

400858

Int. Cl.: F 23 N

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.

CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_



MEMORIA DESCRIPTIVA

Para una PATENTE DE INVENCION, por veinte años,  
cuyo registro se solicita a favor de

Don VICENTE-RAMON REBOLLO AGUIRIANO,

Don RAUL-RAFael MARTINEZ MORATE y

Don JOSE-LUIS ROMERO FRANCO

de nacionalidad española, residentes en Madrid, Doctor  
Esquerdo 112, cuyo objeto recae en : "NUEVO PROCEDIMIENTO  
PARA MEJORAR CUALQUIER TIPO DE COMBUSTION POR COMBUSTIBLES  
SOLIDOS, LIQUIDOS O GASEOSOS EN CALDERAS DE CALEFACCION,  
GENERADORES DE VAPOR Y HORNOS INDUSTRIALES".

-----  
Inventores: Los solicitantes.  
-----

400858



La presente Patente de Invención tiene como objeto un nuevo procedimiento para mejorar cualquier tipo de combustión por combustibles sólidos, líquidos o gaseosos en calderas de calefacción, generadores de vapor y hornos industriales.

5.

Considerando el gran número de instalaciones de combustión existentes, y que aumentan de día en día, destinadas tanto a la generación de vapor como a la obtención de agua caliente para el confort, así como otras, que usando hornos industriales obtienen sus fabricados, y dado que la mayoría de los combustibles son ricos en azufre y otras impurezas así como que tales instalaciones, accidentalmente, no queman de forma correcta, los equipos intercambiadores y la atmósfera que respiramos se ven perjudicados sobremanera por humos, coquizaciones, pavesas, óxidos de azufre, de nitrógeno, bajos rendimientos, etc. que obligan a usuarios y autoridades a tomar medidas tajantes.

10.

15.

20.

El procedimiento que se propone por medio de la presente patente evita tales perjuicios y va a la causa, no al efecto.

24.

Sobre los conductos de humos se forman residuos pulverulentos constituidos sobre todo por carbón procedente de las moléculas de los combustibles que no han entrado



en combustión, los cuales por sumaturaleza son abesorbentes de distintos óxidos de azufre, tanto sulfurosos como sulfúricos, de nitrógeno, hidrocarburos libres, familia de los pirenos, etc.

5. Estos gases absorbidos se hidratan sobre todo merced a la presencia de anhídrido sulfúrico y aglomerándose fuertemente las distintas partículas de hollín, el ácido formado al alcanzar la temperatura del punto de rocío ácido, ataca el sustrato - planchas metálicas, superficies refractarias, etc. - y se forman las sales correspondientes, resultando un conjunto fuertemente arraigado a dicho sustrato que constituye un verdadero almohadillado térmico, el cual entorpece el cambio de calor además de constituir un impedimento notable a la mejor circulación de los gases de combustión, dificultando el tiro de forma cada vez más intensa.
- 10.
- 15.

- Por la presencia de estos ácidos minerales, fuertemente ionizados y disociados, las partes metálicas de los generadores de calor son deterioradas, constituyéndose un gran problema por este "cáncer" de la corrosión que afecta prácticamente a todos los equipos en funcionamiento.
- 20.

- El tiro, cada vez más difícil, que provoca arrancadas en falso, humos, hollines, etc. que se acumulan sobre los anteriores, hacen necesario parar el equipo para proceder a su limpieza, bien mediante sistemas mecánicos, siempre largos, tediosos y antieconómicos, o bien por otros procedimientos de tipo químico o fisicoquímico y que, si consiguen el fin que se proponen, aportan más inconvenientes que ventajas, puesto que en la limpieza mecánica los bienes de equipo sufren por tales acciones, y los métodos
- 25.
- 30.



