

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978**⑫ PATENTSCHRIFT A5**

⑪

644 628

⑯1 Gesuchsnummer: 8057/78

⑯3 Inhaber:
The Perolin Company, Inc., Wilton/CT (US)

⑯2 Anmeldungsdatum: 26.07.1978

⑯2 Erfinder:
James F. Scott, Mt. Kisco/NY (US)

⑯4 Patent erteilt: 15.08.1984

⑯4 Vertreter:
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich**⑯4 Präparat zur Mischung mit Brennstoffen oder Verbrennungsprodukten.**

⑯5 Die Korrosion von Metalloberflächen, die mit heißen Verbrennungsgasen in Berührung stehen, kann wirksam verhindert werden durch Zusatz von Verbindungen von Mg, Si, Cr oder Cl zum Brennstoff, in die Verbrennungszone oder in die Verbrennungsgase.

PATENTANSPRÜCHE

1. Präparat zur Mischung mit Brennstoffen, vor oder während der Verbrennung oder zur Mischung mit Verbrennungsprodukten, so dass die mit den Verbrennungsprodukten in Berührung stehenden Metalloberflächen einer verminderten Korrosion und Aschenablagerung unterliegen, umfassend eine oder mehrere Verbindungen der Elemente Mg, Si, Cr und C1, wobei die Elemente Mg, Si plus Cr und C1 im Zusatz in einem Gewichtsverhältnis von 1: > 0,5: > 1,0 anwesend sind, und die die Elemente Si und Mg enthaltende(n) Verbindung(en) im Präparat die Verbindung SiO₂ bzw. MgO in einem Gewichtsverhältnis von mindestens einem Teil SiO₂ pro Teil MgO in den Verbrennungsprodukten zu bilden vermag bzw. vermögen.

2. Präparat nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Silicium und Chrom in einem Gewichtsverhältnis von 1:0,1 bis 10,0 anwesend sind.

3. Präparat nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Magnesium, Silicium plus Chrom und Chlor in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1:3,5 : 5,5 anwesend sind.

4. Präparat nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Magnesium, Silicium, Chrom und Chlor im Präparat in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 8:0,5 bis 4:3 bis 10 anwesend sind.

5. Präparat nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Magnesium, Silicium plus Chrom, und Chlor in einem Gewichtsverhältnis von 1: > 0,5 bis 20: > 1 bis 50 anwesend sind.

6. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Element Magnesium als Magnesiumsulfonat im Präparat anwesend ist.

7. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Element Silicium als organische, siliciumhaltige Verbindung im Präparat anwesend ist.

8. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Element Chrom als organische, chromhaltige Verbindung im Präparat anwesend ist.

9. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Element Chlor als organische, chlorhaltige Verbindung, wie o-Dichlorbenzol oder 1,1,1-Trichloräthan, im Präparat anwesend ist.

10. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Magnesium, Silicium, Chrom und Chlor im Präparat in Form der Verbindungen Magnesiumsulfonat, Polysilicon oder Polysiloxan, Chromaphthenat bzw. 1,1,1-Trichloräthan anwesend sind.

11. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Magnesium, Silicium, Chrom und Chlor im Präparat in Form der Verbindungen Magnesiumsulfonat, Polysilicon, einer organischen, chromhaltigen Verbindung bzw. 1,1,1-Trichloräthan anwesend sind.

12. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Element Silicium im Präparat in Form eines 30 bis 60 Gewichtsprozent SiO₂ enthaltenden Polysilicons anwesend ist.

13. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Magnesium, Silicium, Chrom und Chlor in Form von entsprechenden organischen, diese Elemente enthaltenden Verbindungen anwesend sind.

14. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Magnesium, Silicium und Chlor in Form von entsprechenden anorganischen, diese Elemente enthaltenden Verbindungen anwesend sind.

15. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Magnesium, Silicium, Chrom und Chlor in Form von entsprechenden anorganischen, diese Elemente enthaltenden Verbindungen anwesend sind.

cium, Chrom und Chlor in Form von entsprechenden anorganischen, diese Elemente enthaltenden Verbindungen anwesend sind.

16. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Magnesium, Silicium und Chlor in Form von entsprechenden organischen und/oder anorganischen, diese Elemente enthaltenden Verbindungen anwesend sind.

17. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente Magnesium, Silicium, Chrom und Chlor in Form von entsprechenden organischen und/oder anorganischen, diese Elemente enthaltenden Verbindungen anwesend sind.

18. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es in einem kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmittel gelöst ist.

19. Präparat nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es die Chlorverbindung in Form eines normalerweise flüssigen, chlorierten Kohlenwasserstoffes sowie einer damit mischbaren schweren aromatischen Naphthafraktion enthält, wobei die restlichen Komponenten in diesem Flüssigkeitsgemisch gelöst sind.

20. Präparat nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die kohlenwasserstoffhaltige Lösungsmittelbindung praktisch gleiche Gewichtsmengen des schweren aromatischen Naphtha und des normalerweise flüssigen, chlorierten Kohlenwasserstoffes enthält.

21. Präparat nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungsmittelbindung 42 Gewichtsprozent des Präparates umfasst und selbst aus praktisch gleichen Gewichtsmengen des schweren aromatischen Naphtha und des chlorierten Kohlenwasserstoffes besteht.

22. Präparat nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es praktisch gleiche Gewichtsmengen eines schweren aromatischen Naphthakohlenwasserstoffes und 1,1,1-Trichloräthan enthält, und das Element Silicium durch ein Polysilicon oder einen 30 bis 60 Gewichtsprozent SiO₂ enthaltenden Silicatester, das Element Magnesium durch Magnesiumsulfonat und das Element Chrom durch Chromnaphthenat geliefert wird.

23. Brennstoffzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Brennstoff und eine im Verhältnis zur Brennstoffmenge geringe Menge eines Brennstoffzusatzpräparates gemäss Patentanspruch 1 enthält.

24. Brennstoffzusammensetzung nach Patentanspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff ein solcher auf der Basis von Erdöl und/oder Kohle ist.

25. Brennstoffzusammensetzung nach Patentanspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff ein Erdölrohöl ist.

26. Brennstoffzusammensetzung nach Patentanspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff ein fossiler Brennstoff ist.

27. Brennstoffzusammensetzung nach Patentanspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff selbst aschenhaltig ist oder bei seinem Verbrennen mit Asche verunreinigt wird.

28. Brennstoffzusammensetzung nach Patentanspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatzpräparat in einer Menge von mindestens 0,05 Gewichtsprozent, bezogen auf den Aschengehalt des Brennstoffes, anwesend ist.

29. Brennstoffzusammensetzung nach Patentanspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatzpräparat in einer Menge zwischen 0,01 bis 10,0 Gewichtsprozent, bezogen auf den Brennstoff, anwesend ist.

