

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 600 492 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.11.2005 Patentblatt 2005/48

(51) Int Cl.7: **C10L 1/26**, C10L 10/04,
C23C 22/03

(21) Anmeldenummer: **04011844.0**

(22) Anmeldetag: **19.05.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(71) Anmelder: **ERC
Emissions-Reduzierungs-Concepte GmbH
21244 Buchholz (DE)**

(72) Erfinder:
• **Müller, Martin, Dr.
25469 Halstenbek (DE)**
• **Karaagac, Ünal
24610 Trappenkamp (DE)**

(74) Vertreter: **Jaeschke, Rainer
Grüner Weg 77
22851 Norderstedt (DE)**

(54) **Verfahren und Mittel zur Vermeidung von Korrosionsschäden bei der Verbrennung von schwefelarmen Brenn- und Kraftstoffen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung von Korrosionsschäden bei der Verbrennung von Brenn- und Kraftstoffen, deren Schwefelgehalt reduziert wurde, oder von schwefelarmem Heizöl. Gemäß der Er-

findung wird vorgeschlagen, dass dem Brennstoff vor der Verbrennung ein phosphorhaltiges Additiv zugegeben wird.

EP 1 600 492 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung von Korrosionsschäden bei der Verbrennung von Kraftstoffen oder Brennstoffen, deren Schwefelgehalt reduziert wurde, oder von schwefelarmem Heizöl.

[0002] Der Einsatz von schwefelreduzierten Brenn- und Kraftstoffen mit einem Schwefelgehalt von weniger als 700 ppm und insbesondere weniger als 200 ppm oder 100 ppm, zum Beispiel schwefelarmem Heizöl gemäß DIN 51603-1 mit einem Schwefelgehalt von weniger als 50 ppm, ermöglicht neben dem Vorteil der Reduktion von SO₂-Emissionen eine Verbrennung mit im Abgas-Kondensationsbetrieb, der einen höheren Wirkungsgrad gewährleistet. Bei der Verbrennung kommt es jedoch unter bestimmten Umständen zu einem unerwünschten Angriff des Metalls im Brennraum durch Ablagerung von unverbrannten Kohlenwasserstoffen (oder Ruß) und anschließender Korrosion, dem so genannten metal dusting. Dieses Phänomen tritt auf, weil sich ansonsten die bei der Verbrennung spontan bildende Sulfid-Schutzschicht bei geringem Schwefelgehalt nicht mehr schnell genug aufbauen kann. Damit wird ein Angriff der metallischen Oberflächen durch unverbrannte Anteile des Brennstoffes möglich.

[0003] Es ist z. B. bei Neuanlagen versucht worden, Abhilfe durch eine Veränderung der Geometrie einerseits oder des Materials andererseits zu schaffen. Diese Maßnahmen können den Schutz bereits im Markt bestehender Anlagen allerdings nicht gewährleisten. Weiterhin ist es bekannt, ein die Verbrennungsreaktion beschleunigendes Additiv, 2-Ethyl-Hexyl-Nitrat (2-EHN), einzusetzen, das in der Mineralölindustrie zur Erhöhung der Zündwilligkeit von Kraftstoff verwendet wird. Trotz eines gewissen Erfolgs hat die Verwendung eines solchen Additivs den Nachteil, dass die für die Lagerung von Heizöl wichtige Langzeitstabilität stark beeinträchtigt wird.

[0004] Trotz intensiver Forschungen konnte dem Markt bisher keine andere Lösung angeboten werden.

[0005] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, für Brenn- und Kraftstoffe mit reduziertem Schwefelgehalt, insbesondere schwefelarme Heizöle, ein Additiv zu schaffen, mit welchem das metal dusting verhindert oder zumindest wesentlich reduziert wird.

[0006] Die Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, dass dem Kraft- oder Brennstoff vor der Verbrennung ein phosphorhaltiges Additiv zugegeben wird. Die Zugabe eines phosphorhaltigen Additivs behebt die Probleme der Korrosionsbildung, indem gleichzeitig mit der Verbrennung des Heizöls eine Verbindung in den Feuerraum eingebracht wird, die einen extrem schnellen Schutzschichtaufbau bei sehr geringen Einbringraten ermöglicht. Vorzugsweise ist das Additiv öllöslich.

[0007] Gängige Phosphorverbindungen sind Phosphorsäuren oder deren Ester. Erstere werden unter anderem in der Metallverarbeitung zu Phosphatierzwek-

ken und letztere insbesondere in der Waschmittel- bzw. Tensid-Industrie eingesetzt. Einerseits führen Phosphorsäuren jedoch aufgrund des Säurecharakters zum vorzeitigen Altern des Brennstoffes bei der Lagerung; außerdem sind sie in Mineralöl unlöslich. Die in der Tensidindustrie üblichen Phosphorsäure-(Teil-)Ester andererseits reagieren mit abgelagerten Sedimenten und führen dadurch in kurzer Zeit zu Störungen des Brennstoffversorgungssystems.

