

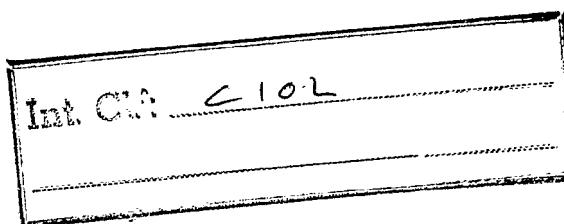


26 SEP

407030

407030

memoria descriptiva



CLASE DE
REGISTRO

Una Patente de Introducción, por diez años en España.

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

APOLLO CHEMICAL CORP.
- sociedad de EE.UU. -

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

Clifton, New Jersey, 07014 U.S.A.
250 Delawanna Ave.

OBJETO

" Procedimiento para la preparación de composiciones
aditivas conteniendo manganeso activado para combus-
tibles. "

Basada en la pte. EEUU. Serie Nº 802.684 del 26 de
Febrero de 1969.

407030

26



- 1.-

1

Es un objeto principal de la presente patente, un procedimiento para preparar un aditivo para combustible conteniendo manganeso especialmente activado para retardar la corrosividad y la formación de escorias de aquellos combustibles residuales, que contienen una cantidad tal de vanadio para producir normalmente una escoria corrosiva y depositando ceniza conteniendo vanadio después de la combustión.

5

10

Es otro objeto de esta patente, la preparación de tal aditivo de combustible para hacer no corrosivo y no formadores de escoria aquellos combustibles y carbones que contienen una cantidad tal de metal de álcali, hierro o/y azufre para formar una escoria corrosiva, formadora de depósito, adherente, formadora de ceniza sobre los tubos del horno y paredes durante la combustión.

15

20

25

El aditivo conteniendo manganeso activado, según la patente, debe usarse generalmente con aceites combustibles pesados, mencionados en el comercio como aceites número 4, número 5 y/o número 6 llamados más tarde comunmente combustible de depósito C. Puede usarse también con aceites en bruto, así como con cualquier otro combustible de una naturaleza líquida, incluyendo combustibles destilados, con el fin de mejorar las propiedades de combustión de combustible y donde sea aplicable para evitar la formación, bien sea de escoria dura o de depósitos de carbón. La preparación del aditivo puede usarse similarmente con carbones, así como con coques de petróleo.

30

Se ha observado que, cuando un aceite de combustible del tipo residual, conteniendo cantidades sustanciales

407030

26 SEP 1972
- 2.-

1
5
10
15
20
25
30

de vanadio, es quemado en hornos, calderas y turbinas de gas, la ceniza resultante de la combustión del aceite combustible es altamente corrosiva a los materiales de construcción a temperaturas elevadas y ataca partes, tales como tubos de caldera, suspensiones, hojas de turbina y semejantes. Estos efectos son particularmente notables en turbinas de gas. Aparte de la corrosión, la formación de depósitos al quemar un combustible residual en una turbina de gas, puede dar por resultado un desequilibrio en las hojas de la turbina, obturación de las aberturas y reducir la eficacia térmica de la turbina.

Sustancialmente se encuentran problemas idénticos cuando se usan combustibles de petróleo residual sólido, conteniendo cantidades sustanciales de vanadio. Estos combustibles son residuos de petróleo, obtenidos por métodos conocidos de refinación de petróleo, tales como la reducción de vacío profundo de crudos asfálticos para obtener residuos sólidos, ruptura de fondo de destilación líquida seguida de destilación para obtener residuos sólidos y semejantes. Los residuos sólidos, así obtenidos, son conocidos variadamente como fondos de petróleo o coques y encuentran uso como combustibles. Puesto que el contenido de vanadio del aceite crudo original tiende a concentrarse en las fracciones residuales y puesto que la elaboración de las fracciones residuales en residuos sólidos da por resultado ulterior concentración del vanadio en los residuos sólidos, el problema de corrosión del vanadio tiende a intensificarse al usar los residuos sólidos como combustibles.

407030

26



- 3.-

1

5

10

15

20

25

30

La resina conteniendo vanadio, presente en el gas de escape caliente, obtenido de la combustión de un combustible residual, conteniendo cantidades sustanciales de compuestos de vanadio, causa corrosión "catastrófica" de las hojas de turbina y otras partes de metal en una turbina de gas. La naturaleza corrosiva de la ceniza parece deberse a su contenido de óxido de vanadio. Ciertos compuestos inorgánicos de vanadio, tales como óxido de vanadio (V_2O_5), que se forman a la combustión de un aceite combustible residual conteniendo compuestos de vanadio atacan vigorosamente varios metales, sus aleaciones y otros materiales a las temperaturas elevadas, que se encuentran en los gases de combustión, resultando el grado de ataque progresivamente más grave según se incrementa la temperatura. La ceniza conteniendo vanadio, forma depósito sobre las partes afectadas y reacciona corrosivamente con ellas. Es un material duro, adherente cuando se enfria a temperaturas ordinarias.

Debe hacerse notar que la corrosión de material a elevadas temperaturas, por la elevada temperatura resultante de la combustión de un combustible residual conteniendo vanadio, debe distinguirse del tipo de corrosión, que ocurre a temperaturas atmosféricas o ligeramente elevadas, generalmente en presencia de aire y humedad. Bajo las últimas condiciones, como la ceniza conteniendo óxido de vanadio no tiene efecto corrosivo directamente, el problema de corrosión aquí descrito, por lo tanto, puede denominarse apropiadamente un problema de "corrosión caliente".

Los factores económicos comprendidos impiden cual

407030

28

SEP



- 4.-

1 quier tratamiento extensivo de combustibles residuales con-
 teniendo vanadio, para eliminar de ello el vanadio o para mi-
 tigar sus efectos. Los compuestos de vanadio en agentes re-
 siduales no se eliminan por centrifugación o por tratamien-
5 tos convencionales de refinación química.

 Se ha descrito, que sales conteniendo magnesio so-
 luble en aceite, particularmente de los tipos de ácido graso,
 son eficaces para hacer no corrosivos los combustibles, que
 contienen vanadio, sodio y azufre sólo cuando se usan en can-
10 tidades sustanciales en un aceite combustible, generalmente
 cuando se emplean en una cantidad suficiente para dar una
 proporción atómica idéntica de metal a vanadio de 6 : 1,
 generalmente no menor que una proporción atómica de 3 : 1
 y ciertamente no menor de 2 : 1. Además, aún a las propor-
15 ciones más elevadas de 4 : 1 ó incluso 6 : 1, los jabones de
 manganeso, solubles en aceite, de los ácidos grasos de los
 sulfonatos o semejantes no reducen las características de
 adherencia de los depósitos a los tubos metálicos. Este es
 el caso análogamente cuando óxidos, hidróxidos, carbonatos
20 y similares sales básicas de manganeso, por sí mismas o en
 combinaciones con las arriba indicadas, se añaden a un hor-
 no, que se hace funcionar con combustible o cuando los óxidos
 de manganeso en una pasta de queroseno se añaden a los com-
 bustibles conteniendo vanadio.

25 Como algo ilustrativo de las sorprendentes caracte-
 rísticas del producto de este invento, se ha descubierto que,
 cuando se trata un óxido de manganeso con una cantidad espe-
 cífica de una sal metálica soluble en aceite, preferentemen-
30

407030



26 SEP 1972

- 5.-

1 te una sal de bario de un sulfonato de alquil-arilo, derivado
de un ácido sulfónico de 375 a 500 de peso molecular medio y
la preparación final de manganeso se lleva a un tamaño de _
partícula preferentemente en el alcance de 0,5 a 5 micras,
5 entonces de un modo inesperado e inevitable, los combustibles
conteniendo vanadio, se hacen no corrosivos y no depositantes
aún cuando se empléen a proporciones atómicas muy bajas de
manganeso a vanadio en el aceite combustible de 0,25 a 1 ó
10 0,5 a 1, en todo caso considerablemente más bajo que lo que
se creía hasta ahora posible.

15 Cuando esta preparación aditiva se usa con combus-
tibles diesel, combustible de chorro, combustibles para tur-
binas de gas o incluso gasolinas, la preparación no se añade
al tanque principal de almacenaje del combustible. Esta es
una característica distintiva del invento, porque el produc-
to no es soluble en el alcance de hidrocarburos ligeros de
combustibles destilados a diferencia de los talatos de man-
ganeso o de otros compuestos solubles de manganeso, descri-
20 tos en la patente de Ambrose n°. 2.934.925 presentada en _
EE.UU. el 5 de julio de 1.960 y en la patente de EE.UU. de
Brown y otros n°. 2.818.416 del 31 de Diciembre de 1.967.
Propiedades mejoradas, particularmente para evitar escorias
y depósitos se producen por razón de los tamaños discretos
25 de partícula de esta preparación aditiva según la patente.
Para ser eficaz, la preparación conteniendo manganeso según
esta patente, deberá añadirse a la máquina Diesel propiamente
dicha, al combustor en el caso de una turbina de gas o
añadirse concurrentemente con el combustible, justo antes de
30

407 030



- 6.-

1 que el combustible vaya a la máquina o a la turbina de gas.
2 Similarmente, con un horno de cualquier clase, que queme com
3 bustibles destilados ligeros, pueden añadirse directamente
4 dentro de la caja del horno, inyectarse dentro del extremo
5 posterior del horno o concurrentemente con el combustible
6 que, o bien se está atomizando, pulverizando o inyectando en
7 el hogar del horno. Las preparaciones conteniendo manganeso
8 según esta patente, funcionan sorprendentemente como agentes
9 reductores de humo y como catalizadores destructores de ho-
10 llín, aún cuando se añadan a los combustibles en cantidades
11 sorprendentemente pequeñas de 60 - 120 partes por millón de
12 manganeso en el aceite combustible y llegando a tan poco co-
13 mo 10 - 20 partes por millón. A causa de que frecuentemente
14 es importante hacer que un combustible sea, tanto no deposi-
15 tante, como no formador de hollín, será obvio para los exper-
16 tos en la materia, que solamente la preparación de manganeso
17 según esta patente puede realizar ambos objetivos simultánea-
18 mente y que no pueden conseguirse combinando todos los demás
19 aditivos conocidos conteniendo manganeso.

20 Se ha encontrado que la preparación conteniendo
21 manganeso según esta patente, cuando se usa, bien sea como
22 producto líquido conteniendo 15 - 27% de peso de manganeso
23 o como el producto sólido conteniendo tanto como 70% de man-
24 ganeso de peso, cuando se añade a carbones los hace no corro-
25 sivos y no depositantes, aún cuando los carbones normalmente
26 hubieran sido corrosivos o depositantes, tal como ocurre con
27 carbones, que contienen un elevado tanto por ciento de álcali,
28 óxido de hierro o una proporción de óxido de ceniza, formado
29

30

407030



- 7. -

1 res de ácido, que resultarían como depósitos de ceniza adhe-
ridos a las paredes y tubos del horno en las regiones de tem-
peratura de 1.800 a 2.300° Fahrenheit. Las preparaciones
5 conteniendo manganeso de esta patente, según se ha descubier-
to, elevarán los puntos de fusión de la ceniza de carbones
de bajo punto de fusión por un alcance de 100 a 500° Fahren-
heit, suficiente para hacer que del carbón sea no depositan-
te en aquellas secciones del horno, que estén en las zonas
10 de temperatura del horno críticas de fusión. Preparaciones
líquidas aditivas de esta patente conteniendo menores canti-
dades de manganeso son naturalmente posibles. Sin embargo,
ésto las hace menos económicas para el uso en hornos, que
queman carbón.

15 El tipo de aceites combustibles residuales, a los
que se dirige el objeto de esta patente, se pueden citar co-
mo ejemplos de aceites combustibles nº 5, nº 6 y de depósi-
to "C" que contienen una cantidad suficiente de vanadio para
formar una ceniza corrosiva a la combustión. Estos son _ _
20 aceites combustibles del tipo residual, obtenidos del petró-
leo por métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, _
se obtienen aceites combustibles residuales como resíduos
líquidos, por la destilación convencional de crudos totales,
o reducción atmosférica y al vacío de crudos totales, por _
25 el cracking térmico de crudos superrematados por fragmenta-
ción de residuos pesados de petróleo y otros tratamientos
convencionales de aceites pesados de petróleo. Los residuos
así obtenidos, son algunas veces diluidos con materiales de
aceite combustible destilado, conocidos como materiales _ _

30

407 030

28



- 8.-

1 "cortadores" y el invento también incluye aceites combusti-
bles residuales, así obtenidos, a condición de que tales
aceites obtengan suficientes vanadios normalmente para pre-
sentar las características de corrosión aquí descritas.

