

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103306. X

[51] Int. Cl.

C10L 1/24 (2006.01)
F01N 3/023 (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100357409C

[22] 申请日 2003.11.10

[21] 申请号 200380103306. X

[30] 优先权

[32] 2002.11.15 [33] GB [31] 0226726.8

[86] 国际申请 PCT/GB2003/004855 2003.11.10

[87] 国际公布 WO2004/046283 英 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.13

[73] 专利权人 英国石油国际有限公司

地址 英国米德尔塞克斯郡

[72] 发明人 D·E·哈尔

[56] 参考文献

CN1129146A 1996.8.21

CN1296062A 2001.5.23

CN1151174A 1997.6.4

审查员 张建国

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 邹雪梅

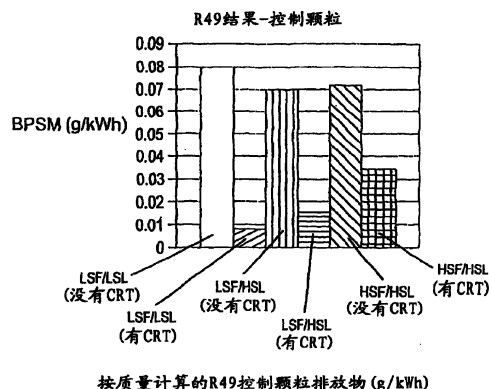
权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

减少颗粒排放物的方法

[57] 摘要

本发明涉及润滑油，特别是涉及与低硫燃料组合使用含硫量低的润滑油，以减少装有颗粒捕集器的柴油机的颗粒排放物。因此提供将含硫量低的发动机润滑油和含硫量低的燃料组合使用的用途，以减少装有颗粒捕集器的柴油机的核态颗粒排放物。也提供一种减少装有颗粒捕集器的柴油机的排放物中核态微粒的数量的方法，该方法包括将含硫量低的燃料和硫量低的发动机润滑油组合使用。



1. 一种减少装有颗粒捕集器的柴油机的排放物中的核态微粒数量的方法，该方法包括将含硫量低于 50ppm 的燃料和含硫量小于 0.4 % 重量的发动机润滑油组合使用，以减少装有催化颗粒捕集器的柴油机的核态微粒排放物，所述催化颗粒捕集器是一种包括氧化催化剂和过滤器的连续再生型捕集器。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中柴油机是一种重型柴油机。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中核态微粒的直径为 30nm 或更小。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中所述核态微粒的直径为 1nm 到 30nm，包括端值在内。

5. 根据权利要求 3 的方法，其中所述核态微粒的直径为 3nm 到 30nm，包括端值在内。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中燃料的含硫量按重量计算低于 20ppm。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中燃料的含硫量按重量计算为 10ppm 或更低。

8. 根据权利要求 3 的方法，其中燃料的含硫量按重量计算低于 20ppm。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中燃料的含硫量按重量计算为 10ppm 或更低。

10. 根据前述任何一项权利要求的方法，其中低硫润滑油的含硫量按重量计算低于 0.3%。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中润滑油的含硫量按重量计算小于 0.2%。

12. 根据权利要求 10 的方法，其中润滑油的含硫量按重量计算小于 0.15%。

13. 根据权利要求 1 的方法，其中润滑油含有至多为 0.8 重量 % 的二烷基二硫代磷酸锌。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中润滑油含有至多为 0.4 重量 % 的二烷基二硫代磷酸锌。

15. 根据权利要求 1 的方法，其中润滑油基本上不含有二烷基二硫代磷酸锌。

16. 根据权利要求 10 的方法，其中润滑油含有至多为 0.8 重量 % 的二烷基二硫代磷酸锌。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中润滑油含有至多为 0.4 重量 % 的二烷基二硫代磷酸锌。

18. 根据权利要求 10 的方法，其中润滑油基本上不含有二烷基二硫代磷酸锌。

19. 根据权利要求 1 的方法，其中润滑油含有一种或几种抗磨损剂，用其来至少部分取代二烷基二硫代磷酸锌，其选自 (a) 含钼的化合物，(b) 基于有机物的摩擦调节剂，以及 (c) 水杨酸盐型清洁剂。

