(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 728 802**

(51) Int. CI.:

B01D 53/94 (2006.01)
B01D 53/90 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2008 PCT/FR2008/000186**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2008 WO08125745**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2008 E 08761883 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2129452**

(54) Título: **Utilización de una disolución acuosa en los dispositivos SCR para el tratamiento de los gases de escape de los motores diesel y procedimiento SCR**

(30) Prioridad:

23.02.2007 FR 0701305

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2019

(73) Titular/es:

TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)
24, Cours Michelet
92800 Puteaux, FR

(72) Inventor/es:

SCHMELZLE, PIERRE;
ORO-URREA, LEIRE;
ESCOFFIER, STÉPHANIE y
DOUCE, FRANÇOISE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Utilización de una disolución acuosa en los dispositivos SCR para el tratamiento de los gases de escape de los motores diesel y procedimiento SCR.

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a la utilización de una disolución para el tratamiento de los gases de escape a la salida de los motores diesel o estacionarios. Se refiere más particularmente a la utilización en los dispositivos SCR para el post-tratamiento de los gases de escape.

Contexto técnico y técnica anterior

Las normas europeas en materia de contaminación para los carburantes diesel, en particular las aplicables a los vehículos pesados, han permitido influir en una disminución efectiva y significativa de las emisiones nocivas para el medio ambiente. En primer lugar, con las fases EURO2 y EURO3, se han ajustado los parámetros de combustión de estos motores para vehículos pesados. La fase euro 4 ha llevado a los fabricantes de vehículos pesados a optar por los post-tratamientos de los gases de escape, es decir los SCR (*Selective Catalytic Reducer* o reductor catalítico selectivo), los EGR (*Exhaust Gas Recirculation* o recirculación de gas de escape) y los FAP (filtros de partículas). Estos diferentes post-tratamientos se pueden instalar solos o en combinación ya que no siempre actúan sobre los mismos contaminantes presentes en los gases de escape.

La mayoría de los fabricantes europeos de vehículos pesados han optado por el post-tratamiento SCR en el escape de sus motores, actuando este post-tratamiento exclusivamente sobre la disminución de los óxidos de nitrógeno presentes en los gases; otra ventaja de esta técnica es que permite mediante ajustes optimizados del motor una sensible reducción del consumo de carburante.

El post-tratamiento SCR consiste en reducir los NOx u óxidos de nitrógeno en un catalizador que contiene platino o paladio, y en presencia de amoniaco gaseoso. Para introducir el amoniaco gaseoso en el escape, se conoce su producción directamente en el conducto antes del SCR vaporizando una disolución acuosa de urea que, colocada a una temperatura media que generalmente oscila entre 200 y 400ºC, se descompone progresivamente en amoniaco gaseoso.

En algunas configuraciones de instalación del SCR y de la inyección de urea, los fabricantes han constatado la aparición de depósitos en los conductos de escape antes de la entrada del SCR. Estos depósitos pueden ser suficientemente grandes para provocar una obturación parcial incluso total del conducto de escape y crear así pérdidas de potencia del motor. Para una configuración de inyección constante, la cantidad de depósitos formados es más grande a bajas temperaturas que a altas temperaturas. Estos depósitos, según los análisis que se han hecho, están formados mayoritariamente por ácido cianúrico que resulta de la descomposición incompleta de la urea. Este ácido cianúrico puede sublimarse y producir de nuevo amoniaco gaseoso; esta reacción no se puede producir más que a muy alta temperatura, superior a 450ºC, temperatura que raramente se alcanza en este sitio en los conductos de escape.

Asimismo, se ha constatado que estos depósitos estaban presentes en los conductos que presentan codos debido a la falta de espacio en el vehículo, y por lo tanto la distancia que separa la inyección de urea y el primer codo es demasiado corta. La hipótesis formulada es que en este tipo de configuración, una parte de las gotas de urea no tiene tiempo de vaporizarse y descomponerse totalmente en amoniaco gaseoso. Se depositan sobre la pared del conducto que está a una temperatura demasiado “fría” para permitir la descomposición completa en amoniaco gaseoso, y solo se descomponen parcialmente formando depósitos de ácido cianúrico adheridos a la pared.

El documento US 5.489.419 describe un procedimiento para disminuir los contaminantes generados durante la combustión, más particularmente los NOx, por reducción selectiva no catalítica (SNCR), por medio de un agente reductor de los NOx, en general urea, en disolución acuosa. Para aumentar la fiabilidad de la introducción de la disolución de urea en la cámara de combustión, D1 propone añadir un tensioactivo a la disolución acuosa de urea de forma que se obtenga una pulverización de urea cuyo tamaño medio de gotitas esté reducido y su distribución sea más estrecha que la de una pulverización de urea sin tensioactivo.