5 Debe entenderse que los aceites destilados combustibles mis-
mos o bien no contienen vanadio o en cantidades tan pequeñas
que no presenten ningún problema de corrosión en caliente.

10 La ceniza total de los aceites combustibles residuales comer-
ciales usualmente se encuentra entre alrededor de 0,02 a _
0,2% de peso. El contenido de pentóxido de vanadio (V_2O_5)
de tales cenizas daría entre 0 hasta importes de trazas, _
llegando hasta alrededor de 5% de peso para materiales de
15 vanadio bajo, no mostrando ningún problema significativo de
corrosión de vanadio, llegando hasta tanto como 85% de peso
para algunos de los materiales elevados de vanadio, que pre-
senta grave corrosión.

20 El tipo de combustibles residuales sólidos conte-
niendo vanadio, a los que se dirige el objeto de la patente,
se representa como ejemplo por el coque obtenido de manera
conocida en la coquización térmica retardada o en la coquiza-
ción fluidizada de aceites crudos rematados o reducidos y
por las peces obtenidas de manera conocida por la reducción
al vacío profundo de crudos asfálticos para obtener residuos
25 sólidos. Estos materiales tienen contenidos de ceniza del
orden de 0,18% de peso, más o menos, y contienen cantidades
corrosivas de vanadio. Una pez típica, mostrando caracterís-
ticas corrosivas a la combustión, tenía un punto de reblande-
cimiento de 347° F. y un contenido de vanadio, como vanadio,

30

407030



1 de 578 partes por millón.

5 El objeto de esta patente se dirige además a carbones conteniendo álcalis, carbones conteniendo hierro, carbones conteniendo azufre, así como combinaciones de cuales -
10 quiera dos o tres de los elementos arriba citados. Más particularmente se refiere a hacer no corrosivos y no formadores de escoria aquellos carbones, que contienen una cantidad de metal de álcali, hierro y azufre, que normalmente producen una ceniza corrosiva o formadora de escoria a la combustión.

15 Esta patente también se destina a combustibles de petróleo conteniendo azufre, y carbones conteniendo azufre, y combustibles conteniendo azufre en general, que producen óxidos, tóxicos, corrosivos o de otro modo irritantes de azufre, a la combustión.

20 El uso de sales conteniendo manganeso, solubles en aceite o dispersibles en aceite empleadas en cantidades de aditivo para dar por resultado por lo menos tres pesos atómicos del manganeso respecto a la sal por peso atómico del vanadio en el aceite combustible y preferentemente proporciones de peso atómico de Mn:V de 6: 1 ó mayores, aunque no fuera del alcance de esta patente en término de las proporciones de peso atómico de manganeso requerido, se ha encontrado que son económicamente injustificadas como resultado del objeto de esta patente. Además, a estas elevadas proporciones atómicas de Mn : V resultan sustanciales depósitos de ceniza.

25 Aunque pueden requerirse grandes proporciones de Mn : V ó particularmente Mn : S para medidas de control de polución del aire, según se describirá posteriormente en es-



407030

1 ta patente o para ciertos hornos de combustión muy altos
operando a temperaturas, que superan 2.000^o F de temperatu-
ras de tubo de metal o pared o temperaturas de superficie
de pared refractarias, se ha encontrado que para obtener ac-
5 ción correctiva para reducir la escoria, SO₃ en los gases de
escape corrosión de gas de escape de baja temperatura y eli-
minación de humo ó de hollín, que representan hidrocarburos
no quemados, que se requieren proporciones considerablemente
más bajas demanganeso en el combustible de lo que hasta aho-
10 ra se ha expuesto o se ha considerado económico. Por ejem-
plo, complejo de manganeso de valencia 0 con agentes geliza-
dores son costosos para comenzar con ellos y además no dan
los resultados beneficios posibles con la composición conte-
niendo manganeso de bajo coste según esta patente. Se crée,
15 pero sólo a título de explicación que, cuando la sal de man-
ganeso está presente como un verdadero material soluble en
aceite, de tamaño de partícula menor de 0,01 micras, las
formas oxidadas del manganeso a la combustión tienden a for-
20 mar dibujos de crecimiento de cristal y de ceniza aglomera-
da, de gran tamaño conteniendo manganeso en el horno, que
anula la acción correctiva del manganeso, que de otro modo
resultaría del uso de la misma.

25 Por razones exactamente opuestas el uso del óxido
de manganeso, carbonato de manganeso, arcillas conteniendo
manganeso según están ordinariamente disponibles como un ar-
tículo de comercio teniendo tamaños de partícula generalmen-
te de 10 a 400 micras o superiores, son ineficaces a causa
de la baja actividad de estos grandes tamaños de partículas,

407030

26



- 11.-

1 que les hace desfavorable para reaccionar con los vanadios,
los óxidos de azufre y en general las porciones, que compren
den ceniza de los combustibles de petróleo o de los carbones.
La cantidad de tal manganeso, que se presenta naturalmente
5 para producir el control efectivo, es demasiado grande para
operaciones útiles y dejaría demasiados depósitos tras sí en
el horno. Simplemente moviendo hacia abajo los óxidos de man
ganeso por uso de molinos y pulverizadores o molinos energiza
dores de fluido en sí o en combinación con disolventes seme
10 jantes al queroseno o incluso disolventes del tipo polar,
también es ineficaz para los propósitos del control de calde
ras, porque los óxidos de manganeso tienden a reaglomerarse
y en todo caso no muestran los resultados sorprendentes y dra
máticos, que se obtienen con el material de manganeso, que
15 aquí se describe en que las partículas de manganeso aparentemen
te resultan revestidas con una capa protectora como resultado
del complejo, que se forma con el coagente de esta patente.

Análogamente, el uso de sales de manganeso, que con
20 tienen una porción ácida derivada de un sulfato, nitrato, _
acetato o cloruro es ineficaz, porque el manganeso no está
disponible para reaccionar en el horno, máquina o turbina
con los sulfitos, sulfatos ú óxidos de azufre, derivados del
proceso de combustión o con los vanadatos o sulfatos de hie
25 rro siendo estos últimos materiales el objeto de esta patente
descrita, por lo que la reacción del manganeso aquí destruye
la corrosividad de las tendencias depositadas de escoria de
estos materiales.

Se ha observado inesperadamente las tendencias for
30

407030

26



- 12.-

1 madoras de escoria de los combustibles residuales, las ten-
dencias formadoras de escoria de los carbones, las tendencias
de corrosión de los combustibles conteniendo vanadio, así
5 como carbones conteniendo álcali y/o hierro, las tendencias
formadoras de óxido ácido de azufre de combustibles y carbo-
nes pueden hacerse no corrosivas y no formadoras de escoria,
añadiendo al combustible o al carbón una cantidad suficiente
de manganeso, preparado mezclando simultáneamente con prefe-
10 rencia en un molino del tipo de gran energía o de un mezcla-
dor cizallador grande, tal como un molino Banbury, un disper-
sor de Cowles, un aparato de Hockmeyer, un molino de bolas
de acero o de porcelana, un molino de coloide de Morehouse
o de Premier o un triturador, tal como un molino de bolas
15 del tamaño de lote o continuo, un molino de arena o un molino
de grava o una instalación de molino de triturar de tres ro-
dillos, con la siguiente carga:

Una mezcla de un óxido de manganeso con una canti-
dad menor de una sal de bario de un ácido sulfónico de al-
20 quilarilo, soluble en aceite en que el tamaño de partícula
de la combinación está en el alcance de 0,5 a 10 micras,
pero preferentemente en el alcance de 1 a 5 micras, pero tam-
bién aplicable al tamaño de partícula de 0,25 a 20 micras.

Por debajo de un tamaño de partícula de 0,1 micra,
25 los productos de combustión del manganeso tienden a crist-
lizar en el horno o máquina, dando por resultado un incremen-
to de los depósitos en el horno. Por encima de un tamaño de
partícula de 40 micras, las partículas conteniendo manganeso
son demasiado inactivas para efectuar las propiedades inhibi-
30

407 030

26



- 13.-

1

doras requeridas de escoria y corrosión.

5

Además, es necesario hacer el manganeso y el coagente de la manera arriba descrita, con el fin de conseguir una composición estable cuando se añaden disolventes de aceite para formar líquido con dichos óxidos de manganeso y también para evitar la precipitación de los óxidos de manganeso, cuando se añaden a un combustible de petróleo.

10

No es absolutamente esencial que la sal de alquilbarilo de bario se añada simultáneamente con los óxidos de manganeso, antes del procedimiento de molturación. Los óxidos de manganeso pueden ser molidos previamente al tamaño apropiado de partícula y después mezclarse simultáneamente con cizallamiento de alta velocidad con la sal coagente de bario en la forma de una composición líquida o en la forma de una composición de polvo.

15

20

En cada uno de los casos arriba mencionados, generalmente la proporción de peso atómico de manganeso: bario, en la composición final es de 100 : 0,5, pero puede variar de 100 : 0,1 a 100 : 3,0.

25

Los compuestos de manganeso preferidos de partida para esta patente son MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ó sus combinaciones.

30

Aunque no sea necesario al describir la acción del manganeso según se muestra en esta patente, desde el punto de vista de preparación, es importante para comprender el objeto de esta patente, que se entienda el procedimiento de combustión. Durante el procedimiento de combustión el producto de coaducto de bario, conteniendo manganeso, es tratado para formar el material de manganeso activo, que es reac-

407030



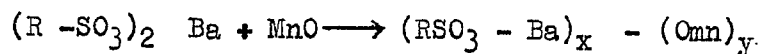
- 14.-

1 tivo con los materiales formadores de escoria causantes de
corrosión presentes en el combustible o carbón, así como con
los productos sin quemar o hidrocarburos presentes en el hor
no o en el motor diesel.

5 Si se comprende además que el activo es formado
"in-situ" en el procedimiento del horno y que el manganeso
se regenera por sí mismo, esto explicaría las bajas cantida-
des de manganeso, que son suficientes para producir la reduc-
ción de la corrosión, formación de escoria y humo.

10 Se ha observado que, cuando los óxidos de mangane-
so mezclados en un vehículo, tal como aceite de petróleo,
teniendo una gravedad API de 26,0, un punto de vertido de
-45 F, una viscosidad entre 80 y 90 SSU a 100° F, se mezcla
15 con el sulfato de alquilarilo de bario según esta patente,
existe un calor de reacción notable. Esto demuestra que se
ha formado un nuevo complejo de sulfonato de alquilarilo de
bario : Mn_xO_y ; la composición exacta no ha sido determinada
o analizada ulteriormente, puesto que se ha encontrado que
20 la actividad es inalcanzable, excepto según se produce de
acuerdo con lo que aquí se describe.

Para fines ilustrativos al considerar el tipo de
formación de complejo, que pudiera ocurrir aquí, pero no pa-
ra ser considerado como limitando el objeto de la patente o
25 como una parte necesaria de esta patente, se supone que el
complejo, que ocurre entre el óxido de manganeso y el sulfo-
nato de alquiloarilo de bario podría ser según se muestra
más abajo.



30

407 030

26



- 15.-

1 donde R es el grupo de alquiloarilo de peso molecular de 330
a 370, y x é y podrían ser cada una 1, pero y podría ser un
múltiplo de 2, 3 ó 4 y x podría ser también 2 ó 3. Métodos
5 indirectos, tales como determinar el peso molecular de micle-
lio del complejo por métodos de absorción molecular de 2.000
a 20.000, lo que indicaría un polímero asociativo donde x e
y serían cada uno mayor que 1.

10 Aplicable, pero menos deseable que el metal de la
sal coagente de esta patente son los cationes de calcio, _
cadmio, magnesio, hierro, zinc, sodio, potasio, plomo, níquel,
estaño, aluminio, estroncio, circonio, manganeso, cobalto,
cromo, cobre y amonio o cationes similares, derivados de _
amina, que pueden sustituirse por el bario. Cuando estas
15 otras sales de cationes de sales de alquiloarilo se mezclan
simultáneamente con los óxidos de manganeso, existe una evo-
lución de calor considerablemente menor, lo que indica que
el coaducto complejo no es estable, ni es tan efectivo como
con el bario. Con el uso de cada uno de estos metales, la
20 proporción de peso atómico de manganeso al metal en la com-
posición final se fija en el régimen de 100 : 0,1 a 100 : 3,0.