30. Brennstoffzusammensetzung nach Patentanspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff ein V oder Na enthaltender Brennstoff ist, die anwesende Menge des Zusatz-

präparates ausreicht, um mindestens 3 Gewichtsteile Mg pro Gewichtsteil V, mindestens 17 Gewichtsteile Cl pro Gewichtsteil V und mindestens insgesamt 17 Gewichtsteile Si plus Cr pro Gewichtsteil Na im Brennstoff zu schaffen, wobei die Menge an Si zu Mg in dem Brennstoffzusatzpräparat auf der Basis von SiO₂ und MgO, die beim Verbrennen des Brennstoffpräparates durch die Si- bzw. Mg-Komponente des Zusatzpräparates geliefert werden, beruht und in einem Gewichtsverhältnis über 2 Gewichtsteilen SiO₂ zu 1 Gewichtsteil MgO liegt..

31. Brennstoffzusammensetzung nach Patentanspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff ein V und/oder Na enthaltender Brennstoff ist, die anwesende Menge an Zusatzpräparaten ausreicht, um 0,5 Gewichtsteil Mg und Cl pro Gewichtsteil V im Brennstoff und mindestens insgesamt 0,5 Gewichtsteil Si und Cr pro Gewichtsteil Na im Brennstoff oder in dessen Verbrennungsprodukten zu liefern, wobei die Menge an Si zu Mg im Zusatzpräparat auf der Basis von SiO₂ und MgO, die beim Verbrennen des Brennstoffes durch die Si- bzw. Mg-Komponente des Zusatzpräparates geliefert werden, beruht und in einem Gewichtsverhältnis über 1 Gewichtsteil SiO₂ pro Gewichtsteil MgO liegt.

32. Brennstoffzusammensetzung nach Patentanspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff ein Erdöldestillatbrennstoff ist.

33. Brennstoffzusammensetzung nach Patentanspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von SiO₂ zu MgO mindestens 2:1 beträgt.

34. Verfahren zum Verbrennen eines Brennstoffes zur Energie- oder Wärmeproduktion, wobei die heißen Verbrennungsprodukte des Brennstoffes mit einer Metallocerfläche in Berührung kommen, die dadurch korrodiert und/oder zerstört wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbrennung des Brennstoffes in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der Elemente Mg, Si, Cr und Cl, wobei die Elemente Mg, Si plus Cr, und Cl in einem Gewichtsverhältnis von 1:>0,5:>1,0 anwesend sind, erfolgt oder dass solche Verbindungen den Verbrennungsprodukten zugesetzt werden.

35. Verfahren nach Patentanspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass der verbrannte Brennstoff ein V- und/oder Na-enthaltender Brennstoff ist.

36. Verfahren nach Patentanspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff auf Erdöl oder Kohle basiert und die Verbrennung unter solchen Bedingungen durchgeführt wird, dass die erhaltenen heißen Verbrennungsprodukte V- und/oder Na-haltige Verbindungen enthalten.

37. Verfahren nach Patentanspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff ein V- und/oder N-enthaltender Brennstoff ist und die Menge des verwendeten Präparates gemäß Patentanspruch 1 ausreicht, um je mindestens 0,5 Gewichtsteil Mg und Cl pro Gewichtsteil V und mindestens insgesamt 0,5 Gewichtsteil Si und/oder Cr pro Gewichtsteil Na zu liefern, wobei die Menge an Si und Mg im Präparat auf der Basis von SiO₂ und MgO, die beim Verbrennen des Präparates durch die Si- bzw. Mg-Komponente geliefert werden, beruht und in einem Gewichtsverhältnis von mindestens 1 Gewichtsteil SiO₂ pro Gewichtsteil MgO vorliegen.

38. Verfahren nach Patentanspruch 34, bei welchem die heißen Verbrennungsprodukte V und/oder Na in Form entsprechender Verbindungen enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, dass in den V- und/oder Na-enthaltenden, heißen Verbrennungsprodukten mindestens 0,5 Gewichtsteil jeweils an Mg und Cl pro Gewichtsteil V und mindestens insgesamt 0,5 Gewichtsteil Si und/oder Cr pro Gewichtsteil Na und SiO₂ in einem Gewichtsverhältnis von mindestens 1 vorliegen.

39. Verfahren nach Patentanspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff ein fossiler Brennstoff ist.

40. Verfahren nach Patentanspruch 38, dadurch gekenn-

zeichnet, dass der Brennstoff ein aschenhaltiger Brennstoff ist.

41. Verfahren nach Patentanspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff ein Destillatbrennstoff ist.

42. Verfahren nach Patentanspruch 35 zum Verbrennen eines Brennstoffes zum Betrieb einer Gasturbine, wobei die erhaltenen heißen Verbrennungsgase mit Metallocerflächen und Blättern der Gasturbine zu deren Betrieb in Berührung kommen und dort eine Metalltemperatur von 760 °C oder mehr produzieren, und wobei die zum Betrieb der Gasturbine verwendeten heißen Verbrennungsgase eine V- und/oder Na-enthaltende Verbindung enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die heißen Verbrennungsgase je mindestens 0,5 Gewichtsteil Mg und Cl pro Gewichtsteil V und mindestens insgesamt 0,5 Gewichtsteil Si und/oder Cr pro Gewichtsteil Na enthalten und SiO₂ und MgO in einem Gewichtsverhältnis über 1 anwesend sind.

43. Verfahren nach Patentanspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass in den heißen Verbrennungsgasen 1 bis 10 Gewichtsteile Mg pro Gewichtsteil V, 1 bis 20 Gewichtsteile Cl pro Gewichtsteil V, 1 bis 25 Gewichtsteile Si plus Cr pro Gewichtsteil Na und ein SiO₂ : MgO Gewichtsverhältnis zwischen 2 bis 12 vorliegen.

44. Verfahren nach Patentanspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass in den heißen Verbrennungsgasen 1 bis 10 Gewichtsteile Mg pro Gewichtsteil V, 1 bis 20 Gewichtsteile Cl pro Gewichtsteil V, 1 bis 25 Gewichtsteile Si pro Gewichtsteil Na und ein SiO₂ : MgO Gewichtsverhältnis zwischen 2 bis 12 vorliegen.

45. Verfahren nach Patentanspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass in den heißen Verbrennungsgasen 1 bis 10 Gewichtsteile Mg pro Gewichtsteil V, 1 bis 20 Gewichtsteile Cl pro Gewichtsteil V, 1 bis 25 Gewichtsteile Cr pro Gewichtsteil Na und ein SiO₂ : MgO Gewichtsverhältnis zwischen 2 bis 12 vorliegen.

46. Verfahren zur Herstellung eines Präparates nach Patentanspruch 1, gekennzeichnet durch Bilden einer Flüssigkeitsmischung mit einem chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoff und einer Petroleum-Naphtha-Fraktion, Zumindest einer in Oel löslichen oder in Oel dispergierbaren Magnesiumverbindung, einer in Oel löslichen oder in Oel dispergierbaren Siliciumverbindung und einer in Oel löslichen oder in Oel dispergierbaren Chromverbindung und durch Vermischen der erhaltenen Mischung zu einer im wesentlichen homogenen Flüssigkeitszusammensetzung.

47. Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffzusammensetzung für den Betrieb einer Gasturbine, gekennzeichnet durch Bildung einer Flüssigkeitsmischung aus einem chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoff und einer Petroleum-Naphtha-Fraktion, Zumindest einer in Oel löslichen oder in Oel dispergierbaren Magnesiumverbindung, einer in Oel löslichen oder in Oel dispergierbaren Siliciumverbindung und einer in Oel löslichen oder in Oel dispergierbaren Chromverbindung, Vermengen der erhaltenen Mischung zu einer homogenen Flüssigkeitszusammensetzung, Zufügen einer Flüssigkeitszusammensetzung zu einem flüssigen Kohlenwasserstoff-Brennstoff, der als Kontaminante Vanadium und/oder Natrium enthält, und ferner dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Flüssigkeitszusammensetzung in geringer Menge relativ zur Menge des Brennstoffes zugesetzt wird.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Präparate, um die Aschenablagerung und Korrosion von Metallocerflächen, die mit heißen, gasförmigen Verbrennungsprodukten in Berührung stehen, zu inhibieren oder zu reduzieren.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Präparate, die

zur Einverleibung in Brennstoffen, insbesondere fossilen Brennstoffen, wie Kohle, von Kohle hergeleitete flüssige und gasförmige Brennstoffe, Schieferölbrennstoffe, insbesondere Erdölbrennstoffe, besonders aschenhaltige Brennstoffe, wie Vanadium- und/oder Natriumverunreinigungen enthaltende Erdölbrennstoffe, geeignet sind, so dass diese Brennstoffe verwendet und zu gasförmigen Verbrennungsprodukten verbrennt werden können, die die mit ihnen in Berührung stehenden Metalloberflächen weniger leicht verschmutzen oder zerstören. Ferner bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verbrennungsverfahren, bei welchem die heissen, gasförmigen Verbrennungsprodukte die mit ihnen in Berührung stehenden Metalloberflächen weniger leicht verschmutzen und/oder zerstören. Ein solches Verfahren dient insbesondere zum Betreiben einer Gasturbine bei hoher Betriebstemperatur, z.B. Metall- oder Blattemperaturen von 760 °C und mehr, z.B. zwischen 870 und 1040 °C, wobei die Gasturbine mit heissen gasförmigen, Vanadium und/oder Natrium enthaltenden Verbrennungsprodukten längere Zeit bei diesen erhöhten Temperaturen betrieben werden kann, ohne eine schwere Aschenablagerung, Zerstören oder Korrosion der Metall- oder Blattoberflächen zu bewirken, die mit den heissen, gasförmigen, die Gasturbine betreibenden Verbrennungsprodukten in Berührung stehen.

Es sind viele Zusätze und Präparate, die solche Zusätze enthalten, vorgeschlagen worden, um die Korrosion der mit heissen, gasförmigen Verbrennungsprodukten in Berührung stehenden Metalloberflächen zu eliminieren oder wesentlich zu verringern; vergleiche z.B. die US-Patente 2 560 542; 2 631 929; 3 085 868; 3 205 053; 3 581 491; 3 817 722; 3 923 473; 3 926 577 und 3 994 699, die hiermit in die vorliegende Anmeldung mit aufgenommen werden.

Die bisher bekannten Präparate waren jedoch grösstenteils nicht vollständig zufriedenstellend. Die beim Betrieb einer Gasturbine verwendbaren Präparate waren unbefriedigend, wenn die Gasturbine bei hohen Metalltemperaturen über etwa 925 °C und mit vanadium- und/oder natriumhaltigen Brennstoffen betrieben wurden. Der Betrieb einer Gasturbine bei hoher Temperatur mit vanadium- und/oder natriumhaltigen Brennstoffen ist schwierig, da die den heissen, gasförmigen, vanadium- und/oder natriumhaltigen Verbrennungsprodukten ausgesetzten Metalloberflächen bei Temperaturen über etwa 925 °C und mehr einem schweren Angriff ausgesetzt sind.

Erfolgreich wurde die Aschenabscheidung und Korrosion bei hoher Temperatur im Betrieb einer Gasturbine vermieden, verringert oder behoben, wenn die in den US-Patenten 3 817 722 und 3 994 699 beschriebenen Zusatzpräparate verwendet wurden. Aber selbst mit diesen Zusätzen beim Betrieb einer Gasturbine bei sehr hohen Temperaturen, z.B. Metalltemperaturen über etwa 925 bis 982 °C lässt der verbesserte Schutz der Metalloberflächen vor dem Angriff der heissen Verbrennungsprodukte noch zu wünschen übrig.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines verbesserten Präparates zur Verwendung bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe, wie Brennstoffe auf Erdöl- und Kohlebasis, insbesondere aschenhaltige Brennstoffe, z.B. Vanadium und/oder Natrium enthaltende, fossile Brennstoffe.

Ein weiteres Ziel ist die Schaffung von Brennstoffzusammensetzungen, insbesondere auf Erdölbasis, wie Erdödestillatbrennstoffe oder Erdölrestbrennstoffe oder Mischungen derselben oder Rohöle, insbesondere zum Langzeitbetrieb einer Gasturbine bei erhöhten Temperaturen, wobei die Metalltemperaturen der Gasturbine, z.B. die Blattemperaturen etwa 925 °C oder mehr betragen.

Erfindungsgemäss wird die Möglichkeit geschaffen, eine Gasturbine längere Zeit mit heissen, gasförmigen, vanadium- und/oder natriumhaltigen Verbrennungsprodukten, wie sie

z.B. aus der Verbrennung vanadium- und/oder natriumhaltiger Brennstoffe stammen, ohne wesentlichen Angriff oder Zerstörung der heissen Metalloberflächen, z.B. Turbinenblätter, zu betreiben, die mit den heissen, gasförmigen, die Turbine treibenden Verbrennungsprodukten in Berührung stehen.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Präparat zur Mischung mit Brennstoffen, vor oder während der Verbrennung oder zur Mischung mit Verbrennungsprodukten, so dass die mit den Verbrennungsprodukten in Berührung stehenden Metalloberflächen einer verminderten Korrosion und Aschenablagerung unterliegen, umfassend eine oder mehrere Verbindungen der Elemente Mg, Si, Cr und Cl, wobei die Elemente Mg, Si plus Cr und Cl im Zusatz in einem Gewichtsverhältnis von 1: > 0,5: > 1,0 anwesend sind, und die die Elemente Si und Mg enthaltenden Verbindung(en) im Präparat die Verbindungen SiO₂ bzw. MgO in einem Gewichtsverhältnis von mehr als einem Teil SiO₂ pro Teil MgO in den Verbrennungsprodukten zu bilden vermag bzw. vermag. Ein solches Präparat eignet sich überlegen zur Einverleibung oder Mischung mit Brennstoffen, z.B. fossilen Vanadium- und/oder Natrium als Verunreinigungen enthaltenden Brennstoffen. Besonders bevorzugt sind Präparate, bei denen die die Elemente Silicium und Magnesium enthaltenden oder liefern den Verbindungen in der Lage sind, die Verbindungen SiO₂ bzw. MgO in den heissen, gasförmigen Verbrennungsprodukten in einem Gewichtsverhältnis von 2 oder 3, vorzugsweise über 6 und mehr, z.B. 8 bis 16, zu liefern. Geeignete erfundungsgemäss Präparate ergeben z.B. ein Gewichtsverhältnis der Elemente Mg, Si, Cr und Cl von 1:1 bis 8 : 04 bis 10 : 3 bis 10, insbesondere 1 : 1,5 : 0,5 : 5,5 oder 1 : 2,3 : 1 : 5,5.