El documento US 5.645.756 propone mejorar la fiabilidad de los aparatos que están en contacto con disoluciones acuosas de urea preparadas con agua que presenta una dureza no despreciable, debido a la presencia de iones calcio, magnesio, carbonato, ... (cf. col. 3, líneas 13-49). Para resolver este problema técnico, D2 propone añadir a las disoluciones acuosas de urea un compuesto para suprimir la dureza del agua, elegido entre los fosfonatos hidrosolubles.

El documento WO 00/75643 describe un método para controlar la cantidad de una disolución de urea utilizada en un sistema destinado a reducir los NOx, principalmente en un procedimiento de combustión con reducción selectiva catalítica (SCR). Este método consiste en incorporar un trazador fluorescente en la disolución de urea y en seguir la evolución de la señal en función del tiempo, pudiendo tener este trazador además propiedades tensioactivas.

Ningún documento de la técnica anterior menciona la formación de depósitos a excepción de algunos que para evitar dicha formación de depósitos, sin precisar su naturaleza, proponen nuevas estructuras de inyectores para estas disoluciones

Breve descripción

La presente invención propone por lo tanto la utilización de una disolución acuosa que comprende una parte principal de un constituyente susceptible de liberar amoniaco gaseoso por encima de 200ºC y una parte secundaria de al menos un aditivo polifuncional cuyo HLB varía de 7 a 17 para limitar la formación de los depósitos a base de ácido cianúrico en los dispositivos SCR que tienen como objetivo el post-tratamiento de los gases de escape, eligiéndose dicho aditivo polifuncional entre los alcoholes polialcoxilados que tienen grupos etoxilados y/o propoxilados.

La disolución acuosa contiene un compuesto susceptible de descomponerse en amoniaco gaseoso que se vaporiza fácilmente con la inyección y que limita fuertemente los depósitos de ácido cianúrico sobre las paredes “frías”.

Según un modo preferido, la disolución comprende de 15 a 40% de al menos un constituyente que se descompone en amoniaco gaseoso y más de 10 ppm, preferentemente más de 100 ppm, de dicho al menos un aditivo polifuncional.

Según un modo preferido, la disolución comprende de 100 a 5.000 ppm de dicho al menos un aditivo polifuncional, preferentemente de 500 a 1.000 ppm.

Según un modo preferido, dicho constituyente se elige entre la urea y sus derivados.

Según un modo preferido, los aditivos se eligen entre los alcoholes grasos lineales o ramificados polialcoxilados que comprenden cadenas carbonadas de 3 a 40 átomos de carbono y de 5 a 10 restos alcoxilados y que presentan un HLB que varía de 10 a 15.

Según otro propósito, la invención tiene como objetivo un procedimiento SCR de post-tratamiento de los gases de escape que comprende la vaporización a una temperatura comprendida entre 200 y 400ºC de una disolución acuosa que comprende una parte principal de un constituyente susceptible de liberar amoniaco gaseoso por encima de 200ºC y una parte secundaria de al menos un aditivo polifuncional cuyo HLB varía de 7 a 17, eligiéndose dicho aditivo polifuncional entre los alcoholes polialcoxilados que tienen grupos etoxilados y/o propoxilados.

Preferentemente en el procedimiento según la invención la disolución acuosa es tal como se ha definido anteriormente.

Descripción detallada

Por lo tanto, la presente invención tiene como objetivo la utilización de una disolución acuosa para limitar la formación de los depósitos a base de ácido cianúrico en cualquier dispositivo de pulverización que tiene como objetivo el post-tratamiento de los gases de escape que comprende una parte principal de un componente susceptible de liberar amoniaco gaseoso por aumento de la temperatura y una parte secundaria de al menos un compuesto tensioactivo cuyo HLB varía de 7 a 17, eligiéndose dicho aditivo polifuncional entre los alcoholes polialcoxilados que tienen grupos etoxilados y/o propoxilados.

Por HLB se entiende el equilibrio hidrófilo/lipófilo de dicho aditivo utilizado.

Esta disolución acuosa es particularmente ventajosa ya que las gotitas de disolución, al estar mejor dispersas debido a sus características de mojabilidad y de tensión superficial mejorada con relación a las disoluciones de la técnica anterior, se vaporizan y se descomponen más fácilmente en amoniaco gaseoso antes de alcanzar la pared “fría”.