5. existentes de carácter químico aportan con sus productos compuestos contaminantes como azufre y sus formas oxidadas anhídrido sulfuroso y sulfúrico, veraderos generadores de ácidos fuertes, así como también nitrógeno en sus formas también oxidadas, gases todos ellos contra los que el mundo entero lucha hoy día para evitar la contaminación del medio ambiente por sustancias tan nefastas para la salubridad pública y conservación de bienes de equipo, campos y cabañas.
10. Otros sistemas de mantener el equipo en funcionamiento continuo consiste en la adición de haluros metálicos que, dada su gran actividad química, originan fuertes corrosiones en las partes metálicas de los intercambiadores de calor y de todos los órganos de los mismos, sobre todo en los equipos de combustión, por lo que estos procedimientos hace años que perdieron su interés e incluso -
15. técnicamente son condenados.
20. Otros métodos evitan los humos o gases tóxicos mediante ingenios mecánicos como depuradores cetrífugos, electrofiltros, etc. pero tales métodos val al efecto y no a la causa u origen, como el método objeto de la presente patente.
25. Métodos hay que utilizan compuestos salinos del tipo de los cromatos y dicromatos generalmente alcalinos que resultan muy perjudiciales bajo el prisma de los efectos nocivos de los compuestos que se originan a la salud pública, porque cuando tales compuestos han sido arrastrados por los conductos de humos y evacuados por chimeneas
29. al ambiente causan lluvia contaminante de acción negati-

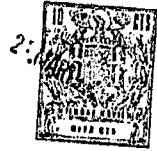


va bajo el prisma dermatológico.

- Se vuelve a insistir, que todos los métodos reseñados y otros que existan y no se citen son exclusivamente de limpieza de hollines, incrustaciones, destrucción de ciertos gases, etc. pero nunca van encaminados a la causa y por tanto nunca evitan la formación de los residuos por incombustión o la inhibición "in situ" de los gases contaminantes para evitar que salgan a la atmósfera. Tanto es así, que no solamente tales métodos no actúan en el origen del problema sino que perjudican la salubridad no inhibiendo los contaminantes sino todo lo contrario, pues aportan algunos al ser utilizados dichos procedimientos.
- 5.
- 10.

- Durante más de un lustro se ha venido estudiando y experimentando un procedimiento nuevo asistido por unas formulaciones que, al tiempo que abordan tales problemas, desde su origen, no solamente no afectarán al medio ambiente de forma negativa, sino que incluso se consigue poner por debajo de las normas más estrictas la concentración de los principales contaminantes de la atmósfera que nos rodea.
- 15.
- 20.

- Las materias primas y productos acabados que se utilizan en este procedimiento que da lugar a la solicitud de esta patente de invención, no ofrecen toxicidad pudiendo manejarse sin problema alguno y tales productos de origen o fabricados no se descomponen para originar otras sustancias que puedan ser corrosivas, contaminantes o presenten peligro de explosión, pudiendo almacenarse sin problema alguno.
- 25.
- 29.



5. Teniendo en cuenta que en un proceso de combustión hay presente monóxido de carbono que es un veneno en todo proceso catalítico de este tipo, el método que se expone en esta memoria utiliza promotores con el fin de que la acción de tal monóxido de carbono quede compensada mediante tales sustancias.

10. Así mismo, en el craqueo catalítico que tiene lugar para el combustible que no participó de la combustión y que ha de formar coquización, el coque formado reduce muchísimo y en breve tiempo la actividad de ciertos catalizadores. Las sustancias promotoras que se aplican en este procedimiento permiten compensar la acción negativa de las coquizaciones.

15. Los óxidos formados a partir de los elementos de transición que como metales se utilizan en este procedimiento, captan por medio de ácido-base en fase gaseosa anhídrido de los elementos de los grupos 5<sup>o</sup> y 6<sup>o</sup>, neutralizándoles y quedando al estado de sales inertes ya que de otra manera, tales anhídridos, sobre todo de azufre y óxidos de nitrógeno, irían a parar a la atmósfera contaminándola.

25. Al acelerar el proceso redox mediante esta catálisis, la obtención de las formas oxidadas de los elementos de los combustibles originan gases y no humos, eliminándose aquellos por la chimenea y, además, libres de los principales contaminantes.

29. De esta forma, el procedimiento que se propone va al origen y evita, como ya se expuso, las nefastas acciones de limpieza que hasta ahora se venían realizando.



