

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89890256.4**

51 Int. Cl.⁵ **C10L 10/00, C10L 9/10,**
C10L 1/10

22 Anmeldetag: **29.09.89**

30 Priorität: **03.10.88 AT 2441/88**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.05.90 Patentblatt 90/20

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Lang & Co., chemisch-technische**
Produkte Kommanditgesellschaft
Herzog Friedrichplatz 1
A-3001 Mauerbach/Wien(AT)

72 Erfinder: **Kaes, Gertrude, Dipl.-Ing.**
Kohlmarkt 1
A-1010 Wien(AT)

74 Vertreter: **Puchberger, Rolf, Dipl. Ing. et al**
Patentanwälte Dipl. Ing. Rolf Puchberger
Dipl. Ing. Georg Puchberger Singerstrasse
13
A-1010 Wien(AT)

54 **Wässrige Verbrennungskatalysatoren sowie Brennstoffe.**

57 Die Erfindung betrifft eine wäßrige Katalysatorlösung zur verbesserten Verbrennung von Kohlenstoff und/oder Kohlenwasserstoff enthaltenden Stoffen, wie Heizöle, Heizgase und feste Brennstoffe und/oder zur Entfernung von Ruß- oder Teerablagerungen auf Oberflächen des Brennraumes und ist in erster Linie dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Katalysatorlösung einen pH-Wert von mindestens 7 aufweist und in katalytisch wirksamer Menge vierwertiges Cer (Ce^{4+}) und Alkali-, Erdalkali- und/oder Magnesiumverbindungen, die nach ihrer Verbrennung oder thermischen Zersetzung alkalisch reagieren, sowie Komplexmierungsmittel für dieses Ce^{4+} enthält.

Weiters betrifft die Erfindung einen flüssigen oder festen Brennstoff, insbesondere Heizöl oder Kohle, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er die wäßrige Katalysatorlösung in einer Menge enthält, daß der Ce^{4+} -Gehalt zwischen 1 und 100 ppm, bevorzugt zwischen 35 und 35 ppm, bezogen auf die Brennstoffmenge, liegt.

EP 0 368 834 A1

Die Erfindung betrifft wäßrige Verbrennungskatalysatoren zur verbesserten Verbrennung von Kohlenstoff und/oder Kohlenwasserstoff enthaltenden Stoffen, wie Heizöle, Heizgase und feste Brennstoffe und/oder zur Entfernung von Ruß- oder Teerablagerungen auf Oberflächen des Brennraumes. Weiters betrifft die Erfindung die Anwendung derartiger Katalysatorlösungen und Brennstoffe.

Zur Vermeidung von Rußablagerungen auf feuerseitigen festen Oberflächen ist eine möglichst vollständige Verbrennung der eingesetzten kohlenstoff- und kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffe notwendig. Dies kann durch einen hohen Luftüberschuß erreicht werden, d.h. daß wesentlich mehr Luft den Brennstoffen zugeführt wird als zu deren stöchiometrischer Verbrennung notwendig ist. Das bringt zwar eine Verbesserung der vollständigen Verbrennung, aber auch gleichzeitig den Nachteil eines unwirtschaftlichen Einsatzes der Brennstoffe mit sich, da unnötig große Mengen an Luft aufgeheizt werden müssen und die Menge heißer Abgase erhöht wird. Man ist daher bemüht, die Verbrennung von kohlenstoff- und kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen ohne Rußbildung bzw. Minimierung derselben bei nahstöchiometrischer Verbrennung zu gestalten, was in der Praxis naturgemäß nicht vollständig bzw. nicht immer gelingt. Auch durch eine allmähliche Veränderung der Düsen einspritzung bei flüssigen Brennstoffen wird eine anfänglich perfekte Verbrennungseinstellung negativ beeinflusst und die Rußbildung verstärkt.

Rußbildung benachteiligt die Verbrennung sowohl durch den Verlust an Wärmebildung als auch durch die verringerte Wärmeübertragung, da Ruß eine hohe thermische Isolierwirkung aufweist.

