



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0804720-0 B1

(22) Data do Depósito: 31/10/2008

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: MÉTODO PARA MELHORAR A HIDRÓLISE DE UM AGENTE DE REDUÇÃO EM UM SISTEMA DE TRATAMENTO POSTERIOR DE GÁS DE ESCAPE E ARRANJO PARA REALIZAR O MÉTODO PARA MELHORAR A HIDRÓLISE

(51) Int.Cl.: B01D 53/94; B01D 53/56; F01N 3/10

(30) Prioridade Unionista: 18/12/2007 DE 102007061005.1

(73) Titular(es): MAN TRUCK & BUS AG

(72) Inventor(es): ANDREAS DÖRING

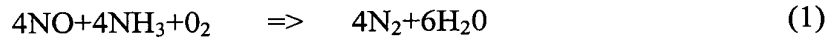
"MÉTODO PARA MELHORAR A HIDRÓLISE DE UM AGENTE DE REDUÇÃO EM UM SISTEMA DE TRATAMENTO POSTERIOR DE GÁS DE ESCAPE E ARRANJO PARA REALIZAR O MÉTODO PARA MELHORAR A HIDRÓLISE".

5 Objeto da presente invenção é um método para melhorar a hidrólise de um agente de redução em um sistema de tratamento posterior de gás de escape no caso de motores de combustão interna que operam com excesso de ar, tais como motores Diesel e motores Otto de injeção direta, de
10 acordo com o conceito genérico da reivindicação 1, assim como um arranjo para a realização do método.

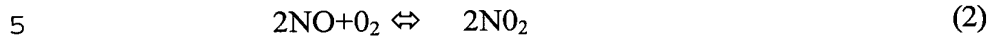
Além de partículas sólidas também fazem parte dos componentes de gás de escape óxidos de nitrogênio limitados, que surgem durante processos de combustão e
15 cujas emissões permitidas são cada vez mais reduzidas. Hoje são utilizados diferentes métodos para minimizar esses componentes de gás de escape no caso de motores de combustão interna que operam em veículos. A redução dos
20 óxidos de nitrogênio acontece, na maioria das vezes, com auxílio de catalisadores, sendo que em gás de escape ricos em oxigênio é necessário ainda um agente de redução para aumentar a seletividade e as conversões NO_x .

Esses métodos são conhecidos sob o conceito coletivo de métodos SCR, sendo que SCR quer dizer "redução catalítica
25 seletiva". Sua aplicação é feita há muitos anos na área de usinas elétricas e mais recentemente também em motores de combustão interna. Uma ilustração detalhada de tais métodos consta no documento DE 34 28 232 A1. Como catalisadores SCR podem ser empregados óxidos mistos com
30 teor de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$. Porcentagens típicas de V_2O_5 situam-se neste caso entre 0,2-3%. Além disso, podem ser usados como materiais ativos para catalisadores SCR zeólitos com teor de ferro ou de cobre.

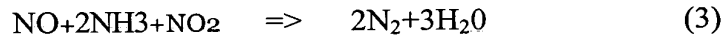
Como agente de redução podem ser utilizados, na prática,
35 amoníaco ou compostos que dissociam amônia, na forma sólida ou solúvel. Para a conversão de um mol de monóxido de nitrogênio é necessário neste caso um mol de amônia.



Se for conectado em série anteriormente um catalisador de oxidação NO com teor de platina aos catalisadores SCR para formação de NO₂



Então a reação SCR poderá ser bastante acelerada e a atividade a baixa temperatura aumentada.

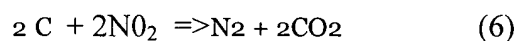
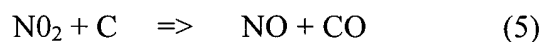
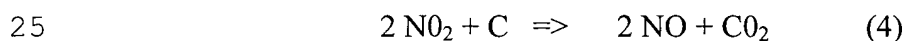


Dependendo de cada execução dos catalisadores, teor de platina e caso de aplicação os catalisadores apresentam temperaturas de arranque entre 180° C - 330° C. Como temperatura de arranque são designadas, neste caso, aquelas temperaturas nas quais 50% do monóxido de nitrogênio é oxidado formando dióxido de nitrogênio.

