

417924



P.55.176

File P- 363

Int. Cl. C10L

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE PEROLIN COMPANY, INC.

entidad norteamericana

establecida en 84 Danbury Road, Wilton, Connecticut

Estados Unidos de América

por: "METODO PARA INHIBIR LA CORROSION Y LA DEPOSITACION DE CENIZA EN LA COMBUSTION DE COMBUSTIBLES FOSILES"



24

5 Esta invención se refiere a composiciones y métodos para inhibir la corrosión y la deposición de cenizas en equipo de combustión que queme combustibles fósiles en el que se emplean componentes aditivos que comprenden fuentes de silicio y magnesio en proporciones tales que proporcionen un equivalente combinado de SiO_2 y MgO , en el cual la proporción $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ es mayor que 2:1, y preferiblemente es mayor que 3:1. El aumento de la proporción $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ proporciona ventajas adicionales en la inhibición de la corrosión y la deposición de cenizas, y el grado de aumento de esta proporción está limitado únicamente por factores económicos. En el funcionamiento de las turbinas de gas, por ejemplo, es deseable y económicamente práctico emplear una proporción $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ de 6:1 y mayor con combustibles ricos en sodio.

10

15

Antecedentes de la Invención

El empleo de fuel oils de calidad inferior que contienen cenizas puede ser un factor significativo en la reducción de los costes de operación de los aparatos que queman combustibles fósiles, y dado que el combustible representa una partida importante de los gastos, la posibilidad de quemar combustibles de bajo coste será, en muchos casos, el factor determinante en el tipo de equipo seleccionado para sistemas de generación de potencia o de propulsión. (Aquí no se tienen en cuenta los motores de vehículos accionados por

20

25



gasolina). Desde un punto de vista económico es deseable en muchos casos, por consiguiente, que hornos, calderas, motores diesel y turbinas de gas, operen con combustibles líquidos de coste bajo que incluyen destilados pesados, aceite diesel, petróleos crudos, y fuel oils de tipo residual.

Los problemas asociados con el empleo de combustibles que contienen contaminantes de cenizas inorgánicas son bien conocidos, aun cuando los mecanismos que dan como resultado corrosión a alta temperatura y depósitos de cenizas en los aparatos que queman combustibles son complejos y no bien conocidos. Es evidente que ciertos tipos de aparatos que queman combustibles pueden operar más eficientemente y con menos problemas con tales combustibles contaminados con cenizas que otros, y por tanto presentan una ventaja inherente tanto en términos de coste del combustible como de coste de mantenimiento. Las calderas y los hornos de calefacción y de generación de energía son capaces de quemar calidades de combustible relativamente más pobres que los motores de combustión interna, teniendo el motor diesel una superioridad clara a este respecto en comparación con las turbinas de gas. Aun cuando el problema básico de la combustión de combustibles que contengan cenizas es el de la corrosión y los depósitos de cenizas,



es evidente que el diseño del equipo y las condiciones de operación difieren apreciablemente para estas tres categorías de aparatos que quemán combustibles, y que los requisitos de combustible y la economía son apreciablemente diferentes.

5

Es bien sabido que la naturaleza y cantidad de la ceniza contenida en los combustibles hidrocarbúricos líquidos varía con la fuente de los petróleos crudos, y que tal variación es arrastrada hasta los fuel oils residuales que se derivan de estos crudos en el tratamiento de los mismos en las refinerías. Las cenizas de tales fuel oils tienen por lo general una temperatura de fusión baja comprendida dentro del intervalo que va desde 510°C a 648,9°C, y contienen, entre otros componentes compuestos de vanadio de metales alcalinos y de azufre, los cuales se consideran generalmente como las causas fundamentales de la corrosión y de los depósitos de cenizas sobre las superficies metálicas expuestas a las temperaturas elevadas de los productos de combustión que salen de la zona de combustión. Si bien se considera generalmente que estos componentes son los factores causantes que tienen una significación fundamental en la corrosión a temperatura elevada y en los depósitos de cenizas, se cree que otros compuestos inorgánicos no combustibles que pueden estar presentes en los combustibles fósiles pueden desempeñar también un papel de menor

10

15

20

25



importancia, o pueden incluso en ocasiones, contribuir en un grado importante al problema de la corrosión, al problema de la deposición de cenizas, o a ambos problemas. Por ejemplo, la corrosión y la formación de depósitos en turbinas de gas han constituido problemas en operaciones con gas de horno alto, en las cuales no estaba presente vanadio.

El empleo de magnesio, sílice y, en cierta proporción, de combinaciones de los mismos, para reducir al mínimo la corrosión y la deposición de cenizas en equipo que quema combustibles fósiles se conoce desde hace largo tiempo en la técnica. A modo de ilustración, la Patente de los EE.UU. Núm. 3.003.857, expedida en fecha 10 de octubre de 1.961 a nombre de William H. Carls, Jr., muestra la efectividad de aditivos que proporcionan una fuente de sílice en el control de la deposición de cenizas cuando se hacen operar turbinas de gas con aceites de baja calidad. La Patente de los Estados Unidos Núm. 3.316.070, expedida en fecha 25 de abril de 1.967 a nombre de James F. Scott, muestra la efectividad de aditivos que proporcionan una fuente de sílice a las temperaturas de combustión del combustible sobre la mejora de la combustión del aceite diesel, del fuel oil residual y de mezclas de los mismos, así como en lo que se refiere a la prevención del ensuciamiento de aberturas de introducción del combustible y válvulas por la formación de depósitos en el funcionamiento de los motores diesel.



Se pueden citar diversas patentes que describen el empleo de fuentes de compuestos de magnesio, aluminio, zinc, calcio y otros metales en una forma tal que proporcione el óxido del metal a las temperaturas de combustión como medio para combatir la corrosión y el problema de la deposición de cenizas debidos al contenido de vanadio de diversos combustibles. Cierta número de patentes, con inclusión de la Patente de los Estados Unidos Núm. 2.781.005 y las Patentes Británicas Núms. 761.360 y 800.445, describen la introducción de magnesio en la forma de arcillas existentes en estado natural, talco, y análogos que podrían proporcionar una fuente combinada de MgO y SiO_2 a la temperatura a que se quema el combustible. En tales productos naturales, la proporción de sílice a magnesia está comprendida generalmente dentro del intervalo de 1:1 a 2:1.

