

ÖZET

DİZEL MOTORLARDA EGZOZ GAZLARININ İŞLENMESİ İÇİN SCR CİHAZLARINDA BİR SULU ÇÖZELTİSİNİN KULLANILMASI VE SCR YÖNTEMİ

5

Egzoz gazının işlenmesine yönelik sulu çözelti olup, şunları içermektedir: 200[der] C'nin üzerinde gaz amonyak salmaya uygun olan çoğunluk kısmı ve hidrofilik-lipofilik dengesi (HLB) 7-17 arasında bulunan en az bir polifonksiyonel katkı maddesi olan bir az miktarda

İSTEMLER

1. Çoğunluk kısımları olarak 200°C'nin altında gaz amonyak serbest bırakılmasına uygun olan bir bileşen ve azımlı kısımları olarak, HLB'si 7 ile 17 arasında değişen en az bir polifonksiyonel katkı maddesi içeren bir sulu çözeltinin, egzoz gazları için ardışık işlemesine yönelik olarak SCR cihazlarında siyanürik asit bazlı çökeltilerin oluşumunun sınırlandırılması için kullanılması olup; söz konusu polifonksiyonel katkı maddesi, etoksillenmiş ve/veya propoksillenmiş gruplara sahip olan polialkoksillenmiş alkoller arasından seçilmektedir.
2. Gaz amonyaka ayrılan en az bir bileşenden %15 ile 40 oranında ve söz konusu en az bir polifonksiyonel katkı maddesinden ise 10 ppm'den fazla, tercihen 100 ppm'den fazla bir oranda içermesi **ile karakterize edilen**, İstem 1'e göre bir çözeltinin kullanılması
3. Söz konusu en az bir polifonksiyonel katkı maddesinden 100 ile 5000 ppm oranında içermesi **ile karakterize edilen**, İstemler 1 ve 2'den herhangi birine göre bir çözeltinin kullanılması
4. Söz konusu bileşenin üre ve bunun türevleri arasından seçilmesi **ile karakterize edilen**, İstemler 1 ile 3'ten herhangi birine göre bir çözeltinin kullanılması
5. Polialkoksillenmiş alkollerin, 3 ile 40 karbon atomuna sahip olan karbonlu zincirler ve 5 ile 10 alkoksillenmiş motif içeren ve 10 ile 15 arasında değişen bir HLB'ye sahip olan polialkoksillenmiş doğrusal veya dallanmış yağ alkollerini arasından seçilmesi **ile karakterize edilen**, İstemler 1 ile 4'ten herhangi birine göre kullanılması.
6. Çoğunluk kısımları olarak 200°C'nin altında gaz amonyak serbest bırakılmasına uygun olan bir bileşen ve azımlı kısımları olarak, HLB'si 7 ile 17 arasında değişen en az bir polifonksiyonel katkı maddesi içeren bir sulu çözeltinin 200 ve 400°C arasında bulunan bir sıcaklıkta buharlaştırılmasını içeren, egzoz gazları için ardışık işlemeye yönelik SCR yöntemi olup; söz konusu polifonksiyonel katkı maddesi, etoksillenmiş ve/veya propoksillenmiş gruplara sahip olan polialkoksillenmiş alkoller arasından seçilmektedir.
7. Sulu çözeltinin İstemler 2 ile 5'ten herhangi birisinde tanımlandığı şekilde olduğu, İstem 6'ya göre yöntem.

TARİFNAME

DİZEL MOTORLARDA EGZOZ GAZLARININ İŞLENMESİ İÇİN SCR CİHAZLARINDA BİR SULU ÇÖZELTİNİN KULLANILMASI VE SCR YÖNTEMİ

5

Teknik alan.

Mevcut buluş, yerleşik veya sabit Dizel motorların çıkışında egzoz gazlarının işlenmesine yönelik bir çözeltinin kullanılması ile ilgilidir. Buluş daha özellikle egzoz gazları için ardışık işleme yönelik SCR cihazlarında kullanılması ile ilgilidir.

Önceki teknik.