20. 根据权利要求 19 的方法，其中所述含钼的化合物选自二硫代氨基甲酸钼、二硫代磷酸钼以及钼胺。

21. 根据权利要求 19 的方法，其中所述基于有机物的摩擦调节剂选自油酰胺、酸、胺、醇、磷酸酯以及单油酸甘油酯。

22. 根据权利要求 19 的方法，其中所述水杨酸盐型清洁剂选自水杨酸钙和水杨酸镁。

23. 根据权利要求 1 的方法，其中润滑油含有一种或几种抗氧化添加剂，用其来至少部分取代二烷基二硫代磷酸锌，其选自芳族胺或苯酚化合物。

24. 根据权利要求 23 的方法，其中所述苯酚化合物是受阻酚。

25. 根据权利要求 19 的方法，其中润滑油含有一种或几种抗氧化添加剂，用其来至少部分取代二烷基二硫代磷酸锌，其选自芳族胺或苯酚化合物

26. 根据权利要求 1 的方法，其中润滑油含有一种或几种阻蚀剂添加剂，用其来至少部分取代二烷基二硫代磷酸锌，其选自无硫清洁剂添加剂。

27. 根据权利要求 19 的方法，其中润滑油含有一种或几种阻蚀剂添加剂，用其来至少部分取代二烷基二硫代磷酸锌，其选自无硫清洁剂添加剂。

28. 根据权利要求 25 的方法，其中润滑油含有一种或几种阻蚀剂添加剂，用其来至少部分取代二烷基二硫代磷酸锌，其选自无硫清洁剂添加剂。

29. 根据权利要求 1 的方法，其中润滑油含有一种或几种其它的添加剂，选自一种或多种消泡添加剂、粘度指数改进剂以及分散剂。

减少颗粒排放物的方法

本发明涉及润滑油，特别涉及将低硫燃料和含硫量低的润滑油组合使用，以减少装有颗粒捕集器的柴油机的颗粒排放物。

自车辆和商用车通常使用柴油机，特别是商用车，例如公共汽车和卡车。已知柴油机的排放物可以包括碳氧化物、氮氧化物、硫氧化物、碳氢化合物以及颗粒。希望整体或单独减少这些排放物。虽然一些排放物的来源在于发动机中燃烧的燃料，但用来润滑发动机的润滑油也能对排气尾管的排放物产生影响，例如通过直接排放该油的燃烧产物或通过影响捕集器性能。

特别是，发动机的颗粒排放物被认为与燃料的含硫量相关，至少部分相关。因此，除了低硫有益于后处理设备，近年来趋向于减少内燃燃料的含硫量。

尽管趋向低硫燃料，由于世界上的很多地区例如 EU 和 USA 对颗粒排放物进行日益严格的控制，例如在诸如加利福尼亚以及 USA 东北部各州在市区范围内对车辆的颗粒排放物的限制，柴油机车可能仍需要装配颗粒捕集器。

颗粒捕集器被证明能有效地捕获在燃烧过程中形成的颗粒。在燃烧过程中，特别是催化颗粒捕集器中存在氧化催化剂时，燃料中的部分硫形成硫酸盐。在有颗粒捕集器存在的地方其大多数应该保留在颗粒捕集器中。然而，在某些操作条件下，捕集器的温度升高，这些物质被释放，和直接穿过捕集器的挥发性排放物一起，在捕集器后浓缩产生大量的核态微粒 (nucleation mode particle)。

这些非常小的核态微粒典型地具有 30nm 或更小的直径，例如为 1nm 到 30nm，包括端值在内；例如大于 3nm 到 30nm，包括端值在内。尽管大的含碳微粒（聚积态微粒 (accumulation mode particle)）构成颗粒排放物的大多数，而核态微粒构成颗粒排放物中相对小的量，但是已经发现这些核态微粒对排放的颗粒总量具有重要的影响。

因此希望减少排放这些核态微粒的数量。

现在，我们惊奇地发现通过含硫量低的燃料（低硫燃料）和含硫量低的发动机润滑油（低硫润滑油）的组合使用，能显著地降低装有

颗粒捕集器的柴油机中核态微粒排放物的浓度。

因此，根据本发明将含硫量低的燃料和含硫量低的发动机润滑油组合使用，以减少装有颗粒捕集器的柴油机中核态微粒的排放。

已经发现与使用传统的润滑油和低硫燃料相比，使用根据本发明的低硫润滑剂和低硫燃料的使用能显著地减少核态微粒排放物。令人惊奇地是，核态微粒排放物的减少量比预期的单独基于减少润滑油含硫水平所带来的减少量显著增加。