[0008] Es ist daher gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung vorgesehen, dass der phosphorhaltige Wirkstoff aus einer Stoffgruppe gewählt wird, die sich als neutralisierter Phosphorsäureester (Mono- oder Di-Ester) beschreiben lässt. Vorzugsweise erfolgt die Neutralisation durch eine Aminverbindung, kann aber auch über weitere Alkohole erfolgen. Die Ester-Reste liegen bevorzugt, nicht wie in der Tensidchemie üblich, in nicht-ethoxylierter Form vor.

[0009] Mit einer Phosphorsäure-Ester mit aliphatischen Mono- und Diestern mit einer Kettenlänge zwischen C₄ und C₂₀, welches mit einem sekundären Amin neutralisiert wurde, sind an einem Brenner mit einem zum metal dusting neigenden Heizöl Versuche durchgeführt worden. Die verwendeten Konzentrationen des Additivs betrugen 10 ppm, 100 ppm und 500 ppm. Während bei einer Konzentration von 10 ppm der Angriff auf den Brenneraufsatz vernachlässigbar klein war, trat bei einer Konzentration von 100 ppm kein metal dusting mehr auf. Bei 500 ppm war eine deutliche Verfärbung des Brenneraufsatzes zu erkennen, was auf eine starke Deckschichtbildung hinweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vermeidung von Korrosionsschäden bei der Verbrennung von Brenn- und Kraftstoffen, deren Schwefelgehalt reduziert wurde, oder von schwefelarmem Heizöl, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Brenn- oder Kraftstoff oder dem Heizöl vor der Verbrennung ein phosphorhaltiges Additiv zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv in Mineralöl löslich ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv eine neutrale oder basische Reaktion zeigt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Struktur des Additivs von einem Phosphorsäure-Ester abgeleitet ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv in nicht-ethoxylierter Form vorliegt und/oder keine ethoxy-

lierten Seitenketten besitzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv in einer Konzentration zwischen 1 ppm und 500 ppm zugesetzt wird. 5
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv in einer Konzentration zwischen 5 ppm und 250 ppm zugesetzt wird. 10
8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv in einer Konzentration zwischen 10 ppm und 150 ppm zugesetzt wird. 15
9. Additiv für Heizöl zur Vermeidung von Korrosionsschäden bei der Verbrennung von Brenn- und Kraftstoffen, deren Schwefelgehalt reduziert wurde, oder bei der Verbrennung von schwefelarmem Heizöl, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine phosphorhaltige Verbindung, als Wirkstoff enthält. 20
10. Additiv nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in Mineralöl löslich ist. 25
11. Additiv nach einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine neutrale oder basische Reaktion zeigt.
12. Additiv nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** dessen Struktur von einem Phosphorsäure-Ester abgeleitet ist. 30
13. Additiv nach einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in nicht-ethoxilierter Form vorliegt und/oder keine ethoxylierten Seitenketten besitzt. 35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 01 1844

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 630 852 A (PLACEK DOUGLAS G) 20. Mai 1997 (1997-05-20) * Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 21 * * Spalte 3, Zeile 62 - Zeile 67 * * Spalte 6, Zeile 24 - Zeile 25 * * Tabelle I *	1-13	C10L1/26 C10L10/04 C23C22/03
X	GB 789 778 A (GULF OIL CORP) 29. Januar 1958 (1958-01-29) * Seite 1, Zeile 78 - Seite 2, Zeile 13 * * Seite 2, Zeile 95 - Zeile 104 * * Seite 3, Zeile 9 - Zeile 16 * * Seite 3, Zeile 32 - Zeile 60 * * Seite 4, Zeile 63 - Zeile 78 * * Seite 5, Zeile 1 - Zeile 22 *	1-13	
X	US 2 387 537 A (CANTRELL TROY L ET AL) 23. Oktober 1945 (1945-10-23)	9-13	
A	* Seite 1, linke Spalte, Zeile 1 - Zeile 18 * * Seite 3, linke Spalte, Zeile 2 - Zeile 20 * * Beispiel II *	1-8	
X	US 3 384 466 A (POPKIN ALEXANDER H) 21. Mai 1968 (1968-05-21)	9,10,12,13	
A	* Spalte 1, Zeile 29 - Zeile 44; Beispiel 3 *	1-8,11	
A	EP 0 811 676 A (BETTER MASK CO LTD) 10. Dezember 1997 (1997-12-10) * das ganze Dokument *	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. Oktober 2004	Prüfer Keipert, 0
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

3
EPO FORM 1503 03.82 (P04/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 01 1844

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-10-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5630852 A	20-05-1997	CA 2205864 A1	30-05-1996
		EP 0804524 A1	05-11-1997
		WO 9616143 A1	30-05-1996

GB 789778 A	29-01-1958	KEINE	

US 2387537 A	23-10-1945	KEINE	

US 3384466 A	21-05-1968	KEINE	

EP 0811676 A	10-12-1997	WO 9626256 A1	29-08-1996
		DE 69531899 D1	13-11-2003
		DE 69531899 T2	19-08-2004
		EP 0811676 A1	10-12-1997

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82