Die erfundungsgemässen, die Elemente Mg, Si plus Cr, und Cl im Gewichtsverhältnis von 1: > 0,5: > 1,0 enthaltenden Präparate über 1 können aus vielen organischen oder anorganischen Verbindungen oder Kombinationen derselben, z.B. metallorganischen Verbindungen oder Mischungen anorganischer und organischer Verbindungen, hergestellt werden. So kann z.B. die Magnesiumkomponente der erfundungsgemässen Zusätze praktisch von jeder magnesiumhaltigen Verbindung stammen, die in Berührung mit heissen Verbrennungsprodukten Magnesiumoxid liefern kann. Erfundungsgemäss geeignete magnesiumhaltige Verbindungen zur Bildung der elementaren Magnesiumkomponente umfassen wasserlösliche, anorganische Magnesiumverbindungen, wie Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumnitrat, sowie praktisch wasserunlösliche anorganische Magnesiumverbindungen, wie Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumcarbonat, die magnesiumhaltigen Tome, natürliche oder synthetische Magnesiumsilicate und zahlreiche andere Magnesiumverbindungen.

Ebenfalls für die erfundungsgemässen Präparate geeignete, organische, magnesiumhaltige Verbindungen umfassen Magnesiumacetat, die Magnesiumsulfonate, insbesondere Magnesiummerdölsulfonate, die Magnesiumnaphthenate, die Magnesiumsalze der höher molekularen Carbonsäuren, wie Magnesiumoctoat und Magnesiumoleat. Vorzugsweise wird eine öllösliche, magnesiumhaltige Verbindung verwendet, um dem Präparat die elementare Magnesiumkomponente zu verleihen. Geeignete öllösliche Magnesiumverbindungen umfassen die oben genannten Magnesiumsulfonate, die höher molekularen Carbonsäuren, insbesondere die Magnesiumsalze organischer Säuren, z.B. die höher molekularen, aliphatischen, naphthenischen und Erdölsulfonsäuren einschliesslich Magnesiummerdölsulfonaten, -naphthenaten usw. Zur Herstellung der erfundungsgemässen Präparate ebenfalls geeignet sind die Magnesiumtome einschliesslich der natürlichen und synthetischen Magnesiumsilicate, insbesondere die in Öl dispergierbaren Magnesiumtome, da diese Materialien oder Verbindun-

gen als Quelle sowohl der elementaren Magnesium- als auch Siliciumkomponente des Zusatzes dienen.

Verbindungen, die in den erfundungsgemässen Präparaten die elementare Siliciumkomponente, einschliesslich Siliciumdioxid, liefern, können anorganische oder organische, siliciumhaltige Verbindungen sein, die bei den Verbrennungstemperaturen oder in Anwesenheit in der Verbrennungszone zusammen mit dem Brennstoff bei gemeinsamer oder getrennter Einführung Siliciumdioxid, SiO_2 , liefern. Geeignet sind, wie oben erwähnt, die siliciumhaltigen Tone, die anorganischen Silicate, wie Magnesiumsilicat, sowie Erdalkalisilicate und andere Metallsilicate, einschliesslich chromhaltiger Silicate. Siliciumdioxid selbst ist aufgrund seiner leichten Verfügbarkeit und geringen Kosten eine geeignete Komponente bei der Herstellung des erfundungsgemässen Zusatz-präparates.

Besonders geeignet sind organische, siliciumhaltige Verbindungen, wie die Silicone, z.B. Polysilicone oder Polysiloxane, insbesondere mit einem hohen Gewichtsanteil an SiO_2 , wie die Polysilicone mit mehr als 30 Gew.-%, z.B. 40 bis 62 Gew.-%, SiO_2 .

Ausser den Siliconen sind die niedrigen Alkylsilicate, z.B. die C_{1-6} Alkylsilicate, wie die niedrigen Tetraalkylorthosilicate, sowie gemischte Alkylsilicate und Polysilicate geeignet.

Zweckmässig ist die die elementare Siliciumkomponente des Präparates liefernde Verbindung öllöslich und/oder in Öl dispergierbar. Obgleich, wie oben erwähnt, auch wasserlösliche und/oder in Wasser dispergierbare, siliciumhaltige Verbindungen bei der Herstellung der erfundungsgemässen Präparate ebenfalls geeignet sind. Allgemein umfasst die geeignete, siliciumhaltige Verbindung noch die verschiedenen Halogensilane, wie Dichlorsilan, Trichlorsilan, Silicancyanat, Silicandiimid, Silicanisocyanat, die verschiedenen Kieselsäuren, wie Di- und meta-Kieselsäure, Siliciumacetat, Siliciumsulfide sowie die verschiedenen Siloxane.

Die elementare Chromkomponente des erfundungsgemässen Präparates kann, wie alle anderen elementaren Komponenten, durch anorganische oder organische, chromhaltige Verbindungen geliefert werden. Wie die Silicium- und Magnesiumkomponente des erfundungsgemässen Zusatzes kann die Chromkomponente Cr_2O_3 in den heissen, gasförmigen Verbrennungsprodukten liefern oder in der Verbrennungszone oder bei Verbrennung mit dem die Chromkomponente enthaltenden Brennstoff ein Chromoxid, wie Cr_2O_3 , durch Reaktion oder Zersetzung liefern.

Erfundungsgemäss geeignete Chromverbindungen umfassen anorganische Chromverbindungen, wie CrO_3 und Chromsäure, die Chromsulfate, Chromnitrate, Chromoxychlorid, die Chrombromide, Chromchloride, Ammoniumchromate und Chromsilicid. Weiter geeignet sind organische chromhaltige Verbindungen, wie die Chromnaphthenate, Chromacetat, die Chromkomplexe, Chromoxalat, Chrom-acetylacetonat, Chromsuccinat, Chromooctadecylbernsäureanhydrid, die Chromsalze der höher molekularen, aliphatischen Carbonsäuren, wie Chromoatoat, Chromoleat, und die Chromsalze von Tallölfettsäuren.

Die Chrom liefernde Verbindung ist zweckmässig, wie oben mit Bezug auf die Silicium und Magnesium liefernden Verbindungen der Zusätze erwähnt, öllöslich oder -dispergierbar, obgleich auch wasserlösliche oder -dispergierbare Chromverbindungen geeignet sind. Wie die Magnesiumsilicate, die sowohl die Magnesium- als auch Siliciumkomponente liefern, können Chromchloride die Chrom- und Chlor-komponente der Zusatzpräparate liefern; oder z.B. mit Magnesium gemischte Chromsalze können auch in einer Verbindung zwei, drei oder mehrere der elementaren Komponenten der erfundungsgemässen Brennstoffzusätze liefern, z.B. Ma-

gnesium, Chrom und/oder Chlor, oder Magnesium, Chrom und/oder Silicium.