Seit langer Zeit wird daher der Einsatz von Verbrennungskatalysatoren vorgenommen, um sowohl die Bildung von Ruß zu verhindern bzw. zu minimieren als auch bereits gebildete Ablagerungen von Ruß und Teer bei möglichst niedrigen Temperaturen wieder abzubrennen. Die verbesserte Verbrennung von bereits gebildeten Teeren und Ruß wird am wirksamsten durch Übergangsmetallverbindungen erzielt, welche bekanntlich in verschiedenen Wertigkeiten vorkommen. Bisher hauptsächlich verwendete Metallverbindungen sind solche von Kupfer, Mangan, Kobalt, Zink und Chrom (Chromate). Insbesondere Kupferverbindungen bzw. metallische Kupferpulver senken die Verbrennungstemperatur von Ruß und Teeren beträchtlich ab. Sie haben jedoch den Nachteil, als giftige Bestandteile im Abgas zu agieren, sowie eine wesentlich verstärkte Korrosionsgefahr auf Eisenwerkstoffen zu bewirken. Kupfer ist in der elektrochemischen Spannungsreihe wesentlich positiver als Eisen, sodaß sich bei Kupferniederschlägen auf den in der Wärmetechnik üblicherweise verwendeten Eisenwerkstoffen Lokalelemente bilden, welche die ei-

senhaltigen Konstruktionsteile korrodieren. Dies wird durch das Vorhandensein von Schwefelsäure bzw. Schwefeliger Säure, welche sich bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen bilden, noch wesentlich verstärkt.

Zinkverbindungen sind weniger giftig als Kupfer und stellen auch keine wesentliche Korrosionsgefahr für Eisenwerkstoffe dar, sind jedoch als Verbrennungskatalysator für Ruß und Teere praktisch kaum wirksam.

Chrom wurde bisher für vorliegende Zwecke hauptsächlich in Form von Chromaten eingesetzt, um sowohl von der verbrennungskatalytischen Wirkung des Metallions zu profitieren als auch das Oxidationspotential der Chromate auf Kohlenstoff auszunützen. Infolge der krebserregenden Wirkung einiger Chromverbindungen scheiden diese jedoch nach den heutigen Umweltschutzanforderungen aus. Dasselbe gilt für Nickel- und Kobaltverbindungen, obwohl insbesondere Kobalt in der Lage ist, eine gute verbrennungskatalytische Wirkung auszuüben.

Auch Mangan, insbesondere als Permanganat, hat gute verbrennungskatalytische Eigenschaften und mit $-1,70$ Volt als $MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-$ ein hohes Oxidationspotential, jedoch sind Manganverbindungen ebenfalls giftig und sogar als kanzerogenverdächtig eingestuft worden.

Ein ungiftiges Übergangsmetall stellt Eisen dar, welches in öllöslicher Form (Eisenseifen, Ferrocen z.B.) als Verbrennungskatalysator bei flüssigen Brennstoffen häufig eingesetzt wird. Auch die Einspritzung von wäßrigen Eisensalzlösungen, wie Eisensulfate, in die Flamme wurde vorgeschlagen bzw. gehandhabt. Trotz dieser positiven Eigenschaften für die Verbrennungskatalyse stellten Eisenverbindungen ein ungenügendes Werkzeug dar, um bereits gebildeten Ruß und Teere zu verbrennen. Der Grund liegt in dem relativ niedrigen Oxidationspotential von 3-wertigen Eisenverbindungen, nämlich $-0,77$ Volt $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$.

Auch Calciumverbindungen - wobei Calcium als Erdalkali bekanntlich kein Übergangsmetall darstellt - wurden zur Beseitigung von Rußablagerungen empfohlen. Calcium hat eine nur geringfügige verbrennungskatalytische Wirkung und dürfte eine solche überhaupt nur bei hohen Verbrennungstemperaturen durch Bildung von Hydroxylionen in der Flamme ausüben. Als Erdalkali weist es jedoch eine Neutralisationswirkung auf Schwefel- und Schwefeliger Säure auf, soweit es nicht an thermisch stabile und unverbrennbare Anionen gebunden ist.

Als metallionenfreies Reinigungsmittel für feuerseitige Kohlenstoffbeläge wurde weiters Wasserstoffperoxid verwendet. Dieses Oxidationsmittel wird auch in Verbindung mit freien Alkalien, wie Alkalihydroxide, -carbonate und -silikate empfohlen,

wobei die Oxidation des Russes durch H_2O_2 und die Säureneutralisierung durch die starken wäßrigen Alkalilösungen erfolgt; eine verbrennungskatalytische Wirkung tritt nicht auf.

