etapa inicial, resultando en una mezcla de combustible/aire no combustionada pobre y uniforme que se administra a un estado secundario en donde tiene lugar la reacción de combustión. Las turbinas de combustión que utilizan la combustión por etapas también se denominan cámaras de combustión secas bajas en NO_x. La mayoría de turbinas fabricadas actualmente son turbinas de combustión por etapas de premezcla pobre. Aunque los niveles de NO_x se han mejorado constantemente con dichos sistemas, la introducción del aditivo de la presente invención antes o durante la combustión del gas natural puede reducir adicionalmente la cantidad de NO_x generado incluso en dichas turbinas de combustión bajas en NO_x, del orden de 40% o una reducción más elevada.

El aditivo de combustible catalítico de la presente invención presenta dos fenómenos al utilizarlo con el proceso de combustión de gas natural. El primero es la capacidad del motor de producir potencia máxima a niveles de oxígeno en exceso que son inferiores al límite inferior de inflamabilidad del gas natural. El segundo es la reducción o eliminación de la formación de radicales libres en las etapas iniciales del proceso de combustión que conduce a la rápida formación de NO_x. De esta manera, los aditivos de combustible catalíticos de la presente invención proporcionan un camino para reducir la formación de NO_x en el proceso de combustión del gas natural.

El aditivo de combustible de la presente invención resulta útil para reducir el nivel de NO_x y/o CO en varias aplicaciones de gas natural, incluyendo generadores de vapor, calentadores de proceso, turbinas de combustión, vehículos a gas natural, motores alternativos con encendido por compresión, motores alternativos encendidos por chispa, compresores de gas natural, turbinas de combustión, plantas de ciclo combinado utilizadas para la generación de electricidad, generadores eléctricos de microturbina y quemadores cuyo combustible principal es el gas natural. El aditivo de

combustible produce partículas de tamaño molecular de la presente invención en la cámara de combustión y reduce las emisiones de NOx y CO, mejorando simultáneamente la eficiencia del combustible.

Los motores alternativos a gas natural, con encendido por compresión o encendido por chispa, se utilizan principalmente en la industria del gas natural en estaciones de compresión de gasoducto y estaciones de almacenamiento y en plantas de procesamiento de gas. Estos motores se utilizan para proporcionar potencia mecánica en el eje para compresores y bombas. En aplicaciones de campo de pozos se utilizan motores para recolectar gas natural del campo de pozos. En las estaciones compresoras de gasoducto, se utilizan motores para ayudar a desplazar gas natural de estación a estación. En las instalaciones de almacenamiento, se utilizan para inyectar y extraer gas natural y ayudar a inyectar el gas natural en campos de almacenamiento de gas natural a alta presión. El catalizador de la presente invención añadido al gas natural antes o durante la combustión permite una retroinstalación muy simple de motores más antiguos que resulta en una reducción significativa de los niveles de NOx y/o monóxido de carbono, mejorando simultáneamente la eficiencia del combustible.

La FIG. 9 es una representación esquemática de un quemador de gas natural de la presente invención que utiliza el catalizador aditivo de combustible de la presente invención. La inyección del aditivo en la corriente de gas natural también resulta apropiada para otros tipos de proceso de combustión que utilizan gas natural como combustible. La entrada de gas natural 12 es una tubería por la que fluye el gas natural hasta el quemador de gas. En la entrada de gas natural 12 hay un sensor de flujo 13 para medir con precisión la cantidad de gas que fluye en cualquier punto particular en el tiempo. La información de flujo de gas se envía automáticamente a un controlador 17 que utiliza la entrada para calcular la cantidad de catalizador aditivo de combustible a introducir en el flujo de gas para mantener un nivel de hierro \pm 5% ppm en peso de adición al combustible. Aunque 5% se acepta generalmente como una varianza razonable, según las circunstancias este porcentaje podría ser más alto o más bajo que 5%. A continuación, el controlador 6 envía una señal a la bomba de catalizador aditivo de combustible 16 para dispensar la cantidad precisa de aditivo a partir del reservorio de aditivo 3 requerido para un flujo de gas dado. La línea de aditivo 15 se conecta con una boquilla de nebulización situada en el centro de la tubería de gas. La boquilla inyecta el catalizador aditivo fino uniformemente, permitiendo una mezcla consistente con el gas entrante. Una interfaz de operador opcional 18 permite al operador ver con facilidad el funcionamiento del sistema para la resolución de problemas o el ajuste del sistema según resulte necesario. A continuación, el aditivo se mezcla con el gas natural en la tubería de entrada antes de mezclar el gas natural con aire. Se introduce aire por la admisión de aire 11 para formar la mezcla de gas natural y aire 9 y opcionalmente además para proporcionar aire en exceso 8 para la combustión completa. El aire en exceso y la mezcla de combustible gas entran en la zona de combustión 10, en donde se quema el gas. Alternativamente, el aditivo también puede inyectarse directamente en la cámara de combustión. La FIG. 9 pretende ser una descripción conceptual general de un modo en el que se mezcla el gas natural y aire con el catalizador de combustión de la presente invención. Existen varios esquemas similares que son bien entendidos por el experto en la materia.