No caso de motores de combustão que operam em veículos, a redução de óxido de nitrogênio com auxílio do método SCR é difícil pois ali encontram-se presentes condições operacionais alternantes, o que dificulta a medição quantitativa do agente de redução. Por um lado, é verdade, obtém-se uma conversão o mais alta possível em dióxidos de nitrogênio, por outro lado porém é preciso estar atento ao fato de isso não chegar á emissão de amônia não consumida. Para impedir que isso ocorra, muitas vezes é utilizado um catalisador de bloqueio de amônia conectado em série posteriormente ao catalisador SCR, que converte amônia em excesso em nitrogênio e vapor d'água. A assim chamada partida a frio causa problemas específicos, na qual as emissões de gás de escape também precisam ser observadas inclusive depois da partida do motor frio e, portanto, de acordo com o sistema de tratamento posterior sob temperatura operacional.

Para minimizar as partículas sólidas são utilizados os assim chamados separadores de partículas ou filtros de partículas tanto na área de usinas elétricas como em veículos. Um arranjo típico para a aplicação em veículos com separadores de partículas é descrito por exemplo no documento EP 1 072 765 A2. Arranjos desse tipo

diferenciam-se daqueles com filtros de partículas, pelo fato de o diâmetro dos canais do separador de partículas ser essencialmente maior do que o diâmetro das maiores partículas, enquanto no caso dos filtros de partículas o diâmetro dos canais filtrantes situa-se na faixa do diâmetro das partículas. Devido a essa diferença, os filtros de partículas correm o risco de entupir, o que aumenta a contra-pressão de gás de escape e diminui o rendimento do motor. Um arranjo e um método, que utiliza um filtro de partículas no lugar de um separador de partículas do tipo acima descrito, é descrito no documento EP 0 341 832 A2. Os arranjos acima referidos e métodos destacam-se pelo fato de o catalisador de oxidação disposto respectivamente em curso ascendente (a montante) em relação ao separador de partículas ou do filtro de partículas - na maioria das vezes um catalisador com platina como material ativo - oxida o monóxido de nitrogênio no gás de escape com auxílio do oxigênio residual também presente formando dióxido de nitrogênio, que por sua vez dentro do separador de partículas, ou do filtro de partículas, reage com as partículas de carbono formando CO, CO₂, N₂ e NO. Desse modo, é feita uma remoção contínua das partículas sólidas acumuladas sob temperaturas relativamente baixas,



Ciclos de regeneração, tal como precisam ser realizados dispendiosamente em outros arranjos para oxidar partículas de fuligem com teor de carbono sob temperaturas relativamente elevadas com auxílio de oxigênio, podem ser dispensados através dessa medida.

Para cumprir as determinações de gás de escape futuramente vigentes, é necessária a aplicação simultânea tanto de arranjos para a redução da emissão de óxido de nitrogênio, como também de arranjos para a redução da emissão de partículas sólidas. Neste caso, já são

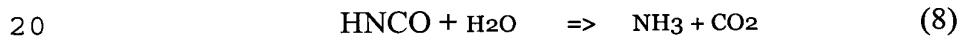
conhecidos diferentes arranjos e métodos através dos documentos DE 103 48 799 A1 e EP 1 054 722 B1.

Como agente de redução para a reação SCR, conforme já mencionado, mostrou-se eficaz na área de usinas elétricas amônia, que na verdade é substituída devido á sua toxicidade no caso de motores de combustão interna que operam em veículos, por compostos inofensivos dissociadores de amônia, tais como uréia ou formiato de amônia, na forma sólida ou aquosa. A decomposição dessas substâncias e, portanto, a liberação de amônia é decisiva no método SCR para a aplicabilidade do método.

Em combinação com a decomposição de uréia ((NH₂)₂CO) em amônia (NH₃) é conhecido o fato de isso ocorrer sob condições ótimas (temperaturas acima de 350° C) em dois estágios, conforme



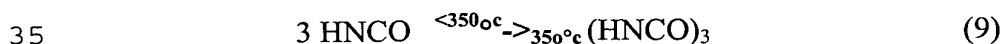
é feita primeiramente a termólise, ou seja, a decomposição térmica de uréia. Em seguida é feita conforme



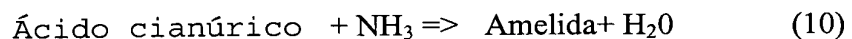
uma hidrólise, ou seja, a decomposição de ácido isociânico (HNCO) em amônia (NH₃) e dióxido de carbono (CO₂).