Beispiele für veröffentlichte Druckschriften sind die GB-PS 1 252 624 für Wasserstoffperoxid und starke wäßrige Alkalilösungen, DE-OS 3 023 520 für die Zugabe von Calciumverbindungen (Calciumphosphate in Pulverform), DE-PS 2 413 520 für Entrußungsmittel auf Basis von Metallverbindungen enthaltend Kupferpulver, US-PS 4 287 090 für wäßrige katalytisch aktive Metallsalzlösungen bestehend aus Manganacetat, Calciumnitrat und Kupferacetat, DE-OS 2 911 259 als Mittel zur feuerseitigen Reinigung mit Alkalijodat oder Alkali-perjodatlösungen zusammen mit Kupfercarbonat als Oxidationshilfe und Ammoniak oder Alkalicarbonat zur Neutralisierung saurer Aschebestandteile.

Als chemische Rußvernichter wurden Kaliumnitrat und Ammoniumnitrat in der DE-OS 2 228 467 (ohne katalytische Verbrennungswirkung) genannt. In der GB-PS 1 303 552 werden Ammoniumnitrat neben Kaliumnitrat und/oder Natriumnitrat zur Bindung und Kondensierung von Schwefelsäure aus den Verbrennungsabgasen empfohlen.

Auch in einer Reihe anderer feuerseitiger Reiner von Heizflächen werden zur Beseitigung der Ruß- und Teeranteile unterstützende Oxidationsmittel bzw. katalytische Verbrennungshilfen wie Ammoniumnitrat, Ammoniumchromat bzw. Zink- und Kupfersalze (DE-OS 1 810 424) genannt.

Die schwedischen Nobel-Werke haben bereits vor Jahren, zur Reinhaltung von Heizflächen unter der Marke SP-SOTIN ein Mittel herausgebracht, das als Hauptbestandteil laut eigenen Angaben Alkalinitrate enthält (kein Verbrennungskatalysator).

Alle genannten Mittel haben die Beseitigung von Ruß und Teeren zum Ziele, können jedoch die heutigen Anforderungen an eine umweltfreundliche und möglichst ohne größere Verluste erfolgende Wärmeübertragung nur ungenügend erfüllen. Die katalytische Verbrennung durch geeignete Metalle hat bei guter Wirksamkeit den Nachteil von Giftstoffen im Abgas (Cu, Ni, Co, Cr, Mn), während das Oxidationspotential bei den umweltfreundlichen Metallen, wie Fe, Ca ungenügend ist. Beim Einsatz von Oxidationsmitteln, wie Nitraten, Jodaten oder Peroxiden ist nur eine einmalige Wirkung vorhanden und kann sich Ruß und Teer nach Verbrauch des aktiven Sauerstoffes aus diesen Substanzen wieder unbehindert ablagern und die Wärmebilanz verschlechtern sowie durch Rußausstoß die Umwelt belasten.

Es ist hiebei zu beachten, daß z.B. eine Rußdicke als Ablagerung von nur 1 mm die Abgastemperatur um ca. $70^\circ C$ erhöhen kann und einen Heizöl-(Heizstoff)-Mehrverbrauch von 5 % nach sich zieht.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen Verbrennungskatalysator zu schaffen, der ungiftig, katalytisch für die Verbrennung bei möglichst niedrigen Temperaturen von Ruß und Teeren durch Luft-sauerstoff hochwirksam ist, sowie in seiner höherwertigen Form ein hohes Oxidationspotential aufweist. Weiters soll nach erfolgter Verbrennung bzw. thermischer Zersetzung ein Neutralisationspotential gegeben sein.

Als solcher Verbrennungskatalysator wurden Lanthanide, insbesondere Cerverbindungen in ihrer vierwertigen Form als geeignet gefunden. Wasserlösliche Cerverbindungen sind ungiftig und Cernitrat-Hexahydrat weist z.B. eine $LD50_{(oral-rat)}$ von 4200 mg/kg auf, im Vergleich zu reinem Kochsalz $LD50_{(oral-rat)}$ von lediglich 3000 mg/kg.

Vierwertige Cerverbindungen stellen starke Oxidationsmittel dar, das Oxidationspotential von $Ce(IV)/Ce(III)$ beträgt ca. 1,6 Volt, d.h. es liegt nur geringfügig unter dem vorgenannten von Permanganat zu Mangandioxid mit ca. 1,7 Volt und über doppelt so hoch als beim $Fe(III)/Fe(II)$.