En un modo preferido de la invención, la disolución comprende de 15 a 40% de al menos un constituyente que se descompone en amoniaco gaseoso y más de 10 ppm, preferentemente más de 100 ppm, y ventajosamente de al menos un aditivo polifuncional.

Para obtener eficacias suficientes, por ejemplo una disminución de más del 50% al menos de los depósitos, la disolución comprende de 100 a 5.000 ppm, y ventajosamente de 500 a 1.000 ppm de al menos un aditivo polifuncional.

En el marco de la presente invención, dicho constituyente se elige entre la urea y sus derivados.

Para obtener una disminución de los depósitos, el aditivo polifuncional se elige preferentemente entre los tensioactivos neutros o no iónicos elegidos entre los alcoholes grasos, lineales o ramificados, polialcoxilados que comprenden cadenas carbonadas de 3 a 40 átomos de carbono y de 5 a 10 restos alcoxilados y que presentan un HLB que varía de 10 a 15.

La disolución acuosa puede contener otro u otros aditivos distintos de los aditivos polifuncionales tales como se han definido anteriormente, tales como por ejemplo agentes anti-espuma (alcoholes, alquenos asociados a uno o varios tensioactivos no iónicos, ...), co-disolventes destinados a favorecer la disolución del o de los tensioactivos en la disolución acuosa.

La disolución acuosa se prepara de forma habitual mediante mezcla de sus constituyentes, preferentemente a temperatura ambiente, normalmente en un rango de temperatura que va en general de 10 a 60ºC.

Se prefieren en general los aditivos polifuncionales solubles en agua, más particularmente a temperatura ambiente.

Por razones de rapidez de mezcla de los constituyentes de la disolución acuosa, es preferible evitar los componentes pastosos y/o sólidos.

De forma preferida, las disoluciones acuosas responden a la norma ISO 2241-1 en lo que concierne a las cantidades indicadas en la tabla 1 de dicha norma: aldehídos, materia insoluble, fosfato, calcio, hierro, cobre, zinc, cromo, níquel, aluminio, sodio, potasio y de forma general no contienen ningún elemento y/o componente en cantidad tal que sea susceptible de ser un veneno del catalizador SCR.

Un modo de realización de la invención es la utilización de la disolución acuosa en los dispositivos SCR que tienen como objetivo el post-tratamiento de los gases de escape.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar las características de la invención pero no limitan su alcance.

Ejemplo I

El presente ejemplo tiene como objetivo mostrar la influencia de la adición de un aditivo y de la concentración de éste en la disminución de los depósitos en las paredes frías.

Se han preparado disoluciones acuosas referidas como S_i, que contienen urea al 32,5% en agua y concentraciones crecientes de aditivos B hasta T; se describen en la siguiente tabla I.

B es un alcohol graso polietoxilado que comprende 7,5 grupos etoxilados en una cadena carbonada de 27 átomos de carbono, de HLB igual a 13,5 comercializado por CECA S.A.

C es un triglicérido polietoxilado que comprende 30 restos etoxilados para un HLB de 12. Es pastoso a temperatura ambiente y necesita un calentamiento a 40ºC antes de la disolución en medio acuoso.

D es una mezcla de alcoholes, alquenos y tensioactivos no iónicos.

E es una mezcla de aminas, alquilos de C12-18 dimetilos y N-óxidos.

F es el octano-1-sulfonato de sodio, monohidratado.

G es una mezcla de polietilenglicol, polipropilenglicol y éter monobutílico. Es muy pastoso a temperatura ambiente.

H es una mezcla de alcoholes de C10-12 etoxilados y propoxilados.

I es una dietanolamida de coco.

J es una mezcla de fosfato de alquilo, de octano-1-ol, y de decano-1-ol.

K es una mezcla de ácido fosfórico, de éster de butilo y de sal de potasio.

L es un dioctilsulfosuccinato de sodio.

M es un aceite de ricino etoxilado que contiene 20 restos etoxilados, de HLB igual a 10.

N es un triglicérido etoxilado que contiene 30 restos etoxilados, de HLB igual a 11,8.

O es un aceite de ricino etoxilado que contiene 40 restos etoxilados, de HLB igual a 13. Es pastoso a temperatura ambiente.

P es una mezcla de alcoholes de C12-C14 etoxilado que contiene 10 restos etoxilados de HLB igual 11,3.

Q es un aceite de canola etoxilado que contiene 30 restos etoxilados, de HLB igual a 11,3.

R es un triglicérido etoxilado que contiene 60 restos etoxilados. Es pastoso a temperatura ambiente.

S es un poliéter alifático con grupos ácidos.

T es una mezcla de copolímero, alcohol etoxilado maleato y alfa-olefinas.