Dizel yakıtları için kirlilik açısından, özellikle de ağır yük taşıtlarına uygulanabilen Avrupa standartları çevre için zararlı emisyonlar açısından etkili ve önemli bir azalma gerçekleştirilmesine etkide bulunmuştur. İlk olarak EURO2 ve EURO3 evreleri ile, ağır yüklerle yönelik bu motorların yanma parametreleri ayarlanmıştır. Euro 4 evresi, ağır yük motorlarının imalatçıları, egzoz gazları için ardışık işlemleri, başka bir ifadeyle SCR'ler (Selective Catalytic Reducer veya Türkçede seçici katalitik indirgeme), EGR'ler (Exhaust Gas Recirculation veya Türkçede egzoz gazı devridaimi) ve FAP'lar (partikül filtreleri) seçmesine neden olmuştur. Bu çeşitli ardışık işlemler, egzoz gazlarında bulunan aynı kirleticiler üzerine her zaman etki etmediği için tek başlarına veya kombinasyon halinde gerçekleştirilebilmektedir.

Ağır yüklerle ilişkin Avrupalı imalatçıların çoğu, bunların motorlarının egzozunda SCR ardışık işlemini seçmektedir; bu ardışık işlem, gaz içinde mevcut olan azot oksitlerinin azalması üzerine özellikle etki etmektedir, bu tekniğin bir başka avantajı ise motorun optimize edilmiş ayarları ile yakıt tüketiminde önemli ölçüde bir azalmaya olanak sağlamasıdır.

SCR ardışık işlemi, plaka ve paladyum barındıran bir katalizör üzerinde ve gaz amonyak varlığında NOx veya azot oksitlerin azaltılmasından oluşmaktadır. Egzoz içine gaz amonyak girmesi için, genel olarak 200 ila 400°C'de değişen ortalama bir sıcaklığa yerleştirilen, kademeli olarak gaz amonyaka ayrılan üre sulu çözeltisinin buharlaştırılması suretiyle SCR'den önce oluk içinde doğrudan üretildiği bilinmektedir.

Bazı SCR ve üre enjeksiyon tesisleri yapılarında imalatçılar, SCR girişinden önce egzoz olukları

içinde çökeltilerin ortaya çıkmasını belirtmiştir. Bu çökeltiler, egzoz oluşunun kısmen, hatta tamamen tıkanmasında neden olacak ve böylece motor gücünde kayıplar oluşturacak kadar fazla olabilmektedir. Sabit enjeksiyon yapılarında, oluşturulan çökeltilerin miktarı yüksek sıcaklıklara göre düşük sıcaklıklarda daha fazladır. Bu çökeltiler, gerçekleştirilen analizlere göre, çoğunlukla ürenin tamamlanmayan ayrışmasından çıkan siyanürik asitten oluşmaktadır. Bu siyanürik asit süblimleşebilmektedir ve yeniden gaz amonyak üretebilmektedir; bu reaksiyon sadece 450°C'nin üzerinde olabilen çok yüksek sıcaklıklarda üretilebilmektedir, sıcaklık nadirden egzoz oluklarındaki bu yere ulaşmaktadır.

10 Ayrıca bu çökeltilerin, taşıdığı yer eksikliğinden dolayı dirseklere sahip olan oluklar içinde bulundukları göz önünde bulundurulmalıdır, burada üre enjeksiyonu ve birinci dirseği ayıran mesafe çok küçüktür. Formüle edilen hipotez bu yapı türünde olduğu gibidir, üre damlalarının bir kısmı buharlaşma ve tamamen gaz amonyaka ayrışma süresine sahip değildir. Bunlar, gaz amonyaka tamamen ayrışmasında olanak sağlanmasından çok "soğuk" bir sıcaklıkta olan oluk duvarı üzerinde birirmektedir ve bunlar sadece duvara yapışan siyanürik asit çökeltileri oluşturarak kısmen ayrışmaktadır.

US 5489419 numaralı patent dokümanı bir NO_x indirgeme maddesi, genel olarak sulu çözelti halindeki üre aracılığıyla katalitik olmayan seçici indirgeme (SCNR) yoluyla, yanma sırasında üretilen kirleticilerin, daha özellikle NO_x azaltılmasına için bir yöntemi açıklamaktadır. Yanma odasına üre çözeltisinin girişine ilişkin güvenilirliğin artırılmasına amacıyla, D1 damlacıklarının ortalama boyunun azalması ve yüzey aktif madde olmadan üre pülverizasyonundan daha dar bir dağılıma sahip olan bir üre pülverizasyonu elde edilecek şekilde sulu çözeltiye bir yüzey aktif maddenin eklenmesini önermektedir.

