

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880005765.7

[51] Int. Cl.

B01D 53/94 (2006.01)

B01D 53/90 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 1 月 27 日

[11] 公开号 CN 101636219A

[22] 申请日 2008.2.14

[21] 申请号 200880005765.7

[30] 优先权

[32] 2007.2.23 [33] FR [31] 0701305

[86] 国际申请 PCT/FR2008/000186 2008.2.14

[87] 国际公布 WO2008/125745 法 2008.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.21

[71] 申请人 道达尔炼油与销售

地址 法国皮托

[72] 发明人 皮埃尔·施梅尔茨勒

莱雷·奥罗-乌雷亚

斯特凡妮·埃斯科菲耶

弗朗索瓦丝·杜丝

[74] 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司

代理人 黄泽雄 崔 华

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

一种用于柴油发动机废气处理的水溶液的用途

[57] 摘要

本发明涉及一种水溶液的用途，这种水溶液最大的一部分是一种可以在 200℃ 以上释放出氨气的成分，最小的一部分是 HLB 在 7-17 之间变化的至少一种多功能添加剂，这种水溶液用来在所有废气后处理的喷雾装置中、尤其是 SCR 装置中限制基于三聚氰酸的沉积物的形成。

1. 一种水溶液的用途, 此水溶液的主要部分为一种可在 200℃ 以上释放氨气的成分, 次要部分为 HLB 的范围在 7-17 之间的至少一种多功能添加剂, 此水溶液是用来在任何废气后处理的喷雾装置中、更具体地说是 SCR 装置中限制基于三聚氰酸的沉积物的形成。

2. 如权利要求 1 的溶液的用途, 其特征不在于, 所述溶液含有 15-40% 的至少一种分解放出氨气的成分, 和 10ppm 以上的、优选 100ppm 以上的至少一种多功能添加剂。

3. 如权利要求 1 和 2 任一项的溶液的用途, 其特征不在于, 所述溶液含有 100-5000ppm 的至少一种多功能添加剂。

4. 如权利要求 1-3 任一项的溶液的用途, 其特征不在于, 所述成分选自尿素及其衍生物。

5. 如权利要求 1-4 任一项的溶液的用途, 其特征不在于, 所述多功能添加剂选自中性的、离子型的和两性的水溶性表面活性剂。

6. 如权利要求 1-5 任一项的溶液的用途, 其特征不在于, 所述由中性表面活性剂构成的添加剂选自烷氧化的和多烷氧化的直链醇, 烷氧化的和多烷氧化的烷基酚, 多烷氧化的脂肪酸酯, 胺类和酰胺衍生物, 环氧烷烃的单聚物和共聚物、优选环氧乙烷和环氧丙烷的单聚物和共聚物, 烷氧化的和多烷氧化的多元醇, 这些物质的单品种或其混合物。

7. 如权利要求 1-6 任一项溶液的用途, 其特征不在于, 所述由离子型表面活性剂构成的添加剂选自直链烷基胺和烷基铵盐, 直链二胺, 含有一个或多个氮原子的芳香族的或饱和的杂环化合物, 咪唑类的环状化合物, 醚胺和醚酰胺, 醇胺和乙氧基胺, 这些物质的单品种或混合物。

8. 如权利要求 1-7 任一项的溶液的用途, 其特征不在于, 所述由两性表面活性剂构成的添加剂选自氨基酸和它们的酰亚胺或酰胺类的衍生物, 这些物质的单品种或其混合物。

9. 如权利要求 1-8 任一项的溶液的用途, 其特征不在于, 所述添加剂选自含 3-40 个碳原子的碳链和 5-10 个烷氧化单元, 且其 HLB 在 10-15

间变化的多烷氧化的直链或支链脂肪醇，和每个酯链含 1-40 个烷氧化单元、且其 HLB 在 8-14 间变化的多烷氧化的脂肪酸酯。

10. 如权利要求 1-9 任一项的溶液的用途，其特征在于，所述多烷氧化的醇具有乙氧化的和/或丙氧化的基团。

11. 如权利要求 1-10 任一项的溶液的用途，其特征在于，所述多乙氧化的脂肪酸酯通过带有含 1-5 个 OH 的多元醇的 C5-C24 碳链的脂肪酸和至少一种环氧烷烃的反应得到。