Si bien estos aditivos de tipos diversos han mostrado una efectividad considerable en turbinas de gas y otros sistemas de combustión, tales como calderas y motores, donde las superficies expuestas a los productos de la combustión pueden encontrarse a temperaturas comprendidas entre $426,7^{\circ}C$ y $704,4^{\circ}C$, se ha acusado en los años recientes un énfasis considerable en la consecución de mejor eficiencia y mayor potencia útil del motor mediante un aumento de las temperaturas de operación del equipo. Sin embargo, han surgido nuevos problemas concernientes tanto a la deposición de



cenizas como a la corrosión a medida que las temperaturas del metal se elevan apreciablemente por encima del punto de fusión de las cenizas del fuel oil y en particular en el caso de las turbinas de gas que sobrepasan los 760°C, y hasta ahora los aditivos efectivos en el intervalo de temperaturas inferiores han resultado totalmente inefectivos para reprimir tanto la corrosión como los depósitos a las temperaturas de operación superiores.

El problema de la corrosión de los metales expuestos a gases de combustión procedentes de quemar combustibles que contienen cenizas a temperaturas inferiores a aproximadamente 704°C está subordinado al problema de los depósitos de cenizas del aceite que se adhieren a los tubos de los hornos, las válvulas de escape, los álabes de las turbinas, etc., los cuales tienen el efecto de reducir la potencia de régimen eventualmente hasta un punto tal que se precisa la parada y limpieza del equipo. Si bien la corrosión puede ser también un problema concomitante en ciertos casos, dependiendo del tipo de equipo de combustión, del nivel de temperatura y de la calidad del combustible, usualmente aquélla no compromete la vida teórica del equipo.

El empleo de aditivos de silicio ha demostrado efectividad para modificar la naturaleza de las cenizas del aceite, y de los depósitos de escoria de vanadio en los aparatos que queman combustibles fósiles, evitando los problemas de



ensuciamiento de los metales e inhibiendo la corrosión por un aumento suficiente de las temperaturas de fusión de las cenizas para eliminar la presencia de fases líquidas corrosivas. Si bien el empleo de aditivos de silicio ha proporcionado un control excelente de la formación de depósitos de cenizas del aceite sobre los álabes de las turbinas a temperaturas inferiores a $704,4^{\circ}\text{C}$, permitiendo el funcionamiento de tipo continuo con carga base con combustibles de calidad residual y el funcionamiento de las turbinas de generación de energía durante períodos de hasta 5000 horas sin necesidad de interrumpir la operación para limpieza del sistema de álabes de las turbinas, el empleo de silicio, a pesar de su efectividad en la prevención del ensuciamiento de los álabes de las turbinas y la subsiguiente pérdida de potencia, no es efectivo para suprimir la corrosión a niveles superiores de temperatura de operación.

A medida que las temperaturas del metal en las turbinas de gas se elevan y se aproximan al intervalo de temperatura de $815,6^{\circ}\text{C}$ a $871,1^{\circ}\text{C}$, la corrosión se hace cada vez más importante y llega a ser eventualmente el problema principal, dado que lo que sucede es que se sobrepasa la temperatura crítica, en cuyo momento los componentes de las cenizas forman fases líquidas corrosivas, y en estas condiciones ha resultado imposible utilizar combustibles residuales o que contengan cenizas en el estado actual de la técnica, aun con el empleo de aditivos para los combustibles.



El sistema de tratamiento del combustible que se ha seguido con grados variables de éxito a temperaturas de hasta aproximadamente 760°C y que ha permitido el funcionamiento de las turbinas de gas con combustibles que contienen cenizas para el servicio de emergencia durante períodos de máximo consumo para generación de energía, consiste en lavar con agua el combustible para la eliminación virtual de sales de metal alcalino (sodio y potasio), emplear un demulsificador para eliminar las aguas de lavado, y añadir al combustible lavado una solución acuosa saturada de sal de Epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) dispersada mecánicamente en el combustible antes de la combustión a una dosis suficiente para producir 3 partes en peso de magnesio por cada parte de vanadio en el combustible. Este tipo de tratamiento del combustible ha proporcionado por lo general un control adecuado de la corrosión y produce depósitos lavables con agua sobre el sistema de álabes de las turbinas; sin embargo, el empleo de magnesio contribuye sustancialmente al ensuciamiento del sistema de álabes de las turbinas y da como resultado una pérdida continua de producción de energía. En la práctica, es necesario limitar la cantidad de magnesio dentro del intervalo de 3 a 3,5 partes de magnesio por cada parte de vanadio para conseguir un balance entre la protección contra la corrosión por un lado y la reducción a un mínimo de la pérdida de potencia por otro lado.

El funcionamiento de emergencia de las turbinas durante períodos de máximo consumo ha sido posible, así pues, con



combustibles de baja calidad mediante el empleo de aditivos
de magnesio, con tal que el contenido de sodio se haya
reducido a un nivel de aproximadamente 1 a 2 partes por mi-
llón. Una parte de las cenizas modificadas tiende a despren-
5 derse en forma de cascarilla cuando se para la turbina, y
un lavado con agua puede usualmente separar por completo
los depósitos restantes. Tales operaciones de parada y lava-
do requieren, sin embargo, aproximadamente seis horas, lo
que significa que la práctica es adecuada únicamente para
10 el funcionamiento de emergencia de turbinas durante períodos-
-punta que puedan pararse a intervalos bastante frecuentes
y no es en absoluto adecuada para turbinas de carga base
que requieran períodos prolongados de operación ininterrum-
pida.