- Tanto es así, que durante los ensayos de aplicación que se han venido efectuando a lo largo de estos cinco últimos años, se ha observado como los inquemados de cualquier caldera u horno permiten que el índice opacimétrico sea elevado, mientras que mediante el procedimiento que se indica en la presente invención tal índice opacimétrico disminuye sensiblemente evitando así la formación de hollines.
- 5.
- Se ha comprobado que, en combustiones provocadas en generadores de vapor con fuel-oil como combustible, índices opacimétricos con valores 6, 7 y aún 8, expresados en la escala de Bacharach, bajan mediante la aplicación de este procedimiento a valores 1-2 y a lo más 3 en dicha escala, prueba evidente, pues, de que no se depositan hollines, demostrándose además que, generadores, tratados de esta forma soportan una campaña entera sin tener que ser limpiados.
- 10.
- 15.
- Se puede comprobar también mediante cualquier procedimiento de terminación de temperatura en el punto de rocío ácido, que la concentración de ácido sulfúrico en los cambiadores de calor bajan de tal modo que se pueden evacuar gases que antes lo hacían a 180°-190° C, ahora lo hacen a 110-120° C, ya que no existe presencia de ácido sulfúrico en tales cambiadores de calores, como se comprueba mediante la determinación por pH-metría de la solución procedente de la elución de cenizas en agua destilada.
- 20.
- 25.
- 28.
- Así mismo, la concentración de anhídrido carbónico aumen



- ta cuando la instalación de combustión utiliza el procedimiento de la presente invención, prueba evidente de una mayor combustión, aún teniendo en cuenta un exceso de aire o concentración en volumen de oxígeno presente en la combustión.
- 5.
- Se ha demostrado también que la concentración de anhídrido sulfúroso en los gases procedentes de la combustión baja en más de un 50-60%.
- Existen valores experimentales obtenidos durante estos últimos cinco años de experiencias que demuestran que la concentración en volumen de óxidos de nitrógeno quedan también por debajo de las normas más exigentes a la hora de tener en cuenta los agentes que contaminan el medio ambiente que respiramos.
- 10.
- Así mismo, al no existir inquemados en los cambiadores de calor, se evita la formación de la típica "almohadilla térmica" que impide el paso del calor de la caja de fuegos al agua caliente que hemos de obtener o al vapor que hemos de preparar y, por tanto, el rendimiento de los equipos para confort o el correspondiente al de los equipos que logran vapor para la industria, aumenta como mínimo en un 4-5%.
- 15.
- 20.
- 25.
- 29.
- El procedimiento se vale de productos que son un complejo de metales del grupo de transición en estado pirofórico; ciertos óxidos metálicos capaces de actuar como oxidantes en condiciones adecuadas; un compuesto barrera capaz de controlar la velocidad de oxidación al interponerse entre las moléculas en reacción y ciertos óxidos alcalino-térreos y del grupo de post-transición; una sus-



tancia aglomerante, además de un promotor que compensa la acción de venenos, todos ellos exentos de cloros u otros alógenos, azufre, carbón, etc. Finalmente, se adicionan ácidos orgánicos que actúan como agente de unión entre los restantes elementos.

5.

Los productos sufren un proceso de elaboración que los homogeneice de forma que cada elemento de volumen contenga cada uno de los componentes en la proporción debida.

10.

Cada partícula actúa sobre la combustión, proceso químico controlado por las leyes termodinámicas, en la forma siguiente: al añadirse al hogar el producto, los metales activos se inflaman, proyectando partículas moleculares que, al chocar con el combustible por procesos

15.

de difusión controlados por la Ley de Fick, rebajan la energía de activación necesaria para formar el complejo activado, lo que da por resultado el disminuir el tiempo preciso para efectuar la oxidación y incremento de la velocidad de combustión - . Ello constituye un

20.

proceso de termocatálisis en fase heterogénea localizada en el seno de la llama y en la zona gaseosa cuya temperatura de masa rebasa los 550°C.

25.

El resultado de este proceso de termocatálisis en llama, es el que evita la formación de hollines, inquemados y otros residuos, por lo que, lógicamente, el procedimiento va a la causa y no al efecto.

28.

La inflamación del producto produce, al mismo tiempo, la difusión de óxidos alcalinotérreos y de manganeso, cu-



ya finalidad es hacer que los óxidos de azufre sean neutralizados por el proceso ácido-base de Lewis, produciendo un compuesto inerte totalmente, lo que evita: a) corrosiones; b) aglomeración de hollines, tizones y, por lo tanto, formación de depósitos y pegaduras; c) se evita la contaminación atmosférica por óxido de azufre. Se ha podido comprobar la temperatura del punto de rocío ácido.

La onda de presión producida hace que todos los rincones del intercambiador, hogar, etc. sean alcanzados por las partículas del producto que, al tener tamaño molecular, logran que la difusión sea completa y su acción, rápida y eficaz.

Se aumenta la relación/convección de llama.

Algunos de los elementos introducidos logran, sobre las superficies intercambiadoras, un efecto "pasivador" que les protege y evita depósitos, no precisando por tanto realizar limpieza posterior alguna.