12. 如权利要求 1-11 任一项的溶液的用途，其特征在于，所述多烷氧化的脂肪酸酯为多烷氧化的乙二醇脂肪酸酯和/或丙三醇脂肪酸酯。

13. 如权利要求 1-12 任一项的溶液的用途，其特征在于，所述多烷氧化的脂肪酸酯为多乙氧化的和/或多丙氧化的脂肪酸酯。

14. 用于进行废气后处理的 SCR 方法，包括在 200-400℃温度范围内蒸发一种水溶液，所述水溶液的主要部分为一种可在 200℃以上释放氨气的成分，次要部分为 HLB 在 7-17 之间变化的至少一种多功能添加剂。

15. 如权利要求 14 的方法，其中的水溶液为权利要求 2-13 的任意一项中所定义的那样。

一种用于柴油发动机废气处理的水溶液的用途

技术领域

本发明涉及一种用于处理车载或固定的柴油发动机排气口排出的废气的溶液。本发明还涉及所述溶液在任意装置中进行这些废气处理的用途，不论是重型货车发动机，还是轻型车辆的发动机，还是固定的工业用发动机。

背景技术

关于柴油燃料污染的欧洲标准，尤其是那些适用于重型货车的标准，对有效且明显地减少有害环境的排放产生了影响。首先，在 EURO2 和 EURO3 的阶段，已修改了重型货车的发动机的燃烧参数。EURO4 的阶段已经促使重型货车发动机的制造商选择废气后处理，即 SCR(选择性催化还原器)，EGR(废气再循环)和粒子过滤器(PF)。各种后处理可以被独立地或相互结合地安装，因为它们并不总是对废气中同样的污染物起作用。

大多数的重型货车发动机的欧洲制造商为他们的发动机废气选择了 SCR 的后处理，这种后处理手段仅对减少废气中的氮氧化物起作用，这种技术的另一个优点是它通过最优的发动机调节实现了燃料消耗的大幅减少。

SCR 后处理包括，在氨气存在的条件下，在一种含铂和钨的催化剂上还原 NO_x 或氮氧化物。为了将氨气引入到废气中，已知可通过蒸发尿素水溶液的方法在 SCR 之前的管道中直接制造氨气，尿素水溶液被放置于平均温度一般在 200-400℃ 的范围内波动的环境下，逐渐分解放出氨气。

在某些 SCR 和尿素喷射的安装构造中，制造商注意到在 SCR 进气口之前的废气管道中出现了沉积物。这些沉积物可能足够大以至于导致部分甚至全部的废气管道堵塞，因此引起了发动机动力损失。在一个连续的喷射构造中，在低温下形成的沉积物的量较高温下多。根据已进行过

的分析, 这些沉积物的大部分的成分为三聚氰酸, 这是由于尿素的不完全分解导致的结果。三聚氰酸可升华继续制造氨气; 这个反应仅在高于 450°C 的非常高的温度下发生, 而这个温度在废气管道的这个位置几乎是不能达到的。

进一步, 注意到这些沉积物存在于一些这样的管道中, 所述管道由于车内空间不足而具有一些弯曲, 且尿素喷射位置和第一个弯曲之间的距离非常短。假设是在这样的构造类型中, 一部分的尿素液滴没有时间蒸发和完全分解为氨气, 它们沉积在管道壁上, 并处于太“冷”以至于不能允许它们完全分解为氨气的温度下, 因此它们仅部分地分解, 形成了三聚氰酸的沉积物粘附在管道壁上。

US 5489419 描述了一个通过选择性非催化还原法 (SNCR), 使用 NO_x 的还原剂, 一般为尿素水溶液来减少燃烧过程中的污染物, 所述的污染物更具体地说是 NO_x 。为了增加向燃烧室内引入尿素溶液的可靠性, D1 推荐向尿素水溶液中添加一种表面活性剂来得到尿素喷雾, 这些尿素喷雾的液滴的平均尺寸减小了, 它们的分布相较于不含表面活性剂的尿素喷雾也受到更大的限制。

US 5645756 推荐改进接触尿素水溶液的设备的可靠性, 由于配制尿素水溶液使用的水中含有钙离子, 镁离子, 碳酸根离子等等, 因此水的硬度不能忽略 (参见 栏 3, 第 13-49 行)。为了解决这一技术难题, D2 推荐向尿素水溶液中添加一种化合物来降低水的硬度, 这种化合物选自水溶性磷酸盐化合物。