25 US 5645756 numaralı patent dokümanı kalsiyum, magnezyum, kalsiyum, ... iyonlarının varlığı nedeniyle, önemli bir sertliğe sahip olan su ile hazırlanan üre sulu çözeltileri ile temas halinde aparatların güvenilirliğinin iyileştirilmesini önermektedir (bakınız süt. 3, satırlar 13-49). Bu teknik problemin çözülmesi için D2, suda çözünebilen fosfonatlar arasından seçilen, su sertliğinin bastırılmasına için bir bileşiğin sulu üre çözeltilerine eklenmesini önermektedir.

WO 00/75643 numaralı patent dokümanı özellikle seçici katalitik indirgeme (SCR) ile bir yanma yönteminde, NO_x'lerin indirgenmesi için tasarlanan bir sistemde kullanılan bir üre çözeltisinin miktarının kontrol edilmesine yönelik bir yöntemi açıklamaktadır. Bu yöntem, üre çözeltisi içine flüoresans izleyicinin dahil edilmesi ve zamana göre sinyalin gelişiminin takip

edilmesinden oluşmaktadır. Öte yandan bu flüoresans izleyici yüzey aktif özelliklere sahip olabilmektedir.

- 5 Önceki patent dokümanlarından hiçbirisi, nitelikleri belirtilmeksizin, bu türlü çöktilleri engelleyen bazıları dışında çöktelti oluşumundan bahsetmemektedir ve bu çökteller için yeni enjektör yapıları önermektedir.

Kısa açıklama

- 10 Mevcut buluş çoğunluk kısmı olarak 200°C'nin altında gaz amonyağı serbest bırakılmasına uygun olan bir bileşen ve azımlık kısmı olarak, egzoz gazlarının ardışık işlemesine yönelik olarak SCR cihazlarında siyanürik asit bazı çöktillerin oluşumunun sınırlandırılmasına için HLB'si 7 ile 17 arasında değişen en az bir polifonksiyonel katkı maddesi içeren bir sulu çözeltinin kullanılması ile ilgili olup; söz konusu polifonksiyonel katkı maddesi, etoksillenmiş ve/veya
- 15 propoksillenmiş gruplara sahip olan polialkoksillenmiş alkoller arasından seçilmektedir. Sulu çözelti, enjeksiyon ile kolayca buharlaştırılan ve "soğuk" duvarlar üzerinde siyanürik asit çöktillerini yüksek oranda sınırlandırarak, gaz amonyağa ayrışmaya uygun bir bileşik barındırmaktadır.

- 20 Tercih edilen bir biçime göre çözelti, gaz amonyağa ayrışan en az bir bileşikten %15 ila 40 oranında ve söz konusu en az bir polifonksiyonel katkı maddesinden ise 10 ppm'den fazla, tercihen 100 ppm'den fazla içermektedir.

- Tercih edilen bir biçime göre çözelti, söz konusu en az bir polifonksiyonel katkı maddesinden
- 25 100 ila 5000 ppm, tercihen 500 ila 1000 ppm arasında bir oranda içermektedir.

Tercih edilen bir biçime göre söz konusu bileşen üre ve bunun türevleri arasından seçilmektedir.

- 30 Tercih edilen bir biçime göre katkı maddeleri; 3 ila 40 karbon atomuna sahip olan karbonlu zincirler ve 5 ila 10 alkoksillenmiş motif içeren ve 10 ila 15 arasında değişen bir HLB'ye sahip olan polialkoksillenmiş doğrusal veya dallanmış yağ alkollerini arasından seçilmektedir.

- Bir başka amaca göre buluş, çoğunluk kısmı olarak 200°C'nin altında gaz amonyağı serbest
- 35 bırakılmasına uygun olan bir bileşen ve azımlık kısmı olarak, HLB'si 7 ila 17 arasında değişen

en az bir polifonksiyonel katkı maddesi içeren bir sulu çözeltinin 200 ve 400°C arasında bulunan bir sıcaklıkta buharlaştırılması içeren, egzoz gazları için ardışık işlemeye yönelik SCR yöntemi amaçlamakta olup; söz konusu polifonksiyonel katkı maddesi, etoksillenmiş ve/veya propoksillenmiş gruplara sahip olan polialkoksillenmiş alkoller arasından seçilmektedir.