Las turbinas de combustión que utilizan gas natural como combustible principal están compuestas de tres componentes principales: compresor, cámara de combustión y turbina de trabajo. En la sección del compresor, se aspira aire ambiente y se comprime, típicamente hasta aproximadamente 30 veces la presión ambiente, y se dirige a la sección de la cámara de combustión, donde se introduce el combustible, se inflama y se quema, tal como es bien entendido por el experto en la materia. El proceso de combustión puede clasificarse como llama de difusión o combustión por etapas de premezcla pobre. En la combustión de difusión de llama, la mezcla de combustible/aire y la combustión tienen lugar simultáneamente en la zona primaria de combustión. Lo anterior genera mezclas de combustible/aire prácticamente estequiométricas, en donde las temperaturas son muy elevadas. Para las cámaras de combustión de premezcla pobre, el combustible y el aire se mezclan a fondo en una etapa inicial, resultando en una mezcla de combustible/aire no combustionada pobre y uniforme que se administra a un estado secundario en donde tiene lugar la reacción de combustión. Las turbinas de combustión que utilizan la combustión por etapas también se denominan cámaras de combustión secas bajas en NOx.

El aditivo de la presente invención que introduce moléculas de catalizadores metálicos en la etapa de combustión puede introducirse en el gas natural de una zona de combustión primaria y por lo menos una zona secundaria en donde se completa el proceso de combustión. Aunque dichas turbinas de combustión están diseñadas para reducir el nivel de NOx, la adición del aditivo de combustible de la presente invención reducirá todavía adicionalmente los niveles de NOx en el escape de la turbina. De manera similar, puede obtenerse una reducción adicional de NOx mediante la utilización del aditivo de la presente invención con quemadores de bajo NOx utilizando la recirculación de gases de escape en combinación con la combustión por etapas.

En la zona de combustión primaria, el combustible base que incluye carbón, fuel destilado, fuelóleo ultrabajo en azufre, biomasa gasificada, lechada de agua y carbón y Orimulsión, entre otros, se quema mediante quemadores convencionales o de bajo NOx funcionando con un exceso de aire reducido. En dicha zona resulta importante conseguir una combustión completa del combustible base y producir de esta manera NOx a partir del nitrógeno del combustible, así como NOx instantáneo y térmico. Se realiza una segunda inyección de combustible en la zona del horno posterior a la combustión del combustible base, creando una zona de reacción rica en combustible (la zona de recombustión). En ella se producen especies de radical reactivo a partir del combustible de recombustión y dichas especies reaccionan químicamente con el NOx producido en la zona primaria para reducirlo a nitrógeno molecular. La combustión parcial del combustible en dicha zona de recombustión resulta en niveles elevados de monóxido de

carbono y una adición final de aire sobre fuego, creando la zona de quemado, completa el proceso global de combustión.

El combustible de recombustión de utilización más sencilla es el gas natural. Típicamente, el gas natural proporciona la mayor reducción de NOx como resultado del hecho de que resulta fácil de inyectar y controlar, y de que no contiene nada de nitrógeno de combustible. La recombustión del gas natural puede proporcionar hasta un 70% de reducción de la emisión de NOx y existen beneficios ambientales adicionales de utilizar gas como el combustible de recombustión. También se reducen las emisiones de SO₂, partículas y dióxido de carbono. Al añadir el catalizador aditivo de combustible de la presente invención al gas natural antes de su introducción como combustible de recombustión, la cantidad de NOx puede incluso reducirse adicionalmente. El aditivo de la presente invención puede añadirse al combustible principal o al gas natural en cantidades suficientes para mejorar la eficiencia del combustible y/o para reducir las emisiones de NOx y CO.

Aunque los tamaños de partícula de la presente invención pueden ser considerablemente superiores al tamaño molecular y todavía resultar eficaces, resultan preferentes las partículas de tamaño molecular para reducir los niveles de ceniza dentro del combustible de gas natural que contiene el aditivo.

Las FIGS. 10A a 10D ilustran los resultados de la utilización de recirculación de gases de escape (RGE) en un motor diésel. Se llevó a cabo un estudio experimental para investigar el efecto de la RGE sobre las emisiones en un motor diésel de tres cilindros, enfriado por aire de velocidad constante e inyección directa, que se utiliza típicamente en maquinaria de granja agrícola. Los cuatro gráficos muestran el cambio en cada una de las emisiones de NOx FIG. 10C, monóxido de carbono FIG. 10B, opacidad FIG. 10D e hidrocarburo FIG. 10A a medida que se modifica el porcentaje de RGE de 0 por ciento a 20% a 25% de recirculación de gas de escape y la carga del motor varía entre 40 y 100 por ciento de carga. Los datos se han publicado en el Journal of Engineering Research and Studies, vol. III/ número II/abril-junio de 2012, de J. Hussain, K. Palaniradja y N. Algumurthi Department of Mechanical Engineering, Pondicherry Engineering College, Puducherry, India.