WO 00/75643 描述了一种监控在系统中用来还原 NO_x 的尿素溶液量的方法, 尤其是在附带选择性催化剂还原 (SCR) 的燃烧过程中。这种方法包括将一种荧光示踪剂并入尿素溶液中, 并且监控随时间变化的信号发展, 这种荧光示踪剂进一步地可具有表面活性剂的性质。

现有技术中没有任何文献提到沉积物的形成, 除了一些具体文献为这些溶液推荐新型的喷射器结构来避免这样的沉积物形成, 而没有阐明这些沉积物的本质。

发明内容

为此,本发明推荐一种水溶液的用途,这种水溶液包含的主要部分是一种可以在 200℃以上释放出氨气的成分,次要部分是 HLB 在 7-17 的范围内变化的至少一种多功能添加剂,所述水溶液用来在废气后处理的任何喷雾装置中、更具体地说是 SCR 装置中限制基于三聚氰酸的沉积物的形成。这种水溶液包含一种可分解成氨气的化合物,这种化合物在喷射中易于蒸发,并且大大限制了三聚氰酸沉积物在“冷”管壁上的形成。

进一步,这种溶液的用途可以被实现于任何用于废气后处理的装置中。

根据一个优选的实施方案,这种溶液包含 15-40%的至少一种分解为氨气的成分,和 10ppm 以上的、优选 100ppm 以上的至少一种多功能添加剂。

根据一个优选的实施方案,此溶液含 100-5000ppm 的至少一种多功能添加剂,优选 500-1000ppm。

根据一个优选的实施方案,所述成分选自尿素及其衍生物。

根据一个优选的实施方案,此多功能添加剂选自中性的、离子型的和两性的水溶性表面活性剂。

根据一个优选的实施方案,由中性表面活性剂构成的添加剂选自直链的烷氧化的和多烷氧化的醇,烷氧化的和多烷氧化的烷基酚,多烷氧化的脂肪酸酯,胺类和酰胺类衍生物,环氧烷烃的单聚物和共聚物、优选环氧乙烷和环氧丙烷的单聚物和共聚物,烷氧化的和多烷氧化的多元醇,这些物质的单品种或其混合物。

根据一个优选的实施方案,由离子型表面活性剂构成的添加剂选自直链烷基胺和烷基铵盐,直链二胺,含有一个或多个氮原子的芳香族的或饱和的杂环化合物,咪唑类的环状化合物,醚胺和醚酰胺,醇胺和乙氧基胺,这些物质的单品种或其混合物。

根据一个优选的实施方案,由两性表面活性剂构成的添加剂选自氨基酸和它们的酰亚胺或酰胺类的衍生物,这些物质的单品种或其混合物。

根据一个优选的实施方案,添加剂选自含 3-40 个碳原子的碳链和

5-10 个烷氧化单元的、且其 HLB 在 10-15 间变化的多烷氧化的直链或支链脂肪醇，和每个酯链含 1-40 个烷氧化单元的、且其 HLB 在 8-14 间变化的多烷氧化的脂肪酸酯。

根据一个优选的实施方案，多烷氧化的醇具有乙氧化和/或丙氧化单元。

根据一个优选的实施方案，多烷氧化的脂肪酸酯通过带有含 1-5 个 OH 的多元醇的 C5-C24 碳链的脂肪酸和至少一种环氧烷烃的反应得到。

根据一个优选的实施方案，多烷氧化的脂肪酸酯为多烷氧化的乙二醇脂肪酸酯和/或丙三醇脂肪酸酯。

根据一个优选的实施方案，多烷氧化的脂肪酸酯为多乙氧化的和/或多丙氧化的脂肪酸酯。

根据一个优选的实施方案，除了抗发泡剂（醇类，与一种或多种非离子型表面活性剂结合的链烯烃），此溶液还含有共溶剂来促进表面活性剂或水溶液中的表面活性剂的溶解。

根据另一个主题，本发明涉及一种废气后处理的 SCR 方法，包括在 200-400℃ 的温度范围内蒸发一种水溶液，这种水溶液包含的主要部分是一种可以在 200℃ 以上释放氨气的成分，次要部分是 HLB 在 7-17 范围内变化的至少一种多功能添加剂。

优选地，在根据本发明的工序中，这种水溶液是前文所定义的。

因此，本发明的主题是一种水溶液的用途，这种水溶液用于在任意废气后处理的喷雾装置中限制基于三聚氰酸的沉积物的形成，这种水溶液包含的主要部分为一种可以在升温条件下释放氨气的成分，次要部分为 HLB 在 7-17 范围内变化的至少一种表面活性剂化合物。