Öllösliche Cerverbindungen wurden bereits früher als Heizölzusätze zur verbesserten Verbrennung eingesetzt, gemäß der DE-OS 2 729 365 und der US-PS 4 462 810. Es handelt sich hierbei aber um ausschließlich öllösliche und nicht wäßrige Lösungen von Cerverbindungen. Überdies ist das Cer dort in seiner dreiwertigen Form als Zusatz vorhanden und nicht vierwertig.

Beide bekannten Anwendungen sind somit für die feuerseitige Reinigung von Ruß und Teeren nicht vorgesehen und auch nicht geeignet.

Für die feuerseitige Reinigung hat sich weiters als vorteilhaft erwiesen, wenn nach Verbrennung des Rußes oder Teeres bzw. nach thermischer Zersetzung der aufgetragenen vierwertigen wäßrigen Cerlösung eine Alkalitätsreserve vorhanden ist, um Säuren aus den verbrannten Heizstoffen zu neutralisieren. Diese Neutralisierung von anorganischen Säuren, wie Schwefel- und Schwefelige Säure und organischen, wie Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure vermindert die Ablagerung feuchter und haftender, Kohlenstoff enthaltender Beläge auf den festen Oberflächen, wie insbesondere solche zur Wärmeübertragung und inhibiert die korrodierende Wirkung dieser Säuren auf die Werkstoffe. Die Verwendung wäßriger vierwertiger Cerlösungen bei Vorhandensein obiger Alkalitätsreserve bietet den Vorteil, daß diese verbrennungskatalytisch wirksamen Lösungen auch um den Neutrapunkt ($pH = 7$) eingestellt werden können bzw. in schwach sauren oder mild alkalisch reagierenden wäßrigen Lösungen vorliegen können.

Die Erfindung ist in erster Linie dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Katalysatorlösung einen pH-Wert von mindestens 7 aufweist und in katalytisch wirksamer Menge vierwertiges Cer

(Ce⁴⁺) und Alkali-, Erdalkali- und/oder Magnesiumverbindungen, die nach ihrer Verbrennung oder thermischen Zersetzung alkalisch reagieren, sowie Komplexmierungsmittel für dieses Ce⁴⁺ enthält. Weitere vorteilhafte Merkmale der Erfindung sind den Ansprüchen und der Beschreibung zu entnehmen.

Gegenüber den stark sauren Lösungen z.B. von Cernitrat bringt dies entsprechenden Korrosionsschutz für die damit behandelten metallischen Oberflächen. Auch stark alkalisch reagierende wäßrige Lösungen bieten Angriffsgefahren für metallische und insbesondere mineralische Baustoffe, wie Schamotten, sowie Verätzungsgefahren für den Anwender bei der Aufbringung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

In 77,4 Gewichtsteilen (GT) Wasser werden 6 GT dreiwertiges Cernitrat = Ce(NO₃)₃·6H₂O gelöst und mit 2,2 GT 35%igem Wasserstoffperoxid in die vierwertige Form überführt, entsprechend etwa 2 Gew.-% Ce⁴⁺ in der fertigen Lösung. Weiters wurden 3 GT Citronensäure und 2 GT eines Natriumsalzes von Maleinsäure-Acryl-Copolymer mit einem Molekulargewicht von durchschnittlich 70.000 als Komplexmierungsmittel obiger Lösung zugeführt und mit 4,4 GT Ätzkali (KOH) auf einen pH-Wert von ca. 9 gebracht. Zur verbesserten Netzung auf den verrußten und verteernten festen Oberflächen werden dieser wäßrigen Lösung noch 2 GT eines synthetischen Alkohols mit 13 Kohlenstoffatomen und 9 Molen Äthylenoxidanlagerung zugefügt. Es entsteht eine stabile, klare Lösung von rotbrauner Farbe.

Diese Lösung wird auf verrußte und teerige Oberflächen aufgesprüht. Durch nachfolgende Beheizung dieser Oberflächen im normalen Gebrauch tritt ein Abbrennen der kohlenstoff- und kohlenwasserstoffhaltigen Beläge (Ruß, Teer) katalytisch begünstigt ein.