Se muestra el efecto de la RGE sobre el hidrocarburo (HC) y monóxido de carbono (CO) no quemado en las FIGS. 10A y 10B, respectivamente. Estos gráficos muestran que las emisiones de HC y CO se incrementan con la recirculación creciente de gases de escape (RGE). Una concentración de oxígeno en exceso más baja resulta en mezclas de aire-combustible ricas en combustible en diferentes localizaciones dentro de la cámara de combustión. Dicha mezcla heterogénea no combustiona completamente y resulta en emisiones más elevadas de hidrocarburos y monóxido de carbono. A cargas parciales, las mezclas pobres son más difíciles de encender debido a la naturaleza heterogénea de la mezcla y producen una cantidad más elevada de HC y CO, indicando una combustión incompleta con una pérdida concurrente de la eficiencia del combustible. La FIG. 10C muestra el beneficio principal de la RGE sobre la reducción de las emisiones de NOx en un motor diésel. El grado de reducción de NOx a cargas más elevadas es más alto. Los motivos para la reducción de las emisiones de NOx utilizando la RGE en motores diésel son una concentración reducida de oxígeno y temperaturas de llama reducidas en la mezcla de combustible. A cargas parciales, se encuentra disponible O₂ en cantidad suficiente, aunque a cargas elevadas se reduce drásticamente el O₂, por lo tanto, se reduce NOx más a cargas más elevadas que a cargas parciales. En una realización de la presente invención, el aditivo de combustible se añade a cualquier proceso de combustión que actualmente utiliza RGE. De esta manera, la cantidad de recirculación de gases de escape puede reducirse, proporcionando en consecuencia la misma reducción de NOx sin grandes incrementos en otros contaminantes, tales como monóxido de carbono y partículas, así como una eficiencia reducida del combustible. De esta manera, el aditivo de combustible de la presente invención utilizado con la recirculación de gases de escape diseñada para reducir el nivel de NOx puede proporcionar una combustión más completa y permite una eficiencia mejorada del combustible en comparación con la recirculación de gases de escape por sí sola.

Tal como es bien conocido por el experto en la materia, la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx en el escape de los procesos de combustión es uno de los medios preferentes para reducir el nivel del NOx de los gases de escape después de la producción del NOx en el proceso de combustión. Se utiliza amonio para la reacción con NOx al mezclarlo con el gas de escape en presencia de un lecho catalítico. Sin embargo, es bien conocido que la RGE se encuentra limitada por la temperatura, causando un fenómeno conocido como pérdida de amoníaco cuando las temperaturas del escape son inferiores a aproximadamente 450°F o superiores a aproximadamente 850°F al salir el amoníaco del motor mezclado con los gases de escape, un fenómeno conocido como "pérdida de amoníaco". El catalizador de la presente invención proporciona una reducción adicional del NOx durante la combustión, de manera que los niveles de NOx en la corriente de escape serán considerablemente inferiores antes de introducirla en el sistema de RCS, reduciendo significativamente la utilización de amoníaco, la pérdida de amoníaco y reduciendo los niveles de NOx a niveles inferiores a los posibles utilizando RCS sin aditivo. El aditivo de combustible funciona reduciendo el nivel de NOx a cualquier temperatura del escape. Para las turbinas a gas natural que utilizan la reducción de NOx mediante RCS cuyos niveles de reducción de NOx no cumplen los niveles aceptables, la introducción del aditivo de combustible de la presente invención al gas natural antes de que entre en la turbina de gas permite un modo simple y de bajo coste de reducir los niveles de NOx sin necesidad de reconstruir la turbina de gas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de aditivo de combustible para mejorar la combustión de combustibles fósiles, en la que las partículas, al introducirlas en la cámara de combustión, son de tamaño de partícula molecular, en el que la composición de aditivo de combustible comprende un compuesto a base de hierro, un compuesto a base de magnesio y un solvente como líquido portador en el que dicho compuesto de hierro se disuelve y en el que dicho compuesto de magnesio se disuelve o forma una suspensión coloidal, en el que la proporción de magnesio a hierro es de 1:3 a 1:8, comprendiendo dicha composición un tercer metal, óxido de metal o compuesto de metal que es espectralmente complementario a hierro o magnesio o ambos a lo largo de las

10 bandas de longitudes de onda de 200 nm a 2500 nm, siendo dicho tercer óxido de metal o compuesto de metal un compuesto de cobre, disuelto o formando una suspensión coloidal en el solvente, midiendo dicha complementariedad espectral mediante el método analítico de la espectroscopía de emisión, en la que la concentración de cobre en peso es inferior a la del hierro.
- 15 2. Composición de aditivo de combustible según la reivindicación 1, en la que dicho líquido portador se selecciona del grupo que consiste en tolueno, hexanol, octanol, xileno, queroseno, fuelóleo, solventes nafta de la serie aromática o solvente y espíritus de petróleo.
- 20 3. Composición de aditivo de combustible según la reivindicación 1, en la que dicho compuesto de cobre se encuentra presente en la composición en una cantidad de entre 0,1 partes y un máximo de 3 partes respecto a las partes de magnesio.
- 25 4. Composición de aditivo de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho compuesto de hierro incluye dicitropentadienil Fe(0), ciclopentadienil tricarbonil Fe (0) y sales de hierro de ácidos carboxílicos.
5. Composición de aditivo de combustible según la reivindicación 5, en la que dicho compuesto de magnesio es un compuesto de magnesio sobrepasificado en forma de sulfonato de magnesio.
- 30 6. Utilización de la composición de aditivo de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en combustibles fósiles, incluyendo gas natural, gasolina, gasóleo, fuels destilados y carbón.
- 35 7. Utilización de la composición de aditivo de combustible según la reivindicación 6, en la que dicho combustible fósil se utiliza en procesos de combustión de fuelóleo destilado, procesos de combustión de gas natural, turbina estacionaria a gas natural, motores alternativos a gas natural, motores de combustión interna de gasolina y diésel, motores diésel estacionarios y motores de combustible dual estacionarios.
- 40 8. Utilización de la composición de aditivo de combustible según la reivindicación 6, en la que la concentración de dichos metales en dichos combustibles es superior a 0,1 e inferior a 15 ppm en peso.