用 HLB 表示所述使用的添加剂的亲水/亲油平衡度。

这种水溶液在以下方面的表现特别优越：将这种溶液的液滴对比现有技术的溶液，由于它的润湿性质使其可以更好地弥散，并且改进了表面张力，因此这种溶液在到达“冷”管壁之前更容易蒸发分解为氨气。

根据一个本发明的优选的实施方案，此溶液含 15-40% 的至少一种可以分解为氨气的成分，以及 10ppm 以上的、优选更有利的 100ppm 以上的

至少一种多功能添加剂。

为了达到令人满意的效果，例如至少减少多于 50% 的沉积物，此溶液含 100-5000ppm、更有利地含 500-1000ppm 的至少一种多功能添加剂。

在本发明的框架中，所述成分选自尿素及其衍生物。

为了减少沉积物，此多功能添加剂优选选自离子型的、两性的、中性的或非离子型的水溶性表面活性剂。

由至少一种中性的或非离子型表面活性剂构成的添加剂选自烷氧化的和多烷氧化的直链醇，烷氧化的和多烷氧化的烷基酚，多烷氧化的脂肪酸酯，胺类和酰胺衍生物，环氧烷烃的单聚物和共聚物，优选环氧乙烷和环氧丙烷的单聚物和共聚物，烷氧化的和多烷氧化的多元醇，这些化合物的单品种或其混合物。

由至少一种离子型表面活性剂（阴离子型或阳离子型）构成的添加剂的选自直链烷基胺和烷基铵盐，直链二胺，含有一个或多个氮原子的芳香族的或饱和的杂环化合物，咪唑类的环状化合物，醚胺和醚酰胺，醇胺和乙氧基胺，这些单独的物质或其混合物。

由至少一种两性表面活性剂构成的添加剂选自氨基酸和它们的酰亚胺或酰胺类的衍生物，这些单独的物质或其混合物。

在本发明的一个优选的形式中，添加剂选自非离子型表面活性剂和，更有利地，选自含 3-40 个碳原子的碳链和 5-10 个烷氧化单元的、且其 HLB 在 10-15 之间的多烷氧化的直链或支链脂肪醇，以及每个酯链含 1-40 个烷氧化单元的、且其 HLB 在 8-14 之间的多烷氧化的脂肪酸酯。

优选地，多烷氧化的醇具有乙氧化和/或丙氧化单元。

更具体地，添加剂的选自通过带有含 1-5 个 OH 的多元醇的 C5-C24 碳链的脂肪酸与至少一种烷氧环烃化合物的反应得到的多烷氧化的脂肪酸酯。如果为了得到这些酯，烷氧环烃与植物油或动物油发生反应，例如葡萄籽油，葵花籽油，棕榈油，豆油，松子油，或动物脂肪，不视为超出了本发明的范围。

在这些多烷氧化的脂肪酸酯中，多烷氧化的乙二醇脂肪酸酯和/或丙三醇脂肪酸酯是优选的，这些酯类更具体地说是多乙氧化的和/或多丙氧

化的酯类。

所述水溶液可以包含除上面定义的多功能添加剂以外的一种或多种添加剂，例如抗发泡剂（醇类，与一种或多种非离子型表面活性剂结合的链烯烃，等等），促进表面活性剂或水溶液中的表面活性剂的溶解的共溶剂。

所述水溶液通过一般的方法将各个成分混合来制备，优选在环境温度下，典型地在约 10-60℃ 范围内。

水溶性的多功能添加剂，更具体地说在环境温度下，一般是优选的。

考虑到水溶液各个成分混合的速度，优选避免使用糊状的和/或固体的成分。

优选地，水溶液遵循 ISO2241-1 的标准，符合所述标准的表 1 中列出的各种物质的含量：醛类，不溶物，磷酸盐，钙，铁，铜，锌，铬，镍，铝，钠，钾，并且一般所含的任何元素和/或成分的剂量都不会使 SCR 催化剂中毒。