15 Se han hecho intentos para ampliar los períodos entre
paradas para el lavado de los álabes mediante desprendimien-
to mecánico de los depósitos de cenizas a intervalos desig-
nados por la pérdida en eficiencia de la operación. Uno de
tales intentos ha consistido en introducir cáscaras de nuez
20 molidas o similares de tal manera que choquen contra los
álabes de la turbina y desprendan los depósitos de ceniza,
operación ésta que puede realizarse sin interrupción algu-
na en el funcionamiento de la turbina. Si bien este método
da como resultado un restablecimiento parcial de la eficien-
25 cia de la turbina, dicho restablecimiento no es completo
y, después de cada operación de separación mecánica de los



depósitos de ceniza, la eficiencia restablecida es progresivamente menor, hasta que se alcanza un punto en el que se hace imperativa una parada para lavado con agua de los álabes. Este procedimiento de desprendimiento mecánico de las cenizas y de lavado infrecuente con agua de los álabes se ha utilizado para prolongar el período de operación, pero presenta el evidente inconveniente de una reducción progresiva en la potencia útil y la eficiencia de la turbina, además de la desventaja de las paradas periódicas para el lavado con agua de los álabes.

En el diseño del equipo para temperaturas de operación más altas, se ha recurrido a aleaciones de base níquel y de base cobalto, no solo para proporcionar resistencia del metal a las temperaturas elevadas, sino también para mejorar la resistencia a la corrosión. Tales aleaciones son caras, y usualmente aumentan de modo notable el coste del equipo utilizado para quemar el combustible. En consecuencia, tal uso está sumamente limitado en las calderas; mientras que en las turbinas de gas tienen que utilizarse aleaciones resistentes al calor y a la corrosión para los materiales de los sistemas de álabes de las turbinas, ya que las temperaturas del metal pueden ser tanto como 222,2 - 277,8°C, más altas que en las calderas. Desgraciadamente, el desarrollo de tales aleaciones representa un compromiso entre una alta resistencia en caliente y resistencia a la corrosión en caliente; y si bien el problema de la corrosión



se ha reducido por los avances metalúrgicos y las técnicas de revestimiento de los álabes y enfriamiento de los mismos, el funcionamiento de las turbinas de gas a temperaturas del gas de combustión continuamente crecientes para mejorar la eficiencia y para aumentar los rendimientos de régimen del motor en cierta proporción ha tenido el efecto de hacer nulos tales avances, por lo que las turbinas de gas que funcionan a temperaturas de entrada de aproximadamente 704°C tienen que quemar, en su mayor parte, combustibles líquidos de calidad de destilado, o gas natural.

Aún con tales combustibles de alta calidad, se presenta un problema especial cuando las temperaturas del metal alcanzan aproximadamente 760°C en forma de corrosión por sulfuración que es inducida por la presencia de azufre y sodio en el combustible o por su entrada en el aire necesario para la combustión, y que conduce a la formación de Na_2SO_4 como componente reactivo de las cenizas que, a su vez, puede reaccionar directamente con el níquel y el cromo contenidos en las aleaciones utilizadas para los álabes de las turbinas, conduciendo a una destrucción rápida de la estructura metálica. Se han conocido casos por ejemplo, en los que un equipo para el que se esperaba una vida útil del orden de 50.000 horas ha quedado inutilizado en 7000 horas o menos, a causa de fallos de las partes metálicas debidos a corrosión por sulfuración.



Dado que es virtualmente imposible tener un aceite completamente exento de azufre, el método a considerar para combatir la corrosión por sulfuración dependería de la eliminación virtual del sodio contenido en el combustible por lavado con agua, con tal que el combustible lavado no esté sometido a contaminación subsiguiente antes de la combustión. Si el lavado con agua se efectúa en la refinería y el combustible se suministra después al usuario por transporte marítimo, es preciso tomar precauciones especiales para eliminar la adición de sodio por contaminación con agua del mar, lo que conduce a un aumento correspondiente en el precio del combustible, debido a los requisitos de manipulación. El combustible, no obstante no es la única fuente de introducción de sodio. Se ha encontrado que en aplicaciones marinas o en instalaciones industriales en proximidad estrecha al océano u otras masas de agua salada en las que puede estar presente en el aire niebla salina, las cantidades de aire utilizadas para quemar el combustible pueden introducir una cantidad de sodio mayor que la suficiente para ocasionar graves problemas de sulfuración.

Las especificaciones para turbinas de gas de la ASTM establecen límites de 5 partes por millón de sodio y 2 partes por millón de vanadio para las especificaciones de los combustibles GT1, GT2, y GT3, los cuales tienen por objeto ser quemados sin necesidad de aditivo alguno para reprimir



la corrosión ni la formación de depósitos. Aunque estas especificaciones fueron establecidas por los fabricantes de turbinas y las compañías fabricantes de combustibles, la experiencia reciente de la industria ha demostrado que combustibles que satisfacen estos niveles de contaminantes son totalmente inaceptables, y dan como resultado una rápida destrucción de los álabes de las turbinas en turbinas que funcionan con temperaturas del metal de aproximadamente 760°C y superiores.

Los aditivos de magnesio que se han empleado hasta ahora no proporcionan una inhibición satisfactoria de la corrosión o una modificación satisfactoria de la formación de depósitos en turbinas de gas a temperaturas tan elevadas, y son incapaces de prevenir la corrosión del tipo de sulfuración. Esto, unido a la escasez y los costes prohibitivos de los combustibles destilados, está impidiendo acusadamente el empleo más extenso de las más eficientes turbinas de gas de alta temperatura.

Existe, por ejemplo, un interés creciente en la utilización de turbinas de gas para generación de energía industrial, en particular en instalaciones de ciclo combinado, y para propulsión marina, pero el problema de la competencia económica con la turbina de vapor de agua y el motor diesel, ambos de los cuales pueden operar con combustibles de baja calidad, ha resultado insalvable hasta ahora.



La Invención

Se ha descubierto ahora, de acuerdo con la presente invención, que es posible reducir y controlar en gran medida los problemas de corrosión y deposición de cenizas en el equipo de combustión utilizado para quemar combustibles fósiles, utilizando en el funcionamiento del equipo componentes aditivos que comprenden fuentes de silicio y magnesio, siendo las proporciones tales que den como resultado un equivalente combinado de SiO_2 y MgO en el que la proporción $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ es mayor que 2:1, y preferiblemente mayor que 3:1. El aumento de la proporción $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ proporciona una mejora progresiva en la inhibición de la corrosión y de la deposición de cenizas; y el único límite superior real de esta proporción es un límite económico basado en el coste de los componentes aditivos.