25 Similarmente, cuando el bario es la fuente del ca-
tión, se encuentra que otros compuestos orgánicos ácidos,
que forman sales solubles en aceite con bario, pueden utili-
zarse, pero de nuevo cuando se mezclan simultáneamente con
el óxido de manganeso de esta patente se comprende conside-
rablemente menos calor de reacción. Son ejemplos represen-
tativos : (1) los ácidos grasos de por lo menos 5 átomos de
carbono, por ejemplo, valérico, caprónico, 2-etilhexanóico,

30

407030



- 16.-

1 oléico, palmítico, esteárico, linoléico, aceite de sebo y
semejantes; (2) ácidos sulfónicos de alquiloarilo, solubles
en aceite, por ejemplo, ácidos sulfónicos de petróleo, solu-
bles en aceite y ácidos dodecibencenosulfónicos; (3) ácidos
5 alquilsulfúricos de cadena larga, por ejemplo, ácido sulfúri-
co de laurilos; (4) ácidos nafténicos de petróleo; (5) rosi-
na y rosina hidrogenada, (6) alquifenoles, por ejemplo, iso-
octilfenol, t-butilfenol y semejantes; (7) sulfuro de alquil-
fenol, por ejemplo, (bis (iso-octil fenol) monosulfuro, bis
10 (t-butil fenol)disulfuro y semejantes; y (8) resinas de fe-
nol formaldehído, solubles en aceite, por ejemplo, los ambe-
roles, tales como resina de t-butil fenol formaldehído y se-
mejantes, Puesto que las sales o jabones de tales compues-
tos orgánicos ácidos como los ácidos grasos, ácidos nafténi-
15 cos y resinas están fácilmente disponibles o pueden prepararse
fácilmente, son estos los materiales preferidos. Se pre-
fieren particularmente naftenato de manganeso, oleato de man-
ganeso, talato de manganeso (jabones de aceite tálico) y
rosinato de manganeso.

20 Aunque los aditivos conteniendo manganeso han sido
efectivamente sugeridos en el pasado como tratamientos para
aceite combustible, se ha hallado bastante inesperadamente
que, cuando un producto es preparado de acuerdo con lo ex -
25 puesto aquí, resulta material desusadamente eficaz dando por
resultado propiedades de combustión mejoradas, tendencias
reducidas a formación de depósitos, chimeneas más limpias
y en general hogares más limpios.

La técnica anterior ha conocido el uso de aditivos

30

407030



- 17.-

1 de manganeso generalmente en la forma de un jabón de ácido
graso, naftenato, talato, ácido de rosina, linoleato o en la
forma de los así llamados "complejos coordinados cerovalen-
5 tes", que se definen por el hecho de que el manganeso en es-
te último compuesto tiene un estado así llamado cerovalente,
cuyo ejemplo es manganeso ciclopentadienilotricarbonilo u
otras sales de manganeso, que están en la forma de acetonato
de acetilo u otros complejos gelizados. En cualquier caso,
10 los aditivos conteniendo manganeso son relativamente costosos
y su utilización está correspondientemente limitada por el
elevado coste de tratar combustibles con tales materiales.

Otras formas conocidas de preparaciones de mangane-
so consisten en su uso en la forma de una papilla en un di-
solvente o en algunos casos en la forma de una emulsión o
15 incluso como partículas sólidas de varias formas de óxido de
manganeso.

Aunque la última forma de los productos contien-
do manganeso es comparativamente poco costosa, cuando se añe-
de a un horno, se encuentra que el manganeso es bastante ine-
20 ficaz como mejorador de combustión o inhibidor de escoria.
Se supone que los tamaños de partícula son demasiado grandes
y que los lugares catalíticamente activos del manganeso o
bien no están presentes o no están disponibles para reaccio-
25 nar, bien sea con las partículas de carbono con el fin de
hacerlas arder o con los depósitos conteniendo vanadio y azu-
fre con el fin de reaccionar con estas últimas y causar ma-
yor limpieza general del hogar. Además, los jabones conte-
niendo manganeso soluble en aceite y los complejos de hidro-

30

40703020



- 18.-

1 carburo orgánico, además de ser relativamente costosos, tam-
bién tienden a producir grandes agregados de depósito en el
horno. Estos son difíciles de separar y en muchos casos son
5 todavía más molestos, que el no tratar los combustibles en
primer lugar. Es un objeto de esta patente el activar las
partículas de manganeso de modo que sean eficaces como mejo-
radores de combustión. Se crée, aunque esto no sea necesaria-
mente comprometer para esta exposición, que la razón, por la
10 que los aditivos conteniendo manganeso, solubles en aceite,
se constituyen en grandes racimos en la caldera, es el resul-
tado de crecimiento de cristales en el horno. Los óxidos de
manganeso de tamaño extremadamente fino, vanadatos de manga-
neso, sulfatos de manganeso, sulfatos de vanadio de mangane-
so, sulfatos de vanadilo de manganeso sodio, y vanadatos de
15 manganeso sodio forman poli-agregados de la reacción del man-
ganeso con los productos formadores de depósito de sodio,
vanadio y azufre. Los cristales tienden a crecer y dejan _
tras sí, sobre los tubos del horno y sus paredes, estos grue-
sos racimos, que subsiguientemente tienden a adherirse a los
20 tubos del hogar haciendo mucho más difícil la limpieza.

En la presente patente se encuentra que el aditivo
conteniendo manganeso es nó sólo eficaz para eliminar la for-
mación de carbón, así como de depósito de ceniza, sino que
25 no ocurre el crecimiento de grandes cristales. Como resulta-
do, los hornos se dejan limpios con sólo un ligero y fino
polvo de recubrimiento fácilmente separado, siendo este últi-
mo el complejo de elevado punto de fusión del manganeso con
la ceniza procedente del combustible. Este polvo fino es _
30

407030



1972

- 19.-

1 fácilmente eliminado durante el uso de rutina del soplado de hollín o por el tiro natural en el horno.

5 Se supone, que la razón para los inesperados resultados, obtenidos con el producto de la presente patente, es una función del método de preparación, que tiende a activar cada partícula de manganeso, así como el tamaño controlado de partícula del aditivo conteniendo manganeso. Se cree, que cada partícula de manganeso activo resulta revestida con la partícula surfactante según se emplea en esta patente que, 10 a su vez, estabiliza el manganeso. Esto se ilustrará en el siguiente ejemplo.

15 En una preparación típica de este invento, se trituran óxidos selectivos de manganeso en tamaño de partícula y se hace reaccionar con un agente superficie activo, preferentemente uno conteniendo una sal de metal divalente. Generalmente el surfactante se añade antes de la molturación y ayuda en el procedimiento de molturación. Los óxidos de manganeso forman un nuevo complejo, hasta ahora no descrito, 20 con el surfactante conteniendo metal divalente según esta patente. Este procedimiento de formación de complejo tiene el efecto de activar el óxido de manganeso y de mantenerle en un tamaño de partícula pequeño y en una fase dispersa, de modo que el mismo tiene habilidad instantánea para reaccionar en el horno, bien sea con el carbón no quemado o con las 25 impurezas conteniendo cenizas en el combustible o carbón. La combinación de la técnica de molturación con el surfactante divalente, usado en la preparación, mantiene el tamaño de partícula del producto de la patente en un alcance de 0,1 a

30

407030



- 20.-

1 40 micras en la latitud más amplia, pero generalmente en el
alcance de 1 a 5 micras. Dentro de esta región más amplia
o específica de tamaño de partícula se ha encontrado en la
práctica, que se obtiene un grado extraordinario de mejora
5 del hogar de fuego, que no resulta con ninguno de los mate-
riales completamente solubles en aceite o con los lodos más
gruesos de mezclas inestables de óxidos de manganeso en disol-
ventes, lodos con agua o emulsiones.

Más específicamente, se toma óxido crudo de manga-
10 neso y se le moltura en uno de varios tipos de equipos de
molturación, incluyendo el uso de un molino de bolas, a un
tamaño de partículas de menos de 10 micras y preferentemente
por debajo de 5 micras. A este fino polvo de óxido de manga-
neso se añade un aceite o disolvente portador, que entonces
15 es mezclado con un surfactante, tal como un sulfonato de ari-
loalquilo de bario, soluble en aceite y toda la mezcla es
entonces vuelta a molturar en un aparato cizallador de alta
velocidad, incluyendo el uso de un molino de bolas. El que
se había formado un complejo, era evidenciado por un enorme
20 calor de reacción, que ocurre cuando el sulfonato de bario
reacciona químicamente con el óxido de manganeso finamente
molido. La naturaleza exacta de este complejo no es conocida,
pero el producto muestra desusadamente buena estabilidad,
cuando se ensaya por cualquier método de sedimentación, que
25 de otro modo tendería a causar rápida sedimentación de los
óxidos de manganeso de un lodo o desde una combinación meta-
estable debida a partículas más gruesas de los óxidos de man-
ganeso discretos que se separan por precipitación.

30

407030

26



- 21.-

1 El surfactante puede ser cualesquiera sustancia
conocida, que tenga tales propiedades. Son particularmente
eficaces las sales de amonio, amina, hidroxilamina, amina
5 cuaternaria, calcio, magnesio, sodio, potasio, estroncio,
berilio, zinc, o bario de a) ácido graso de aceite tálico,
ácido nafténico, ácidos octóico ó 2 etilhexóico, ácidos
(grasos) carboxílicos de cadena larga o solubles en aceite
de origen natural o sintético; b) ácidos sulfónicos de pe-
tróleo o de origen sintético; c) alquil fenoles solubles en
10 aceite, así como compuestos orgánicos de fósforo, olefinas
tratadas con sulfuros de fósforo, surfactantes solubles en
aceite no iónicos y surfactantes solubles en aceite catión-
nicos.

15 El sulfonato preferido para el uso en este invento,
tanto a causa de su peso molecular, configuración, adecua-
ción demostrada, así como por su disponibilidad a bajo cos-
te y, por lo tanto, el material preferido, se derivaría de
los así llamados "fondos" obtenidos durante la sulfonación
20 con SO_3 , oleum o ácido sulfúrico de los hidrocarburos de re-
finería de petróleo, generalmente con elevado contenido
aromático, que da por resultado materialmente un sulfonato
de alquilo-aril- soluble en agua (como la sal sódica) con
un peso molecular generalmente por debajo de 300 (como sal
25 sódica) mientras que los fondos de "productos, secundarios"
tendrían un peso molecular generalmente entre 350 y 510 co-
mo la sal sódica. El criterio principal de esta patente es
que los sulfonatos de alquilo-arilo, obtenidos de estos fon-
dos, son solubles en aceite (como sus sales de sodio.)

30

407030

26



- 22.-

1 Estos sulfonatos de arilo-alquilo entonces se convierten por
simple metátesis, generalmente con cloruro de bario a la co-
rrespondiente sal de bario, que es el coagente preferido de
esta patente. El peso molecular del coagente conteniendo ba-
5 rio como catión sería un peso molecular preferido de aproxima-
damente 1,000 cuando se deriva de la correspondiente sal de
sodio, que tiene un peso molecular preferido de 440 a 450.

Para los expertos en la técnica de sulfonación, re-
sultarán evidentes otros métodos para preparar sulfonatos de
10 alquilo-arilo. Además, para el propósito del uso como un
coagente, es posible usar una sal metálica de un aromático
sulfonado (mono, di, tri o multi aromático) o en sulfonato
de un hidrocarburo parafínico o nafténico y, en el último ca-
so, con o sin un anillo aromático, siendo el criterio princi-
15 pal de que la sal metálica del hidrocarburo sulfonado debería
ser soluble en un aceite de petróleo o, como se menciona en
el comercio, como "soluble en aceite". La preparación del
producto de alimentación básico preferido de hidrocarburo pa-
ra sulfonación, para formar un producto soluble en aceite, por
20 alquilación u otras técnicas, se conoce muy bien en la técnica.

Lo mismo es cierto correspondientemente para los
sulfonatos de alquilo-arilo, que se convertirían correspondien-
temente en las sales de calcio o en otras sales metálicas,
25 que son útiles como coagentes en esta patente. El peso mole-
cular, el tamaño y la polaridad del catión de bario podrían
explicar el porqué el sulfonato de alquilo-arilo de bario es
el coagente preferido para esta patente, puesto que puede
formar los enlaces más fuertes coordinados, cuando se forman
30

407030

26



- 23.-

1 complejos con los óxidos de manganeso de esta patente, pero
esto no debe considerarse como limitando el alcance de esta
patente. Es una parte significativa de esta patente, por
ejemplo, que la sal de manganeso de los sulfonatos de alqui-
5 lo-arilo forman análogamente complejo con los óxidos de man-
ganeso y el complejo resultante es un agente deseable y bene-
ficioso mejorador de combustible y carbón.