Como o agente de redução, no caso do uso da solução de uréia a 33% assinalada com AdBlue, disponível no mercado atualmente, está presente em uma forma dissolvida em água, essa água precisa ser evaporada antes e durante a hidrólise e termo-hidrólise propriamente dita.

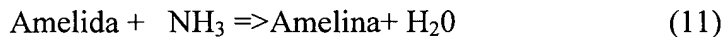
Se as temperaturas presentes na presente reação conforme (7) e (8) ficarem abaixo de 350° C e se houver apenas um aquecimento lento, é conhecido a partir do documento DE 40 38 054 A1, que se formam principalmente ácido cianúrico sólido por trimerização do ácido isociânico formado de acordo com (7), conforme



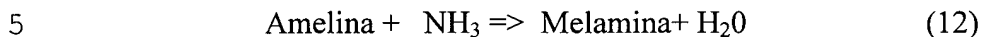
E em seguida amelida,



amelina,



e melamina



que provocam entupimento do trato de gás de escape subsequente. É possível criar auxílio, conforme mencionado no documento DE 40 38 054 aqui citado, de modo que o fluxo de gás de escape carregado com agente de redução seja conduzido através de um catalisador de decomposição de uréia e de hidrólise. A temperatura do gás de escape, a partir da qual é possível uma hidrólise quantitativa, pode ser pressionada para 160°C. A estrutura e composição de um catalisador correspondente também são descritas na referida publicação, tal como a estrutura e função de um sistema de catalisador SCR equipado com um catalisador de hidrólise. Como componentes ativos para um catalisador de hidrólise e de decomposição de uréia são utilizados TiO_2 e/ou SiO_2 e/ou Al_2O_3 e/ou zeólito. Para reduzir os catalisadores, porém permitir um tempo de espera constante nos catalisadores, os catalisadores de hidrólise são frequentemente operados em um fluxo parcial de gás de escape, que é retirado do fluxo principal, conforme mostra o documento EP 105009 A 1. Especialmente vantajoso neste caso é retirar o fluxo parcial de gás de escape o mais próximo possível do motor para poder operar o catalisador de hidrólise a um elevado nível de temperatura. No caso de motores de combustão interna carregado de gás de escape é vantajoso retirar o fluxo parcial de gás de escape já antes do turbocarregador, e novamente reconduzi-lo em curso descendente (a jusante) do turbocarregador, sendo descritos arranjos correspondentes nos documentos DE 10206028 AI, DE 19855384 AI e DE 19960976 AI.

35 Se o catalisador de hidrólise for sobrecarregado, ao ser operado por exemplo sob temperaturas muito baixas e/ou em dosagens elevadas de agente de redução, não ocorrerá

hidrólise quantitativa do ácido isociânico. Isso é especialmente problemático no uso de solução de uréia, já que através da evaporação da água é retirado também calor do gás de escape e este conseqüentemente é resfriado. Em

5 casos assim, conforme acima relatado, formam-se produtos secundários termicamente muito estáveis tais como ácido cianúrico, amelida, melina e melamina. Essas substâncias se depositam nos catalisadores de hidrólise, nos bicos injetores de uréia e nos condutos, o que pode levar até

10 um bloqueio total do fluxo de gás de escape e a falha no sistema SCR. A decomposição dessas substâncias ocorre totalmente somente acima de 450° C-500° C. Na verdade, as temperaturas de gás de escape de modernos motores Diesel normalmente se situam abaixo de 400° C devido ao

15 seu elevado grau de eficácia. Conseqüentemente não podem ser novamente removidos depósitos que eventualmente se formam sem que não sejam tomadas medidas adicionais. Uma possibilidade de elevar a temperatura de gás de escape a um nível correspondente, conforme descrito no

20 documento DE 3605255 A 1, reside em ajustar parâmetros de motor, por exemplo início de injeção ou reduzir a proporção de combustível/ar. Além disso, a porcentagem de hidrocarbonetos não consumidos e/ou monóxido de carbono no gás de escape pode

25 ser aumentada a fim de oxidar essas substâncias, se necessária por via catalítica, e assim aumentar a temperatura do gás de escape. Arranjos correspondentes e métodos constam dos documentos DE 102005023398 A1, DE 10323245 Alund e DE 60210528 T2.