Cuando se hace referencia a un "equivalente combinado de SiO_2 y MgO ", debe entenderse que las fuentes de silicio y magnesio se pueden modificar ampliamente en tanto en cuanto que proporcionen SiO_2 y MgO a las temperaturas encontradas en la zona de combustión y en la zona de deposición de cenizas del equipo que quema los combustibles fósiles. Así, los componentes de los aditivos pueden ser compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos, o mezclas de los mismos, y tales compuestos o mezclas de los mismos pueden ser, o bien solubles



o dispersables en agua o en aceite. Dichos componentes se pueden mezclar individual o colectivamente con el combustible fósil en masa antes de la combustión, o pueden introducirse en la zona de combustión por separado del combustible
5 o, en el caso de los hornos y de las calderas, pueden introducirse directamente en la zona de deposición de las cenizas.

A modo de ilustración, las fuentes de magnesio incluyen materiales tales como sal de Epsom, acetato de magnesio y cloruro de magnesio que son solubles en agua, hidróxido de
10 magnesio, óxido de magnesio y carbonato de magnesio en forma de polvos dispersables finamente divididos, talco, y ciertas arcillas, y silicatos de magnesio naturales o sintéticos, los cuales podrían suministrar tanto el magnesio como una parte del silicio requerido, y que pueden suministrarse en
15 forma de polvo seco dispersable en medios líquidos acuosos u orgánicos, y sulfonato, naftenato, oleato, octoato y compuestos análogos de magnesio, los cuales son solubles en aceite.

Como fuentes de sílice, ejemplos típicos incluyen sílices finamente divididas o coloidales, silicatos inorgánicos
20 finamente divididos, y compuestos de silicio orgánicos que incluyen en particular siliconas, polisiliconas, silicatos de alcohol inferior tales como ortosilicatos de tetra-alcohol inferior, polisilicatos de etilo mixtos, y análogos.

La preparación de soluciones acuosas y dispersiones acuosas puede efectuarse por técnicas de formulación convencional.
25



Análogamente, se pueden emplear procedimientos convencionales para la preparación de soluciones o suspensiones en disolventes orgánicos. Cuando ha de utilizarse una composición de aditivo en combustibles fósiles destilados y otros combustibles fósiles de alta calidad, tales suspensiones o soluciones en disolventes orgánicos se pueden preparar en diversas fracciones ligeras de petróleo tales como keroseno, fuel oil destilado Núm. 2, y análogos. Por el contrario, cuando la composición de aditivo ha de utilizarse en un combustible de calidad inferior tal como en fuel oils residuales, se prefiere el empleo de un disolvente de tipo aromático para facilitar el mezclado uniforme con el combustible. Tal disolvente aromático puede ser convenientemente un compuesto líquido que hierva a temperatura relativamente alta de naftaleno sustituido o de benceno disustituido. Disolventes aromáticos típicos de este tipo que son comercialmente asequibles incluyen: (1) disolventes aromáticos que contienen fracciones de metilnaftaleno o de naftaleno cualquiera que sea su origen, esto es, tanto si proceden del alquitrán de hulla como si proceden de fuentes petrolíferas, (2) naftaleno metilado tal como alfa-metilnaftaleno, beta-metil-naftaleno, mezclas de éstos y derivados de los mismos, y (3) disolventes clorados tales como orto-diclorobenceno.

Las ventajas de la presente invención se pueden conse-



24

5 guir por cierto número de métodos diferentes. Un método primario implica el uso de componentes aditivos que son combinados con el combustible por el usuario o por el suministrador del combustible, en los cuales las fuentes de silicio y magnesio pueden ser polvos finamente divididos para mezclado mecánico con el combustible o preparaciones fluidas de base líquida acuosa u orgánica en las cuales las fuentes de magnesio y silicio se mezclan uniformemente en el estado disuelto y/o en el estado suspendido. Tales composiciones aditivas constituyen artículos útiles de comercio, y se pueden formular fácilmente para satisfacer las necesidades especiales de combinaciones particulares de los combustibles fósiles y los aparatos que queman combustibles.

15 Debe entenderse, no obstante, que no es en modo alguno necesario que las fuentes de silicio y magnesio se añadan simultáneamente o de modo concurrente. Aquéllas se pueden introducir por separado en el combustible o en la zona de combustión; y si se proporciona un combustible en masa que contenga bien sea el componente de magnesio o el componente de silicio en una cantidad apropiada, la invención se puede llevar a la práctica introduciendo la fuente de silicio o de magnesio que falte en la cantidad precisa para proporcionar una proporción $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ mayor que 2:1.

25 Cuando hay que hacer frente a problemas de corrosión



5 y deposición de cenizas en hornos y calderas, los componentes aditivos se pueden introducir directamente en la zona de deposición de cenizas, como por ejemplo introduciendo los componentes aditivos mediante las soplantes de hollín durante el empleo periódico de tales soplantes.

10 Puede ser deseable también, cuando se necesitan grandes cantidades de combustible tratado análogamente para grandes instalaciones o diferentes instalaciones más pequeñas, que los componentes aditivos sean incorporados al combustible por el suministrador, en cuyo caso el combustible tratado especialmente se convierte en un artículo de comercio mejorado.

15 El método de utilización de la presente invención difiere en cierto grado dependiendo del tipo de aparato destinado a quemar combustibles fósiles de que se trate. En la combustión de combustibles fósiles en hornos, calderas y motores diesel, los componentes aditivos deberían estar presentes en cantidades tales que proporcionasen al menos 0,05 partes en peso de equivalente combinado de SiO_2 y MgO por cada parte en peso de cenizas en dichos combustibles. 20 Esta proporción se puede aumentar hasta 0,1 partes en peso, y puede ser mayor si se desea. Cualquiera de tales aumentos en la cantidad de componentes aditivos mejorará adicionalmente el control de la corrosión y de la deposición de cenizas; y desde un punto de vista práctico el límite supe- 25

24 01



rior de la cantidad de componentes aditivos es una cuestión económica, estando basada la decisión en cierto número de variables que incluyen, además del coste del aditivo, factores tales como el coste del combustible y la eficiencia
5 relativa de los aparatos con grados diferentes de control de la corrosión y la deposición de cenizas.