Por este procedimiento es posible efectuar un tra-
tamiento de combustible conteniendo típicamente 25 - 27% de
10 manganeso por peso, donde la preparación final está todavía
libremente fluida y puede almacenarse durante periodos prolon-
gados incluso en climas frios.

Pueden usarse otros aditivos dispersores para el
15 óxido de manganeso, tales como sulfonato de alquilo-arilo de
calcio o las sales de calcio o bario con ácidos grasos de
aceite tálico, ácidos nafténicos o ácidos carboxílicos de ca-
dena larga, que dan por resultado una sal de metal soluble
en aceite como la porción de coadyutor de esta patente.

La fuente del manganeso puede ser o bien óxido man-
20 ganoso o hidróxido manganoso, hidróxido u óxido mangánico e
incluso carbonato manganoso o mangánico o sales mezcladas de
los arriba indicados.

Métodos de ensayo:

25 Con el fin de demostrar y evaluar la eficacia del
producto conteniendo manganeso según esta patente, se han
empleado varios ensayos, que se describirán más abajo:

Ensayo inhibidor de escoria:

30 Un peso igual de una escoria preparada sintética

407 030

26 SEP 1972

- 24.-

1 mente, que está principalmente compuesta de sulfatos de vanadilo de sodio y el producto conteniendo manganeso de esta patente, se mezcla y entonces se coloca en un horno de mufla a una temperatura de 1.275° F., durante un periodo de 24 ho-
5 ras. El sulfato de vanadilo de sodio no tratado, sirve de control. Después los platos de acero inoxidable, en que están contenidas las preparaciones, se enfrían a temperatura ambiente y después se examinan los depósitos resultantes res-
10 pecto a dureza, adherencia al plato de acero inoxidable y características de friabilidad.

Ensayo de inhibición de hollín:

15 Negro de lámpara, u hollín de horno se mezcla con la preparación conteniendo manganeso según esta patente en la proporción de 1 g. de hollín y 0,04 g. de aditivo. La mezcla contenida en una cápsula de porcelana es encendida y los platos entonces se colocan en un horno de mufla a 900°F. durante un periodo de 2 horas. La muestra no tratada de ne-
20 gro de lámpara sirve de control. La cantidad quemada de hollín se determina entonces pesando el residuo o determinando el grado de blancura del crisol que es una indicación de la cantidad quemada.

Ensayo de combustión diesel:

25 El aceite de combustible número 2 ó aceite diesel es tratado con la preparación conteniendo manganeso según esta patente en cantidades suficientes para suministrar la cantidad particular de manganeso según se describe en los procedimientos de ensayo. Después, 2 cm³ del combustible _
30 tratado se inflaman en el platillo de porcelana y el residuo

407030



26 SEP 1972

- 25.-

1 resultante se coloca en un horno de mufla mantenido a una
temperatura de 800° F durante un periodo de 2 horas. Como
control, se enciende una muestra de aceite no tratado número
2 ó combustible diesel y se coloca análogamente en el horno
5 de mufla. La mejora en la combustión, como resultado del
aditivo químico, se observa por el grado de blancura, que
resulta después del ciclo de calentamiento.

Ensayo de eficacia de combustión de aceite combustible:

10 La composición conteniendo manganeso según esta
patente, suficiente para suministrar 15 partes por millón de
manganeso a un aceite combustible teniendo una viscosidad de
2.000 Redwood segundos a 100° F, una ceniza de 0,01% de peso,
un contenido de vanadio de 10 partes por millón, un conteni-
15 do de sodio de 10 partes por millón y 1,4% de azufre se colo-
ca en un platillo de porcelana conteniendo 2 cm² del aceite
combustible arriba tratado y el platillo se calienta hasta
que la temperatura de fuego del aceite se alcance y se infla-
me el aceite. Después de haberse agotado la combustión del
20 aceite, el platillo conteniendo el residuo de la ignición,
se coloca en un horno de mufla y se calienta durante 2 horas
a 950° F., al final de este tiempo, el platillo se saca y
la extensión de material no quemado, según se observa por el
tanto por ciento de blancura del platillo, se determina por
25 inspección. Un aceite combustible idéntico y la composición
conteniendo manganeso de esta patente se ensaya para fines
de comparación.

Ensayo de ceniza de combustible:

La preparación de manganeso según esta patente se

407030

26



- 26.-

1 coloca en un platillo de acero inoxidable de 4 pulgadas de
diámetro del tipo 18 - 8 y el platillo es calentado hasta que
se alcance la temperatura de fuego del aceite y hasta que el
aceite se inflame. Después de haberse agotado la combustión
5 del aceite, el platillo conteniendo el residuo de la ignición
se introduce en un horno de mufla y se calienta durante 8 ho-
ras a 1.350^o F. Al final de este tiempo se deja enfriar len-
tamente el platillo y se determina por inspección la natura-
leza de la ceniza. Un aceite combustible residual idéntico
10 sin la preparación de manganeso se ensaya para fines de com-
paración. La naturaleza de las cenizas, dejadas con los com-
bustibles tratado y no tratado, entonces se examina para com-
probar dureza, temperaturas de fusión y adherencia a los pla-
tillos de acero inoxidable o para comprobar cualesquiera sig-
15 nos de corrosión.

Ensayo de corrosión, escoria y combustión de turbi-
na de gas acelerada:

El procedimiento en uso es similar al empleado por
20 Ambrose en su antes citada patente de EE.UU. con los siguien-
tes cambios. El combustible es aspirado a través de una agu-
ja hipodérmica en lugar de ser bombeado, para asegurar adición
uniforme de combustible y aditivo. El ensayo se realiza du-
rante un periodo de 8 horas, en lugar de 100 horas; las tem-
25 peraturas se varían de 1.000^o a 2.000^o F. para obtener resul-
tados más amplios bajo diferentes temperaturas de ensayo; tam-
bién las bases de combustión son pasadas a través de lavado-
res para determinar dióxido sulfúrico, trióxido sulfúrico,
óxido de nitrógeno y materias en partículas en los gases de

30

407030



- 27.-

1 escape.

Prueba en planta:

5 Un horno a presión funcionando a 1.050^o F de recalentamiento y temperaturas de recalentamiento, una presión de horno de 2.000 libras por pulgada cuadrada de manómetro, con combustible atomizado al vapor se hizo funcionar durante un periodo de 4 meses con el combustible residual, que fué quemado habiendo sido tratado continuamente con la composición conteniendo manganeso, según esta patente, suficiente para suministrar 70 partes por millón de manganeso al combustible, que contenía 0,035% de ceniza, un promedio de 85 partes de vanadio y 1,0% de azufre. Se hizo funcionar un horno gemelo idéntico quemando idéntico aceite combustible residual y la composición conteniendo manganeso de esta patente, durante el período idéntico de tiempo para fines de comparación.

15 Un aditivo o una preparación conteniendo magnesio cuando fué añadida al combustible conteniendo vanadio, es conocido, que evita la corrosión, así como la formación de depósito sobre tubos metálicos, sometidos a temperaturas de 20 950^o F. y más elevadas, como ocurre en turbina de gas y en tubos de horno de hogar y muestras de paredes, que típicamente queman un combustible residual conteniendo cenizas. Esta preparación de magnesio puede ser una como la definida en la patente anterior del mismo titular n^o 3,332.755 de los EE. 25 UU. o puede ser una mera pasta de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio o disolvente. Aunque estos compuestos de magnesio aún en forma de lodo, pueden enlazar los vanadatos y sulfatos, que se forman en el horno, tienden a deposi-

30

407030

25



- 28.-

1 tar vanadatos de magnesio o sulfato de magnesio o sulfatos
de vanadilo de magnesio en el horno.

5 Una novedad del presente invento es que puede añadirse
periódicamente la preparación conteniendo manganeso según
esta patente, a un horno o al combustible, que se está
tratando en una base continua, con los compuestos de magnesio.
El efecto neto es soltar los complejos de magnesio, que se
forman en el horno dando por resultado un horno más limpio.

10 En otras palabras, la preparación del manganeso,
según se define aquí, es extremadamente eficaz para eliminar
sales de magnesio complejas, derivadas del magnesio y de los
constituyentes inorgánicos de ceniza del combustible, que
pueden tener una tendencia a formarse sobre los tubos del
horno o paredes del mismo.

15 En otras palabras, en este doble sistema de trata-
miento, los materiales de magnesio son usados para formar
complejo con las impurezas formadoras de ceniza presentes en
el combustible o en los carbones; estos complejos entonces
son separados de los tubos por el uso menos frecuente o in-
20 termitente del aditivo de manganeso de este invento, bien sea
añadiéndose al aceite combustible o inyectándose dentro del
horno propiamente dicho.

25 Esto, en efecto, sirve para un propósito único o
doble, porque los depósitos de vanadio o sulfato son impedi-
dos de adherirse a los tubos y al mismo tiempo se mantienen
los hornos limpios, frecuentemente a metal desnudo. Puesto
que el magnesio no tiene ninguna propiedad de combustión, la
introducción del aditivo de manganeso de este invento tiene

30

407030



- 29.-

1 el efecto general de mejorar la combustión del combustible
por su propiedad de quemar agotando el carbono, a temperatu-
ras inferiores de horno y al mismo tiempo eliminar los depó-
sitos de magnesio, que se forman por el uso anterior de los
5 constituyentes conteniendo magnesio.

Deberá hacerse notar que ordinariamente no se hu-
bieran mezclado de modo simultáneo el magnesio con el manga-
neso en proporciones adecuadas, tal como se define en este
invento, puesto que la introducción del manganeso tiende fre-
10 cuentemente a destruir las propiedades reductoras de escoria
del magnesio y viceversa, supuestamente porque se forma "in
situ" una sal de manganato de magnesio, que destruye la acti-
vidad del manganeso y del magnesio como materiales retardado
res de escoria. Esto puede demostrarse por medio del ensayo
15 de escoria descrito en esta solicitud, por el que se demuestra
que una preparación conteniendo magnesio por sí misma forma
una ceniza más friable, cuando se hace reaccionar con el sul-
fato de vanadilo de sodio, que lo que ocurre con una mezcla
de magnesio con manganeso.
20

Sin embargo, puede sustituirse el magnesio por sí-
lice añadiendo sílice finamente molido, bien sea como polvo,
o como un lodo, o de alguna manera, que haga que el combus-
tible sea quemado concurrentemente con la adición de sílice,
25 con la adición concurrente del manganeso. En este caso espe-
cífico, el sílice y el manganeso pueden añadirse juntos en
la preparación aditiva. El combustible conteniendo el síli-
ce no da por resultado la formación de escoria dura, corrosi-
va o adherente sobre las paredes o tubos del horno, cuando
30

407030

26



- 30.-

1 los combustibles contienen apreciables cantidades de vanadio
en el caso de combustibles o peces residuales derivados del
petróleo procedentes de la reducción al vacío profundo de
crudos asfálticos, o cantidades apreciables de álcali y/o
5 hierro en el caso de carbones sólidos. En este caso, el man
ganeso de este invento puede ser añadido separadamente al com
bustible, al carbón o al horno en una base continua o en una
base continua o intermitente, o bien el manganeso de este in-
vento puede ser mezclado junto con el sílice y todo ello pue-
10 de añadirse al combustible, al carbón, o al horno, que en es-
te caso es posible, presumiblemente porque el manganeso no
forma un producto de reacción con el sílice, cuando está pre-
sente en las pequeñas cantidades aquí requeridas y, por lo
tanto, el manganeso de esta patente actúa para mantener las
15 paredes y tubos del horno evitando acumular una formación de
ceniza voluminosa o extensiva, que representa la mezcla o el
producto final de la combinación de sílice con los constitu-
yentes inorgánicos del combustible. El que esto sea posible
se demuestra ulteriormente, mezclando sílice con la prepara-
20 ción de manganeso de este invento conjuntamente en una propor-
ción para suministrar, por peso, 9 partes de silicio con 0,5
a 3 partes de manganeso, mezclando esta combinación íntimamente
con una parte igual de peso de una ceniza de aceite combustible
derivada de un aceite residual conteniendo vanadio y mantenien
25 do la mezcla en un platillo de acero inoxidable 25 - 20 duran
te 24 horas a 1.450^o F, después separando el platillo para ob
servación y comparación con la ceniza idéntica de aceite com-
bustible, mantenida bajo condiciones idénticas. Se ha encon-
trado que la ceniza no tratada era densa, dura y se adhería
30

407030

26



- 31.-

1 al platillo, mientras que la ceniza tratada es pulverulenta, suelta y se tritura fácilmente.