30 Além do aumento do nível de temperatura através de reações exotérmicas também é conhecido a partir do documento DE 19960976 A1. aquecer eletricamente o catalisador de hidrólise para aumentar a temperatura. Todas as variantes acima para aumentar a temperatura

35 implicam que elas levam a um aumento do consumo de combustível e, portanto, a uma piora do grau de eficácia do motor de combustão.

abandonada, apresentando portanto as formas descritas de concretização apenas caráter de exemplo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para melhorar a hidrólise de um agente de redução em um sistema de tratamento posterior de gás de escape, para a redução catalítica seletiva de NO_x no gás de escape de um motor de combustão interna operado com excesso de ar, sendo que um fluxo parcial de gás de escape (3, 3'), o qual é menor do que o fluxo de gás de escape (2), e no qual são arranjos um dispositivo dosador (17) para suprir um agente de redução e um catalisador de hidrólise (16) a jusante do mesmo, deriva do fluxo de gás de escape (2) a montante de um catalisador SCR (9) e sendo que o fluxo parcial de gás de escape (3, 3') é conduzido de volta para dentro do fluxo de gás de escape (2) a jusante do catalisador de hidrólise (16) e a montante do catalisador SCR (9), sendo a temperatura no catalisador de hidrólise (16) mantida dentro de limites predeterminados pelo controle ou regulagem ativos da quantidade de gás de escape conduzida através do fluxo parcial de gás de escape (3, 3') de modo que, por meio de um dispositivo de estrangulamento (12) que é arranjado no fluxo parcial de gás de escape (3, 3') a montante ou a jusante do catalisador de hidrólise (16) e cujo grau de abertura é controlável e/ou ajustável, sendo o fluxo parcial de gás de escape (3, 3') completo ou parcialmente fechado ou aberto se valores-limites de temperatura medidos ou indiretamente determinados no catalisador de hidrólise (16) e no fluxo de gás de escape (2) e/ou no fluxo parcial de gás de escape (3, 3') não forem alcançados ou forem excedidos e/ou mudanças nos estados de operação do motor de combustão interna (1) sendo o método caracterizado pelo fato de que se a temperatura do catalisador de hidrólise (16) for baixa e se ocorrer uma alta temperatura de gás de escape, a montante do catalisador de hidrólise (16) e/ou se ocorrerem parâmetros operacionais e/ou mudanças nos parâmetros de operação do motor de combustão interna (1), que conduzam a essa alta temperatura de gás de escape, a

quantidade de gás de escape conduzida através do fluxo parcial de gás de escape (3, 3') é aumentada pela abertura do dispositivo de estrangulamento (12), de modo a efetuar o aquecimento do catalisador de hidrólise (16), e de que, se a temperatura do catalisador de hidrólise (16) for baixa e/ou se ocorrer uma baixa temperatura de gás de escape e/ou se parâmetros de operação e/ou mudanças nos parâmetros de operação do motor de combustão interna (1) ocorrerem, o que conduz a uma baixa temperatura de gás de escape, a quantidade de gás de escape conduzida pelo fluxo parcial de gás de escape (3, 3') é reduzida pelo fechamento parcial do dispositivo de estrangulamento (12) em uma extensão que ele ainda admite a quantidade de agente de redução a ser suprida, de modo a assegurar a incorporação conveniente do agente de redução no fluxo parcial de gás de escape (3, 3').

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de quando um primeiro valor limiar de temperatura pré-estabelecido no catalisador de hidrólise (16) não é alcançado, a condução do agente de redução, independentemente da necessidade efetiva da completa redução do óxido de nitrogênio, ser reduzida ou interrompida adicionalmente ao bloqueio parcial do fluxo parcial de gás de escape (3,3') através do controle correspondente do dispositivo dosador (17).

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de quando um valor limiar inferior de temperatura pré-estabelecido no catalisador de hidrólise (16) não é alcançado e ao mesmo tempo quando uma temperatura de gás de escape fica abaixo de um valor-limite pré-estabelecido, o dispositivo de estrangulamento (12) é totalmente fechado e a condução de agente de redução através do dispositivo dosador (17) é interrompida.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de, no caso do dispositivo de estrangulamento (12) estar no estado fechado e a condução do agente de

redução ser interrompida e se a temperatura de gás de escape aumentar acima de um valor-limite pré-estabelecido e/ou ocorrerem parâmetros operacionais e/ou alterações dos parâmetros operacionais do motor de combustão interna (1), que provoquem um tal aumento da temperatura de gás de escape, o dispositivo de estrangulamento (12) é aberto e a condução do agente de redução é liberada através do dispositivo de dosador (17).