Quando se introduce un aditivo en la zona de combustión con independencia del combustible, la dosificación debería corresponder en general a la dosificación que se utilizaría
10 si se combinase directamente con el combustible. Por otra parte, en hornos y calderas en los que el aditivo se puede introducir directamente en la zona de deposición de las cenizas, tal como mediante las soplantes de hollín con las que están equipados muchos hornos y calderas, la cantidad de aditivo requerida puede ser sólo del 10 al 30% de
15 la cantidad que se requiere cuando se añade al combustible o se introduce directamente en la cámara de combustión. Tal introducción de aditivo en la zona de deposición de cenizas no impide la deposición de las mismas, como lo hacen la
20 introducción en el combustible y en la cámara de combustión, sino que más bien proporciona un medio para separar periódicamente los depósitos de cenizas ya formados, restableciendo así la eficiencia en el funcionamiento del equipo.

El funcionamiento de las turbinas de gas con combustibles fósiles presenta una situación un tanto diferente debido a las temperaturas sustancialmente más altas del metal
25



en los álabes de las turbinas. En la combustión de combustibles fósiles en turbinas de gas, en cuyo caso estarán presentes en los productos de la combustión uno u otro de entre vanadio y un metal alcalino, o ambos, los componentes
5 aditivos deberían estar presentes en cantidades que proporcionasen al menos 2 partes, y preferiblemente aproximadamente 3 partes, en peso de magnesio por cada parte en peso de vanadio en dichos combustibles, siendo la proporción $\text{SiC}_2 \cdot \text{MgO}$
10 de dichos componentes tal que proporcionase al menos 2 partes en peso de silicio por cada parte en peso de metal alcalino en dicho combustible y en el aire que se combine con el mismo en la combustión. Para instalaciones de tierra adentro, es muy poco probable que se introduzca metal alcalino en el aire de la combustión. Por el contrario, en el
15 caso de las turbinas de gas utilizadas para propulsión marina o en instalaciones situadas en tierra en las proximidades de masas de agua salada, la cantidad de metal alcalino introducida por la niebla salina en el aire necesario para la combustión puede contribuir apreciablemente a la
20 cantidad de metal alcalino presente en los productos de la combustión.

Como se ha indicado con anterioridad, las trazas de azufre que están casi siempre presentes en los combustibles fósiles y los metales alcalinos conducen a la corrosión
25 destructiva por sulfuración cuando las turbinas de gas se



hacen funcionar a las temperaturas superiores tales que las temperaturas del metal de los álabes estén comprendidas dentro del intervalo de 760°C a 871,1°C y superiores. Para este tipo de operación, es deseable aumentar sustancialmente la proporción $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ a fin de proporcionar una proporción Si:Na del orden de 6:1 ó mayor. Esto parece evitar que se acumule Na_2SO_4 en estado fundido sobre los álabes de las turbinas, y en estas condiciones se minimiza notablemente o se evita la acción destructiva de Na_2SO_4 sobre componentes de aleación tales como níquel y cromo en los álabes de las turbinas. De hecho, los indicios son en el sentido de que cuando se utilizan aditivos de la presente invención con dosificación y proporción $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ que está de acuerdo con la cantidad de metal alcalino en los productos de la combustión, dicha cantidad de metal alcalino en los productos de la combustión se puede aumentar sustancialmente sin efecto perjudicial. Esto puede implicar una significación económica sustancial, dado que la necesidad de una eliminación virtual del contenido de metal alcalino en los combustibles fósiles incrementa considerablemente los costes del combustible.

La utilización de los aditivos magnesio-silicio de acuerdo con la presente invención, no sólo resuelve el grave problema de la corrosión por sulfuración en el funcionamiento de las turbinas de gas a temperatura elevada cuando



se utilizan los combustibles de alta calidad recomendados para tal operación, sino que existen indicios en el sentido de que los aditivos mejorados harán posible también el empleo de combustibles de calidad sustancialmente inferior en el funcionamiento de las turbinas de gas a temperatura elevada. Tal posibilidad está siendo perseguida activamente, dado que el empleo de ciertos petróleos crudos y de otros combustibles de calidad inferior en el funcionamiento de las turbinas de gas a temperatura alta podría conducir a una expansión considerable en la utilización de las turbinas de gas para generación de energía eléctrica para servicios públicos y propulsión marina.

Se comprenderá también que las composiciones de aditivos y los combustibles tratados de acuerdo con la presente invención pueden contener otros componentes aditivos que posean efectos beneficiosos conocidos en combustibles particulares. A modo de ilustración, se pueden emplear pequeñas cantidades de una fuente de manganeso u otro catalizador para la supresión de SO_3 así como mejoradores de combustión, emulsificadores, o desemulsificadores en los casos en que ello venga indicado por la naturaleza del combustible de que se trate. En tanto que las composiciones de aditivos o los combustibles tratados contengan fuentes de magnesio y silicio en las proporciones y en las cantidades que se describen en esta memoria, se considera que tales



composiciones de aditivos y tales combustibles tratados caen dentro de la presente invención, con indiferencia de que puedan estar presentes o no componentes aditivos suplementarios como se ha mencionado arriba.

5 Los ejemplos que siguen se presentan para mostrar algunas de las ventajas que pueden lograrse con la utilización de los componentes aditivos y los métodos de la presente invención, pero debe entenderse que estos ejemplos se dan a modo de ilustración y no de limitación.