5

Tercihen buluşa göre yöntemde sulu çözelti yukarıda tanımlandığı şekildedir.

Ayrıntılı Açıklama.

- 10 Mevcut buluş çoğunluk kısmı olarak, sıcaklık artış ile gaz amonyağı serbest bırakılmasına uygun olan bir bileşen ve az miktarda kısmı olarak, HLB'si 7 ila 17 arasında değişen en az bir yüzey aktif madde bileşiği içeren, egzoz gazları için ardışık işlemeyi hedefleyen herhangi bir pülverizasyon cihazında siyanürik asit bazlı çökeltilerin oluşumunun sınırlandırılması için bir sulu çözeltinin kullanılması amaçlamakta olup; söz konusu polifonksiyonel katkı maddesi,
- 15 etoksillenmiş ve/veya propoksillenmiş gruplara sahip olan polialkoksillenmiş alkoller arasından seçilmektedir.

HLB ile kullanılan söz konusu katkı maddesinin hidrofilik/lipofilik dengesi anlaşılmaktadır

- 20 Bu sulu çözelti, çözelti damlacıkları önceki teknikteki çözeltilere göre iyileştirilmiş yüzeysel gerilim ve stabilizabilirlik özellikleri sayesinde daha iyi bir şekilde dağıldığı için özellikle avantajlıdır ve bu damlacıklar, "soğuk" duvara ulaşmadan önce buharlaşmaktadır ve gaz amonyağa daha kolay bir şekilde ayrışmaktadır
- 25 Buluşun tercih edilen bir biçimine göre çözelti, gaz amonyağa ayrılan en az bir bileşikten %15 ila 40 oranında ve avantajlı olması açısından söz konusu en az bir polifonksiyonel katkı maddesinden ise 10 ppm'den fazla, tercihen 100 ppm'den fazla içermektedir.

- Yeterli etkinliklerin, örnek olarak en az %50'den fazla oranında çökelti azalması elde edilmesi için çökelti 100 ila 5000 ppm ve avantajlı olması açısından 500 ila 1000 ppm
- 30 arasında en az bir polifonksiyonel katkı maddesi içermektedir.

Mevcut buluş kapsamında söz konusu bileşen üre ve bunun türevleri arasından seçilmektedir.

- 35 Çökeltilerde bir azalmanın elde edilmesi için polifonksiyonel katkı maddesi, 3 ila 40 karbon

atomuna sahip olan karbonlu zincirler ve 5 ila 10 alkoksillenmiş motif içeren ve 10 ila 15 arasında değişen bir HLB'ye sahip olan polialkoksillenmiş doğrusal veya dallanmış yağ alkollerini arasından seçilen, nötr olan veya iyonik olmayan yüzey aktif maddeler arasından seçilmektedir.

5

Sulu çözelti, örnek olarak köpük önleyici maddeler (alkoller, bir ya da daha fazla iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ile ilişkilendirilmiş alkenler, ...), sulu çözelti içinde yüzey aktif madde veya maddelerin çözündürülmesini desteklemek üzere tasarlanan yardımcı çözücüler gibi, yukarıda tanımlanan polifonksiyonel katkı maddelerinin dışında bir ya da daha fazla başka katkı maddesi barındırmaktadır.

10

Sulu çözelti alıştırıldığı üzere bileşenlerinin, tercihen oda sıcaklığında, tipik olarak genellikle 10 ila 60°C arasında bulunan bir sıcaklık aralığında karıştırılması ile hazırlanmaktadır.

15

Su içinde, daha özellikle oda sıcaklığında çözünebilir polifonksiyonel katkı maddeleri genel olarak tercih edilmektedir.

Sulu çözeltinin bileşenlerinin karıştırılmasının hızlanması açısından, macunsu ve/veya katı bileşenlerden kaçınılması tercih edilmektedir.