A continuación, se dan una serie de ejemplos realizados siguiendo el procedimiento objeto de la presente patente, que como tales ejemplos deben ser considerados en su más amplio sentido, no limitativo.

En el primer ejemplo se utilizaron los siguientes componentes:

25.

Z I N C.

Aluminio y otros metales de transición.

Magnesio.

Oxido de manganeso y osmio.

Oxido de paladio y calcio.

30.

Oxidos de cobre.



Harina de madera.

Acido nafténico.

Aglomerante (exento de halógenos).

5. En un ensayo se añadió 1 kgr. de producto en el hogar de una caldera Field, cuyo índice opacimétrico era hasta entonces de 8, lográndose rebajar este valor, hasta 2 de la escala Bacharach. Aumentó la concentración de  $CO_2$  en un 2%.
10. La concentración de  $SO_2$  bajó de 900 partes por millón a 400 partes por millón.
- La medida del tiro, que antes de añadir el producto - fluctuaba de 0 a -6 mm. columna de agua, se estabilizó en -8 mm. columna de agua una hora después de la adición.
15. En un segundo ejemplo, se utilizaron los siguientes - componentes:
- Niquel pirofórico.
  - Otros metales del grupo de transición.
  - Oxido de manganeso.
20. Oxido de calcio y paladio.
- Oxidos de cobre y circonio.
  - Harina de madera.
  - Acido etilhexanoico.
  - Aglomerante (exento de halógenos).
25. Se introdujo en una caldera Field 1,5 kgrs. del producto, cantidad que fué suficiente para disminuir el índice opacimétrico en 5 unidades de la escala Bacharach.
28. La presión aumentó en -3 mm. columna de agua y fué su-



ficiente la adición de 500 grs. de producto en semanas sucesivas para estabilizar dichos valores.

Los gases en chimenea indicaban disminución de óxidos de azufre en un 60% y el índice opacimétrico se redujo al valor de 3 en la escala de Bacharach.

5.

Un tercer ejemplo, utilizó la siguiente composición:

Metales del grupo de transición.

Aluminio.

Magnesio.

10.

Oxido de manganeso.

Oxido de calcio.

Oxidos de cobre y elementos de transición.

Permanganato amónico.

Harina de madera.

15.

Acido etilhexanoico.

Acido nafténico.

Aglomerante (exento de halógenos).

Se introdujo la composición anterior en una caldera

Field en una cantidad de 1.500 grs., anotándose los

20.

valores anteriores y posteriores de opacimetría, tiro y anhídrido sulfuroso.

Se encontró una disminución de 6 en el índice opacimétrico, escala de Bacharach, el tiro aumentó a -8 mm.

columna de agua y el anhídrido sulfuroso bajó en un

25.

50%, esto es, de 1.200 partes por millón a 650 partes por millón.

La adición de un pequeño porcentaje de oxidantes, del tipo del peróxido de sodio ayuda a conseguir la igni-

29.

ción del producto.



En un cuarto ejemplo, se utilizaron los siguientes productos:

- Zinc.
- Magnesio.
- 5. Metales del grupo de transición.
- Oxido de manganeso y osmio.
- Oxido de cobre.
- Carbonato de níquel.
- Oxidos de calcio.
- 10. Permanganato amónico.
- Harina de madera.
- Acido nafténico.
- Acido dietilhexanoico.
- Aglomerante (exento de azufre y halógenos).

15. Se introdujeron 1.500 grs. en el hogar de una caldera Field, con los resultados siguientes:

	<u>Antes prueba</u>	<u>30 minutos después</u>
CO <sub>2</sub>	10%	12,5%
CO	Indicios	Ausencia
20. Índice opacimétrico	7 E.B.	3 E.B.
SO <sub>2</sub>	1.500 pp.m.	500 pp.m.
Tiro	+1 a -4 mm.c.a.	-2 -5 mm.c.a.
Tra. gases	210°C	220°C

25. En los que E.B. indica escala Bacharach; pp.m. indica partes por millón; c.a., columna de agua.

Se siguió añadiendo producto, en la proporción de 450 grs. por tonelada de combustible, lo que dió como resultado al cabo de una semana:

- 1.- El porcentaje de CO<sub>2</sub> se mantuvo constante.
- 30. 2.- El monóxido de carbono, ausente.
- 3.- El índice opacimétrico se redujo a valores de
- 32. 2-3 en la escala de Bacharach.

