

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C10L 1/10

(45) 공고일자 1995년05월29일
(11) 공고번호 95-005685

(21) 출원번호	특1990-0014993	(65) 공개번호	특1992-0006487
(22) 출원일자	1990년09월21일	(43) 공개일자	1992년04월27일
(71) 출원인	나스 아쓰시 일본국 지바켄 요오카이찌바시 가따고 99반지		
(72) 발명자	나스 아쓰시 일본국 지바켄 요오카이찌바시 가따고 99반지		
(74) 대리인	최재철, 김기중, 권동용		

심사관 : 김계중 (책자공보 제3990호)

(54) 연료의 개질제

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

연료의 개질제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 가솔린, 경유등의 석유계열 연료의 열효율등을 개량하기 위한 개질제에 관한 것으로 특히 해수의 함유하는 각종 원소와 알칼리제등을 이용한 연료의 개질제에 관한 것이다.

일반적으로 자동차엔진등의 불꽃점화엔진에 있어서는 엔진의 압축비가 높을수록 열효율은 높고 출력이 증대하여 연료소비율이 향상하지만 통상의 가솔린의 경우 압축비를 높게 하면 이상 연소나 노킹(knocking)을 발생하여 도리어 열효율이 저하한다.

이 때문에 앤티노크(antiknock)성이 높은 옥탄(octane)값이 높은 가솔린을 사용함에 따라서 압축비를 높여서 열효율을 향상시키고 있으나, 일반적으로 옥탄값이 높은 가솔린은 각종의 가솔린 조합재를 적당한 비율로 배합하여 만들 수 있기 때문에 값이 비싸다.

또 가솔린의 산화에 의한 열악화는 옥탄값의 저하와 고분자 껍질에 의한 연료소비의 현저한 악화를 가져오게 한다.

이 때문에 시판의 가솔린에는 산화방지제를 첨가할 필요가 있다.

한편 디젤엔진(압축점화엔진)의 연료로서 사용되는 경유에 있어서는 안정성의 밖에도 유동성, 착화성이 문제로 되어 이 때문에 착화성이 양호한 세탄(cetane)값이 높은 경유가 필요하게 되지만, 세탄값이 높은 경유도 또 일반의 경유에 비하여 값이 비싸다.

또, 경유가 산화하여 열악화하면 가솔린의 경우와 마찬가지로 고분자량의 껍질이 생성하여 이것이 대량으로 생성하면 연료분사노즐을 폐쇄하여 연료의 공급을 저해한다.

이와 같은 경유의 열악화에 의한 문제를 방지하기 위하여는 수소화정제등이 필요하게 된다.

이미 본 발명자들은 해수중에 포함되는 어떤 종류의 원소와, 강한 염기성의 연료성 향상에 대한 상승효과에 착안하여 해수로부터 분리한 염을 이용한 가솔린등의 개질제(일본국 특원소 63-109778호)를 개발하여 연료성의 향상에 관해서 현저한 효과를 거두고 있다. 그러나 이 개질제는 고체형이며 특정한 용기에 수납하여 연료속에 투입하는 것이지만 연료속에 녹아나옴과 동시에 일부 고체의 상태 그대로 연료속에 분산하여 엔진의 눈막힘을 일으키는등의 불합리가 있었다.

한편, 이 해수로부터 분리한 고체는 물에는 쉽게 녹지만 그대로는 가솔린, 경유등에 용해하지 않으므로 이것을 연료에 첨가하는 것이 곤란하였다. 또 이 고체는 알코올에는 용해하지만 알코올에 용해시켜서 연료에 첨가하였을 경우에는 연료와 알코올의 비중의 상이함 때문에 양자가 균일하게 혼합하기 어려우므로 소기의 효과를 얻을 수 없었다.

본 발명은 이와 같은 종래의 문제점을 해결하여 가솔린, 경유등의 연료에 직접 첨가할 수 있고 연료 소비율의 향상과 출력의 증가, 배기에 청정화를 도모할 수 있는 이것들 연료용의 개질제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

이와 같은 목적을 달성하는 본 발명의 연료의 개질제는 해수를 산성으로 한 다음, 강알칼리제를 가

하여 고 pH로 하고 그때 생성하는 침전물을 제거하여 수득한 용액으로부터 다시금 수분을 제거함에 따라서 얻을 수 있는 고체를 적용되는 연료와 상용성의 용제에 용해시킨 것으로부터 되어 있으며, 이와 같은 용제는 가장 적합하게는 알코올 및 등유를 일정비로 함유하고 있다.