Die vorgenannte Lösung kann auch vorteilhafterweise nach der jeweiligen, in vielen Ländern obligatorisch vorgeschriebenen, mechanischen Reinigung auf Wärmeübertragungsflächen und andere rußgefährdete Oberflächen aufgetragen werden und dient sowohl als Korrosionsschutz als auch insbesondere als katalytisch wirksamer Oberflächenüberzug, welcher die erneute Verrußung und Verteerung weitgehend inhibiert.

Nach Abbrennen der organischen Substanzen (auch der Citronensäure und des Malein-Acryl-Copolymers) verbleiben ca. 1,9 % vierwertiges Cer, vorwiegend als CeO₂, sowie ca. 5 % Ätzalkalien (aus 4,4 % KOH und dem Natriumsalz des Copolymers) aus 100 % der vorgenannten Lösung zum

Zwecke der katalytischen Verbrennung von Ruß und Teeren sowie zur Neutralisierung von Mineralsäuren, vorwiegend Schwefel und Schwefeliger Säure sowie organischer Säuren, wie insbesondere Essigsäure (aus der Holzverbrennung).

Beispiel 2

Die wäßrige Katalysatorlösung laut Beispiel 1 wird 1:10 mit Wasser verdünnt und periodisch auf Wärmeübertragungsflächen und andere zu entrußende Oberflächen mittels einer mechanischen, eingebauten Sprühvorrichtung aufgebracht. Es zeigt sich, daß - je nach Heizbelastung und Verrußungsgrad - eine periodische Aufsprühung in 2- bis 24-stündigen Intervallen ausreicht, um Rußbeläge zu verhindern und einen bestmöglichen Wärmeübergang und damit Ausnützung der Brennstoffe zu erreichen. Diese Methode ist vor allem für Großanlagen, d.h. industrielle Anlagen und kalorische Kraftwerke geeignet.

Beispiel 3

Die wäßrige Katalysatorlösung laut Beispiel 1 wird 1:20 mit Wasser verdünnt, was bedeutet, daß in der fertigen Verdünnung etwa 1.000 ppm vierwertige Cerionen enthalten sind. Davon werden durch Feinsteinsprühung in die Verbrennungsluft von größeren Heiz- und Kesselanlagen im Verhältnis von 1 GT verdünnter wäßriger Lösung per 50 GT Rückstandsheizöl als Verbrennungskatalysator eingebracht. Durch den relativ geringen Anteil von 20 ppm vierwertigem Cer im Verhältnis zum schweren Heizöl wird eine Reduktion der Rußzahl um 3 Punkte nach Bacharach erreicht.

Beispiel 4

10 GT eines vierwertigen wasserdispergierbaren Cer-Hydrates werden in 79 GT Wasser feinst verteilt. Hierzu werden 10 GT eines Natriumpolyacrylates mit Molekulargewicht von durchschnittlich 4000 gelöst sowie 1 GT von Nonylphenol mit 7 Molen Äthylenoxidanlagerung.

Das Cer-Hydrat enthält 89 % CeO₂. Die Teilchengröße beträgt 15 Mikrometer, die Kristallgröße (XRD) ca. 9 Nanometer. Der Ce⁴⁺-Gehalt liegt bei 7,2 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion.

Die oben genannte wäßrige Dispersion wird auf Teerablagerungen bei Holzfeuerungen aufgesprüht und durch kurze, verstärkte Luftzufuhr abgebrannt. Es zeigt sich, daß durch die katalytische Wirkung des vierwertigen Cers auch in dieser Form die gesundheitsschädlichen und auch brandgefährli-

chen Teerrückstände fast vollständig abgebrannt werden können.

Beispiel 5

In 70 GT Wasser werden 10 GT dreiwertiges Cernitrat gelöst und mit 3 GT 35%igem Wasserstoffperoxid in die vierwertige Form überführt (entsprechend etwa 3,4 Gew.-% Ce^{4+}). Weiters werden 10 GT Magnesiumnitrat, 5 GT Polyacrylate mit Molekulargewicht 2.000 (im Durchschnitt) gelöst und mit Kalilauge oder Ätzkali auf einen pH-Wert von 8 gebracht.