5 También ha sido posible realizar las enseñanzas de esta patente tratando continuamente el combustible residual, conteniendo vanadio, con el manganeso de esta patente, para suministrar 10 a 120 partes por millón de manganeso y añadiendo intermitentemente al aceite combustible o al horno, óxidos inorgánicos, que son conocidos para prevenir depósitos de vanadio, evitando que se formen depósitos densos y duros, siendo tales materiales típicamente óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, dolomitas, sílice, caolinas, alúmina, montmorillonitas, pirofilita o semejantes, añadido como un polvo, un lodo o como una emulsión al combustible o al horno. La cantidad de óxido inorgánico no es un factor crítico cuando se usa de esta manera con el combustible, que se está tratando con el manganeso de este invento, que es el agente químicamente reactivo, en realidad eficaz, mientras que los arriba referidos óxidos o sales aparentemente absorben de modo físico la ceniza conteniendo vanadio y de algún modo impiden que esta última forma los depósitos densamente adherentes, que de otro modo formarían costras duras sobre los tubos, pero a cambio de la penalidad de incrementar grandemente la ceniza total en el combustible o en el horno puesto que, muy obviamente, no ocurre una reacción química en un grado mayor, sino más bien una absorción física. El manganeso de esta patente aparentemente impide la gran formación de la ceniza físicamente combinada, de una manera, que no se comprende entera o claramente. Generalmente, pero no debiéndose interpretar como limitado en este ejemplo, el óxido de magnesio o si-

30

407030



- 32. -

1 licio u otro óxido inorgánico, arriba mencionado, debería
añadirse al combustible a un régimen para suministrar en una
base general 0,005% de peso hasta 0,25% de peso. Análogamen
te, cuando se hace referencia a un carbón conteniendo álcali
5 y/o hierro, el manganeso de esta patente puede añadirse al
carbón en combinación con los óxidos o hidróxidos de magne-
sio, sílice, dolomita y las otras arcillas inorgánicas men -
cionadas, precisamente bajo las mismas condiciones, que se
describen para los aceites combustibles dentro de las mismas
10 limitaciones ilustradas. Preferentemente con carbones, se
prefieren las magnesitas y los tipos de dolomita de agente ad-
sorbente inorgánico, puesto que la mayoría de los carbones
ya contienen apreciables cantidades de sílice y alúmina, de
modo que la introducción adicional de sílice o de alúmina o
15 de óxidos del tipo ácido, muestra menor mejora sobre los óxi-
dos básicos. El uso de dolomita, como un aducto para carbo-
nes o combustibles, como una medida de corrección de polu-
ción de aire, para reaccionar con SO_2 para formar un sulfato,
se ha encontrado que se mejora dramáticamente por la coadi-
20 ción de pequeñas cantidades de producto conteniendo manganeso
según la patente, añadidas al combustible o al carbón, o al
horno, o mezclando el producto de manganeso con la dolomita.
haciéndolo así, las cantidades de dolomita requeridas para
reaccionar con el SO_2 se reducen considerablemente a causa
25 del efecto activador de la preparación conteniendo manganeso
según la patente.

Los siguientes ejemplos específicos ilustrarán --
ulteriormente el objeto de la patente.

30

407030

26



- 33.-

1

Ejemplo 1.

5

Una muestra de 100 g. de aceite residual nº 6 con un contenido de ceniza de 0,075% de peso, un contenido de vanadio de 225 partes por millón y un contenido de azufre de 2,3% se reduce a cenizas en un platillo de fondo plano de acero inoxidable 25 - 20.

10

A otra muestra de 100 g. del arriba citado combustible, se añadieron 0,0013% de una preparación conteniendo manganeso (complejo de óxido de manganeso) hecha mezclando en un recipiente de acero inoxidable, equipado con un agitador de Lightnin para procurar agitación, 300 libras de óxido de manganeso, 9,5 libras de una solución al 40% de peso de sulfato de alquilo-arilo de bario de 1.010 de peso molecular y conteniendo 6,5% de peso de bario, 10,4 libras de un aceite de extracto aromático, derivado de la destilación agotadora del disolvente de los polvos dejados durante la extracción de disolvente de una fracción de aceite lubricante, donde el extracto aromático, dejado en los fondos, fué recuperado, y finalmente 3,5 galones de glicerol, seguido de molturación en molino de bolas durante 48 horas de la preparaxión mixta conteniendo manganeso, conteniendo el producto final 25% de peso de manganeso siendo fluido, estable y bombeable.

15

20

25

Después se prepararon muestras idénticas conteniendo 0,004% de peso de un concentrado de 6% de naftenato de manganeso, suficiente para suministrar 15 partes por millón de peso de manganeso en el aceite combustible; otra muestra fué preparada conteniendo 15 partes por millón de manganeso añadiendo 0,013% de peso de tricarbonilo de ciclopentadieni

30



407030

1 lo de manganeso conteniendo 25% de peso de manganeso,

Después de haber sido reducidas a cenizas las cuatro preparaciones de aceite combustible, arriba descritas, fueron colocadas en un horno de mufla a una temperatura de 1.350^o F. durante un período de 8 horas, después se separaron, enfriaron lentamente y las características de las cenizas según se muestran abajo en la tabla 1 se determinaron por inspección.

10 Para mostrar los efectos de añadir concentraciones superiores de manganeso al mismo aceite residual arriba citado, se añadieron 750 partes por millón de manganeso derivado del complejo de óxido de manganeso de esta patente, y a un aceite combustible idéntico se añadieron 750 partes por millón de manganeso derivado del naftenato de manganeso; y a otro aceite combustible idéntico se añadieron 750 partes por millón de manganeso derivado de tricarbonilo de ciclopentadienilo de manganeso y éstos se ensayaron similarmente.

Ejemplo 2.

20 Un aceite combustible residual conteniendo 0,05% de peso de vanadio, 150 partes por millón de vanadio y 1,0% de azufre se redujo a ceniza como en el ejemplo 1 y se compararon (tabla 1) con el mismo aceite combustible reducido a ceniza, al que se añadió la preparación conteniendo manganeso de esta patente, siendo la proporción de Mn : V de 1 : 10 en este ejemplo.

Ejemplo 3:

30 Un aceite combustible, teniendo un contenido de ceniza de 0,08%, un contenido de vanadio de 315 partes por millón y un contenido de azufre de 0,32% se trató análoga-

407030



- 35.-

1

mente al ejemplo 2 con la preparación conteniendo manganeso de esta patente, a una proporción de Mn : V de 1 : 7; véase también la tabla I.

5

(sigue la tabla I) -----

10

15

20

25

30

407030

26



- 36.-

1

T A B L A I

Ensayo de ceniza de combustible

5	Nº. Descripción del combustible	Fuente de aditivo de manganeso	Partes por millón de manganeso en combustible.	Características de la ceniza a 1250 ^o F.
1	Combustible base Ejemplo 1	---	0.0	Duro, tenazmente adherente al platillo no aplastable.
10	Combustible base Ejemplo 1	Complejo de óxido manganeso	15	Con copos, suelto, aplastable.
3	Combustible base Ejemplo 1	Naftenato de manganeso	15	Duro, adherente al platillo, no aplastable.
15	Combustible base Ejemplo 1	Tricarbonilo de ciclopentadienilo de manganeso	15	Duro, adherente al platillo, no aplastable
5	Combustible base Ejemplo 1	Lo mismo que en 2	750	Suelto, finamente pulverizado, ninguna adherencia al platillo
6	Combustible base Ejemplo 1	Lo mismo que en 3	750	Se adhiere parcialmente al platillo semi-aplastable
20	Combustible base Ejemplo 1	Lo mismo que en 4	750	Se adhiere al platillo parcialmente, semi-aplastable.
8	Combustible base Ejemplo 2	---	0.0	Duro, denso, adherente
25	Combustible base Ejemplo 2	Complejo de óxido de manganeso	15	Suelto, aplastable, no adherente.
10	Combustible base Ejemplo 3	---	0,0	Duro, denso, adherente
30	Combustible base Ejemplo 3	Complejo de óxido de manganeso	45	Suelto, aplastable no adherente

407030

26



- 37.-

1

Ejemplo 4:

5

10

15

20

25

30

A una muestra de escoria de carbón, triturada de nueva pasando por una criba de 20 mallas, estos depósitos, separados de las secciones de primer paso del horno, en que las temperaturas de superficie tenían un promedio de 1.850°F, se añadió un complejo convertido en polvo conteniendo: óxido de manganeso, preparado, moliendo en un molino de bolas de porcelana durante 40 horas, una combinación de 840 libras de un concentrado de 85% de peso de un material crudo conteniendo óxido manganeso, 16 galones de un concentrado de 44% de peso de un sulfonato de alquilo-arilo de bario de un peso molecular medio de 965 y conteniendo 14% de peso de bario, 20 libras de un polímero de poliacrilamida de peso molecular 10.000 y 10 libras de mica molida. El polvo finamente molido, libremente fluido, después se criba a través de una serie de tamices finos para dar un material teniendo un tamaño medio de partícula de 2 micras dentro del alcance de 0,5 a 5 micras. Una segunda porción de la escoria molida y tamizada, arriba citada, se dejó sin tratar, y una tercera porción de la escoria tamizada fué tratada de modo semejante, con óxido manganeso, disponible comercialmente. En cada caso la proporción de peso de manganeso respecto a la escoria fue de 1 : 0,35. Las mezclas de escoria y aditivo después fueron colocadas en un horno de mufla y calentadas durante 2 horas a 2.050°F. Después los platillos se dejaron enfriar lentamente, la naturaleza del residuo en los platillos fué determinada por inspección.

La muestra de ceniza de carbón, arriba citada, que

407030



1972

- 38.-

1 fué separada de los tubos del horno y mencionada arriba como "escoria" tenía la siguiente composición:

	Sílice	41,6%
	Óxido férrico	19,4%
5	Alúmina	17,3%
	Óxido de calcio	8,7%
	Trióxido de sulfuro	8,2%
	Óxido de potasio	1,7%
10	Óxido de sodio	1,0%
	Óxido de magnesio	1,2%
	Óxido de titanio	0,8%
	Sin determinar	0,1%
		<hr/>
		100,0%

15 Ejemplo 5:

Una muestra de ceniza volante de la misma caldera discutida en el ejemplo 4 arriba citado, fué tratada similarmente con la preparación de óxido de manganeso arriba descrita, así como con el óxido manganoso comercial y los resultados de ensayo fueron evaluados a una temperatura de 1.950°F., como en el ejemplo 4 arriba citado y en las mismas proporciones que arriba.

La ceniza volante tuvo las siguientes temperaturas de fusión antes del tratamiento.

25	Deformación inicial	1.800° F.
	Reblandecimiento (H = w)	1.850° F.
	Reblandecimiento (H = 1/2 w)	1.900° F.
	Fluido	1.940° F.

30

407 03026



1

Ejemplo 6:

5

La muestra de carbón, de la que se obtuvieron la muestra de ceniza volante arriba citada del ejemplo 5 y la muestra de escoria del ejemplo 4 se redujo a cenizas y el residuo inorgánico resultante fue mezclado con la preparación de óxido de manganeso descrita arriba en el ejemplo 4 y a una tercera muestra de carbón se añadió un nagenato de manganeso comercial. La temperatura de ensayo en el horno de mufla fué de 1.950^o F.

10

La ceniza obtenida después de la combustión del carbón arriba citado, representando 12,5% del carbón. contenía 16,5% de óxido férrico y 2.8% de óxido de potasio y sodio.

15

La muestra de carbón, que formó el orden de los ensayos mostrados en los ejemplos 4, 5 y 6, tuvo la siguiente composición.

20

% humedad	5,0
% azufre	2,9
% ceniza	12,4
% volátiles	34,1
% carbono fijado	45,6
	<hr/>
	100,0

25

Ejemplo 7:

A la muestra de ceniza de carbón, obtenida como una escoria de los tubos de pantalla del horno como en el ejemplo 4, se mezcló a una proporción de 1: 1 , una mezcla consistente en 40 partes de peso del complejo de óxido de manganeso, descrito en el ejemplo 4 y 60 partes de peso del hidróxido de magnesio con tamaño de partícula de 5 a 40 mi-

30

407030



-40.-

1 cras. La naturaleza del residuo resultante de escoria y aditivo, se examinó después de quemar en un horno de mufla a 1.900° F.