Die verbleibende Komponente des erfundungsgemässen Präparates, nämlich Chlor, kann, wie erwähnt, leicht durch Verbindungen geliefert werden, die ein anderes erfundungsgemäss vorhandenes Element enthalten, wie Magnesiumchlorid, Chromchloride, Silicium und Chlor enthaltende Verbindungen, wie Siliciumtetrachlorid. Gewöhnlich umfassen die erfundungsgemäss geeigneten, chlorhaltigen Verbindungen neben den genannten auch andere anorganische und organische, chlorhaltige Verbindungen. Besonders geeignet sind die chlorierten Kohlenwasserstoffe, z.B. chlorierte, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie chlorierte C_{1-10} Alkane, und chlorierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. chlorierte aromatische C_{6-18} Kohlenwasserstoffe einschliesslich Benzol, Toluol und den Xylenen, z.B. o-Dichlorbenzol, und andere, chlorierte alkylsubstituierte, aromatische, aliphatische oder Alkylkohlenwasserstoffe. Neben o-Dichlorbenzol besonders geeignet ist das chlorierte C_2 Alkan 1,1,1-Trichloräthan. Diese Verbindung liefert nicht nur eine zweckmässige Chlorquelle bei der Herstellung der erfundungsgemässen Zusatzpräparate, sondern ist auch leicht in flüssigen Brennstoffpräparaten auf Erdölbasis löslich und zeigt eine ausgezeichnete Lösungsmittelkraft, insbesondere in Kombination mit Erdöl-naphthafraktionen, für Verbindungen, wie Polysilicone und Chromnaphthenate und Magnesiumsulfonate, die zur Herstellung der Präparate besonders geeignet sind. Weiter geeignet sind halogenierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, o-Dichlorbenzol, und andere chlorierte Benzole, Xylole und Toluole.

Obgleich, wie oben erwähnt, die die verschiedenen elementaren Komponenten Mg, Si, Cr und Cl in den erfundungsgemässen Präparaten liefernden Verbindungen getrennt oder gemeinsam in den Brennstoff vor dessen Verbrennung oder getrennt oder gemeinsam in Mischung mit dem Brennstoff unmittelbar vor der Verbrennung oder getrennt oder gemeinsam während der Verbrennung des Brennstoffes in die Verbrennungszone eingeführt werden können, werden die erfundungsgemässen Präparate vorzugsweise in solcher Form hergestellt oder gemischt, dass die leicht im Brennstoff oder den flüssigen Kohlenwasserstoff- oder Erdölbrennstoffen in Destillat-, Restkohlenwasserstoffbrennstoff- oder Rohölform einverlebt werden können oder in diesen dispergierbar oder löslich sind. Die Verbindungen zur Bildung von Mg, Si, Cr und Cl im gewünschten Gewichtsverhältnis sind vorzugsweise öllöslich oder -dispergierbar. Das erhaltene Präparat kann daher leicht in den gewünschten Verhältnissen mit Brennstoffölen dispergiert oder stabil gemischt werden. Zweckmässig wird zu diesem Zweck ein mit flüssigen Kohlenwasserstoffbrennstoffen, insbesondere flüssigen Erdölbrennstoffen, Rest- oder Destillatfraktionen oder deren Mischungen oder Rohölen verträgliches oder mischbares Lösungsmittel verwendet.

Geeignete Lösungsmittel mit Lösungsmittelkraft z.B. für ein Polysilicon mit hohem SiO_2 Gehalt, Magnesiumsulfonate, wie die Magnesiumerdölsulfonate, und Chromnaphthenat, die noch mit der bevorzugten, Chlor liefernden Verbindung 1,1,1-Trichloräthan mischbar sind, sind die Erdölnaphthafraktionen, insbesondere die Schwerölnaphthafraktionen. Besonders geeignet sind die letzteren mit einem Siedebereich zwischen 93 °C bis 205 °C. oder darüber und darunter. Von diesen Schwerölnaphthafraktionen werden aromatische schwere Naphthafraktionen mit einem Aromatengehalt über 30 Gew.-% bevorzugt, die zweckmässig eine Hauptgewichtsmenge, z.B. zwischen 50 bis 80 Gew.-% oder mehr, an Naphtha enthalten. Diese im Lösungsmittel geeigneten, schweren, aromatischen Naphthafraktionen haben einen Siedebereich von 107–343 °C. Aromatische Lösungsmittel sind nicht not-

wendig, werden jedoch bevorzugt, wobei praktisch jedes Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel geeignet ist.

Bei der Herstellung der erfundungsgemässen Präparate machen die die Elemente Mg, Si, Cr und Cl liefernden Komponenten zweckmässig einen möglichst hohen Gewichtsprozentsatz des Präparates aus. Dies ist zweckmässig, da bereits durch ein kleineres Volumen (oder Gewichtsmenge) dieser Präparate eine wesentliche Wirkung erzielt wird.

Vorzugsweise machen die die elementaren Komponenten liefernden Verbindungen vorzugsweise eine Hauptgewichtsmenge des Präparates aus, wobei der restliche Anteil aus anderen Materialien, z.B. oberflächenaktiven Mitteln, wie Netzmitteln, besteht, die notwendig sein können, um die Verbindung in Lösung oder stabiler Dispersion zu halten. Der Lösungsmittelanteil der Brennstoffzusatzpräparate, z.B. die schwere Naphthafraktion, die keine elementaren Komponenten Mg, Si, Cr und Cl liefert, sollte vorzugsweise nicht mehr als etwa 15 bis 30 Gew.-%, jedenfalls nicht mehr als 50 Gew.-%, des Präparates ausmachen. Der restliche Gewichtsprozentsatz des Zusatzpräparates sollte aus Mg, Si, Cr und Cl liefernden Komponenten in den oben beschriebenen Verhältnissen bestehen.

Obgleich das erfundungsgemäss bevorzugte Lösungsmittel im wesentlichen eine 50:50 Gew.-Mischung aus einer schweren aromatischen Naphthafraktion und 1,1,1-Trichloräthan ist, können auch andere Lösungs- oder Verdünnungsmittel verwendet werden, wie minderwertige Brennstoffe einschliesslich Restöl sowie Erdöldestillatfraktionen, wie Kerosine, Fraktionen mit einem Gasölsiedebereich, Dieselöl sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylole, Naphthaline oder Alkylnaphthaline. Diese anderen Lösungs- oder Verdünnungsmittel dienen dem besseren Mischen der Zusätze in das zu verbrennende Brennstofföl. Weiter geeignet sind aromatische Kohlenwasserstofffraktionen, die von Erdöl hergeleitet, synthetisch hergestellt oder von Kohleteer durch Destillation weicher Kohle hergeleitet sind. Wie erwähnt, sind die entsprechenden chlorierten Kohlenwasserstofffraktionen nicht nur aufgrund ihrer hohen Lösungsmittelkraft geeignet, sondern weil sie auch die elementaren Chlorkomponente bei der Herstellung der Präparate liefern.

Wie erwähnt, sollten die die elementaren Komponenten Mg, Si, Cr und/oder Cl liefernden Verbindungen eine Hauptmenge des Zusatzpräparates, vorzugsweise mindestens 30 bis 50 Gew.-%, und möglicherweise bis zu 100 Gew.-% ausmachen.