FIG.1

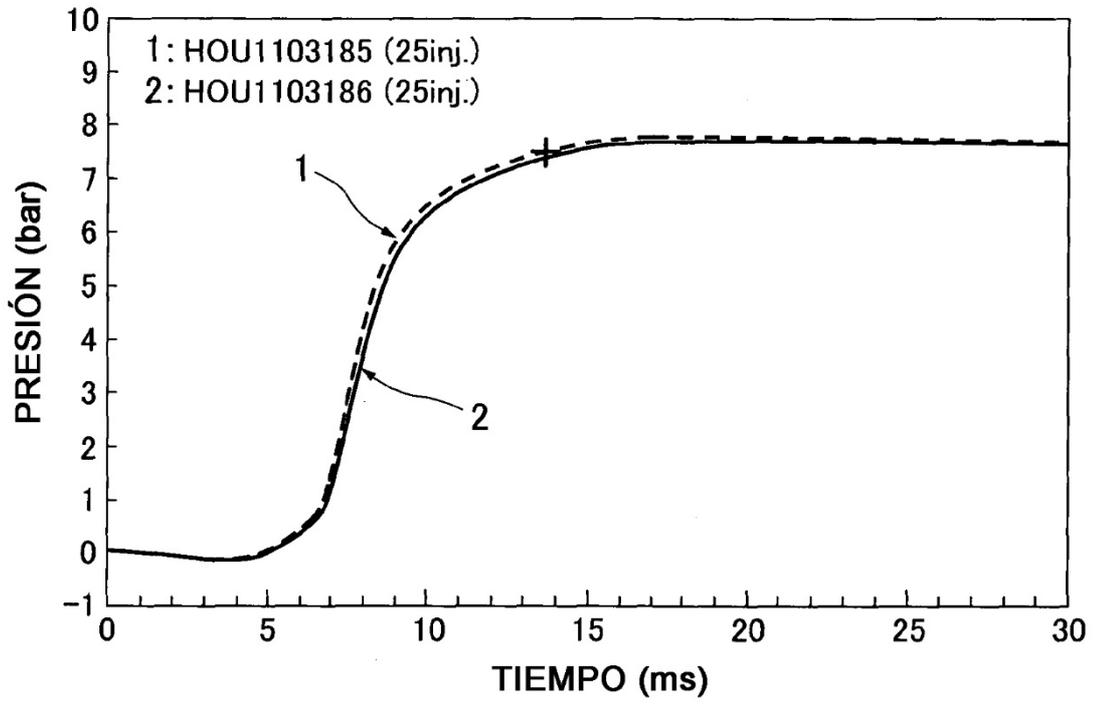


FIG.2