Diese Lösung wird auf rußige und teerige Oberflächen aufgebracht und verbessert die Verbrennung dieser schädlichen Beläge ähnlich Beispiel 1. Für ölige und fettige Rußbeläge empfiehlt sich noch der Zusatz von Netzmitteln. Vorteilhafterweise werden nichtionische oder anionaktive oberflächenaktive Substanzen verwendet, wie Äthylendioxidanlagerungsprodukte, Alkansulfonate, Alkylarylsulfonate. Kationaktive waschaktive Substanzen sind zwar ebenfalls geeignet, erniedrigen aber häufig die Grenzflächenspannung zwischen der wäßrigen Katalysatorlösung und den öligen/teerigen Rückständen in geringerem Ausmaße und sind auch wirtschaftlich ungünstiger.

Bei der Abbrennung von Ruß und Teeren wird auch das Magnesiumnitrat thermisch zersetzt und kann als basisches Oxid/Hydroxid ebenfalls die Mineralsäuren, aber auch organische Säuren, welche sich bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Heizölen und Kohlen bzw. bei Holz, Stroh etc. bilden, entsprechend neutralisieren.

Beispiel 6

Die Lösung gemäß Beispiel 5 wird analog angesetzt, wobei Magnesiumnitrat durch Bariumnitrat ersetzt wird. Auch hier tritt durch thermische Zersetzung eine Alkalitätsreserve, sowie die genannte Verbrennungskatalyse ein.

Beispiel 7

Analog den Beispielen 5 und 6, wobei statt Magnesiumnitrat Calciumnitrat eingesetzt wird.

Beispiel 8

Es wird eine Lösung gemäß Beispiel 1 angesetzt, wobei das Ätzkali durch Lithiumhydroxid-Monohydrat ersetzt wird. Lithiumhydroxid weist nicht nur eine Säure neutralisierende Wirkung auf, son-

dern auch eine das vierwertige Cer unterstützende verbrennungskatalytische Wirkung.

5 Beispiel 9

In 77 GT Wasser werden 5 GT Cernitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gelöst und mit 2 GT Wasserstoffperoxid (35 %) in die vierwertige Cerform überführt (etwa 1,7 Gew.-% Ce^{4+}). Weiters werden 25 GT einer 40%igen Lösung des Tetranatriumsalzes von Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) und 1 GT Netzmittel zugefügt. Diese Lösung wird analog den vorgenannten Beispielen als wäßriger Verbrennungskatalysator eingesetzt.

Beispiel 10

20 Zusammensetzung gemäß Beispiel 9, wobei statt EDTA das Natriumnitriotriacetat (NTA) Verwendung findet.

25 Beispiel 11

40 GT Cernitrat (3-wertig) werden in 60 GT Wasser gelöst und mit 20 GT 35%igem Wasserstoffperoxid in die vierwertige Form gebracht (etwa 13,3 Gew.-% Ce^{4+}). Weiters werden 60 GT der Oxyessigsäure (Glykolsäure) zugefügt und mit Kalilauge oder Ätzkali auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Die Lösung wird im Sinne der vorgenannte Beispiele als wäßriger Verbrennungskatalysator für flüssige, feste und auch gasförmige Brennstoffe eingesetzt.

Beispiel 12

40 10 GT Cernitrat (3-wertig) werden in 60 GT Wasser gelöst und mit 3 GT 35%igem Wasserstoffperoxid in die vierwertige Form gebracht (etwa 3,3 Gew.-% Ce^{4+}). Weiters werden 7 GT Kaliumcarbonat und 20 GT einer 40%igen Lösung von Tetrakalium-EDTA zugeführt. Diese Lösung wird im Verhältnis 1:1000 Gewichtsteile Heizölen mechanisch in feinsten Teilchengröße eindispersiert. Die W/O-Emulsion wird zur Verbrennung gebracht, wobei Rußbildungen weitgehend vermieden werden können. SO_3 bzw. H_2SO_4 wird durch die Neutralisationswirkung des KOH zum Großteil bevorzugt gebunden, sodaß auch bei der Verbrennung schwefelreicher Heizöle vorwiegend das schwächer saure und damit weniger aggressive und korrosive SO_2 bzw. Schwefelige Säure im Abgas vorhanden sind.

In vorteilhafter Weise liegt allgemein der Gehalt

der Ce^{4+} -Ionen in der erfindungsgemäßen Katalysatorlösung zwischen 0,1 und 15 Gew.-% der Katalysatorlösungsmenge und der Metallionengehalt der alkalisch reagierenden Verbindung liegt vorteilhaft zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Katalysatorlösungsmenge. Im flüssigen oder festen Brennstoff liegt der Ce^{4+} -Ionengehalt bevorzugt zwischen 1 und 100 ppm, bezogen auf die Brennstoffmenge.