5 Ejemplo 8:

Se realizó un ensayo de ceniza-aditivo como en el ejemplo 7, pero el aditivo beneficioso, en este caso consistía en 75 partes de peso de mica molida pasando por una criba de 40 mallas y 25 partes de peso del complejo de óxido manganoso, descrito en el ejemplo 7.

10 Ejemplo 9:

Se realizó un ensayo como en los ejemplos 4, 7 y 8 pero el aditivo beneficioso contenía 65 partes de peso de óxido de magnesio, 20 partes de peso de mica, finamente molida y 15 partes de peso del complejo de óxido manganoso en el ejemplo 4 arriba citado. La proporción de escoria a aditivo era de 0,75 a 1,0.

15 Ejemplo 10:

La combinación de aditivo beneficioso consistió en 20 70 partes de peso de dolomita recién molida para pasar por una criba de 40 mallas y 30 partes de peso del complejo de óxido manganoso del ejemplo 4. La proporción de escoria a aditivo era de 0,65 a 1,0.

25 Ejemplo 11:

La combinación de aditivo beneficiosa consistió en 25 70 partes de peso de hidróxido de magnesio precipitado, que se había precipitado desde agua de mar y se había calcinado y tenía un tamaño medio de partícula de 1 micra, 10 partes de mica en polvo pasando por una criba de 40 mallas, 7,5 par

30



407030

1 tes de peso de óxido de antimonio finamente pulverizado y
 2 12,5 partes de peso de la preparación de óxido de antimonio
 3 finamente pulverizado y 12,5 partes de peso de la preparación
 4 de óxido manganeso del ejemplo 4. La proporción de escoria
 5 a aditivo era de 0,5 a 1,0.

La siguiente tabla II describe los resultados del
 "ensayo inhibidor de escoria" realizado para los ejemplos
 4 a 11.

(sigue la tabla II -----)

10

15

20

25

30



1

T A B L A II

ENSAYO DE INHIBICIÓN DE ESCORIA

5	<u>Constituyente formador de escoria.</u>		Fuente de manganeso	Temperatura del horno para ensayar. (° F.)	Características de la ceniza. (Aspecto)
	Nº.	Descripción			
	1	Escoria de carbón Ej. 4	Ninguna	2050	Dura, granada, adherente y no aplastable.
	2	" " "	Oxido manganeso comercial	2050	Lo mismo que 1
10	3	" " "	Complejo de óxido manganeso	2050	Blanda, pulverulenta, no adherente y fácilmente aplastable.
	4	Ceniza volante del Ej. 5	Ninguna	1950	Dura, granada, adherente y no aplastable.
15	5	" " "	Oxido manganeso comercial	1950	Lo mismo que en 4
	6	" " "	Complejo de óxido manganeso	1950	Blanda, pulverulenta, no adherente y fácilmente aplastable.
20	7	Carbón de Ej. 6	Ninguna	1950	Densa, adhiere al plato, semi-aplastable
	8	" " "	Naftenato manganeso	1950	Densa, se adhiere parcialmente al plato, ligeramente aplastable.
25	9	" " "	Complejo de óxido manganeso	1950	Suelta, pulverulenta, no adherente y extremadamente fina.
	10	Escoria de carbón del Ejemplo 7	Ninguna	1900	Densa, se adhiere a sí misma como un grumo, solo ligeramente aplastable.

30

407030

26



- 43.-

1 continuación de la tabla II

<u>Constituyente formador de escoria</u>				Temperatura del horno para ensayar (° F.)	Características de la ceniza (Aspecto)
5 N°.	Descripción	Fuente de manganeso			
11	Escoria de carbón del Ejemplo 7	Complejo de óxido de man-ganese con hidróxido de magnesio		1900	En copos, plaqui-tas, no adheren-te, aplastable.
10 12	" " 8	Complejo de ^{óxido} manganeso con mica		1900	Lo mismo que en 11.
13	" " 9	Complejo de óxido de man-ganese con óxido de mag-nesio y mica.		1900	Lo mismo que 11
15 14	" " 10	Complejo de óxido de man-ganese con dolomita		1900	Lo mismo que 11
20 15	" " 11	Complejo de óxido de man-ganese con óxido de mag-nesio, mica y óxido de antimonio		1900	Lo mismo que 11

25

30

407030

28



- 44.-

1

Ejemplo 12:

El aceite combustible del ejemplo 2, arriba citado, fué sometido a un ensayo de combustión de 8 horas en una micro-turbina de gas según se describe bajo métodos de ensayo. Una muestra de acero inoxidable de 25 - 20 se sometió al escape de salida del horno caliente a 1.350^o F. con el fin de determinar la eficacia del complejo de óxido de manganeso para reducir corrosión de alta temperatura y formación de ceniza. El contenido de ácido de SO₃ de los gases de salida también fué comprobado. El aceite combustible no tratado entonces fué comparado, con los mismos tres productos, que se muestran en el ejemplo 1, a una concentración de 75 partes por millón de manganeso en el aceite combustible, o una proporción de Mn: V de 0,5 : 1.

5

10

15

Ejemplo 13:

El aceite combustible, como se muestra en el ejemplo 1, fué quemado en una micro-turbina de gas según se describe arriba bajo los métodos de ensayo. El aceite combustible no tratado entonces fué comparado con el mismo aceite combustible, al que se había añadido un producto conteniendo magnesio, teniendo 20% de magnesia en la forma de partículas dispersas, derivadas del óxido de magnesio, e hidróxido de magnesio, con un tamaño de partícula en el alcance de 1 a 40 micras, 90% de las cuales eran mayores que 10 micras. La proporción de magnesio a vanadio en el combustible fué de 1,5 a 1. En la tercera prueba del ensayo, el aceite combustible conteniendo la preparación de magnesio arriba descrita se

20

25

30

407030

26



- 45.-

1 hizo arder análogamente en el horno, pero cada 2 horas la
preparación de manganeso de esta patente fué inyectada den-
tro de la tubería de combustible durante un periodo de 5 mi-
5 nutos a un régimen de alimentación para suministrar 450 par-
tes por millón de manganeso al combustible durante el perio-
do de 5 minutos sobre el ciclo cuando el manganeso estaba
siendo inyectado. El régimen de consumo de combustible era
de 0,02 galones por hora y en una proporción media de peso
atómico Mn : V de solamente 0,25 a 1. Las muestras de acero
10 inoxidable 25 - 20 se mantuvieron a 1.350° F.

Los resultados de estos ensayos de los ejemplos
12 y 13 se exponen en la tabla III.

----- sigue la tabla III -----

15

20

25

30

407 030

26



- 46.-

1
5
10
15
20
25
30

T A B L A III

ENSAYO DE CORROSION, ESCORIA Y COMBUSTION DE TURBINA DE GAS ACELERADA a 1350g F.

Número	Descripción de combustible	Aditivo	Partes por millón de manganeso en combustible	Pérdida de peso por corrosión Mg./pulgada de cuadrada.	Depósitos Mg/pulgada cuadrada	Características SO ₃ (Partes por millón)
1	Combustible base Ej. 2	Ninguno	0,0	45	55	Incrustación dura, fundida 40
2	Combustible base Ej. 2	Complejo óxido manganeso Ej. 12	75.0	9	25	Ceniza ligera, ulverulenta 15
3	Combustible base Ej. 2	Naftenato manganeso Eje. 12	75.0	20	75	Incrustación fundida 52
4	Combustible base Ej. 2	Manganeso Cicloopen-tadienil Tricarbo-nilo Eje.12	75.0	15	70	granuloso, con costra 35

30 25 20 15 10 5 1

c o n t i n u a c i ó n de la T A B L A III
 ENSAYO DE CORROSION, ESCORIA Y COMBUSTION DE TURBINA DE GAS ACELERADA A 1350g F.

Número	Descripción de combustible	Aditivo	Partes por millón de manganeso en combustible	Pérdida de peso por corrosión Mg./pulgada cuadrada	Depósitos Mg./pulgada cuadrada	Características	SO ₃ (Partes por millón)
5	Combustible base Ej. 1	---	0.0	62	95	Duros, fundidos, adheridos	90
6	Combustible base Ej. 1	Magnesio (como óxido e hidróxido)	0.0	15	60	Ceniza ligera, pulverulenta	65
7	Combustible base Ejemplo 1	Magnesio (como óxido e hidróxido) más alimentación intermitente de complejo de óxido de manganeso.	40.0 (régimen medio de tratamiento)	3	12	Ceniza muy ligera, suelta	15

407030

26



407030

26



- 48.-

1

Ejemplo 14:

5

10

El aceite combustible del ejemplo I fué quemado en un horno trabajando a 2.050 libras por pulgada cuadrada de manómetro con supercalentador y temperaturas de recalentamiento de 1.000^o F. El contenido de SO₃ del material fué determinado inicialmente con el aceite combustible no tratado y después con el producto conteniendo manganeso de la patente, aquí descrito, donde el aceite combustible contenía 15 partes por millón de manganeso. El combustible no tratado dió por resultado una concentración de cuba de 95 partes por millón de SO₃, que se comparó solamente con 45 partes por millón con el combustible tratado con manganeso.

15

20

Ejemplo 15:

Una composición de aceite combustible, como se muestra en el ejemplo 2, fué quemada en el horno descrito bajo el ejemplo 14, arriba citado. Después de 3 meses, las secciones supercalentadas y de recalentamiento de ambos hornos fueron comparadas con los resultados de que en el combustible no tratado, las secciones del supercalentador y de recalentamiento mostraron una formación de una escoria dura, tenaz y adherente, mientras que con la adición de manganeso, no había ninguna formación y sólo un ligero polvo oscuro fino, pudo evidenciarse sobre el calentador.

25

30

Ejemplo 16:

Una muestra de escoria sintética preparada de pentóxido de vanadio y sulfato de sodio, conteniendo 25% de vanadio, 15% de sodio y 9% de azufre, cada uno de peso, fué tratada con (1) carbonilo de ciclopentadienilo de manganeso,

407030

26



- 49.-

(2) $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, (3) naftenato de manganeso, (4) MnO , (5) Mn_3O_4 , (6) MnO_2 , (7) $KMnO_4$, (8) el complejo de óxido de manganeso descrito en el ejemplo 1. En cada caso, la proporción de escoria a Mn por peso fué de 1 : 0,25, con los resultados expuestos en la siguiente tabla IV.

T A B L A IV

ENSAYO INHIBIDOR DE ESCORIA CON ESCORIA SINTETICA

Nº.	Descripción de escoria	Fuente de aditivo de manganeso	Proporción/ ^{de} pesos atómi- cos de Mn : V	Características de ceniza a 1350° F.
1	Escoria Na-V-S de Ej. 16, tratada	Mn ciclopentadienilo tricarbonilo	1 : 1	Copos duros, densos.
2	" " "	$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	1 : 1	Dura, corrosiva
3	" " "	Mn naftenato	1 : 1	Copos densos-se adhiere semi-aplastable
4	" " "	MnO	1 : 1	Copos aplastables semi-adherente
5	" " "	Mn_3O_4	1 : 1	Algo mas dura que 4 arriba
6	" " "	MnO_2	1 : 1	Más densa y más dura que 4 arriba
7	" " "	$KMnO_4$	1 : 1	Más dura y corrosiva que limpio en 9 abajo
8	" " "	Complejo de óxido de manganeso de Ejemplo 1	1 : 1	Suelta, pulverulenta, no adherente
9	Escoria Na-V-S de Ejemplo 16 no tratada.	Ninguna	0 : 1	Dura, densa, adherente, no aplastable

407030 26



- 50.-

1

Ejemplo 17:

Una muestra de depósito, tomada de los tubos de primer paso de un horno funcionando con temperaturas de supercalor de 900° F. en un horno de marina a presión, fué molida de nuevo para pasar por una criba de 10 mallas. Una muestra fué tratada con naftenato de manganeso; otra porción fué tratada con acetilacetato de manganeso; otra muestra con un lodo de óxido manganeso en queroseno y la última muestra con el complejo de óxido de manganeso del ejemplo 1. Los resultados consisten en que sólo con el material conteniendo manganeso de este invento, hubo un polvo fino residual que no se adhería al crisol de metal.