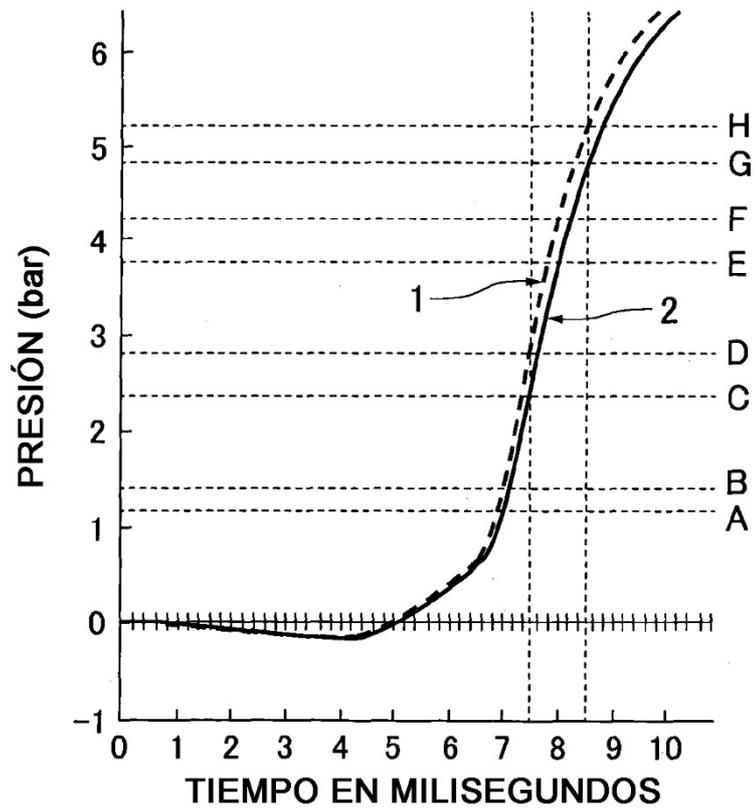
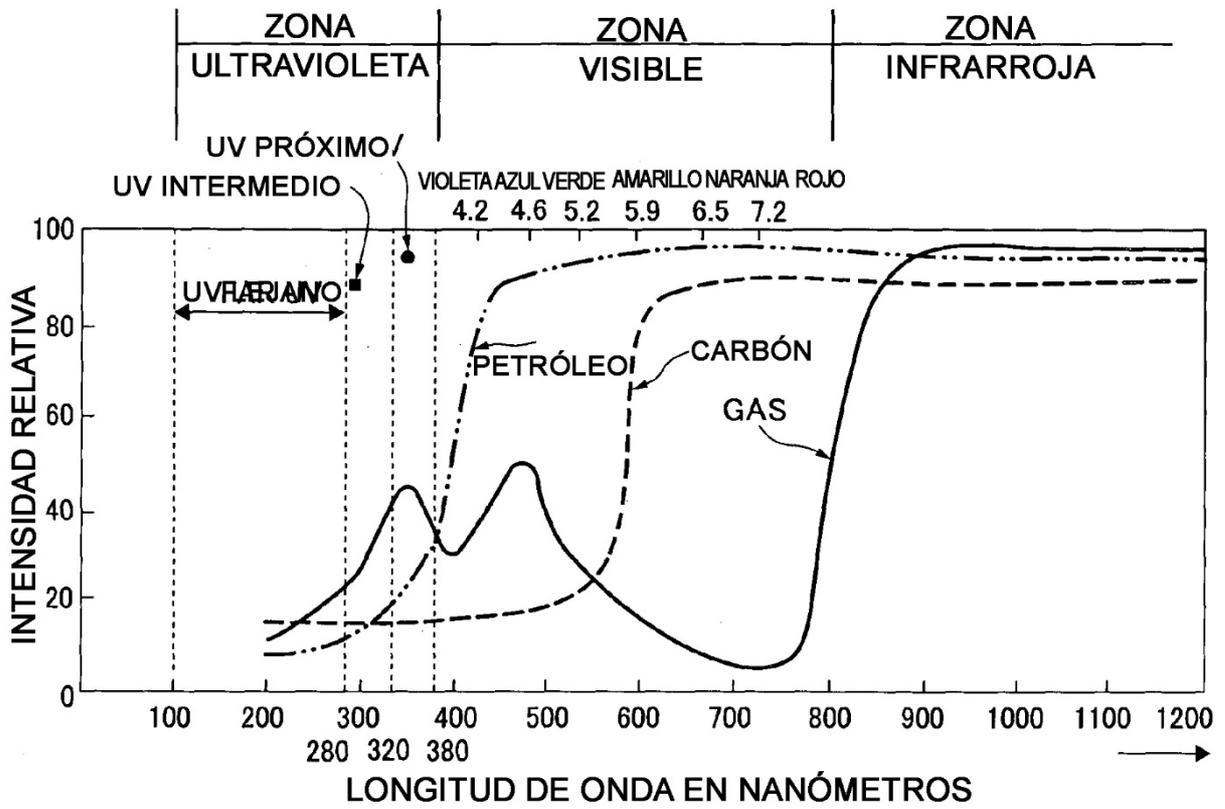