400858



- 4.- El anhídrido sulfuroso se mantuvo en niveles de 400-500 partes por millón.
- 5.- El tiro se mantuvo en valores de -4-5 mm. columna de agua, sin fluctuaciones.
- 5. 6.- La temperatura de los gases, que había subido unos 10°C al hacer la primera adición, después de una semana alcanzó los 250°C.

- Todo ello nos indica que, la combustión es mejor, más completa. Prácticamente no hay hollines, inquemados, etc. Que el aprovechamiento es mejor, es decir, hay más rendimiento. Que la contaminación al medio ambiente ha disminuido, ya que la opacimetría es mejor y la producción de anhídrido sulfuroso es, aproximadamente, el 50% de la existente antes de añadir el producto.
- 10.
  - 15. Que el rendimiento térmico aumenta desde un 85% a 87-88%. Y que se evita, por lo tanto, la limpieza del intercambiador.

- Se hace constar que, cuantas modificaciones puedan ser introducidas en el objeto descrito que no afecten a su esencialidad característica, se considerarán incluidas en él, sean cualesquiera las circunstancias que consurran.
- 20.

N O T A

- Descrito suficientemente el objeto de la presente solicitud, se declaran de novedad y propia invención, las siguientes
- 25.
  - 26.



REIVINDICACIONES

- 1.- Nuevo procedimiento para mejorar cualquier tipo de combustión por combustibles sólidos, líquidos o gaseosos en calderas de calefacción, generadores de vapor y hornos industriales, que se caracteriza porque, mediante productos complejos y actuando en el seno de la llama, completan cualquier combustión, evitando que se ensucien los equipos y evitando, así mismo, en gran porcentaje la emisión de productos contaminantes sólidos o gaseosos a la atmósfera.
- 5. 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, que se caracteriza porque consigue el total desplazamiento hacia los productos finales de los procesos termoquímicos en cualquier combustión y caracterizado, además, porque las formulaciones empleadas portan metales de transición en estado pirofórico juntamente con promotores que termóxicatalíticamente realizan completamente el proceso de la combustión en el propio seno de la llama.
- 10. 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, que se caracteriza porque las formulaciones empleadas comportan metales de transición en forma de óxidos y carbonatos capaces de actuar como oxidantes en las condiciones adecuadas de la combustión.
- 15. 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, que se caracteriza porque las formulaciones empleadas comportan metales alcalino-térreos en estado metálico, de óxido o de carbonato.
- 20. 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, que se caracteriza porque las formulaciones empleadas comportan un producto moderador de la combustión, el cual se interpone entre las moléculas en reacción, y óxidos de meta-
- 25.
- 30.
- 31.

*Mc*



- les alcalinotérreos y de productos de post-transición.
- 6.- El procedimiento de la reivindicación 1, que se caracteriza porque las formulaciones empleadas comportan ácidos orgánicos.
5. 8.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 7, que se caracteriza porque evita la limpieza de los equipos o intercambiadores de calor, así como la corrosión en baja y la contaminación atmosférica por humos, pavesas, monóxido de carbono y óxidos de azufre, y porque los productos permiten alcanzar el complejo activado en el seno de la llama, evitando cualquier tipo de inquemados y permitiendo por medio de otros componentes neutrali- y, por lo tanto, eliminar los gases contaminantes.
10. 9.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza porque los productos empleados alcanzan el potencial de Gibbs, consiguiendo el complejo activado haciendo entrar en combustión todos los componentes de los combustibles y neutralizando los óxidos gaseosos que constituyen agentes contaminantes mediante el empleo de metales de transición con una superficie específica incrementada miles de veces, que actúan como soporte a la vez de los procesos termoquímicos, consiguiendo así la más completa combustión., evitación de corrosiones en baja y emisión de gases contaminantes a la atmósfera.
15. 10.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 9, que se caracteriza porque los componentes que entran en las formulaciones no son por si mismos ni en combinaciones posteriores, agentes contaminantes de la atmósfera.
20. 11.- Nuevo procedimiento para mejorar cualquier tipo de combustión por combustibles sólidos, líquidos o gaseosos en calderas de calefacción, generadores de vapor y
- 25.
30. *am Ce*
- 31.

400858



hornos industriales.

Tal y como se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, diecisiete de marzo de 1.972

JOSE M.<sup>a</sup> AYMAT GONZALEZ  
Por Poder

*m/c*