Wird das erfundungsgemäss Präparat bei der Verbrennung zum Schutz von Metalloberflächen vor Korrosion oder Zerstörung durch Berührung mit heißen Verbrennungsgasen verwendet, dann kann er getrennt oder mit dem Brennstoff in die Verbrennungszone oder direkt in die Verbrennungsgase in möglichst geringer Menge, bezogen auf den Brennstoff, eingeführt werden. So enthält z.B. ein Brennstoffpräparat, z.B. eine Destillat- oder Restfraktion, eine gemischte Destillat- und Restfraktion oder ein Rohöl, eine geringe Menge des Präparates, das die Elemente oder diese Elemente Mg, Si, Cr und Cl liefernden Komponenten enthält, und zwar in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa 5 Gew.-%, z.B. 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Brennstoff. Enthält der Brennstoff eine wesentliche Menge aschenbildender Bestandteile oder Verunreinigungen, wie V und/oder Na, dann benötigt er im allgemeinen höhere Mengen an erfundungsgemässem Präparat als ein Brennstoff mit niedrigem Aschen- oder V und/oder Na Gehalt.

Die in Bezug auf den Brennstoff verwendete Zusatzmenge sollte ausreichen, um mindestens etwa 0,05 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,0 Gew.-%, kombiniertes SiO_2 und MgO pro Gew.-Teil Asche im Brennstoff zu ergeben.

Obgleich die erfundungsgemässen Präparate besonders für

fossile Brennstoffe, wie auf Kohle und/oder Erdölbasis, oder solchen die von Kohle und Erdöl hergeleitet werden, insbesondere deren Restfraktionen mit einem relativ hohen Aschengehalt und/oder Vanadium- und/oder Natriumverbindungen als Verunreinigungen vorgesehen sind, können sie auch bei der Verbrennung verschiedener fester, fossiler Brennstoffe, wie Kohle, hoch- oder minderwertiger Art, Koks einschliesslich Erdölkoks, verwendet werden, die pulverisiert und verbrannt oder nach der Pulverisierung mit einem Erdölbrennöl in Form einer Rest- und/oder Destillatfraktion gemischt und dann verbrannt werden.

Die erfundungsgemässen Präparate sind besonders geeignet in der Verbrennung von Erdölbrennstoffen in Form von deren Rest- oder Destillatfraktionen, insbesondere 15 Brennstoffölen mit einem Gehalt über 0,5 ppm V, z.B. 3–50 ppm V oder mehr. Bekanntlich passiert es häufig, dass ein Brennstofföl mit Natriumverbindungen, z.B. als Salz, aus der Umwelt oder bei der Handhabung, verunreinigt wird. Die kombinierte Verunreinigung mit Vanadium und Natrium eines Brennstoffes, insbesondere eines Brennstofföles, zur Verwendung im Betrieb einer Gasturbine ist im Hinblick auf die Korrosion und Ablagerung von V und Na enthaltenden Verbindungen auf den mit den heißen Verbrennungsgasen in Berührung stehenden Metalloberflächen bei hoher Temperatur 25 besonders schwerwiegend. Selbst wenn Natrium unmittelbar vor der Verbrennung nicht im Brennstofföl anwesend war, kann es aus der zur Verbrennung verwendeten Luft, z.B. aus einem Salzwasserspray in der Verbrennungsluft, aufgenommen werden, so dass – obgleich der Brennstoff von Natrium- oder Salzverunreinigungen praktisch frei ist – die gasförmigen 30 Verbrennungsprodukte wesentliche Natriummengen enthalten, und zwar durch Einverleibung von NaCl enthaltendem Salzwasserspray mit der im Verbrennungsverfahren verwendeten Luft. Die erfundungsgemässen Präparate sind, wie erwähnt, besonders geeignet, eine Korrosion aufgrund von V und Na Verunreinigungen im Brennstoff oder den Verbrennungsprodukten zu bekämpfen.

Die erfundungsgemässen Präparate eignen sich besonders 40 beim Betrieb einer Gasturbine, in welchem deren Metalloberflächen, wie Flügel oder Blätter einer relativ hohen Temperatur von mindestens etwa 760 °C, z.B. zwischen 870 bis 985 °C, ausgesetzt werden. Die Gasturbine wird zweckmässig bei möglichst hoher Temperatur betrieben. Bei Verwendung eines Brennstoffes mit wesentlichen Mengen an V und/oder Na 45 als Verunreinigungen war es jedoch bisher nicht möglich, die Gasturbinen bei Blatt- oder Metalltemperaturen von 870 °C oder mehr zu betreiben. Durch Einsatz der erfundungsgemässen Präparate können Brennstofföle, z.B. Rohöle und Restöle mit Va und Na Verunreinigungen, die dann in den heißen 50 gasförmigen Verbrennungsprodukten wieder erscheinen, zum Betrieb von Gasturbinen bei Metall- oder Blatttemperaturen über 985 °C und über lange Zeit ohne Korrosion oder Zerstörung der den heißen Verbrennungsgasen ausgesetzten Metalloberflächen verwendet werden. Die erfundungsgemässen Präparate und ihre Verwendung beim Betrieb von Gasturbinen bei hoher Temperatur ist daher im Hinblick auf die mögliche Verwendung von Brennstoffen mit V und/oder Na Verunreinigungen ein wesentlicher technischer Fortschritt.

Die Vanadiumverunreinigung in Erdölbrennstoffen hängt 60 nicht nur von der Quelle der letzteren, d.h. dem Ursprungsort des Rohöles, sondern auch von Verarbeitungs- oder Raffinierungsverfahren ab, denen der Brennstoff vor seiner Verwendung unterzogen wurde. Rohöle enthalten unterschiedliche Mengen an Vanadiumverunreinigungen, z.B. von nur 0,1 bis 0,5 ppm (Gew.) bis zu 3 bis 10 oder sogar bis 60 ppm (Gew.) 65 Vanadium. Die Rohöle können auch merkliche Natriumverunreinigungen, gewöhnlich als Natriumchlorid, von nur 0,5 ppm bis 10 bis 100 ppm (Gew.) und mehr enthalten.