5

10

15

Ejemplo 18:

Una muestra de depósitos, tomados del primer paso de un horno de Riley Spreader Stoker con fuego de carbón fué mezclada con el complejo de polvo conteniendo manganeso, descrito en el ejemplo 4, para dar una proporción de depósitos, respecto a Mn, de 1 : 0,25. Otra muestra de estos depósitos fué tratada con el óxido de magnesio de tamaño de partículas de 10 - 20 micras y otra muestra fué tratada con talco de 1 a 5 micras de tamaño de partícula.

20

Ejemplo 19:

Una muestra de un gramo de negro de carbono fué mezclada en un platillo de porcelana con 0,5 g. de complejo de óxido de manganeso del ejemplo 1 y se ensayó por el ensayo de ignición de hollín descrito bajo los métodos de ensayo. Una muestra de negro de carbono no tratada se hizo pasar idénticamente a fines de comparación.

25

30

Los resultados de un ensayo de ignición de hollín,

407030



- 51.-

1 efectuado con los ejemplos 18 y 19, se muestran en la siguiente
 5 te tabla V.

T A B L A V

ENSAYO DE IGNICION DE HOLLIN.

5	No.	Descripción de depósito	Aditivo	Tanto por ciento de combustibles en depósito.	
				Inicialmente	Después de tratar con aditivo, y de quemar durante 150 minutos a 950° F.
10	1	Depósitos de escoria primer paso Ejemplo 18 sin tratar.	Ninguno	14	12
	2	Como 1, pero tratado	Complejo de óxido de manganeso Ej. 4	14	1
15	3	Como 1, pero tratado	Oxido de magnesio	14	12
	4	Como 1, pero tratado	Talco	14	12
20	5	Negro de carbono, sin tratar	Ninguno	95	80
	6	Negro de carbono, tratado	Complejo de óxido de manganeso Ej. 4	95	7

25

30

407030



- 52.-

1

Ejemplo 20:

5

10

15

20

Un aceite combustible con viscosidad de 2.000 --
Redwood segundos con un contenido de cenizas de 0,01%, un
contenido de vanadio de 10 partes por millón y un contenido
de azufre de 1,2% fué tratado en un platillo de porcelana con
el complejo de óxido de manganeso descrito en el ejemplo 1,
para suministrar una concentración de manganeso de 110 par-
tes por millón. Después de quemar hasta agotarse el combus-
tible fué colocado en un horno de mufla a 925^o F. según se
describe bajo los métodos de ensayo, bajo el enunciado de en-
sayo de eficacia de combustión de aceite combustible. Un
combustible no tratado se hizo pasar para comparar los resul-
tados con lo arriba indicado. Otra muestra fué preparada del
aceite combustible, a la que se añadió solamente sulfonato
de alquilo-arilo de bario para suministrar 275 partes por mi-
llón de bario al combustible, y una cuarta muestra fué prepa-
rada, a la que fué añadido 50% del lodo de óxido de manganeso.
Los resultados después de ignición en el horno de mufla, se
ilustran en la tabla VI "ensayo de eficacia de combustión de
aceite combustible".

sigue la tabla VI --

25

30

407030



1

T A B L A VI

ENSAYO DE EFICACIA DE COMBUSTION DE ACEITE COMBUSTIBLE

5

Nº.	Descripción del combustible	Fuente de Manganeso	Partes por millón de manganeso en el combustible	Tanto por ciento de agotamiento de quemado a 950°F. después de 2 horas.
-----	-----------------------------	---------------------	--	---

10

1	Combustible residual Ej. 20	ninguna	0.0	10
---	--------------------------------	---------	-----	----

2	Combustible residual Ej. 20	Complejo de óxido de manganeso, Ej. 1	110.0	90
---	--------------------------------	--	-------	----

15

3	Combustible residual Ej. 20	Sulfonato de alquilo arilo de bario del Ej. 1 para suministrar 275 partes por millón de bario al combustible.	0.0	10 (formada una costra dura sobre el crisol de porcelana.)
---	--------------------------------	---	-----	--

20

4	Combustible residual Ejemplo 20	Un lodo de 50% de óxido manganeso en queroseno	110,0	35
---	------------------------------------	--	-------	----

25

30



407030

- 54.-

1

Ejemplo 21:

5

10

En una caldera de marina funcionando con temperaturas de supercalentamiento de 700 a 750° F. el combustible residual consumido con un peso específico A.P.I. de 10 y _ _ conteniendo 0,07 por ciento de ceniza, 220 partes por millón de vanadio, 2,1% de azufre, fué tratada con el complejo de óxido de manganeso líquido del ejemplo I, y un régimen de tratamiento de un galón por 600 barriles de combustible. Se hicieron varios viajes alternativos, en que el aceite combustible fue tratado, después no tratado y los ciclos continuaron, de modo que pudo hacerse una comparación del aspecto de las calderas, las chimeneas y el consumo de combustible en cada caso.

15

Ejemplo 22:

20

Una caldera de marina funcionando a 850° F. quemando un combustible residual de 0,025 por ciento de ceniza, contenido de vanadio de 85 partes por millón y un contenido de azufre de 2,15% fué tratada con el complejo de óxido de manganeso líquido de este invento, según se describe en el ejemplo 1 para suministrar 90 partes por millón de manganeso al combustible. Los resultados se describen en las tablas VII y VIII.

25

siguen las tablas VII y VIII _ _ _ _ _

30

30 25 20 15 10 5 1

T A B L A VII

ENSAYOS MARINOS DE INSTALACION

Nº.	Descripción de combustible	Fuente. de manganeso	Partes por millón de Mn en combustible	Chimeneas calderas	Aspecto de	Consumo de combustible
1	Combustible residual	Ninguna	--	Penacho gris	Depósitos de costra sobre tubos	9.3
2	Como 1, pero tratado 1º ciclo	Complejo de óxido de manganeso de Ejemplo 1	15	Limpias	Libres de depósitos	8.9
3	Como 1, sin tratar, 2º ciclo	Ninguna	---	Penacho gris	Depósitos de costra sobre tubos.	9.15
4	Como 1, pero tratado, 2º ciclo	Complejo de óxido de manganeso del Ejemplo 1	15	Limpias	Libres de depósitos	8.8

407030 26



407030



1
5
10
15
20
25
30

T A B L A V I I I

ENSAYO MARINO EN INSTALACIÓN - VAPOR SUPERCALENTADO 8502 F.

Número	Descripción de combustible	Partes por millón de manganeso en combustible.	Proporción de átomos de Mn : V	Aspecto de depósitos sobre tubos del supercalentador.
1	Combustible residual de Ej. 22 sin tratar.	N i n g u n a	0 : 1	Escoria dura, densa, cubriendo más de 75% de los bancos del supercalentador con gran formación de puentes en más de 50% de los tubos.
2	Como en 1, pero tratado con complejo de óxido de manganeso	45	1 : 1	Sólo depósitos blandos, pulverulentos sobre los bancos del supercalentador, con menos de 10% de formación de puentes.

407030

26



- 57.-

1 Según se ha expuesto arriba en los ejemplos pre-
feridos del invento, el bario es la fuente del catión, pero
otros metales, como fuente de catión, son aplicables aunque
5 menos eficaces. Muestras, mostrando metales alternativamen-
te al bario, como el metal de la sal coagente al confeccio-
nar la composición del presente invento, son como sigue:

Ejemplo 23:

10 A una muestra de 100 g. del aceite combustible del
ejemplo 1, se añadió 0,0013% de peso de una preparación con-
teniendo manganeso, hecha mezclando y cizallando en un molino
de bolas 300 libras de óxido manganoso, 15 libras de solu-
ción al 30% de peso de sulfonato de alquilo-arilo de calcio
y peso molecular de 910 y conteniendo 2º de paso de calcio,
15 8,5 libras de un aceite nafténico derivado teniendo un punto
de inflamación de 370º F. y finalmente 10 galones de una so-
lución acuosa al 50% de etilenoglicol. La mezcla, después
de la molturación en un molino de bolas durante 48 horas y
cribada a través de un filtro de 100 mallas, contenía 25% de
20 peso de manganeso como un material fluido, estable y bombea-
ble.

Ejemplo 24:

25 Una preparación idéntica a la del ejemplo 23 fué
preparada pero con la sustitución de 10 libras de un jabón
de ácido graso de aceite metálico de manganeso, disponible
comercialmente, conteniendo 6% de peso de manganeso.

Ejemplo 25:

30 Una preparación idéntica a la del ejemplo 23 fué
preparada pero sustituyendo 10 libras de una solución de 35%

407030



1
5
10
15
20
25
30

de peso de sulfonato de alquilo-arilo de amonio de peso molecular de 450 por el sulfonato de alquilo-arilo de calcio en la preparaci3n.

Ejemplo 26:

Una preparaci3n, similar al ejemplo 1 arriba citado, se confeccion3 sustituyendo, en una base de peso, 50% de un emulgador no met3lico, base 8,240 de Twitchell obtenida de Emery Industries. En otras palabras, 50 : 50 del sulfonato de alquilo-arilo de bario con el emulgante.

Cada una de las preparaciones en los ejemplos 23 a 26 fu3 sometida al m3todo de ensayo de ceniza de combustibles seg3n se describe en los procedimientos de ensayo, y los resultados se ilustran en la siguiente tabla IX.

sigue la tabla IX

407030

26



- 59.-

1

T A B L A IX

ENSAYO DE COMBUSTIBLE-CENIZA CON ACEITE COMBUSTIBLE RESIDUAL

5

Nº. Coagente para activar el manganeso	Fuente de aditivo de manganeso	Partes por millón de manganeso en combustible	Características de ceniza a 1250° F. después de 24 horas.
--	--------------------------------	---	---

10

1	Sulfonato de alquilo-arilo de bario del Ejemplo 1	--	0.0	Depósitos duros, densos, se adhieren al crisol de ensayo.
---	---	----	-----	---

15

2	Sulfonato de alquilo arilo de bario del Ej. 1	Complejo de óxido de manganeso.	15.0	Depósitos en copos, sueltos, aplastables.
---	---	---------------------------------	------	---

20

3	Sulfonato de alquilo-arilo de calcio del Ejemplo 23	--	0.0	Depósitos duros, densos, adherentes.
---	---	----	-----	--------------------------------------

25

4	Sulfonato de alquilo arilo de calcio del Ejemplo 23	Complejo de óxido de manganeso	15.0	Depósitos aplastables; copos de gran tamaño.
---	---	--------------------------------	------	--

30

5	Jabón de ácido graso de aceite tálico de manganeso como en Ejemplo 24	---	0.2	Depósitos duros, densos, adherentes.
---	---	-----	-----	--------------------------------------

6	Jabón de ácido graso de aceite tálico como en Ejemplo 24	Complejo de óxido de manganeso	15.0	Depósitos aplastables, copos de gran dimensión
---	--	--------------------------------	------	--

7	Sulfonato de alquilo-arilo de amonio como en Ejemplo 25	--	0.0	Depósitos duros, densos, adherentes.
---	---	----	-----	--------------------------------------

407030 26



- 60.-

1 continuación de la tabla IX

Nº.	Coagente para activar el manganeso	Fuente de aditivo de manganeso	Partes por millón de manganeso en combustible.	Características de ceniza a 1250 ^o F. después de 24 horas.
5	Sulfonato de alquilo-arilo de amonio como en el Ejemplo 25	Complejo de óxido de manganeso	15.0	Depósitos densos, pero pueden ser aplastados, semiadherentes.
10	Una mezcla al 50-50 de peso de sulfonato de alquilo-arilo de bario de Ejemplo 1, con Base Twitchell 8240	Complejo de óxido de manganeso	15.0	Grandes copos de depósitos aplastables y no adherentes

15

20

25

30

Como se muestra en la tabla IX el complejo del manganeso con el sulfonato de alquilo-arilo de bario, que, como se muestra arriba, produce el máximo calor de reacción, también da por resultado la mayor reducción de depósitos de ceniza dura de escoria. El efecto activador del jabón de bario así se ha encontrado que es mayor que aquel, que se obtiene con otros sulfonatos de metal alternativos, tales como los sulfonatos de calcio o de manganeso o de amonio, siendo estos surfactantes alternativos, sin embargo, aplicables al variar los grados para conseguir los objetos de la patente. También se muestra arriba en la tabla IX, sustituyendo en parte un emulgante no metálico, tal como la base 8.240 de Twitchell por una porción del sulfonato de bario

407030



1972

- 61.-

1

disminuye al efecto activador del bario, pero no obstante de una medida de mejora al conseguir el objeto de la patente.