5 (1), que provoquem um tal aumento da temperatura de gás de escape, o dispositivo de estrangulamento (12) é aberto e a condução do agente de redução é liberada através do dispositivo de dosador (17).

10 5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ao ser ultrapassado um valor limiar superior de temperatura pré-estabelecido no catalisador de hidrólise (16) através de pelo menos um fechamento parcial do dispositivo de estrangulamento (12), ser reduzida a quantidade de gás de escape conduzida pelo

15 fluxo parcial de gás de escape (3, 3'), e de ser evitado um outro aumento de temperatura no catalisador de hidrólise (16).

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de a temperatura no catalisador de hidrólise (16) ser apurada pela técnica de medição diretamente por meio de um sensor de temperatura no catalisador de hidrólise (16).

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de a temperatura no catalisador de hidrólise (16) ser determinada indiretamente por meio de dois sensores de temperatura para a determinação da temperatura de gás de escape a montante e a jusante do catalisador de hidrólise (16).

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de a temperatura no catalisador de hidrólise (16) e/ou a temperatura de gás de escape ser determinada através de um modelo, sendo que o modelo é composto de valores de linhas características, valores de campo característicos, funções matemáticas ou

30 redes neuronais, armazenadas no aparelho de controle do motor de combustão interna, que representam curvas de temperatura no catalisador de hidrólise (16) e/ou

35

temperaturas de gás de escape, sendo que as curvas de temperatura foram verificadas em função de parâmetros operacionais do motor de combustão interna (1), tais como quantidade de injeção de combustível e/ou pressão de gás de escape e/ou pressão de carga e/ou a temperatura de óleo e/ou temperatura do agente de refrigeração do motor e/ou temperatura ambiente e/ou número de rotações do motor e/ou quantidade dosada do agente de redução em um motor de combustão interna, e de na ocorrência de determinados parâmetros operacionais do motor de combustão interna e/ou suas seqüências temporais, a temperatura do catalisador de hidrólise (16) e/ou as temperaturas de gás de escape serem indiretamente determinadas a montante e/ou a jusante do catalisador de hidrólise (16) através de associação lógica aos valores de linhas características ou aos valores de campo característicos armazenados ou funções matemáticas ou redes neuronais.

9. Arranjo para realizar o método para melhorar a hidrólise, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, sendo que o fluxo parcial de gás de escape (3, 3'), que é menor que o fluxo de gás de escape (2) e no qual são arranjos um dispositivo dosador (17) para suprir um agente de redução e um catalisador de hidrólise (16) a jusante do mesmo, deriva do fluxo de gás de escape (2) a montante de um catalisador SCR (9) e sendo que o fluxo parcial de gás de escape (3, 3') é conduzido de volta para dentro do fluxo de gás de escape (2) a jusante do catalisador de hidrólise (16) e a montante do catalisador SCR (9), sendo o arranjo caracterizado pelo fato que um dispositivo de estrangulamento (12) é arranjado no fluxo parcial de gás de escape (3, 3') e o dispositivo de estrangulamento (12) poder ser acionado por meio de um dispositivo de acionamento (13) ativado por uma unidade de controle (4) através de um sinal de comando, sendo que o sinal de comando é formado pela unidade de controle (4) em função

de pelo menos um primeiro valor de sinal, que corresponde a pelo menos um valor de temperatura pré-estabelecido no catalisador de hidrólise (16) e/ou pelo menos um segundo valor de sinal, que corresponde a pelo menos um valor de temperatura pré-estabelecido no fluxo de gás de escape (2) ou no fluxo parcial de gás de escape (3, 3') e/ou pelo menos a um terceiro valor de sinal, que corresponde a pelo menos um valor pré-estabelecido de pelo menos um parâmetro operacional do motor de combustão interna (1) e/ou de sua respectiva alteração temporal.

10. Arranjo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o catalisador SCR (9) conter, como componente ativo, vanádio e/ou pentóxido de vanádio e/ou dióxido de titânio e/ou óxido de tungstênio e/ou zeólito com teor de cobre e/ou zeólito com teor de ferro e/ou zeólito com teor de cobalto.

11. Arranjo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de um catalisador de oxidação (8), para a formação de NO_2 , estar arranjado a montante do catalisador SCR (9).

