



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 626 992 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 49 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **09.08.95** 51 Int. Cl.⁸: **C10L 1/00, C10L 1/18, C10L 1/22, C10L 1/24**
- 21 Anmeldenummer: **93917381.1**
- 22 Anmeldetag: **03.02.93**
- 86 Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/00241
- 87 Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/16149 (19.08.93 93/20)

54 METALLSALZE ALS MARKIERUNGSMITTEL FÜR BRENNBITUMEN.

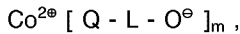
- | | |
|---|---|
| <p>30 Priorität: 14.02.92 IT MI920320</p> <p>43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.12.94 Patentblatt 94/49</p> <p>45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
09.08.95 Patentblatt 95/32</p> <p>84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR IT</p> <p>56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 077 552 EP-A- 0 078 249
EP-A- 0 388 591 FR-A- 698 152
FR-A- 1 070 581 US-A- 2 074 288
US-A- 3 692 503</p> <p>DATABASE WPIL Week 8604, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-026482</p> | <p>73 Patentinhaber: BASF Italia SpA
Via Marconato, 8
I-20031 Cesano Maderno (IT)</p> <p>72 Erfinder: RABACCHI, Silvana
Via San Vitale, 132
I-20038 Seregno (IT)
Erfinder: OSTI, Alberto
Via Rombon, 53
I-20134 Milano (IT)
Erfinder: SARTO, Virginio
Piazza Pertini, 16
I-20043 Arcore (IT)
Erfinder: PISCITELLI, Franco
Via Torquato Tasso, 22/24
I-20020 Solaro (IT)</p> <p>74 Vertreter: Karg, Jochen et al
BASF Aktiengesellschaft,
Patentabteilung ZDX - C 6
D-67056 Ludwigshafen (DE)</p> |
|---|---|

EP 0 626 992 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Metallsalzen der Formel



in der

Q C₄-C₂₂-Alkyl und
L Carbonyl bedeuten,

zum Markieren von brennbaren Erzeugnissen aus der Destillation von Erdöl, die eine Siedetemperatur aufweisen, die höher als 200 °C ist.

In vielen Fällen wird für Erdölprodukte, wie Treibstoffe, Brennstoffe oder technische Lösungsmittel, eine Kennzeichnung, z.B. aus steuerlichen Gründen, gefordert.

Neuere Entwicklungen der Technologie gestatten nun auch die Verwendung der höhersiedenden Rückstände aus der Erdöldestillation (im folgenden auch Brennbitumen genannt) als Brennstoff. Es ist deshalb auch notwendig, diese Produkte durch den Zusatz eines geeigneten Kennzeichnungsmittels zu markieren.

Dabei sollten die Kennzeichnungs- oder Markierungsmittel

- eine gute Beständigkeit unter den üblichen Anwendungsbedingungen aufweisen
- keine Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des zu markierenden Stoffes bewirken
- eine ausreichende Stabilität und Löslichkeit aufweisen, die ihre Anwendung als hochkonzentrierte Lösungen ermöglichen
- aus dem markierten Stoff praktisch nicht entferntbar sein
- in geringen Mengen zur Anwendung gelangen
- durch einfache, schnelle und empfindliche Verfahren nachweisbar sein und
- toxikologisch möglichst unbedenklich sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, geeignete Mittel zum Markieren von Brennbitumen bereitzustellen. Da es sich bei Brennbitumen im allgemeinen um ein Gemisch von Erdölderivaten handelt, deren Eigenschaften (z.B. Farbe oder Konsistenz) im allgemeinen ganz verschieden von denen anderer Brennstoffe aus Erdöl (z.B. Mineralöle) sind, kann man die üblicherweise als Markierungsmittel angewandten Stoffe (z.B. Azofarbstoffe) nicht anwenden.

Dies gilt auch wegen der drastischen Verhältnisse, unter denen Brennbitumen gelagert oder transportiert wird. Die als Markierungsmittel zur Anwendung gelangenden Produkte sollten auch über das oben aufgeführte Eigenschaftsprofil verfügen.

Demgemäß wurde gefunden, daß sich die eingangs näher bezeichneten Metallsalze vorteilhaft

zum Markieren von Brennbitumen eignen.

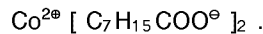
Alle in der oben genannten Formel auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

5 Geeignete Reste Q sind z.B. Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 2-Methylhexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, 10 Tridecyl, 3,5,5,7-Tetramethylnonyl, Isotridecyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436), Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl.

20 Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung von Metallsalzen der obengenannten Formel, in der Q C₆-C₁₃-Alkyl bedeutet.

Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung von Metallsalzen der obengenannten Formel, in der Q C₆-C₁₃-Alkyl bedeutet.