10

EJEMPLO I

15 Se llevó a cabo una serie de ensayos de corrosión y deposición de cenizas sobre muestras metálicas que simulaban álabes de turbinas de gas, utilizando un equipo especial al que se hace referencia como "conducto para ensayo de corrosión a alta presión". Este equipo, que se aproxima estrechamente a las condiciones existentes en las turbinas de gas reales, ha sido descrito e ilustrado en el artículo Núm.
20 70-WA/CD-2, publicación de la ASME presentada en la Asamblea Anual ("Annual Meeting"), en Nueva York, N.Y., celebrada del 30 de noviembre al 3 de diciembre de 1.970, de la Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos ("American Society of Mechanical Engineers"), artículo que lleva por título "Labora-

25



tory Procedures for Evaluating High-Temperature Corrosion Resistance of Gas Turbine Alloys" ("Procedimientos de Laboratorio para Evaluar la Resistencia a la Corrosión a Temperatura Elevada de las Aleaciones para Turbinas de Gas").

5 En los ensayos, las muestras empleadas eran de "Udimet 500", una de las "superaleaciones" de base níquel descritas en dicha publicación.

10 El combustible empleado en los ensayos fue fuel oil Núm. 2 que contenía 50 partes por millón de vanadio y nada de sodio, y los ensayos se realizaron durante 10 horas a una presión de 3 atmósferas y con la temperatura de la muestra a 815,6°C.

15 En ensayos independientes, se incorporaron al fuel oil aditivos que proporcionaban fuentes de magnesio solo, silicio solo, y tres mezclas diferentes silicio/magnesio.

 El combustible de ensayo que proporcionaba una fuente de magnesio exclusivamente, se preparó añadiendo al aceite una dispersión de $Mg(OH)_2$ en aceite parafínico, conteniendo dicha dispersión 31% en peso de MgO .

20 El combustible de ensayo que proporcionaba una fuente de silicio exclusivamente se preparó añadiendo al aceite una solución de polímero de silicio en un disolvente aromático de alta temperatura de ebullición (una fracción de metilnafaleno que tenía un intervalo de ebullición de 232,2°C a 371,1°C), conteniendo dicha solución 33% en peso de SiO_2 .

25



Los combustibles de ensayo que proporcionaban fuentes de magnesio y de silicio se prepararon utilizando soluciones en disolventes aromáticos de alta temperatura de ebullición de fuentes orgánicas de magnesio y de silicio. Más particularmente, sulfonato de magnesio que contenía 12% en peso de MgO y polímero de silicona que contenía 60% en peso de SiO₂ se disolvieron en una fracción de metilnaftaleno que tenía un intervalo de ebullición de 232,2°C a 371,1°C, en cantidades tales que proporcionasen de 14 a 20% en peso de equivalente combinado de MgO y SiO₂, y en proporciones tales que proporcionasen las proporciones SiO₂/MgO mostradas en la tabla que sigue.

Al final de los ensayos de 10 horas, se examinaron las muestras en lo referente a corrosión y a la naturaleza de los depósitos de cenizas, y los resultados se presentan en la tabla que sigue:

20

25



Dosificación

Ensayo	Aditivo	Proporción en Peso		ppm en el combustible		Corrosión	Depósitos
		SiO ₂ /MgO	Mg/V	Mg	Si		
5	a	Mg	-	3/1	150	-	Algunos puntos corroídos Fuerte acumulación de depósitos muy duros y quebradizos. Evidencias de fusión.
10	b	Si	-	-	-	184	Severamente corroída Ligera acumulación de depósito blando.
	c	Si/Mg	1/1,5	3/1	150	78	Ausencia de corrosión Cantidad moderada de depósitos blandos y frágiles.
15	d	Si/Mg	1,5/1	3/1	150	175	Ausencia de corrosión Similar a "c" pero en cantidad menor.
20	e	Si/Mg	3/1	3/1	150	350	Ausencia de corrosión Similar a "c" y "d" pero en cantidad todavía más pequeña.

Estos datos demuestran claramente un efecto sinérgico del aditivo de combinación Si/Mg en la inhibición tanto de la corrosión como de la deposición de cenizas. Los depósitos frágiles blandos formados cuando se utilizan los aditivos Si/Mg constituyen una clara mejora con respecto a los depósitos quebradizos duros formados cuando se utilizan aditivos que proporcionan unica-



mente magnesio. Es precisamente la fuerte acumulación de depósitos, característica del empleo de aditivos que contienen únicamente magnesio sin silicio, lo que causa la reducción en la potencia útil de la turbina y limita el empleo de las turbinas de gas para operaciones de tipo de carga base. Existe una ventaja especial, no obstante, en la reducción de la cantidad de incluso los depósitos frágiles blandos aumentando la proporción SiO_2/MgO en el aditivo a 2:1 y más alta a fin de permitir las operaciones de tipo de carga base.

Se obtienen resultados semejantes en otros ensayos comparativos utilizando como muestras de aleación otras "superaleaciones" de base níquel, Inco 713C, Inco 738, y Udimet 710, así como una "superaleación" de base cobalto, X-45, descrita en la publicación citada.

EJEMPLO II

Con objeto de evaluar el efecto de las proporciones crecientes de silicio en los aditivos de magnesio-silicio para fuel oil sobre la reducción de la corrosión de las aleaciones para álabes de turbinas debida a los productos de la combustión de dicho fuel oil, se llevaron a cabo varios ensayos comparativos utilizando el "conducto para ensayo de corrosión a alta presión" como se ha descrito en el Ejemplo I quemando fuel oil núm. 2 al cual se habían



añadido vanadio y sodio para proporcionar 5 partes por
millón de vanadio y 2 partes por millón de sodio. Los
ensayos fueron de 50 horas de duración a una presión de 3
atmósferas y a una temperatura de la muestra de ensayo de
5 815,6°C. Se llevaron a cabo ensayos utilizando como alea-
ción para los álabes de las turbinas "Udimet 500", una
aleación de base níquel que contiene cantidades sustanciales
de cobalto, cromo, y otros componentes, y "Udimet 710", otra
aleación de base níquel que contiene cantidades menores
10 de cobalto y cromo, una cantidad apreciable de hierro, y
otros compuestos.