Tabla 1

Disolución acuosa	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
Tensioactivo B a T (ppm)	0	10	50	100	500	1.000	5.000

Estas disoluciones acuosas de urea, aditivadas o no, se utilizan en un motor en un banco de pruebas representativo de una utilización urbana (autobús o camión para recogida de basura) en las condiciones optimizadas de temperatura para favorecer la producción de depósito. Se entiende que las temperaturas están comprendidas entre 250 y 320ºC.

Las disminuciones de los depósitos observadas debido a la presencia de aditivos se recogen en la siguiente tabla II.

Tabla II

Disminución (en %) de los depósitos con aditivos ensayados (solos y en mezclas)

Disolución acuosa	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Concentración de aditivo (ppm)	0	10	50	100	500	1.000	5.000
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 + 150 ppm de D				-	63	-	-
N + 150 ppm de D				-	63	-	-
O + 150 ppm de D				-	55	-	-
P + 150 ppm de D				-	72	-	-
Q				-	49	53	-
R + 150 ppm de D				-	54		-
S + 150 ppm de D				-	24	-	-
T + 150 ppm de D				-	29	-	-

Se constata que la utilización de aditivo polifuncional permite reducir los depósitos en todos los casos con una eficacia más o menos elevada. Los aditivos polifuncionales según la invención (específicamente las disoluciones B y P) permiten alcanzar niveles de depósitos muy bajos (hasta 80% de reducción del depósito).

Para los ejemplos reunidos en la tabla II, se constata que los depósitos se reducen en más de 50% en cuanto el contenido de los aditivos es superior o igual a 100 ppm.

Por otra parte, a una concentración de 1.000 ppm, se observa que se alcanza la concentración a la cual la eficacia del aditivo es óptima.

Ejemplo II

El presente ejemplo describe la influencia de la aditivación sobre la tensión superficial de las gotas de la disolución acuosa.

Los resultados de las tensiones superficiales medidas para las diferentes disoluciones S_i se dan en mN/m (miliNewton/metro) en la siguiente tabla III.

Tabla III

Disolución acuosa	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
Concentración de aditivo (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	-

Se puede observar que la cantidad de depósitos formados en el escape decrece con la disminución de la tensión superficial de la disolución de urea aditivada y depende de su concentración de aditivo, por otra parte, a partir de 500 ppm, la tensión superficial alcanza un valor asintótico, por lo que para los aditivos E a T, solo se han estudiado las concentraciones a 500 y 1.000 ppm.

Ejemplo III

La distribución de tamaño de las gotas en el aerosol de urea se ha estudiado por difracción láser. De este estudio resulta que la distribución de tamaño medida en el aerosol no está influida por la presencia de aditivo tensioactivo (medido en el diámetro equivalente medio “SMD mid” y por el diámetro “Dv90”).

REIVINDICACIONES

1.- Utilización de una disolución acuosa que comprende una parte principal de un constituyente susceptible de liberar amoniaco gaseoso por encima de 200ºC y una parte secundaria de al menos un aditivo polifuncional cuyo HLB varía de 7 a 17 para limitar la formación de depósitos a base de ácido cianúrico en los dispositivos SCR para el post-tratamiento de los gases de escape, eligiéndose dicho aditivo polifuncional entre los alcoholes polialcoxilados que tienen grupos etoxilados y/o propoxilados.

2.- Utilización de una disolución según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende de 15 a 40% de al menos un constituyente que se descompone en amoniaco gaseoso y más de 10 ppm, preferentemente más de 100 ppm de dicho al menos un aditivo polifuncional.

3.- Utilización de una disolución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada por que comprende de 100 a 5.000 ppm de dicho al menos un aditivo polifuncional.

4.- Utilización de una disolución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicho constituyente se elige entre la urea y sus derivados.

5.- Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que los alcoholes polialcoxilados se eligen entre los alcoholes grasos, lineales o ramificados, polialcoxilados que comprenden cadenas carbonadas de 3 a 40 átomos de carbono y de 5 a 10 restos alcoxilados y que presentan un HLB que varía de 10 a 15.

6.- Procedimiento SCR de post-tratamiento de los gases de escape que comprende la vaporización a una temperatura comprendida entre 200 y 400ºC de una disolución acuosa que comprende una parte principal de un constituyente susceptible de liberar amoniaco gaseoso por encima de 200ºC y una parte secundaria de al menos un aditivo polifuncional cuyo HLB varía de 7 a 17, eligiéndose dicho aditivo polifuncional entre los alcoholes polialcoxilados que tienen grupos etoxilados y/o propoxilados.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la disolución acuosa es tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5.