나아가서 본 발명의 연료의 개질제는 pH 조정제에 의하여 pH 조정된 것이다.

다음에 본 발명의 연료의 개질제의 상세를 설명한다.

먼저 본 발명의 개질제에 있어서 해수로부터 얻을 수 있는 고체는 본 발명자가 이미 제안한 "해수의 염분리 방법"(일본국 특원소 62-201578호, 특원헤이 1-40092)에서 설명하는 방법에 따라서 얻을 수 있다.

즉, 우선 해수를 황산이온을 함유하는 강산으로 저 pH로 조정한 다음 강알칼리제를 가하여 고 pH로 하고 그때 생성하는 침전물과 용액을 분리한다.

여기에서 황산이온을 함유하는 강산으로서는 수%의 묽은 황산을 사용할 수 있으나 활성화한 인산칼슘을 용해한 수용액에 3-5%의 진한 황산을 가하여 침전물을 제거한 수용액(다음 p-s 산이라 약칭한다)을 사용할 수 있다.

이 p-s 산은 pH 0.2정도의 강산성을 나타내고 있으나 황산과 같은 독극물과는 달라서 살에 닿아도 이상이 없고 취급하기 쉬운 안전성이 높은 산으로서 이용할 수 있다.

묽은 황산 그릴제 않으면 p-s 산을 해수에 대하여 수% 가하고 2-3시간 방치함에 따라 해수를 pH 2 이하의 저 pH로 조정할 수 있다.

이때 침전물은 거의 발생하지 않으나 약간의 침전물은 본래의 해수속의 현탁물질과 함께 여과등의 수단으로 제거한다.

다음에 강알칼리제는 한번 저 pH로 조정한 해수를 중화하고 다시금 고 pH로 하기 위한 것으로 이에 따라 고 pH에서 용해도의 저하하는 알칼리 토류금속, 그밖의 금속의 황산염등의 염류를 침전시킨다.

이와 같은 강알칼리제로서는 수산화나트륨을 있는 그대로 혹은 산화칼슘의 수용액에 수산화나트륨을 가한것(이하 Ca-Na 수용액이라 약칭한다) 등을 사용할 수 있다.

강알칼리제의 양은 상기한 목적을 달성할 수 있는 양 이상이면 좋고, 통상 수산화나트륨(고체)의 경우 해수에 대하여 3중량% Ca-Na의 수용액의 경우 약 5중량%를 가하고 10시간 이상 방치한다. 이에 따라서 해수는 pH 13 이상의 염기성을 나타내고 침전물이 생성한다.

이 침전물 제거한 다음의 용액(a)은 해수에 비하여 알칼리 금속이온은 같은 정도이지만, Ca, Mg 등의 알칼리 토류 금속이온이 적고, 또 음이온으로서 주로 수산이온 및 염소이온을 함유하는 염기성의 수용액이다.

이 용액(a)을 1할-1.5할로 되기까지 바짝 조려서 농축한 다음, 냉각하면 다시금 침전물(b)이 석출하므로 이것도 제거하고 남은 용액으로부터 완전히 수분을 제거함에 따라 목적의 고형물(c)을 얻는다.

이 고형물(c)와 원소분석의 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1에서 볼어도 명백한 바와 같이 고형물(c)은 주로 Na, K를 주로 하는 염, 산화물 및 수산화물이며, 대단히 강한 염기성을 띠었다.

더욱이 알칼리 토류 산화물에 Na 금속을 녹인 것은 초강염기라고 일컬어지는 극히 염기성이 강한 물질이며 뛰어난 촉매작용이 있음이 알려져 있으나, 이러한 고형물(c)도 이와 같은 초강염기 또는 그에 유사한 화합물을 많이 함유하는 것으로 생각되며 연료의 개질도 그 특이한 성질에 기인한다고 생각된다.