因此，根据本发明另一实施例，提供一种减少装有颗粒捕集器的柴油机的排放物中核态微粒的数量的方法，该方法包括组合使用含硫量低的燃料和含硫量低的发动机润滑油。

当颗粒捕集器为包括氧化催化剂和过滤器的催化颗粒捕集器时，本发明特别有效。这种捕集器的一个例子为连续再生型捕集器(CRT^{TRADE MARK})。当燃料进行燃烧时，所有存在的硫中多数转变成二氧化硫，相对少量的，典型地为1-2%，转变成硫酸盐。这些硫酸盐可以作为形成颗粒的前体。当存在颗粒过滤器而没有氧化催化剂时，燃料(和润滑油)燃烧形成的气体与过滤器接触，这将至少除去一些气体中形成的颗粒。然而，捕获的颗粒可以迅速地阻塞过滤器，烧掉这些颗粒(如CO₂)需要很高的温度，这通常在捕集器中不能达到。在催化颗粒捕集器中，除过滤器以外也提供有氧化催化剂。气体先与氧化催化剂接触，其中，例如气体中的成分例如二氧化硫被氧化形成硫酸盐。氧化后的气体接着与过滤器接触，从而捕获颗粒。在连续再生型捕集器中，通过与来自催化剂的氧化产物例如二氧化氮(通过氧化燃烧气体中的NO_x而形成)进行反应，至少烧掉过滤器捕获的部分颗粒。进行这些反应比不然后要烧掉颗粒所需的温度更低，装配到柴油机的捕集器能达到该温度，因此捕集器能连续地再生。然而，硫酸盐不能被烧掉，但在高温下能重新挥发，从而可能再形成后捕集颗粒。

柴油机可以是任何适宜的柴油机，但优选为重型柴油机。

低硫燃料优选含硫量低于100ppm(按重量计算)，例如低于50ppm。更优选的是燃料的含硫量低于20ppm，更优选地是低于10ppm或更低。

低硫润滑油优选含硫量小于0.4%(按重量计算)，例如小于0.3%。更优选的是润滑油的含硫量小于0.2%，更优选的是小于0.15%。

在用于润滑柴油机的润滑油中使用的已知的添加剂为二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)。其用作抗磨损、抗氧化以及阻蚀剂添加剂。然而, 该添加剂含有硫。因此根据本发明的另一方面, 润滑油含有至多为 0.8 重量%的 ZDDP, 优选至多为 0.4 重量%, 更优选基本上不含有 ZDDP。

润滑油可以含有一种或几种抗磨损添加剂, 用其来至少部分取代 ZDDP, 抗磨损添加剂例如选自 (a) 含钼的化合物, 例如二硫代氨基甲酸钼 (MoDTC), 二硫代磷酸钼以及钼胺, (b) 基于有机物的摩擦调节剂, 例如油酰胺, 酸, 胺, 醇, 磷酸酯以及单油酸甘油酯, 以及 (c) 水杨酸盐型清洁剂, 例如水杨酸钙以及水杨酸镁。

润滑油可以含有一种或几种抗氧化添加剂, 可以用来至少部分取代 ZDDP。优选的是, 至少一种抗氧化添加剂可以选自芳族胺或苯酚化合物, 例如受阻酚。

润滑油可以包含一种阻蚀剂添加剂, 可以用来至少部分取代 ZDDP。优选的, 该阻蚀剂添加剂可以选自传统的无硫去垢添加剂。

润滑油可以含有一种或几种的本领域技术人员已知的其它添加剂作为润滑油添加剂。这些添加剂可以包括一种或几种消泡添加剂, 粘度指数改进剂以及分散剂。

根据下面的实施例以及图, 现在将详细地描述发明, 其中:

图 1 显示了根据标准 ECE Reg. 49 试验, 与低和高硫燃料 (LSF 和 HSF) 相组合的低和高硫润滑油 (LSL 和 HSL), 当具有以及不具有 CRT 时, 颗粒排放物的质量 (g/kWh)。

图 2 显示了采用扫描迁移粒度仪 (SMPS) 和超细颗粒监测器 (UPM) 测量与低和高硫燃料组合的低和高硫润滑油的颗粒排放物总数量 (数量/kWh)。

实施例

对重型 (HD) 柴油机 (11 升 (21/cyl), 安装有电子燃料喷射装置的涡轮增压/中间冷却式柴油机) 进行试验。

检测两种不同的燃料。燃料 1 是一种含有 10ppm 硫的低硫燃料, 相应于 EN-590 规格。燃料 2 是高硫燃料, 通过掺混燃料 1 的样品使之含有 50ppm 硫而得到。