Die erfindungsgemäße Katalysatorlösung liegt bei einem pH-Wert von mindestens 7 im neutralen oder basischen Bereich. Damit wird dem erforderlichen Korrosionsschutz Rechnung getragen. Das Komplexmierungsmittel ist in der Katalysatorlösung bevorzugt in einer solchen Menge vorhanden, daß das Ausfallen des Cers als Hydroxid verhindert ist. Der Mengenbereich für das Komplexmierungsmittel kann zwischen 1 und 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Katalysatormenge, bevorzugt zwischen 2 und 10 Gew.-% liegen.

Ansprüche

1. Wäßrige Katalysatorlösung zur verbesserten Verbrennung von Kohlenstoff und/oder Kohlenwasserstoff enthaltenden Stoffen, wie Heizöle, Heizgase und feste Brennstoffe und/oder zur Entfernung von Ruß- oder Teerablagerungen auf Oberflächen des Brennraumes, wobei die Katalysatorlösung Cersalze enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Katalysatorlösung einen pH-Wert von mindestens 7 aufweist und in katalytisch wirksamer Menge vierwertiges Cer (Ce^{4+}) und Alkali-, Erdalkali- und/od. Magnesiumverbindungen, die nach ihrer Verbrennung oder thermischen Zersetzung alkalisch reagieren, sowie Komplexmierungsmittel für dieses Ce^{4+} enthält.

2. Katalysatorlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalisch reagierende Verbindungen organische Kalium-, Natrium-, Lithiumsalze bzw. Seifen enthalten sind.

3. Katalysatorlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalisch reagierende Verbindungen organische Calcium-, Magnesium- und/oder Bariumverbindungen enthalten sind.

4. Katalysatorlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalisch reagierende Verbindungen Nitrate von Alkalien, Erdalkalien und/oder Magnesium enthalten sind.

5. Katalysatorlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalisch reagierende Verbindungen Carbonate von Alkalien, Erdalkalien und/oder Magnesium enthalten sind.

6. Katalysatorlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalisch reagierende Verbindungen Polycarboxylate von Alkalien, Erdalkalien und/oder Magnesium enthalten sind.

7. Katalysatorlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalisch reagierende Verbindungen Hydroxycarboxylate von Alkalien, Erdalkalien und/oder Magnesium enthalten sind.

8. Katalysatorlösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorlösung Ce^{4+} in Mengen zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Katalysatorlösungsmenge, enthält, und daß die alkalisch reagierende Verbindung in Mengen zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bezogen auf den Metallionengehalt und die gesamte Katalysatorlösungsmenge, enthalten ist.

9. Katalysatorlösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Komplexmierungsmittel in Mengen von 1 - 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Katalysatorlösungsmenge, enthalten ist.

10. Katalysatorlösung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Komplexmierungsmittel in Mengen von 2 - 10 Gew.-% enthalten ist.

11. Verwendung der wäßrigen Katalysatorlösung gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie kontinuierlich oder periodisch in den Brennraum eingebracht, vorzugsweise eingesprüht wird.

12. Verwendung der wäßrigen Katalysatorlösung gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie vor der Verbrennung in flüssigen Brennstoff dispergiert oder emulgiert wird.

13. Verwendung der wäßrigen Katalysatorlösung gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie vor der Verbrennung auf festen Brennstoff aufgebracht wird.

14. Flüssiger oder fester Brennstoff, insbesondere Heizöl oder Kohle, dadurch gekennzeichnet, daß er die wäßrige Katalysatorlösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer Menge enthält, daß der Ce^{4+} -Gehalt zwischen 1 und 100 ppm, bevorzugt zwischen 15 und 35 ppm, bezogen auf die Brennstoffmenge, liegt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 270 719 (TECHNIQUE FRANCAISE DE DETARTRAGE) * Patentansprüche 1-5 * ----	1-14	C 10 L 10/00 C 10 L 9/10 C 10 L 1/10
A	FR-A-2 235 204 (VEB BERGMANN BORSIG/GÖRLITZER) * Patentansprüche 1-6 * -----	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-02-1990	Prüfer MEERTENS J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)