FIG. 3



RECUELTOS

FIG. 4

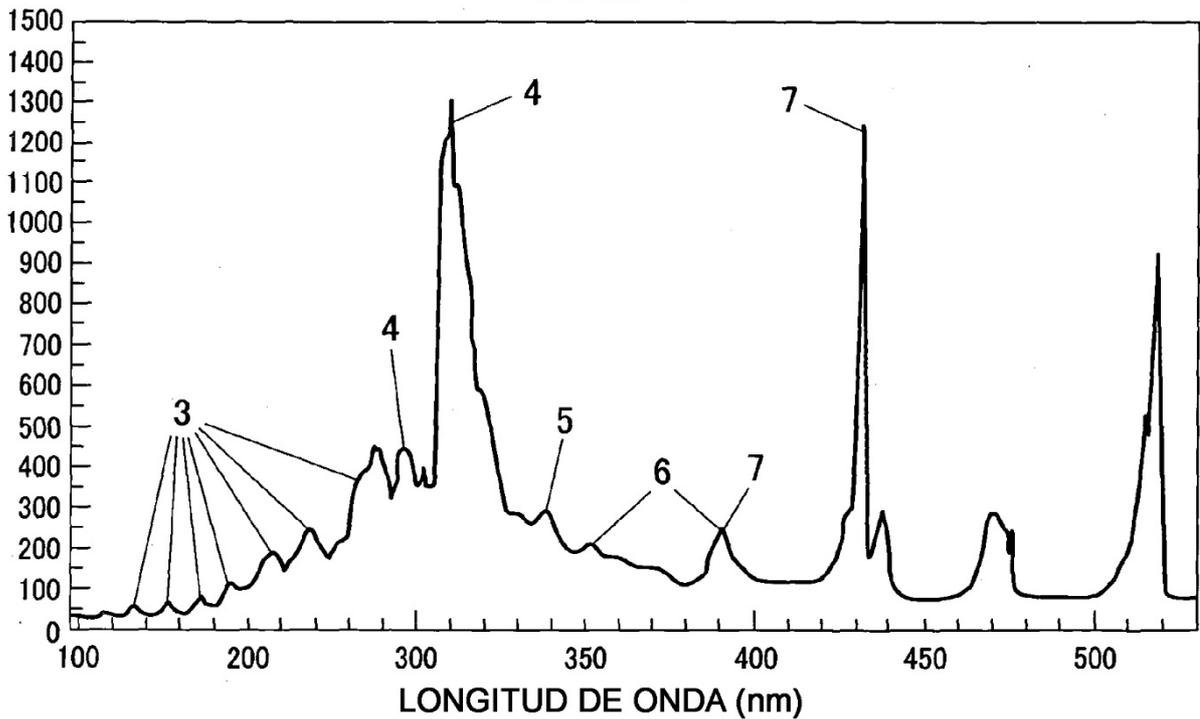


FIG. 5

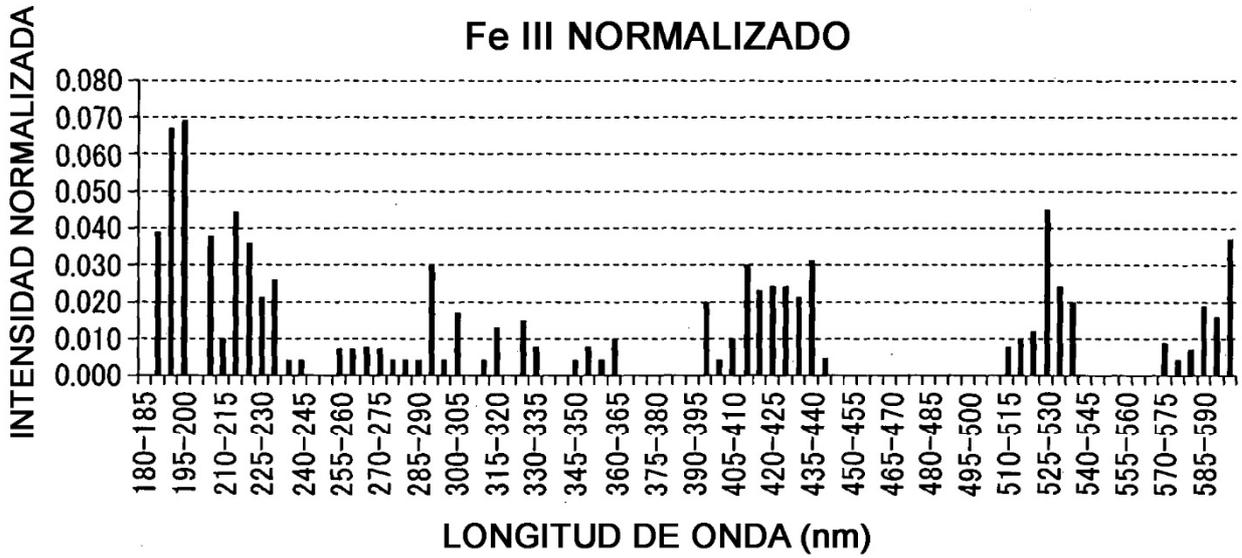


FIG. 6

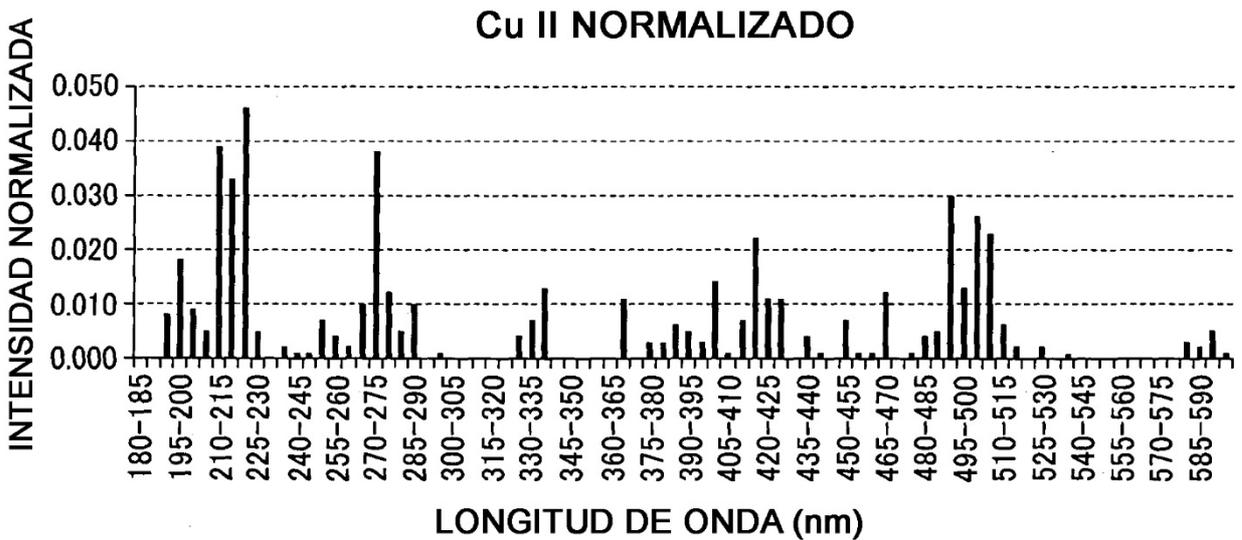