[표 1]

	(c)	(b)
Na	46.2	33.7
Li	0.008	0.0009
K	1.2	0.477
Ca	0.009	0.203
Mg	0.007	6.10
Sr	0.001	0.0194
B	0.015	0.0169
Si	0.48	0.0697
Fe	0.005	0.0018
Al	0.080	0.0034
Cr	0.001	0.0003
Ti	0.012	측정하지 않음
Br	0.20	측정하지 않음
Cl	26	측정하지 않음
S	2.5	3.81

본 발명의 연료의 개질제는 이와 같은 고형물(c)을 적용하는 연료와 상용성의 용매에 용해함에 따라 얻을 수 있다.

고형물(c)은 통상, 물, 알코올에는 쉽게 용해하지만, 가솔린, 경유등의 석유계열의 연료에는 녹기 어려우므로 용매로서는 등유와 알코올의 혼합용제가 바람직하다.

이와 같은 혼합용제를 사용함에 따라 개질제와 연료의 균일한 혼합상태가 신속하게 얻을 수 있다.

이 때문에 등유와 알코올의 혼합비 및 사용하는 알코올의 종류는 적용되며 연료에 따라서 적당히 선택되지만 알코올로서는 메틸알코올 및 부틸알코올을 혼합한 것이 바람직하며, 이에 등유를 적당히 가한 것이 사용된다.

나아가서 가장 적합하게는 고형물(c)을 메틸알코올등의 알코올으로 반죽한 것을 알코올 및 등유로 되는 혼합용제에 용해시킨 원액을 조정하여 두어 적용하는 연료에 따라서 이것을 등유로 희석한다.

최종적인 용제에 대한 고형물(c)의 농도는 적용하는 연료에 따라서 다르지만 0.05-수% 정도이다.

이와 같이 얻은 본 발명의 개질제는 가솔린, 중유, 경유등의 연료에 직접 첨가할 수 있고 연료속에 첨가함에 따라서 연료효율을 높이며 연료소비율을 향상시킴과 동시에 배기가스속의 HC, CO 등을 저감할 수 있다.

이미 설명한 바와 같이 고형물(c)은 극히 강한 염기성을 지니고 있기 때문에 본 발명의 개질제와 연료를 혼합한 다음 장시간 경과하였을 경우에는 개질제와 연료의 반응에 따라 반응생성물이 발생한다.

본 개질제를 첨가한 연료를 곧바로 연소에 제공하는 경우에는 하등 문제가 없으나 본 개질제를 첨가한 연료를 연료탱크 등으로부터 엔진에 공급하는 경우에는 이러한 반응생성물에 따라 연료공급계통에 눈막힘을 발생하는 경우가 있다.

따라서 이와 같은 경우에는 연료의 개질제의 기능을 저하시키는 일이 없고 나아가서 pH를 조정하기 위한 pH 조정제를 첨가하는 것이 바람직하며 특히 그 자체 연료의 개질효과를 지닌 pH 조정제를 첨가하는 것이 바람직하다.

이 pH 조정용의 산으로서 이미 본 발명자가 개발한 황산을 염기로 한 산 조성물이 가장 적합하다.

이 산 조성물은 해수로부터 분리된 침전물과 인산칼슘을 주성분으로 하는 칼슘화합물의 소성물등을 황산과 반죽한 것으로 물을 함유하지 않기 때문에 유기용매를 염기로 한 개질제에 녹기 쉽고 또한 반응이 황산에 비하여 온화하여 pH의 조정이 용이하다.

여기에서 사용하는 해수로부터 분리된 침전물이라 함은 이미 설명한 고형물(c)을 얻는 공정에서 얻을 수 있는 침전물(b)이며, 이 침전물(b)은 표 1에 나타난 원소분석의 결과로부터도 명백한 바와 같이 주로 Na, Mg, K, Ca를 함유하는 염기성의 물질이다.

다음에 이 침전물(b)과 함께 소성(calcination)하는 칼슘화합물로서는 인산칼슘, 특히 소, 돼지, 면양등의 뼈를 고온에서 연소하여 육질, 지방질의 것을 제거한 뼈조각을 700℃ 이상에서 연소한 뼈의 소성물을 사용할 수 있다.