25 Ganz besonders geeignet als Markierungsmittel für Brennbitumen ist das Metallsalz der Formel



30 Bei den Metallsalzen der obengenannten Formel, handelt es sich in der Regel um solche Salze, die unter dem Begriff "Metallseifen" bekannt sind. Die anderen Salze sind ebenfalls an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden der Salzbildung aus den entsprechenden Säuren erhalten werden.

40 Die Menge der als Markierungsmittel anzuwendenden Metallsalze kann innerhalb breiten Grenzen variieren, wobei der Mindestwert von der Nachweismethode abhängig ist.

Bei Durchführung der einfachen, schnellen, qualitativen Nachweismethode, die nachfolgend beschrieben wird, beträgt der Mindestgehalt an Markierungsmittel im allgemeinen 60 ppm.

45 Mit dem Verfahren zur quantitativen Bestimmung, das ebenfalls nachfolgend beschrieben wird, sind auch noch niedrigere Mengen, in der Regel bis zu 30 ppm, nachweisbar.

50 Im allgemeinen werden jedoch größere Mengen angewandt, damit die Prüfung im Hinblick auf eine Verdünnung im Falle eines Betruges noch positiv erfolgt.

55 In der Praxis wendet man in der Regel 60 bis 600 ppm, vorzugsweise 250 bis 400 ppm, an Markierungsmittel an.

Die Anwendung der Metallsalze erfolgt entweder in Substanz oder vorzugsweise in Lösung

durch Zugabe zum Brennbitumen.

Als geeignete Lösungsmittel kommen dabei mit Heizbitumen verträgliche hochsiedende organische Lösungsmittel, z.B. aromatische Lösungsmittel, wie Xylol, oder aliphatische Lösungsmittel, wie Testbenzin, in Betracht.

Bevorzugt werden aromatische Lösungsmittel angewandt, insbesondere solche, die aus der Erdöldestillation stammen und einen Gehalt an aromatischen Bestandteilen ≥ 99 Gew.-% und einen mittleren Wert der Destillationstemperatur von ungefähr 200 °C aufweisen.

Ein besonders günstiges aromatisches Lösungsmittel ist das unter dem Handelsnamen Shell-sol® AB (Fa. Shell) bekannte Produkt.

Bei Anwendung der Metallsalze in Lösung weisen die Lösungen in der Regel einen Gehalt an Lösungsmittel von 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung, auf.

Wie oben bereits angedeutet, kann der Nachweis des Markierungsmittels im Brennbitumen mittels zwei verschiedener Methoden, einer einfachen qualitativen Nachweismethode oder einer quantitativen Nachweismethode, erfolgen.

Bei der qualitativen Nachweismethode geht man beispielsweise so vor, daß man markiertes Brennbitumen in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Chloroform, löst und diese Lösung, die in der Regel 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise ca. 50 Gew.-%, Brennbitumen, jeweils bezogen auf das Gewicht der Lösung, enthält, mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumrhodanid in Aceton/Wasser in Gegenwart von geringen Mengen an Kieselsäure rührt. Nach kurzer Zeit, in der Regel genügen ca. 5 Minuten, zeigt dann die obere wäßrige Phase eine charakteristische Farbreaktion. Beim Vorhandensein von Kobaltsalzen ist sie blau gefärbt.

Bei der quantitativen Nachweismethode geht man beispielsweise so vor, daß man zunächst einen "Aufschluß" des markierten Brennbitumens durchführt, indem man z.B. eine Probe mit einem Gemisch aus 96 gew.-%iger Schwefelsäure, 65 gew.-%iger Salpetersäure und 70 gew.-%iger Perchlorsäure unter Erhitzen behandelt. Wenn eine farblose Lösung entstanden ist, wird mit Wasser zu einem bekannten Volumen verdünnt und die resultierende Lösung nach bekannten Methoden mit einem Atomabsorptions-Spektrophotometer vermessen.

Sollte ein Gerät für die Atomabsorptionsanalyse nicht verfügbar sein, kann man das Markierungsmittel auch wie folgt quantitativ bestimmen: 20 ml der "aufgeschlossenen" Lösung werden mit 30 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 1 eingestellt und in einen Scheidetrichter gegossen.

10 ml einer 50 gew.-%igen wäßrigen Ammoniumrhodanidlösung werden mit 8 ml einer 10 gew.-%igen wäßrigen Natriumpyrophosphatlösung ver-

mischt, anschließend setzt man 5 ml Methylisobutylketon zu. Man vermischt mit der "aufgeschlossenen" Lösung, rührt kräftig und trennt die Phasen ab.

In Gegenwart des Markierungsmittels erhält man eine blaue Färbung der oberen organischen Phase.

Die untere wäßrige Phase wird abgelassen und die gefärbte organische Phase wird mit einer Mischung aus 5 ml wäßriger Ammoniumrhodanidlösung und 6 ml wäßriger Natriumpyrophosphatlösung gewaschen.