Se llevaron a cabo ensayos sobre muestras testigo sin
aditivo alguno, y se realizaron ensayos utilizando aditivos
a fin de proporcionar una proporción 3:1 de Mg:V y difirien-
do las composiciones de aditivo en la cantidad de sílice
15 a fin de proporcionar relaciones SiO₂: MgO de 1,5:1, 3:1
y 6:1.

En estos ensayos, se disolvieron una fuente de magnesio
orgánica, sulfonato de magnesio que contenía 12% en peso
20 de MgO, y una fuente de silicio orgánica, polímero de sili-
cona que contenía 60% en peso de SiO₂, en un disolvente
aromático de alta temperatura de ebullición, una fracción
de metilnaftaleno que tenía un intervalo de ebullición de
232,2°C a 371,1°C, en cantidades tales que proporcionasen
25 de 14% a 20% en peso de equivalente combinado de MgO y SiO₂.



Datos pertinentes con relación a las proporciones de dosificación en peso, y la corrosión observada (pérdida de peso) expresada en mg/cm^2 , se presentan en la tabla que sigue. Se incluyen también cifras correspondientes al porcentaje de corrosión de cenizas sin tratar, y estas cifras se representan gráficamente en función de la proporción Si:Na sobre un gráfico que se adjunta como Fig. 1.

10	Proporción de Dosificación en Peso					Corrosión de los Álabes				
		<u>SiO₂</u>	<u>Mg</u>	<u>MgO</u>	<u>SiO₂</u>	<u>Si</u>	(<u>mg/cm²</u>)			
	Aditivo	MgO	V	V	Na	Na	U-500		U-710	
	Ninguno	-	-	-	-	-	18,8	$\frac{\%*}{100}$	14,3	$\frac{\%*}{100}$
15	Si/Mg	1,5/1	3/1	5/1	3/1	1,4/1	8,6	45,7	9,9	69,3
	Si/Mg	3/1	3/1	5/1	6/1	2,8/1	5,2	27,1	6,2	43,4
	Si/Mg	6/1	3/1	5/1	12/1	5,6/1	2,77	14,7	3,13	21,9

* % de corrosión basado en 100% para el ensayo testigo sin aditivo alguno.

20 Si bien estos resultados indican que la corrosión varía considerablemente con los cambios en la composición de la aleación, lo que es importante es la semejanza general de las dos curvas, y que por término medio una proporción 2:1 de



5 silicio a sodio proporciona aproximadamente un 50% de reducción en la corrosión (para Udimet 710 la reducción es ligeramente menor del 50%, y para Udimet 500 la reducción es sustancialmente mayor del 50%). La corrosión muy escasa y la pendiente de las curvas en el intervalo Si:Na de 5:1 a 6:1 sugieren que un ligero aumento ulterior en la proporción Si:Na podría ser beneficioso con algunas aleaciones.

EJEMPLO III

10 Se llevó a cabo una serie de ensayos en una caldera monobloque Continental de 250 caballos del tipo de dos recorridos de gases con tubos de humo, dimensionada para 261,2 litros de fuel oil Núm. 6/hora. La caldera se encendió con
15 fuel oil residual Núm. 6 que contenía 250 partes por millón de vanadio, 150 partes por millón de sodio y 940 partes por millón de cenizas de aceite totales. Como testigo, se utilizó el combustible sin aditivo alguno, y en dos operaciones
20 subsiguientes se mezclaron dosificaciones diferentes de aditivo que proporcionaba fuentes de silicio y magnesio con el fuel oil antes de la combustión del mismo.

25 La composición de aditivo utilizada fue similar a la descrita en el Ejemplo II, es decir, una solución de sulfonato de magnesio y polímero de silicona en un disolvente aromático que hervía a temperatura alta y que contenía 14% de

24  473

equivalente combinado de SiO_2 y MgO , tal que proporcionaba una proporción $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ de 3:1 en el combustible.

5 Cuando se hace trabajar este equipo con el combustible arriba descrito sin aditivos, se forma en el tubo un depósito duro de escoria de vanadio que es muy difícil de eliminar.

10 Cuando se incorpora el aditivo en el combustible a una dosificación vol/vol de 1/500, proporcionando 447 partes por millón de equivalente combinado $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ en el combustible, siendo la proporción de $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ a cenizas de 0,475/1, el depósito de cenizas se convierte en un polvo blando no aglutinante pero que se acumula. En 18 días, se encontró que la acumulación de este polvo blando producía un aumento en el tiro equivalente a 7,5 cm de columna de agua.

15 Cuando se redujo la dosificación de aditivo a 1/1500, proporcionando 148 partes por millón de equivalente $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ en el aceite, siendo la proporción de $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ a cenizas de 0,157/1, la ceniza se acumuló en forma de una cantidad moderada de depósito poroso desmemuzable. En 67 días, la acumulación de este depósito sólo aumentó el tiro en el equivalente de 10 cm de columna de agua.

20

Es evidente que el aditivo proporciona una mejora clara en el carácter de las cenizas y en la facilidad de eliminación de éstas, y que con la combinación particular de combustible y equipo la dosificación inferior de cenizas de

25



1/1500 vol/vol es claramente superior, proporcionando una
acumulación mucho más lenta de depósito de cenizas. Puede
observarse en relación con esto que el aumento de tiro debi-
do a los depósitos de cenizas proporciona una indicación de
5 la calidad de los gases residuales que se descargan a la at-
mósfera. Cuanto mayor es el aumento en el tiro, tanto mayor
es la tendencia a que se descarguen a la atmósfera combusti-
ble sin quemar y productos de combustión perjudiciales; y
con el equipo descrito ha sido necesario por lo general in-
10 terrumpir la operación y limpiar los depósitos de escoria
de los tubos por efecto de turbina cuando los aumentos de
tiro alcanzaban el equivalente de 7,5 a 10 cm de columna de
agua.