해수로부터 얻은 물질(2)과 칼슘화합물은 2 : 1-1 : 2정도의 혼합비로 혼합한 다음, 900℃-1200℃정

도의 고온에서 소성한다.

이와 같이 하여 얻은 소성체를 진한 황산과 적당한 비율로 반죽한다.

이 반죽물은 개질제에 대하여 수% 이하, 약 1%-2% 첨가한다.

이와 같이 pH가 조정된 개질제는 특히 자동차엔진에 가장 좋고, 첨가량은 적용되는 연료에 따라서 다르나, 예컨대 가솔린의 경우 0.1-0.5%, 경유의 경우 0.3-1%, 중유의 경우 1% 이상 첨가할 수 있고, 연료 상태가 현저하게 개선되어, 등의 유해한 배기가스의 발생이 감소하고, 그위에 연료공급 계통의 눈막힘도 없다.

본 발명의 가솔린등의 개질제의 제조방법의 한 실시예를 설명한다.

[1. p-s 산의 조제]

물 1ℓ에 동물뼈의 소성물로 이루어지는 인산칼슘을 주성분으로 하는 분말 50g을 용해하여 pH 13 이상의 수용액을 얻었다. 수용액에 대하여 5%의 진한 황산을 가하고 pH 0.2의 p-s 산을 제조하였다.

[2. 해수분리]

해수 500ℓ에 대하여 상기한 p-s 산 10ℓ를 가하고 3시간 방치한 다음, 불용물을 여과로 제거하였다.

이에 따라 해수는 pH 1.6이 되었다.

이어서 저 pH화한 해수 500ℓ에 수산화나트륨 15kg을 가하고 10시간 방치하였다.

이때 생성한 침전물을 여과분별한 다음의 용액(a)의 pH는 13.4이었다.

[3. 고품물의 제조]

해수를 분리한 다음의 용액(a) 10ℓ를 가열하고 수분을 제거하여, 1.5ℓ의 농축용액으로 하였다.

이 농축용액을 급냉시켜서 침전물(b)을 발생케 하고 이 침전물을 제거하여 남은 용액 1ℓ를 다시금 가열하고 수분을 제거하여 고품물(c) 322g을 얻었다.

침전물(b)은 나중에 설명하는 pH 조정제로 사용하였다.

[4. 개질제의 제조]

고형물(c) 7.5g을 다음의 처방의 등유/알코올 혼합용매 300ml에 가하고 교반하여 용해시킴에 따라 본 발명의 연료개질제의 원액을 얻었다.

메틸알코올 60ml

부틸알코올 100ml

등유 140ml

이 개질제의 원액을 고품물(c)의 농도가 1%가 되도록 등유로 희석하여 본 발명의 개질제를 얻었다.

이와 같이 하여 얻은 개질제를 등유 스토우브의 등유속에 1%정도 첨가하여 스토우브를 사용한 결과, 등유 독특한 악취가 완전히 소실되고 칼로리도 높아졌다.

더욱이 개질제의 원액을 만들때에 잔사물로서 남은 고품물을 직접 중유에 첨가하여 연소시켰다.

이 경우에도 연소상태를 개선할 수 있었다.

[실시예 1, 1]

또, 이와 같이 하여 얻은 개질제를 가솔린차의 연료 60ℓ에 대하여 120ml(0.2%) 및 디젤차의 연료 60ℓ에 대하여 180ml(0.3%)를 첨가하고 각각 주행시험을 하였다.

또 가솔린차에 대하여 배기가스의 분석을 하였다.

그 결과를 같은 종류의 차에서 개질제를 사용하지 않는 경우와 비교하였다.

표 2, 표 3와 같다.

[표 2]

	CO(%)	HC(ppm)	연료소비율
실시예 1 (가솔린)	0.5	100	11.7
비교예 1	3.0	200	9.5
실시예 2 (디젤)	-	-	3.35
비교예 2	-	-	2.4

표 2로부터도 명백한 바와 같이 가솔린차에 있어서 배기가스속의 CO, HC가 격감하였다.

디젤차의 경우에도 검은 연기가 감소하였다.

또 어느 경우에도 연료소비율이 대폭 향상하였다.