12. Arranjo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o catalisador de oxidação (8) conter, como componente ativo, platina e/ou paládio e/ou ródio e/ou seus óxidos e/ou zeólitos.

13. Arranjo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de um dispositivo para dissociar partículas do gás de escape estar arranjado a montante ou a jusante do catalisador SCR (9).

14. Arranjo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o catalisador de hidrólise (16) conter, como componente ativo, titânio e/ou silício e/ou vanádio e/ou tungstênio e/ou seus óxidos e/ou zeólitos.

15. Arranjo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o catalisador SCR (9) e o dispositivo para dissociar as partículas estarem arranjados a jusante do retorno do fluxo parcial de gás

de escape (3, 3') no fluxo de gás de escape (2).

16. Arranjo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o catalisador de hidrólise (16) apresentar ao mesmo tempo atividade de redução do
5 óxido de nitrogênio com auxílio de amônia.

17. Arranjo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o sinal de comando ser formado a partir de sinais de sensor, que são obtidos em função da quantidade de injeção de combustível e/ou da pressão
10 de gás de escape e/ou da pressão de carga e/ou da temperatura de óleo e/ou da temperatura do agente de refrigeração do motor e/ou da temperatura ambiente e/ou do número de rotações do motor e/ou da quantidade dosada do agente de redução e/ou da temperatura de gás de escape
15 e/ou da temperatura do catalisador de hidrólise (16) e que são registrados e colocados em associação lógica por meio da unidade de controle (4).

18. Arranjo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a derivação do fluxo parcial
20 de gás de escape (3') do fluxo de gás de escape (2) ficar a montante de uma turbina (19) de pelo menos um turbocarregador a gás de escape (20) e de o retorno do fluxo parcial de gás de escape (3') ao fluxo de gás de escape (2) ser feito a jusante de pelo menos uma turbina
25 (19) de pelo menos de um turbocarregador a gás de escape (20).