5

La composición aditiva del invento, en adición a los usos y a su combinación con los combustibles líquidos y sólidos y los medios de quemador arriba descritos tienen otros importantes usos y aplicaciones como sigue:

10

La composición aditiva puede ser usada con gases de refinera, particularmente aquellos conteniendo cualesquiera cantidades de azufre. En este caso el aditivo evitaría la corrosión, que ocurre frecuentemente en calentadores de procedimiento, que están enlazados con amplias calderas de recuperación, de nuevo debido al SO_3 , que se forma del azufre. Análogamente, incluso la combustión de gases de refinera puede dar algunas veces por resultado combustión pobre; y de nuevo la preparación de manganeso en polvo o la preparación de manganeso líquida de esta patente puede usarse para vencer este problema. En estos casos la preparación de manganeso líquida debería ser aspirada y la preparación pulverulenta debería ser soplada con aire dentro del horno.

15

20

25

Otro uso para el invento sería con las calderas supercríticas y de alta temperatura, que queman gas natural, aún cuando no esté presente ningún azufre y ningún vanadio o sodio. Cuando las temperaturas en el horno alcanzan 3.000^o F., se forma un grave medio de polución del aire, NO, a partir del nitrógeno, presente en el aire de combustión. La composición aditiva pulverizada, conteniendo manganeso, se emplearía para reducir la cantidad de NO (y NO_2) formada, y similarmente se insuflaría dentro del horno. Esta última es

30

407030 26



- 62.-

1 una reacción "en llama" en lugar de lo que ocurre sobre los
tubos o superficies de pared. Por esta razón la composición
aditiva aquí descrita sería bien adecuada, puesto que es un
verdadero aditivo de combustión.

5 La preparación de manganeso pulverizada de este in-
vento también podría ser combinada con 1% a 50% de polvos fi-
namente molidos de lo siguiente:

10 Metal de aluminio, metal de zinc, metal de mangane-
so, metal de hierro, metal de magnesio o metal de níquel, _
siendo el propósito de estos metales, en su forma metálica,
el formar una reacción "in situ" que mantendría una atmósfera
reductora alrededor del nitrógeno, N_2 , para impedirle que _
reaccione con el oxígeno en aquella temperatura crítica al-
15 ta, en grandes cajas de horno, que de otro modo formarían _
óxido de nitrógeno (NO) y que se mostraría como una niebla _
de amarillo a castaño.

20 Otra innovación útil del aditivo, conteniendo man-
ganeso, según se ha expuesto, sería en la pulpa de industrias
papeleras al quemar los licores negros. Los gases efluentes
tienen alto contenido de sulfatos de sodio, así como carbonos
no quemados. Así, de nuevo la preparación conteniendo manga-
25 nes, descrita, impediría la formación de escorias duras so-
bre los tubos del intercambio de calor en las secciones _ _ _
efluentes de los hornos al mismo tiempo que impediría que los
hidrocarburos no quemados saliesen a la atmósfera. Particu-
larmente adecuada para esto sería la combinación de sílices
con la preparación conteniendo manganeso en la forma pulveri-
zada, que se ha descrito arriba. Para este uso, la prepara-

30



407030

1 ción se añadiría al licor negro y la preparación pulverizada se insuflaría en el horno.

5 En una ulterior extensión del uso de esta preparación conteniendo manganeso, tanto con combustibles líquidos, como con carbones, también puede ser deseable inyectar el aditivo directamente dentro del horno con independencia del combustible, preferentemente cuando las temperaturas de gas están entre 600 a 1.000° F. Entonces reaccionaría directamente con los gases de salida o revestirían los tubos y las superficies de pared. Esto es importante, porque esto sería un medio para proteger los economizadores, precalentadores y los cañones de chimenea en el horno, así como contribuiría a la reducción de efluentes ácidos y combustible desde las chimeneas, que son de importancia para el control de polución del aire.

15 El aditivo de manganeso de este invento, también puede ser usado junto con otros materiales, que son conocidos como eficaces para combinarse con SO₂ para reducir la polución del aire con dióxido de sulfuro, emitido de los quemadores, que usan combustible: La dispersión de preparación de manganeso de la presente patente podría usarse para este objeto con dispersiones de sal o piedra caliza o dolomita, inyectadas con el combustible del horno o añadidas al horno.

25

Reg

N O T A . -
= = = = =

La presente patente de invención, consta de las

30

407030



1

siguientes reivindicaciones:

5

1.- Procedimiento para la preparación de composiciones aditivas conteniendo manganeso activado para combustibles, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar, a temperaturas ambientes, un compuesto de manganeso con una sal metálica coagente, soluble en aceite, de un sulfonato de alquilo-arilo y llevando dicho producto de reacción a un tamaño de partícula en el alcance de 0,25 a 20 micras.

10

2.- Procedimiento, según la reivindicación precedente, caracterizado por hacer reaccionar, a temperaturas ambientes, un compuesto de manganeso seleccionado del grupo consistente en óxidos, hidróxidos, carbonatos y sus mezclas, con una sal metálica coagente, soluble en aceite, estando la proporción de peso atómico de dicho manganeso respecto al elemento metálico en dicha sal metálica coagente soluble en aceite, en el alcance de 0,1 a 100 : 3,0, siendo dicha sal metálica coagente una sal de metal, en que el elemento metálico es bario, y un compuesto ácido orgánico, que forma una sal soluble en aceite con bario, seleccionado de la clase consistente en (1) los ácidos grasos de por lo menos 5 átomos de carbono, (2) ácidos sulfónicos de alquilo-arilo, (3) ácidos sulfúricos de alquilo de cadena larga y (4) ácidos nafténicos de petróleo; porque dicho producto de reacción se lleva a un tamaño de partícula en el alcance de 0,25 a 20 micras.

15

20

25

Rey

30

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar, a temperaturas ambientes, un compuesto de magnesio, seleccio

407030



- 65.-

1 nado del grupo de óxidos, hidróxidos, carbonatos y sus mez-
clas con un coagente, soluble en aceite, seleccionado de la
clase de agentes surfactantes, solubles o dispersibles en
aceite, comprendiendo sales de calcio, magnesio, sodio, pota-
5 sio, estroncio, berilio, zinc y bario de (a) ácido graso de
aceite tállico, ácidos nafténicos, ácidos octóico o etilhexói-
co, ácidos carboxílicos de cadena larga o solubles en aceite
de origen natural o sintético; (b) ácidos sulfónicos de pe-
tróleo o de origen sintético; (c) alquil fenoles solubles en
10 aceite, compuestos orgánicos de fósforo, olefinas tratadas
con sulfuro de fósforo, surfactantes solubles en aceite no
iónicos y surfactantes solubles en aceite catiónicos, siendo
el peso atómico en proporción de dicho manganeso al elemento
metálico en dicha sal metálica coagente, soluble en aceite,
15 en el alcance de 100 : 0,1 a 100 : 3,0 y llevando dicho pro-
ducto de reacción a un tamaño de partícula en el alcance de
0,25 a 20 micras.

20 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 -
3, caracterizado porque la composición resultante se añade
en una pequeña cantidad a un importe mayor de un combustible
residual de petróleo conteniendo vanadio, que produce a la
combustión una escoria corrosiva y depositante de ceniza -
conteniendo vanadio.

25 5.- Procedimiento, según la reivindicación 4, ca-
racterizado porque el combustible es un combustible sólido
residual de petróleo.

Rey

6.- Procedimiento, según la reivindicación 4, carac-
terizado porque la proporciones atómicas de manganeso en la

407030 23



- 66.-

1 composición, respecto al vanadio en el combustible, es del
orden tan bajo como 0.25 : 1 y 0,5 : 1.

5 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1-3,
caracterizado porque la composición resultante se añade en
una pequeña cantidad a una cantidad mayor de combustible, se
leccionado del grupo consistente en carbones conteniendo álca
li, carbones conteniendo hierro, y carbones conteniendo azufre
para hacer no corrosivos y no formadores de escorias tales
carbones, que contienen una cantidad de metal de álcali, hie
10 rro y azufre como para producir normalmente, en la combustión,
una ceniza corrosiva o formadora de escoria.

15 8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracte
terizado porque la composición aditiva comprende una propor
ción mayor del compuesto de manganeso en partícula de 0,25 a
20 micras, mezclado simultáneamente con una cantidad menor de
la sal metálica coagente, y el complejo final de manganeso-
coagente tiene la forma de un polvo.

20 9.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracte
terizado porque la proporción de peso atómico del manganeso
respecto al elemento metálico en la sal metálica coagente es
de 100 : 0,1 a 100 : 3,0.

25 10.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracte
terizado porque el compuesto de manganeso es finamente molido
y después se hace reaccionar con la sal metálica coagente,
soluble en aceite, en un disolvente portador.

30 11.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1-3,
caracterizado porque se combinan la composición conteniendo
manganeso activado con un compuesto conteniendo magnesio, hi-
dróxido de magnesio y carbonato de magnesio, alimentando el

Reg

30

1
12
28

407030

26



- 67.-

1

compuesto de magnesio en un medio quemador, tal como un horno, una turbina u otra cámara de combustión de combustible y añadiendo el compuesto de manganeso al mismo medio hervidor.

5

12.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1-3, caracterizado además por combinar dicha composición, conteniendo manganeso activado, con un material, que debe ser concurrentemente quemado con el mismo, seleccionado de un grupo consistente en sílice, dolomita, caolín, alúmina, montmorillonita y pirofilita.

10

13.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el coagente en el complejo aditivo del manganeso se deriva y toma de la clase de agentes dsurfactantes, solubles en aceite o dispersibles en aceite, comprendiendo sales de amonio, amina, hidroxil amina, amina cuaternaria, sales de calcio, magnesio, sodio, potasio, estroncio, berilio, zinc y bario de (a) ácido graso de aceite tállico, ácido nafténico, ácidos octóico o etilhexóico, ácidos de cadena larga o solubles en aceites carboxílicos de origen natural o sintéticos; (b) ácidos sulfónicos de petróleo de origen sintético; (c) alquil-fenoles solubles en aceite, compuestos orgánicos de fósforo, olefinas tratadas con sulfuro de fósforo, surfactantes no iónicos solubles en aceite y surfactantes catiónicos solubles en aceite.

15

20

25

14.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la composición conteniendo manganeso activado se añade, en una pequeña cantidad, a una cantidad mayor de carbones conteniendo azufre y combustibles, que produzcan óxidos tóxicos o corrosivos de azufre a la combustión.

Ry

30



26

407030

1
5
10
15
20
25
30

15.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque la composición conteniendo manganeso activado es combinada con un combustible destilado de hidrocarburo ligero, añadido directamente o concurrentemente con el combustible a un medio quemador para el combustible, tal como el horno o la caja del hogar del horno.

16.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la composición, conteniendo manganeso activado, es añadida en una pequeña cantidad a un medio quemador conteniendo combustible, en que combustible quemado a altas temperaturas, desarrolla gases de la clase consistente en SO_3 , SO_2 , NO y NO_2 , CO, aldehidos e hidrocarburos no quemados.

17.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal metálica coagente es un ácido sulfónico de alquilo-arilo, en que el elemento metálico es seleccionado del grupo consistente en bario, calcio, cadmio, magnesio, hierro, zinc, sodio, potasio, plomo, níquel, estaño,, aluminio, estroncio, cromo, circonio, manganeso, cobalto y cobre.

18.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal de la sal coagente es bario, y un compuesto ácido orgánico, que forma una sal soluble en aceite con bario, seleccionada de la clase consistente en (1) los ácidos grasos de por lo menos 5 átomos de carbono, (2) ácidos sulfónicos de alquilo-arilo solubles en aceite, (3) ácidos sulfúricos de alquilo de cadena larga, (4) ácidos nafténicos de petróleo, (5) rosina y rosina hidrogenada, (6)

re

407030



26 SEP 1972

- 69.-

1

alquil fenoles, (7) sulfuros de alquil fenol y (8) resinas de fenol formaldehido solubles en aceite.

5

19.- "Procedimiento para la preparaci3n de composiciones aditivas conteniendo manganeso activado para combustibles."

10

Seg3n se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de sesenta y nueve hojas foliadas y escritas a m3quina por una sola de sus caras.

Madrid, a

26 SEP. 1972

CARLOS ROEB
P. P.

15

Fdo. Francisco del Pozo

20

25

Re
30