Diversos cambios y modificaciones en las composiciones
15 de aditivos, en los combustibles tratados, y en los métodos
para la utilización de los mismos como se describen en la
presente solicitud de patente pueden ser evidentes para los
expertos en la técnica, y en el grado en que tales cambios
y modificaciones son abarcados por las reivindicaciones del
20 apéndice debe entenderse que aquéllos constituyen parte de
la presente invención.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Este-
dos Unidos de América, el 17 de Agosto de 1972 bajo el Núm.
281.311 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-
25 gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5

1ª.- Método para inhibir la corrosión y la deposición de ceniza en la combustión de combustibles fósiles en equipo destinado a quemar combustibles, que comprende mezclar con tales combustibles, antes de la combustión, componentes aditivos que comprenden fuentes de silicio y magnesio, siendo las proporciones tales que den un equivalente combinado de SiO_2 y MgO en el que la proporción $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ es mayor que 2:1, siendo la cantidad de tales componentes aditivos tal que proporcione al menos 0,05 partes en peso de equivalente combinado de SiO_2 y MgO por cada parte en peso de ceniza en dicho combustible, seleccionándose dicha fuente de magnesio del grupo que consta de acetato de mag-

10

15

12-11-75

-34 -





nesio, cloruro de magnesio, sulfonato de magnesio, nafenato de magnesio, oleato de magnesio y octoato de magnesio, y seleccionándose dicha fuente de silicio del grupo que consta de los silicatos de alcohol inferior y de compuestos orgánicos de silicio.

5

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que uno u otro o ambos de vanadio y metal alcalino están presentes en los productos de combustión, siendo la cantidad de los componentes aditivos tal que proporcione un mínimo de 2 partes en peso de magnesio por cada parte en peso de vanadio en dicho combustible, siendo proporción, $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ de dichos componentes tal que proporcione al menos 2 partes en peso de silicio por cada parte en peso de metal alcalino en dicho combustible y en el aire que se combina con ellos al producirse la combustión.

10

15

3ª.- Método según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en el que dichos componentes aditivos se introducen continuamente en la zona de combustión.

20

4ª.- Método según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en el que dichos componentes aditivos se introducen periódicamente en la zona de deposición de ceniza a intervalos y en cantidades que dependen de la naturaleza de la deposición de ceniza en dicha zona.

25

5ª.- Método para inhibir la corrosión y la deposición de ceniza en la combustión de combustibles fósiles.



14 NOV. 1975

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

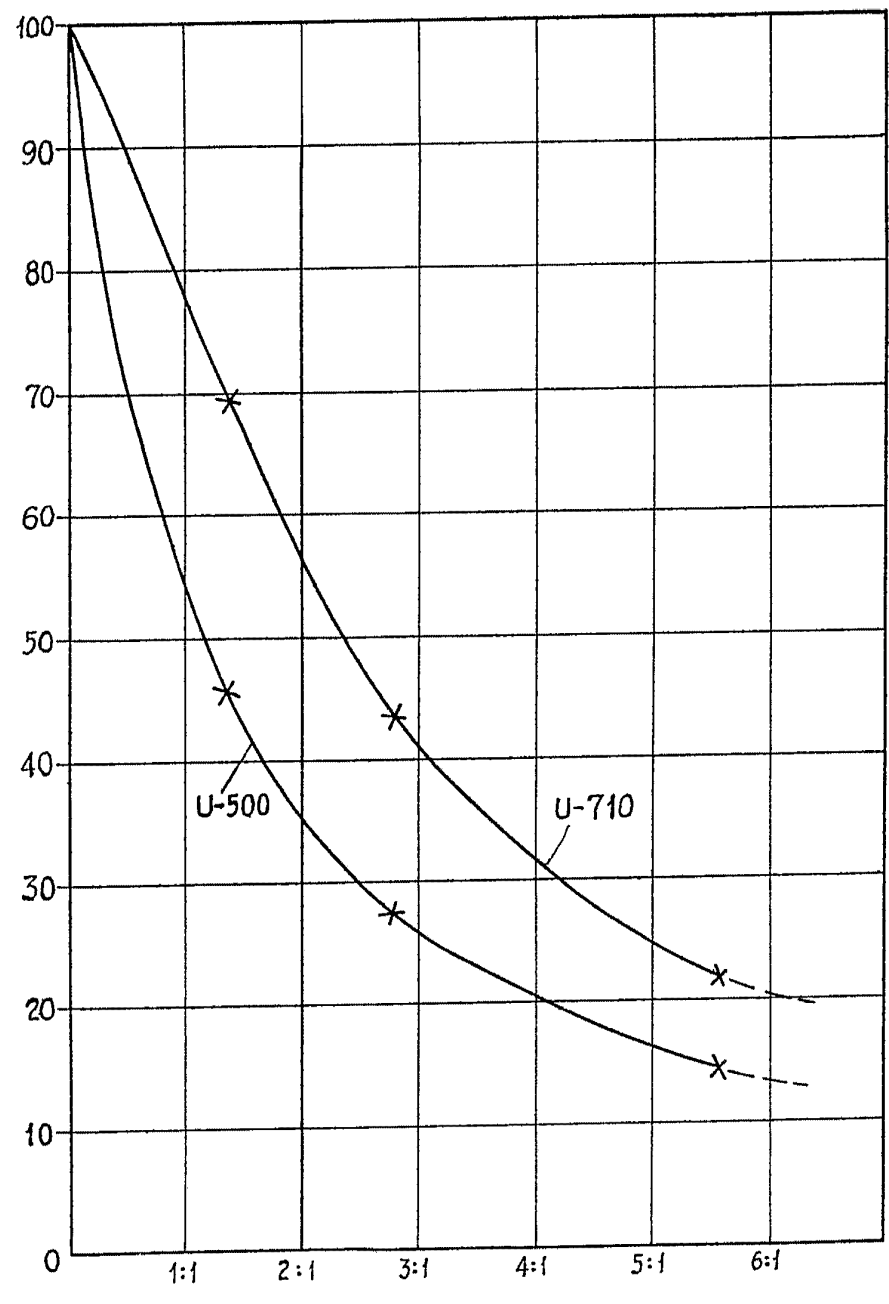
14 NOV. 1975

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder

12-11-75

MEM



Fornido do Encargado
Por [illegible]