Die Phasen werden getrennt, die untere wäßrige Phase wird abgelassen, die obere organische Phase wird in einen 5 ml-Kolben übergeführt, und der Kolben wird mit Methylisobutylketon aufgefüllt.

Die spektrophotometrische Messung wird in 1 cm-Zelle bei einer Wellenlänge von ca. 662 nm durchgeführt.

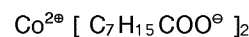
Der Gehalt an Markierungsmittel wird durch Vergleich mit einer vorher ermittelten Eichkurve bestimmt.

Die erfindungsgemäß anzuwendenden Metallsalze sind vorteilhaft zum Markieren von Brennbitumen geeignet. Sie sind einfach und auch noch in geringer Konzentration nachzuweisen und weisen die eingangs geforderten Parameter auf.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

500 mg einer 60 gew.-%igen Lösung des Salzes der Formel



in Xylol wurden mit 1 kg geschmolzenem Brennbitumen unter Rühren versetzt. 10 g dieses markierten Bitumens wurden in 10 ml Chloroform gelöst.

5 ml dieser Lösung wurden mit 3 ml eines Reagens, bestehend aus einer gesättigten Ammoniumrhodanidlösung in Aceton/Wasser (7:3 v/v) versetzt. Man setzte eine Spatelspitze Kieselsäure (35 bis 70 mesh) zu, rührte einige Sekunden und ließ 3 bis 5 Minuten stehen. Es bildete sich eine deutlich grünstichig blau gefärbte obere Schicht.

Beispiel 2

2 g markiertes Bitumen aus Beispiel 1 wurden mit 8 g nicht markiertem Bitumen in der Wärme gemischt.

Der in Beispiel 1 beschriebene Test wurde mit dieser Mischung wiederholt.

Auch in diesem Falle erhält man eine blau gefärbte obere Phase.

Beispiele 3 bis 5

Man verfuhr analog Beispiel 1. In den Beispielen 3 und 4 wurde das Markierungsmittel unter Rühren direkt, d.h. ohne Hilfe eines Lösungsmittels, mit Bitumen vermischt.

Alle sich auf diese Beispiele beziehenden Daten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle

Bsp. Nr.	Metallsalz	Formel	Lösungsmittel	Menge an Lösungsmittel, bezogen auf das Gewicht der Metallsalzlösung [Gew.-%]	Zugesetzte Markierungsmittelmenge [mg/kg]	Testfärbung
3	Kobaltstearat	$\text{Co}^{2+} [\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}]_2$	-	-	530	grünlich-blau
4	Kobaltpalmitat	$\text{Co}^{2+} [\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}]_2$	-	-	480	grünlich-blau
5	Kobalt-3,5,5-trimethylhexoat	$\text{Co}^{2+} [\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO}]_2$	Xylo1	35	500	grünlich-blau

55 Beispiel 6 (ohne Markierungsmittel)

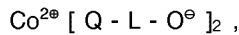
10 g nicht markiertes Bitumen wurden in 10 ml Chloroform gelöst. Mit 6 ml dieser Lösung führte

man die in den vorherigen Beispielen beschriebene quantitative Bestimmung durch.

Die obere Phase war nur schwach gelb gefärbt (fast farblos).

Patentansprüche

1. Verwendung von Metallsalzen der Formel



in der

Q C₄-C₂₂-Alkyl und
L Carbonyl bedeuten,

zum Markieren von brennbaren Erzeugnissen aus der Destillation von Erdöl, die eine Siedetemperatur aufweisen, die höher als 200 °C ist.

2. Verwendung von Metallsalzen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

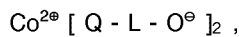
Q C₆-C₁₈-Alkyl bedeutet.

3. Verwendung von Metallsalzen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

Q C₆-C₁₃-Alkyl bedeutet.

Claims

1. Use of a metal salt of the formula



where

Q is C₄-C₂₂-alkyl and
L is carbonyl,

for marking combustible products from the distillation of petroleum which have a boiling point which is higher than 200 °C.

2. Use of a metal salt as claimed in claim 1, wherein

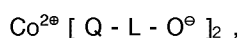
Q is C₆-C₁₈-alkyl.

3. Use of a metal salt as claimed in claim 1, wherein

Q is C₆-C₁₃-alkyl.

Revendications

1. Utilisation de sels métalliques de formule



dans laquelle

Q représente un groupement alkyle en C₄-C₂₂ et

L représente un groupement carbonyle pour le marquage de produits combustibles

provenant de la distillation de pétrole brut et présentant une température d'ébullition qui est supérieure à 200 °C.

2. Utilisation de sels métalliques selon la revendication 1, caractérisée en ce que

Q représente un groupement alkyle en C₆-C₁₈.

3. Utilisation de sels métalliques selon la revendication 1, caractérisée en ce que

Q représente un groupement alkyle en C₆-C₁₃.