20

Tercih edilen çekil sulu çözeltiler, söz konusu standarda tablo 1'de verilen miktarlarla ilişkin ISO 2241-1 standardına karşı gelmektedir: aldehytlar, çözünemez madde, fosfat, katalizör, demir, bakır, çinko, krom, nikel, alüminyum, sodyum, potasyum ve genel bir şekilde bir SCR katalizör ağı olmaya uygun olan miktarda herhangi bir element ve/veya bileşik barındırmaktadır.

25

Buluşun bir yapılandırma biçimi, egzoz gazları için ardışık işlemeyi hedefleyen SCR cihazları içinde sulu çözeltinin kullanılmasıdır.

30

Aşağıdaki örnekler buluşun özelliklerinin gösterilmesi amacıyla verilmiş olup, hiçbir şekilde buluşun kapsamını sınırlayıcı nitelikte değildir.

ÖRNEK I

35

Mevcut örnek, bir katkı maddesinin eklenmesinin ve bunun konsantrasyonunun soğuk

duvarlar üzerinde çöktirilerin azalması üzerindeki etkisini göstermeyi hedeflemektedir.

Su içinde %32,5 oranında üre ve B'den T'ye kadar katkı maddeleri için artan konsantrasyonlar barındıran (S_i) referanslı sulu çözeltiler hazırlanmıştır bunlar aşağıdaki

5 tablo I'de açıklanmaktadır

B, 27 karbon içeren bir karbonlu zincir üzerinde 7,5 etoksillenmiş grup içeren, HLB'si 13,5'e eşit olan, CECA S.A tarafından piyasaya sürülen polietoksillenmiş bir yağ alkolüdür.

10 C, 12'lik HLB için 30 etoksillenmiş motif içeren bir polietoksillenmiş trigliserittir. Bu oda sıcaklığında macun kıvamındadır ve sulu ortamda çözelti haline getirilmesinden önce 40°C'de ısıtma gerektirmektedir.

D alkoller, alkenler ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin bir karışımıdır

E aminler, C12-18 dimetil alkoller ve N-oksitlerin bir karışımıdır

F sodyum oktan-1-sülfonat, monohidrattır

15 G bir polietilen glikol, polipropilen glikol, monobütilik eter karışımıdır Bu oda sıcaklığında oldukça macun kıvamındadır

H bir C10-12 etoksillenmiş ve propoksillenmiş alkol karışımıdır

I bir hindistan cevizi dietanolamididir.

J bir fosfat alkil, oktan-1-ol ve dekan-1-ol karışımıdır

20 K fosforik asit, bütil ester ve potasyum tuzu karışımıdır

L sodyum sülfosüksinat dioktildir.

M 20 etoksillenmiş motif barındıran, HLB'si 10'a eşit olan etoksillenmiş risin yağıdır

N 30 etoksillenmiş motif barındıran, HLB'si 11.8'e eşit olan bir etoksillenmiş trigliserittir.

25 O 40 etoksillenmiş motif barındıran, HLB'si 13'e eşit olan etoksillenmiş hint yağıdır Bu oda sıcaklığında macun kıvamındadır

P 10 etoksillenmiş motif barındıran, HLB'si 11.3'e eşit olan bir etoksillenmiş C12-C14 alkol karışımıdır

Q 30 etoksillenmiş motif barındıran, HLB'si 11.3'e eşit olan bir kanola yağıdır

30 R 60 etoksillenmiş motif barındıran bir etoksillenmiş trigliserittir. Bu oda sıcaklığında macun kıvamındadır

S asit grupları ile alifatik bir polieterdir.

T kopolimer, maleat etoksillenmiş alkol ve alfa-olefin karışımıdır

TABLO I

Sulu çözelti	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Yüzey aktif madde B ile T (ppm)	0	10	50	100	500	1000	5000

Katkılanmış veya katılmamış bu üre sulu çözeltileri, çökelti üretiminin desteklenmesi amacıyla sıcaklık açısından optimize edilmiş koşullarda kamu kullanımındaki (otobüs veya çöp toplama araçları) temsil eden bank üzeri motor üzerinde kullanılmaktadır. 250 ve 320°C arasında bulunan sıcaklıklar anlaşılmaktadır.

Katkı maddelerinin varlığından dolayı gözlemlenen çökeltilerdeki azalmalar aşağıdaki tablo II'de derlenmiştir.