Selbst bei relativ geringem Gehalt, z.B. etwa 5 ppm V und 3 ppm Na, eines Rohöles, zeigen sich beim Betrieb einer Gasturbine durch Verbrennung dieser Brennstoffe bei Betriebs- oder Metalltemperaturen von etwa 925 bis 985 °C erhebliche Schwierigkeiten, weshalb ein solcher Betrieb unter solchen Bedingungen bisher nicht möglich war. Die erfindungsgemäßen Präparate ermöglichen jedoch eine wesentlich erhöhte Turbinenlebensdauer und eine wesentlich verringerte Metallkorrosion und -zerstörung, wenn man sie in Erdölbrennstoffe einverleibt, die die obigen Va und Na Mengen, z.B. 1 bis 20 ppm V und 1 bis 20 ppm Na, enthalten und zum Betrieb einer Gasturbine bei einer Metalltemperatur um 985 °C verwendet werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung. Die Tests zeigen die Eignung der erfindungsgemäßen Präparate, insbesondere bei Zugabe zu mit Na und V verunreinigten Brennstoffen. Verschiedene Tests erfolgten an Metallproben in einer besonderen Anlage, um die Bedingungen zu simulieren, die die Gasturbinenblätter tatsächlich auszuhalten haben. Die Testvorrichtung ist in Paper No. 70-WA/CD-2, einer ASME Veröffentlichung des Jahrestreffens der American Society of Mechanical Engineers am 30. Nov. bis 3. Dez. 1970 in New York mit dem Titel «Laboratory Procedures for Evaluating High-Temperature Corrosion Resistance of Gas Turbine Blades» beschrieben. In den Tests wurden Metallproben aus Udimet 500 (U-500), eine Co, Cr, Al und Ti enthaltende Nickellegierung und einer Cu, Ni und W enthaltenden Kobaltlegierung X-45 verwendet, die in der obigen Veröffentlichung beschrieben sind. Andere, in den Tests verwendete Legierungen waren Inco 738, eine Nickel- und Chrom-Legierung, und Inco 713C, eine weitere bei hoher Temperatur oxidationsbeständige Legierung. Bei den Tests wurde ein arabisches Rohöl simulierendes Brennstofföl mit 5 ppm V und 3 ppm Na verwendet. Das Brennstofföl wurde so verbrannt, dass die Legierungsproben einer mit den Verbrennungsprodukten in Berührung stehenden, auf 985 °C gehaltenen Metalltemperatur ausgesetzt wurden. Bei den Tests wurde die Korrosion oder Oberflächenzerstörung der getesteten Metallproben nach einer bestimmten Zeit untersucht und durch Messen des Gewichtsverlustes in mg der Testprobe pro cm^2 und Eindringen in das Legierungssubstrat ausgewertet.

Zur Herstellung der in den Test verwendeten Präparate wurde eine Mischung aus 21 Gew.-Teilen eines schweren aromatischen Naphtha, 21 Gew.-Teilen 1,1,1-Trichloräthan, 26 Gew.-Teilen Polysilicon mit einem SiO_2 Gehalt von etwa 58% und 32 Gew.-Teilen Erdölmagnesiumsulfonat verwendet. Die erhaltene Mischung entsprach 15 Gew.-Teilen SiO_2 , 5 Gew.-Teilen MgO und etwa 17 Gew.-Teilen Cl. Ferner wurde dem Brennstoff Chromnaphthenat in einer solchen Menge zugegeben, dass sich ein Gewichtsverhältnis von Chrom zum im Brennstoff enthaltenen Na von 5:1 ergab.

Bei einem Oxidationstest mit Legierungsproben ohne Zusatz und ohne Anwesenheit von V oder Na im Brennstoff nach 50 std in den Verbrennungsgasen bei einer Metalltemperatur von 985 °C zeigte die Testprobe aus U-500 einen Gewichtsverlust von 9,5 mg/cm^2 . Die Testprobe aus X-45 zeigte nach 50 std unter denselben Bedingungen einen Verlust von 11 mg/cm^2 . Nach 150 std zeigte die Legierung X-45 einen Verlust von 18 mg/cm^2 und die Probe aus U-500 von 16 mg/cm^2 . Diese Testergebnisse sind Kontrollergebnisse und zeigen die Oxidationsbeständigkeit der Testlegierung bei 985 °C in Verbrennungsprodukten aus einem sauberen, nicht verunreinigten Erdöldestillatbrennstoff.

Es wurden Korrosionstests durchgeführt, bei denen in das simulierte Rohöl mit 5 ppm V und 3 ppm Na ein Brennstoffzusatz der in der US PSS 3 817 722 und 3 994 699 einschließlich einer Chromkomponente, wie Chromnaphthenat, einverleibt worden war. Bei einem Test wurde ausreichend Zusatz in

den Brennstoff einverleibt, dass sich in den Verbrennungsprodukten ein Mg/V Gewichtsverhältnis von 3:1, ein $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ Gewichtsverhältnis von 3:1 und ein Gewichtsverhältnis von Silicium plus Chrom zu Natrium von 16,7:1 ergab, wobei sich Si plus Cr aus 11,7 Teilen Si und 5 Teilen V ergaben. Ein zweiter Test erfolgte mit einem Mg:V Gewichtsverhältnis von 6:1, einem $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ Gewichtsverhältnis von 3:1 und einer entsprechenden Erhöhung des Si plus Cr zu Na Gewichtsverhältnisses auf 28,4:1, um die Wirkung einer weiteren Zusatzkonzentration zu untersuchen, da die Korrosion der Legierungs- testproben nach Berührung mit den erhaltenen Verbrennungsprodukten für eine Dauer von etwa 100 std bei 985 °C so katastrophal war, dass sie nicht mehr messbar war. Nach 50 std betrug der Gewichtsverlust etwa 200 mg/cm^2 , und bei 15 der Probe aus Legierung U 500 auf Nickelbasis wurde ein radiales oder maximales Eindringen in das ursprüngliche Metall von 0,114 mm während der Testdauer festgestellt. Bezuglich der Bedeutung und Messung der radialen Vertiefung oder des Eindringens vgl. den Artikel von P.A. Bergman et al «Development of Hot-Corrosion-Resistant Alloys for Marine Gas Turbine Service», ASTM Special Technical Publication Nr. 421 des 96. Jahrestreffens der American Society for Testing and Materials, 1966, der hiermit in die vorliegende Anmeldung mitaufgenommen wird. Eine Untersuchung der Proben aus diesem Test zeigte, dass das Metallversagen fast vollständig einer beschleunigten Oxidation (Vanadatangriff) zuzuschreiben war, wobei nur eine geringfügige Sulfidierung festgestellt wurde. Die erhöhte Zusatzmenge im zweiten obigen Test, der aufgrund von Temperaturkontrollproblemen 30 nach etwa 70 std. abgebrochen wurde, ergab bei der visuellen Untersuchung eine gewisse Verminderung der Korrosion des ersten Tests.

Die Verdoppelung des Mg/V Gewichtsverhältnisses von 3:1 auf 6:1 war günstig, ergab jedoch keine entscheidend verbesserte Korrosionsinhibition, und aufgrund dieser Tests wurde der Betrieb mit derartigen V und Na enthaltenden Brennstoffen bei 985 °C Metalltemperatur, selbst mit den obigen Zusätzen, als unmöglich angesehen.