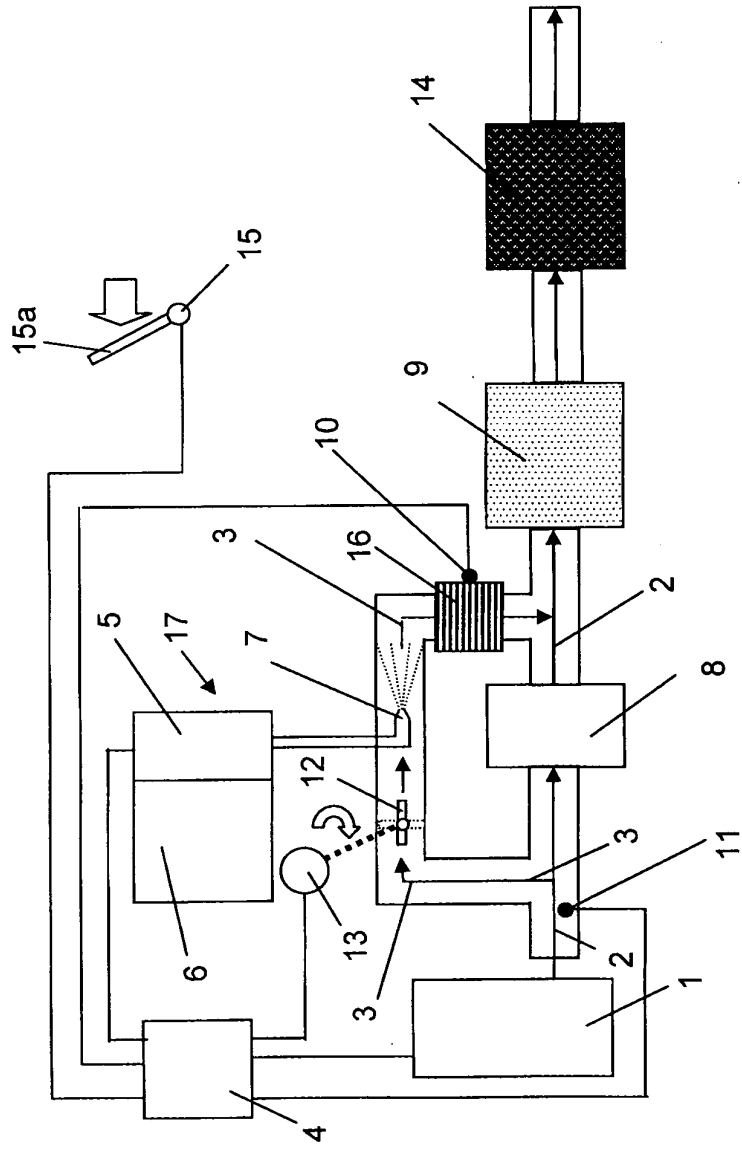


FIG.1

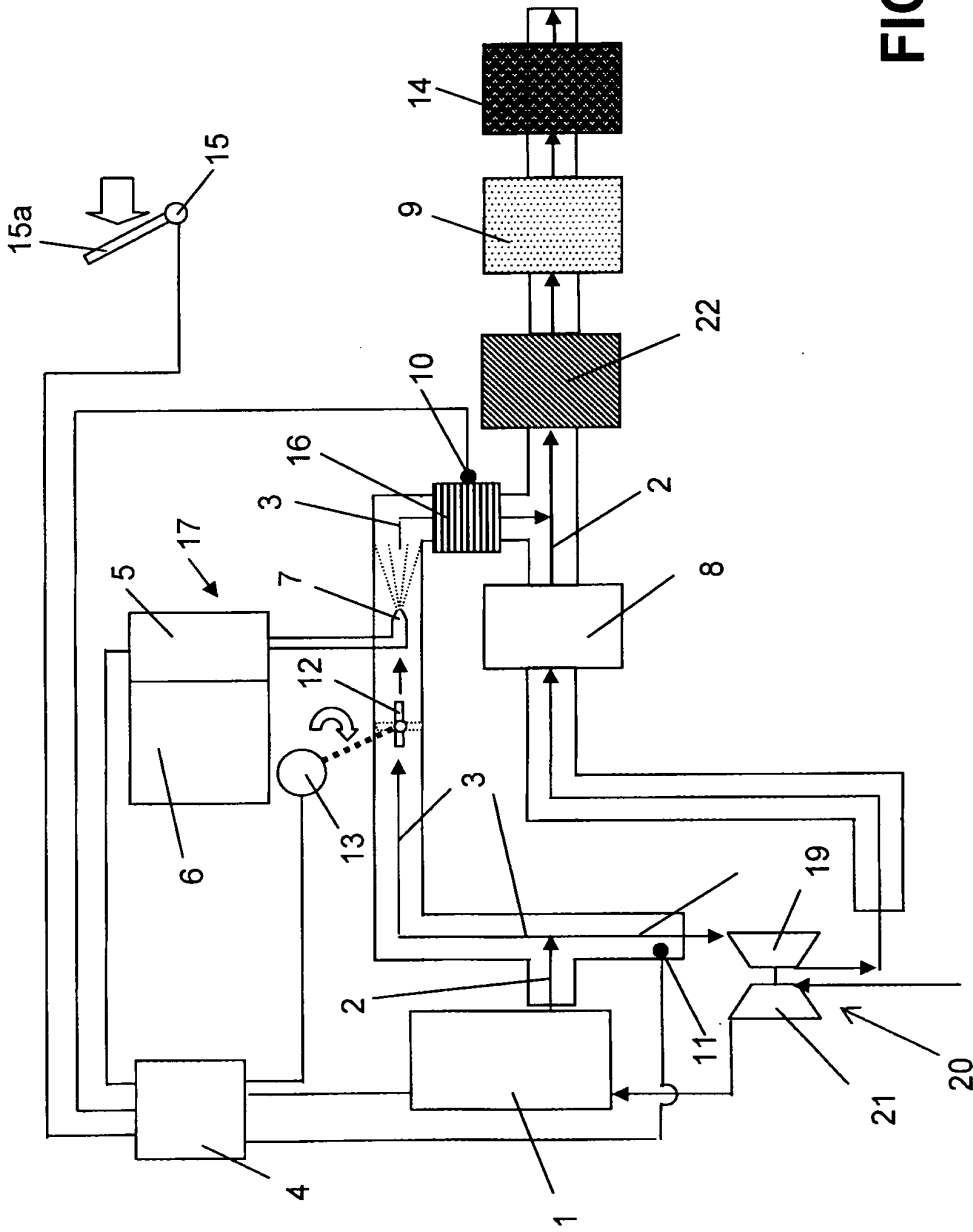


FIG.2