TABLO II

Test edilmiş katkı maddeleri (tek başlarına ve karışım halinde) ile çökeltilerin azalması (% cinsinden)							
Sulu çözelti	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Katkı Maddesi Konsantrasyonu (ppm)	0	10	50	100	500	1000	5000
B				50	75	80	
C				-	69	79	
D				-	55	58	
E				-	-	13	
F				-	-	21	
G				-	-	61	
H				-	-	46	
I				-	-	46	
J				-	-	46	
K				-		32	
L				-	-	64	
M + 150 ppm D				-	63	-	-
N + 150 ppm D				-	63	-	-
O + 150 ppm D				-	55	-	-
P + 150 ppm D				-	72	-	-
Q				-	49	53	
R + 150 ppm D					54		
S + 150 ppm D				-	24	-	-
T + 150 ppm D				-	29	-	-

10

Polifonksiyonel katkı maddesinin kullanılması, az ya da çok etki ile tüm durumlarda çökeltilerin azaltılması olarak sağlamaktadır. Buluşa göre polifonksiyonel katkı maddeleri

(spesifik olarak çözeltiler B ve P), çok düşük (%80'e kadar çökelti azalması) çökelti seviyelerine ulaşılmasına olanak sağlamaktadır

5 Tablo II'de bir araya getirilen örnekler için, katkı maddeleri oranı 100 ppm'e eşit veya daha yüksek olana kadar %50'nin üzerinde bir oranda azalmaktadır. Diğer yandan 1000 ppm'lik bir konsantrasyonda, katkı maddesi etkinliğinin optimal olduğu konsantrasyona ulaşıldığı belirtilmektedir.

ÖRNEK II

10

Mevcut örnek, sulu çözelti damlalarıyla yüzeyel gerilimi üzerine katkıda bulunma etkisini açıklamaktadır

15 Farklı çözeltiler (S_i) için ölçülen yüzeyel gerilim sonuçları aşağıdaki tablo III'te verilen mN/m (miliNewton/metre) cinsinden verilmiştir.

TABLO III

Sulu çözelti	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Katkı Maddesi Konsantrasyonu (ppm)	0	10	50	100	500	1000	5000
B	73,3	59,0	48,7	39,1	27,2	26,1	26,6
C	73,3	49,1	53,4	49,3	46,6	45,4	-
D	73,3	66,1	53,3	43	38,7	34,3	33,3
E	73,3	-	-	-	44,2	57,7	-
F	73,3	-	-	-	69,1	51,9	-
G	73,3	-	-	-	41	40,3	-
H	73,3	-	-	-	32,9	33,6	-
I	73,3	-	-	-	49,8	49,7	-
J	73,3	-	-	-	24,6	24,3	-
K	73,3	-	-	-	65,8	65,3	-
L	73,3	-	-	-	37,4	32,6	-
M	73,3	-	-	-	43,2	42,4	-
N	73,3	-	-	-	43,4	42,3	-
O	73,3	-	-	-	44,2	42,4	-
P	73,3	-	-	-	47,8	47	-
Q	73,3	-	-	-	32,8	33,3	-
R	73,3	-	-	-	44,7	43,8	-
S	73,3	-	-	-	53,8	48,8	-
T	73,3	-	-	-	57,1	53,1	-

Egzozlarda oluşan çökelti miktarı, katkı maddesi üre çözeltisinin yüzeysel geriliminin azalması ile azaldığı ve katkı maddesi konsantrasyonuna bağlı olduğu, diğer yandan 500 ppm’de, yüzey geriliminin asemptotik bir değere ulaştığına dikkat edilmelidir, bunun nedeni, katkı maddeleri E ile T için yalnızca 500 ve 1000 ppm konsantrasyonları incelenmiş olmasıdır.

5

ÖRNEK III

Üre spreyinde damlaların boy dağıtım lazer kılın ile incelenmiştir, Bu çalışmadan, sprey içinde ölçülen boy dağıtımın yüzey aktif katkı maddesinin varlığından etkilenmediği ortaya ıkırmaktadır (“SMD mid” ortalama eşdeğer çap üzerinde ve “Dv90” apı üzerinde ölçüm).

10