FIG. 7

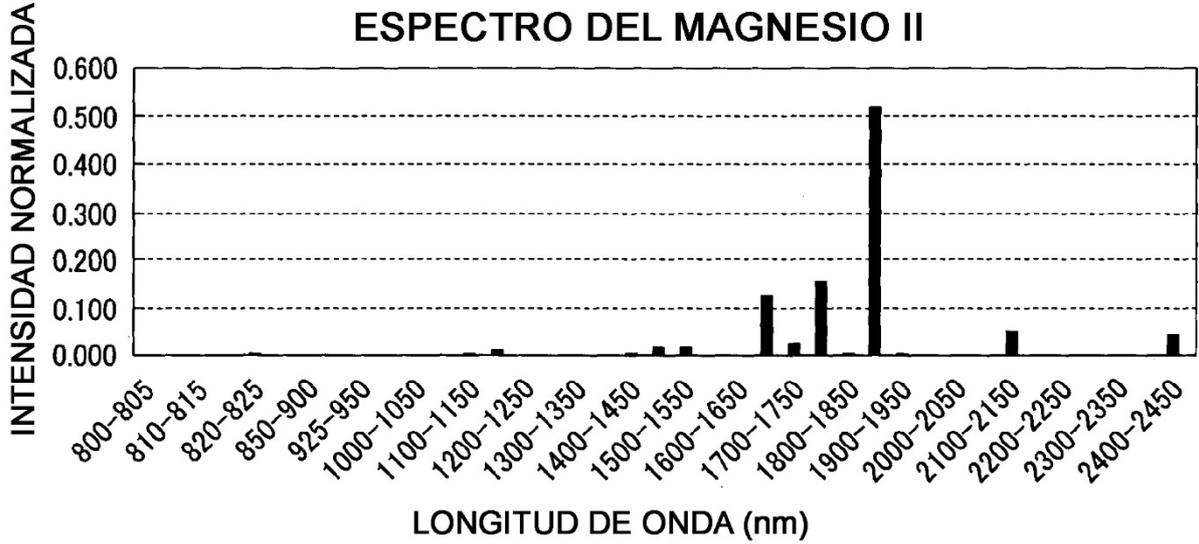


FIG. 8

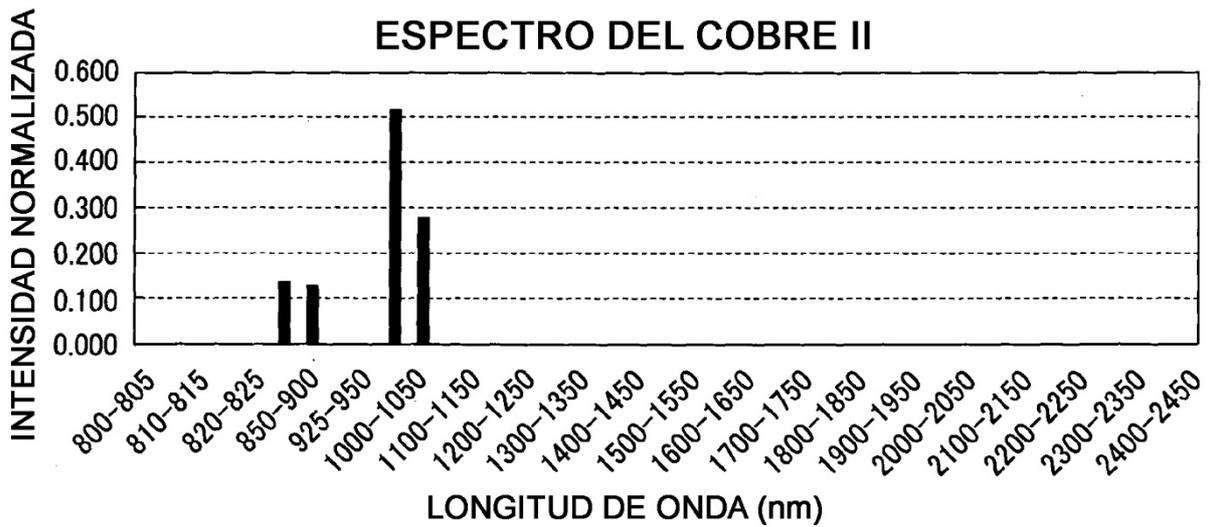


FIG. 9

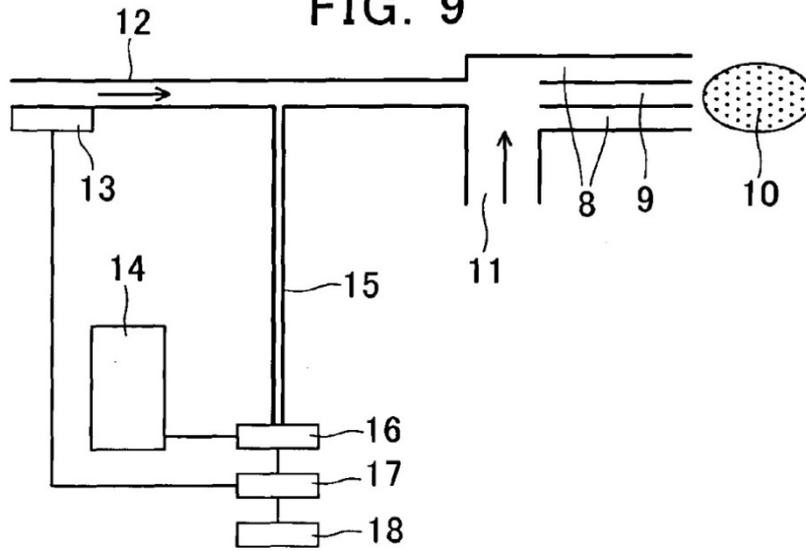