检测两种润滑剂。第一种是传统的润滑油, 含有 0.75wt% 的硫,

由 Castrol 提供,这里被称为“高硫”。第二种是合成的低硫 SAE 5W-30 润滑油,含有 0.14wt% 的硫,其中与传统的润滑油相比 ZDDP 水平降低,其中 ZDDP 水平为 0.38wt%,加入了作为抗磨损添加剂的油酰胺。

在具有和不具有由 Johnson Matthey 提供的连续再生型捕集器 (CRT) 时进行检测。

使用 TS1 3701 扫描迁移粒度仪 (SMPS) (在 7-320nm 之间扫描), 和 Booker Systems 超细颗粒监测器 (UPM) (总微粒计数 > 3nm) 测量粒度。

在 ECE Reg. 49 试验条件下进行检测。对于在 2000 之前制造的发动机,在欧洲这是用于重型柴油机的标准鉴定试验。

R49 试验周期需要发动机在基于不同速度/负荷操作条件的超过 13 种稳态模式下进行试验。根据规定的步骤测量和总计每种模式下的排放物,给出该周期单独的结果。对于颗粒排放物,标准的试验方法测量每种模式产生的颗粒质量。因此结果给出的是每 kWh 能量产生的颗粒总质量。

在给出的例子中,使用标准扫描迁移粒度仪 (SMPS) (在 7-320nm 之间扫描), 和 Booker Systems 超细颗粒监测器 (UPM) (总微粒计数 > 3nm) 测量颗粒排放物的总数。接着合计这些结果,以颗粒数/ kWh 给出 R49 周期的组合模式颗粒排放值。以和对 R49 试验中颗粒排放物的质量的规定步骤相同的方式进行合计。

作为对照,图 1 给出根据标准 ECE R49 试验,与低和高硫燃料 (LSF 和 HSF) 相组合的低和高硫润滑油 (LSL 和 HSL),在具有以及不具有 CRT 时,以颗粒质量 (g/kWh) 计量的颗粒排放物。

可以看出没有 CRT 时,在颗粒质量方面,排放物近似相似。当不具有捕集器时预计排放量不会有显著的改变,因为燃料中只有小部分的硫作为颗粒被排放,硫水平的变化对控制排放物只有很小的影响。然而,当具有 CRT 时,由于存在氧化催化剂,所以产生的颗粒总量更多地取决于润滑油和燃料中的硫水平,其随着润滑油和燃料的硫水平降低而减少。

图 2 显示使用 SPMS 和 UPM 测量含 10ppm 和 50ppm 硫的燃料和两种润滑剂的总颗粒排放速度 (数量/kWh) 的数据。每一批的两个柱形表示重复实验,显示了高的重复性。

阴影柱代表 SMPS 测量值，空白柱代表 UPS 测量值，阴影柱和空白柱之间的不同之处在于由 UPM 检测小颗粒（而不是 SMPS），也就是直径为大约 3 至 7nm 的核态微粒。

可以看出对于含 50ppm 硫的燃料和高硫润滑油，与不具有 CRT 的试验相比，通过具有捕集器（CRT）基本上能除去排放物中所有的聚积态微粒，但是大量的核态微粒被排放。这种增加至少部分归因于二氧化硫与 CRT 的氧化催化剂反应而产生硫酸盐，其在 R49 试验的某些模式的条件下从 CRT 中被排放。

对于高硫润滑油和低硫燃料，可以看出不存在捕集器时，总颗粒排放物与高硫燃料的情况非常相似，通过与图 1 相比就可以预料到。同样，这是由于这个事实，即当不存在捕集器时燃料中只有小部分硫作为颗粒被排放。当存在捕集器时，从高硫燃料可以看出，排放物中基本上所有的聚积态微粒都被除去。在这种情况下，与高硫燃料相比，产生的核态颗粒的总量减少。

对于低硫润滑油和低硫燃料，当不存在 CRT 时，正如所预期的，排放物又与高硫润滑油分别和低硫和高硫燃料试验看到的相似。然而，当存在 CRT 时，使用低硫润滑油和低硫燃料给出的总颗粒排放物显著地低于基于硫水平减少所预期的。