本发明的一个实施方案是所述溶液在废气后处理的任意喷雾装置中、更具体地说是在 SCR 装置中的用途。

下述例子作为本发明的特点的说明给出，并不限定本发明的范围。

具体实施方式

实施例 I

本实施例的目的是显示添加剂的添加和其浓度对减少冷管壁上沉积物的影响。

水溶液记为 S_i。制备水中含 32.5% 的尿素，同时逐渐增加添加剂 B 至 T 的浓度的水溶液：它们被描述于下表 I 中。

B 为多乙氧化的脂肪醇，在 27 个碳的碳链上含 7.5 个乙氧化基团，HLB 等于 13.5，CECA S.A. 有售。

C 为多乙氧化的甘油三酸酯，含 30 个乙氧化的基团，HLB 为 12。它在环境温度下是糊状的，需要在加入溶液前在水介质中加热至 40℃。

D 为醇、链烯烃和非离子表面活性剂的混合物。

E 为胺、二甲基的 C12-C18 烷和氮-氧偶极化合物的混合物。

F 为一水合辛烷-1-磺酸钠。

G 为聚乙二醇、聚丙二醇、单丁基醚的混合物。它在环境温度下非常粘。

H 为乙氧化的和丙氧化的 C10-C12 醇的混合物。

I 为椰油酸二乙醇酰胺。

J 为磷酸烷基酯、1-辛醇和 1-癸醇的混合物。

K 为磷酸、丁酯和钾盐的混合物。

L 为二辛基磺化丁二酸钠。

M 为乙氧化的蓖麻油，含 20 个乙氧化的基团，HLB 等于 10。

N 为乙氧化的甘油三酸酯，含 30 个乙氧化的基团，HLB 等于 11.8。

O 为乙氧化的蓖麻油，含 40 个乙氧化基团，HLB 等于 13。它在环境温度下是糊状的。

P 为乙氧化的 C12-C14 醇的混合物，含 10 个乙氧化的基团，HLB 等于 11.3。

Q 为乙氧化的芥花籽油，含 30 个乙氧化的基团，HLB 等于 11.3。

R 为乙氧化的甘油三酸酯，含 60 个乙氧化的基团。它在环境温度下是糊状的。

S 为含有酸根的脂肪族聚醚。

T 为共聚物的混合物，乙氧化的顺丁烯二酸醇和 α -石蜡。

表 I

水溶液	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
表面活性剂 B-T	0	10	50	100	500	1000	5000

这些添加了或未添加添加剂的尿素水溶液用于代表城市应用的（公共汽车或生活垃圾收集车）发动机的台架试验，这项测试在促进沉积物生成的最优温度条件下进行。假定温度为 250-320℃ 之间。

观察到的由于添加剂的存在导致的沉积物的减少汇总在下表 II 中。

表 II

测试的添加剂（所述物质的单品种或混合物）导致的沉积物减少率（%）

水溶液	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
添加剂浓度 (ppm)	0	10	50	100	500	1000	5000
B				50	75	80	85
C				—	69	79	—
D				—	55	58	—
E				—	—	13	—
F				—	—	21	—
G				—	—	61	—
H				—	—	46	—
I				—	—	46	—
J				—	—	46	—
K				—		32	—
L				—	—	64	—
M+150ppmD				—	63	—	—
N+150ppmD				—	63	—	—
O+150ppmD				—	55	—	—
P+150ppmD				—	72	—	—
Q					49	53	—
R+150ppmD				—	54		
S+150ppmD				—	24	—	—
T+150ppmD				—	29	—	—

我们注意到，按照本发明，一种多功能添加剂的使用在所有情况下都可以或多或少地起到减少沉积物的作用。在使用某些添加剂的条件下可以获得非常低水平的沉积物（最多有 80% 的沉积物减少）。

对于总结在表 II 中的例子，我们注意到一旦添加剂的含量大于等于

100ppm, 50%以上的沉积物减少了。进一步, 我们注意到在 1000ppm 的浓度下达到了添加物的最佳效果。

实施例 II

本例描述了在水溶液液滴的表面张力的方面添加添加剂的效果。

不同溶液 S_i 的表面张力值的测试结果以 mN/m (毫牛/米) 为单位列于下表 III。

表 III

水溶液	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
添加剂浓度 (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	—

我们注意到废气中形成的沉积物的量随着添加了添加剂的尿素溶液表面张力的减小而减少，也与其添加剂的浓度相关。进一步，从 500ppm 的浓度起，表面张力存在一个渐近值。因此，仅测试了添加剂 E-T 的 500 和 1000ppm 浓度的数据。

实施例 III

尿素喷雾的液滴尺寸分布通过激光衍射被研究。此项研究结果显示，测试得到的喷雾中液滴尺寸分布并没有被表面活性剂添加剂的存在影响（平均当量直径 “SMD mid” 和直径 “Dv90”测试）。