FIG. 10A

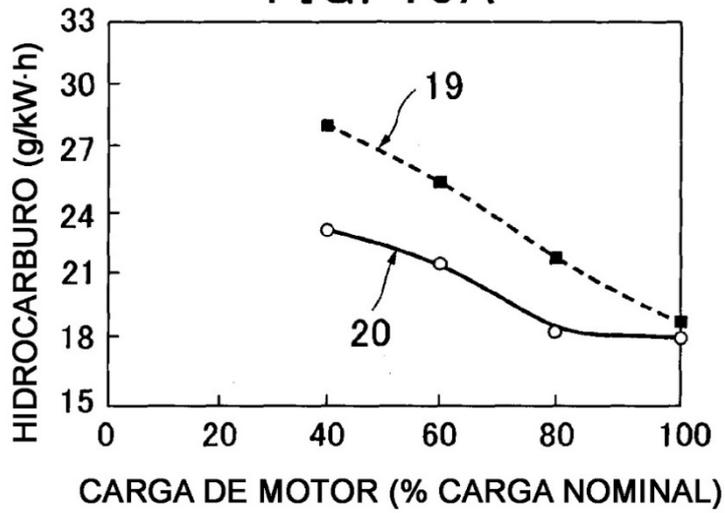


FIG. 10B

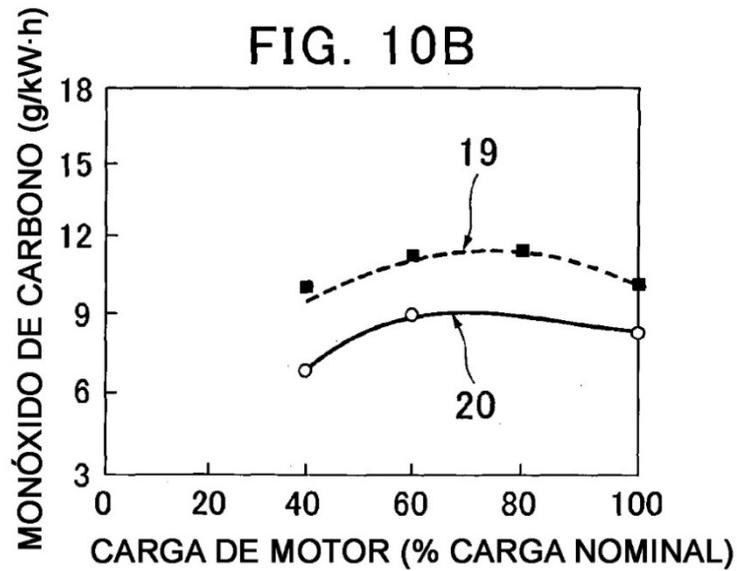


FIG. 10C

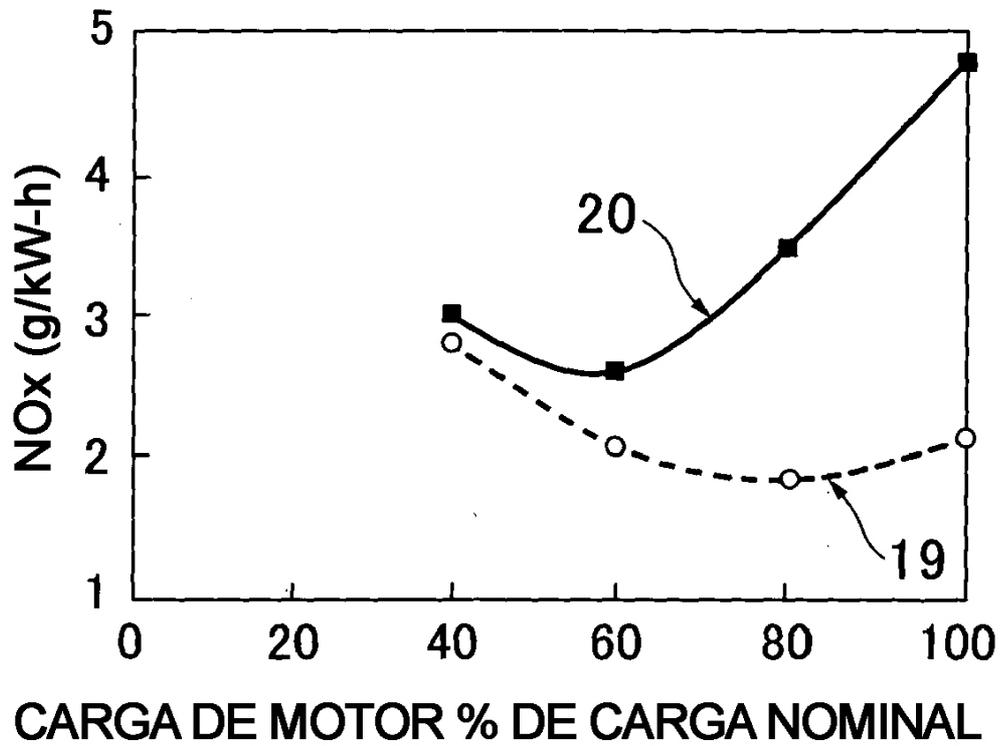


FIG. 10D