特别是，组合使用低硫柴油机燃料和低硫润滑油，导致装有颗粒捕集器的柴油机中核态微粒排放物减少。

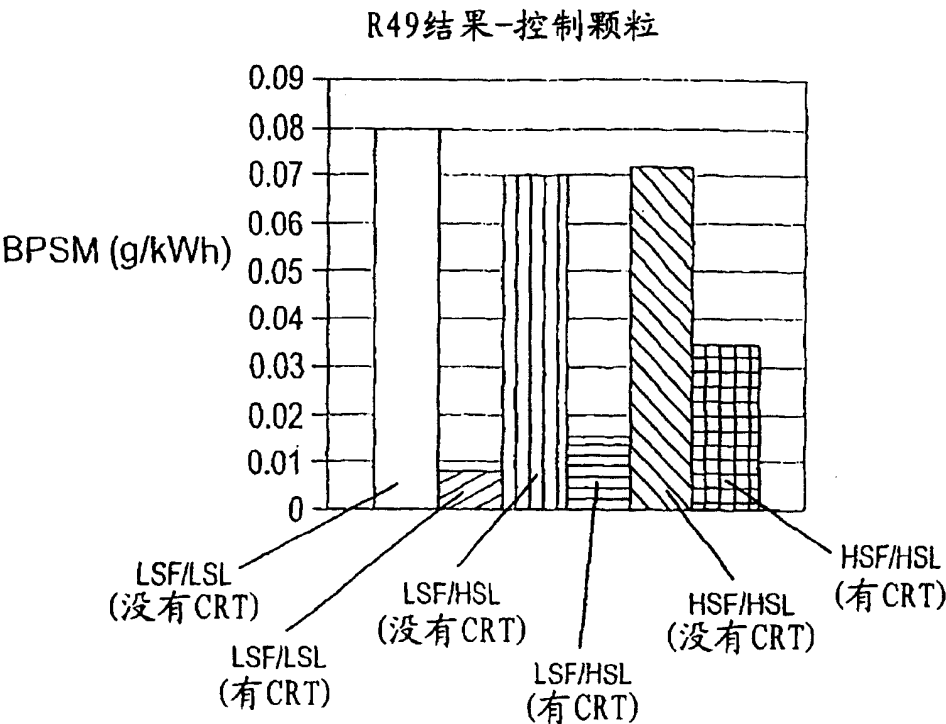


图 1: 按质量计算的R49控制颗粒排放物 (g/kWh)

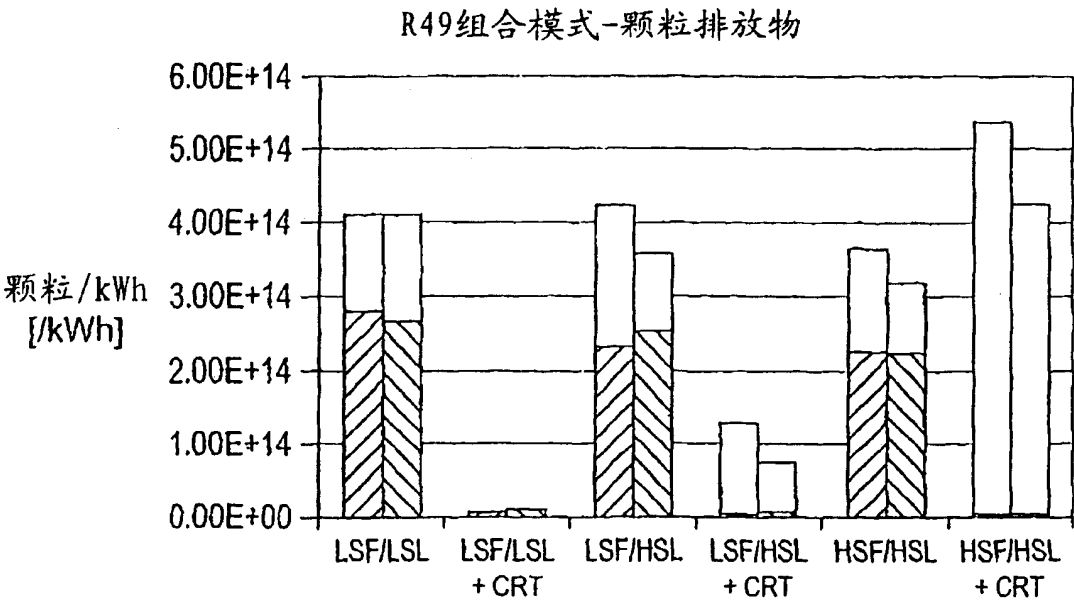


图 2: 由SPMS (阴影区)和UPM (空白区)测量的R49组合模式总颗粒排放物 (数量/kWh)