[5. pH 조정제]

전술한 침전물(b)을 가열하여 수분을 제거하고 고형물 200g을 얻었다.

이 침전물(b)과 동물뼈의 소성물로 된 인산칼슘을 주성분으로 하는 칼슘화합물등을 1 : 1의 혼합비로 혼합한 다음, 혼합물을 전기로에서 서서히 온도를 높이면서 소성하고, 약 1200℃로 된 시점에서 다시금 50분정도 소성하였다.

수득된 소성체 1g와 진한 황산 5g을 잘 혼합하여 진흙탕형상으로 한 다음, 전술한 개질제의 원액에 10g/

첨가하여 용해시켜서 pH가 조정된 연료의 개질제를 얻은 다음 이것을 다시금 고형물(c)의 농도가 1%로 되도록 등유로 희석하여 본 발명의 개질제를 얻었다.

[실시예 3]

총 배기량 3000cc의 가솔린 엔진차에 상기한 개질제를 가솔린에 대하여 0.5% 첨가하고, 주행테스트를 하였다.

개질제 첨가후의 배기속의 HC 및 CO의 분석결과 및 연료소비율(km/l)을 표 5에 나타내었다.

[표 3]

	첨가량(%)	CO(%)	HC(ppm)	연료소비효율(km/l)
실시예 3	0.5	0.025	50	8.8
비교예 3	0	0.5	250	6.6

같은 기종의 가솔린차에서 본 발명의 개질제를 사용하지 않을 경우(비교예 3)의 주행테스트의 결과도 마찬가지로 표 3에 나타내었다.

[실시예 4, 5]

디젤엔진차에 상기한 개질제를 경우에 대하여 0.5%(실시예 4) 1%(실시예 5)를 첨가하고, 주행테스트를 하였다.

그리고 개질제 첨가후의 배기속의 검은 연기량 및 연료소비효율(km/l)을 측정하였다.

더욱이, 검은 연기의 측정은 화지(和紙)에 흡착시켜 명도(明度)(아주 검은을 100, 흰 것을 0)로 측정하였다.

그 결과를 표 4에 나타내었다.

같은 기종의 디젤엔진차에서 본 발명의 개질제를 사용하지 않는 경우(비교예 4)의 주행테스트의 결과도 마찬가지로 표 4에 나타내었다.

[표 4]

	첨가량(%)	검은 연기량	연료소비효율(km/l)
실시예 4	0.5	18	20.8
실시예 5	1.0	15	20.2
비교예 2	0	34	14.4

이상의 실시예로부터도 명백한 바와 같이 본 발명의 가솔린등의 개질제는, 가솔린등의 열효율을 높이고, 연료소비율의 향상에 커다란 효과가 있었다.

또, 해수를 이용하고 있으므로 싼 값으로 제조할 수 있다.

또, 본 발명의 개질제는, 연료속에 직접 첨가할 수 있으므로, 자동차등의 내연기관뿐 아니라, 보일러, 스토우브, 그밖에 모든 연료기관에 적용할 수 있다.

그뿐 아니라, 장기간에 사용하였을 경우에도 연료공급계통에 있어서의 눈막힘을 일으키는 일은 없다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

해수를 산성으로 한 다음, 강알칼리제를 가하여 고 pH로 하고 그때 생성하는 침전물을 제거하여 얻은 용액으로부터 다시금 수분을 제거함에 따라서 얻을 수 있는 고체를, 적용되는 연료와 상용성의 용제에 용해시킨 것으로부터 되는 연료의 개질제.

청구항 2

제1항에 있어서, 알코올 및 등유를 일정비로 함유하는 것을 특징으로 하는 연료의 개질제.

청구항 3

제1항에 있어서, pH 조정제를 첨가한 것을 특징으로 하는 연료의 개질제.

청구항 4

제3항에 있어서, pH 조정제가, 해수를 산성으로 한 다음, 강알칼리제를 가하여 고 pH로 하고 그때 생성하는 침전물을 제거하여 얻은 용액을 농축하여 냉각함에 따라서 얻은 침전물과 칼슘화합물을 혼합하여 고온소성하여서 되는 소성체와 진한 황산을 반축한 것임을 특징으로 하는 연료의 개질제.