Bei einem anderen Test mit einem erfindungsgemäßen 40 Präparat wurde ausreichend Präparat in den Brennstoff einverleibt, um ein Mg:V Gewichtsverhältnis von 3:1, ein $\text{SiO}_2:\text{MgO}$ Gewichtsverhältnis von 3:1, ein Si plus Cr Gewichtsverhältnis von 16,7:1, aus 11,7 Si und 5 Cr, und ein Cl:V Gewichtsverhältnis von 16,7:1 zu ergeben. Die Zusatzkonzentration in diesem Test war identisch mit dem ersten Test, wobei jedoch der Zusatz elementares Chlor enthielt. Als Brennstoff wurde wiederum ein simulierte arabisches Rohöl mit 5 ppm V und 3 ppm Na verwendet. Nachdem die Legierungsproben 96 std den heißen Verbrennungsprodukten bei einer Metalltemperatur von 985 °C ausgesetzt waren, zeigte die U-500 Probe einen Korrosionsgewichtsverlust von nur 4,0 mg/cm^2 und die X-45 Probe von nur 6,0 mg/cm^2 . Diese Testdaten zeigen nach etwa 100 std weniger als 50% Korrosion bei Legierung U-500 im Vergleich zur selben Legierungsprobe, die viel kürzere Zeit (die Hälfte) den Oxidationsbedingungen ausgesetzt wurde. Praktisch dieselben Ergebnisse erzielte man bezüglich Legierung X-45. Beim Auswerten der anderen Testlegierungen mit dem das erfindungsgemäße Präparat enthaltenden Brennstoff nach 96 std bei 985 °C zeigte Legierung IN-738 nur einen Gewichtsverlust von 2,5 mg/cm^2 und Legierung 713C von nur 2,3 mg/cm^2 .

Keine Legierung auf Nickelbasis zeigte die Bildung von Löchern («pitting») oder merkliche Zeichen einer Sulfidierung. Die U-500 Probe zeigte eine radiale Vertiefung von 0,02 65 mm im Vergleich zu 0,114 mm im identischen Test ohne Zugabe von elementarem Chlor, und die Natur der Ablagerungen veränderte sich entscheidend bei Verwendung des erfindungsgemäßen Präparates. Ohne Chlorzugabe waren die auf

der Vorderseite der Testproben gebildeten Ablagerungen schwerer und härter als auf der Rückseite, während die Chlorzugabe zu einer gleichmässigen Verteilung der Ablagerung über die gesamte Oberfläche der Testprobe ohne Akkumulierung auf der Vorderseite, die gewöhnlich aufgrund des Aufpralles festgestellt werden; die Ablagerungen waren weich und vollständig pulverig und konnten leicht von den Metallproben abgestaubt werden, ohne dass sich Zeichen irgendwelcher, zu irgendeinem Zeitpunkt geschmolzener Ablagerungen zeigten.

10

Die Ergebnisse dieser Tests sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst, die die erhebliche Verbesserung durch Verwendung des erfindungsgemässen Präparates bei den Möglichkeiten zum Betrieb von Gasturbinen mit vanadium- und natriumhaltigen Brennstoffen bei Temperaturen zeigen, die bisher mit einer gleichzeitigen Erhöhung des Energieausstosses und Leistung nicht als möglich erachtet worden sind.

Tabelle

Metalltemperatur: 985 °C

Test Zusammensetzung d. Zusatzes

Nr.	Elemente	SiO ₂ /MgO Äquivalentverhältn.	Brennstoffqualität		Na/V	Zusatz/Brennstoff-Verhältnisse			
			ppm Vanadium	Natrium		Verh.	Mg/V	(Si + Cr) Na	Cl/V
1	Mg:Si:Cr	3/1	5	3	0,6/1	3/1	16,7/1	--	
2	Mg:Si:Cr	3:1	5	3	0,6/1	6/1	28,4/1	--	
3	Mg:Si:Cr:Cl	3/1	5	3	0,6/1	3/1	16,7/1	16,7/1	

Test Nr.	Dauer std	Korrosionsdaten				rad. Vertie- fung; mm U-500	Ablagerungen	
		Gewichtsverlust; mg/cm ²	U-500	713C	IN-738	X-45		
1	50	9,5			11,0		schwarze, pulverige Ablagerung; Vorderseite: schwerer und etwas härter	
	150	16,0	8,5	17,5	18,0	0,114		
2	50	200			katastrophal		weiche pulverige, über der gesamten Oberfläche vollständig einheitliche Ablagerung.	
	150		(1)		katastrophal			
3	70*					0,02		
	96	4,0	2,3	2,5	6,0			

Die Verbindungen können auch in Pulverform verwendet werden, oder in flüssiger Form, wenn die Verbindungen bei Zimmertemperatur oder leicht erhöhter Temperatur und Druck in flüssigem Zustand vorliegen. Sie können auch gasförmig angewendet werden.

In dieser Form können die Verbindungen direkt in den Brennstoff vor dessen Verbrennung oder direkt in die Verbrennungskammer, z.B. in Mischung mit der Verbrennungsluft oder getrennt von dieser oder in die Verbrennungsprodukte vor ihrem Eintritt in die Turbine eingeführt werden, wodurch die oben beschriebenen Vorteile erzielt werden.

In der obigen Tabelle bedeuten

(1) geschätzte Korrosion – etwa die Hälfte von Test Nr. 1

*Test nach 70+ Std aufgrund von Temperaturkontrollproblemen beendet.

Die obigen Tests zeigen deutlich die grosse Überlegenheit des erfindungsgemässen, Mg, Si, Cl und Cr enthaltenden Präparates zur Einverleibung in einen Brennstoff, z.B. für Gasturbinen, zur Verringerung von Korrosion und Ablagerungen aufgrund aschenbildender Verunreinigungen, insbesondere V und Na, im Brennstoff.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Präparate können die die elementaren Komponenten Mg, Si, Cr und Cl liefernden Verbindungen des Präparates in einer oder mehreren Verbindungen enthalten sein. Diese Verbindungen können öllöslich oder öldispersierbar sein, wodurch die erfindungsgemässen Zusatzpräparate in einem Öl oder einer flüssigen Kohlenwasserstofflösung verwendet und leicht mit dem

Brennstofföl gemischt oder in dieses einverleibt werden können. Die das erfindungsgemässen Präparat bildenden Verbin-

40 dungen können auch praktisch alle wasserlöslichen oder -dispersierbar sein; in diesem Fall können sie in Form einer Wasserlösung oder -dispersion vorliegen. Wenn weiterhin die Verbindungen teilweise wasserlöslich und teilweise wasserunlöslich oder alle wasserunlöslich sind, dann kann eine stabile

45 wässrige Dispersion der wasserunlöslichen Verbindungen verwendet werden. Sind die Verbindungen teilweise öllöslich und teilweise wasserlöslich, dann kann der Zusatz in Form einer Öl-in-Wasser-Dispersion oder einer Wasser-in-Öl-Emulsion verwendet werden. Gegebenenfalls können z.B. Lösungen,

50 Dispersionen oder Emulsionen einer oder mehrerer Verbindungen hergestellt werden und getrennt unter solchen Bedingungen verwendet werden, dass sie insgesamt die gewünschte Menge elementarer Komponenten an Mg, Si, Cr und Cl gemäss der vorliegenden Erfindung ergeben.

55 Die Verbindungen können auch in Pulverform verwendet werden, oder in flüssiger Form, wenn die Verbindungen bei Zimmertemperatur oder leicht erhöhter Temperatur und Druck in flüssigem Zustand vorliegen. Sie können auch gasförmig angewendet werden.

60 In dieser Form können die Verbindungen direkt in den Brennstoff vor dessen Verbrennung oder direkt in die Verbrennungskammer, z.B. in Mischung mit der Verbrennungsluft oder getrennt von dieser oder in die Verbrennungsprodukte vor ihrem Eintritt in die Turbine eingeführt werden,

65 wodurch die oben beschriebenen Vorteile erzielt werden.