



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0904801-4 B1**



**(22) Data do Depósito: 03/09/2009**

**(45) Data de Concessão: 17/11/2020**

---

**(54) Título:** MÉTODO PARA REDUZIR ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NO FLUXO DE GÁS DE ESCAPE DE MOTORES DE COMBUSTÃO

**(51) Int.Cl.:** F01N 3/20; B01D 53/94; C10L 1/22.

**(30) Prioridade Unionista:** 09/09/2008 DE 102008046381.7.

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

**(72) Inventor(es):** ANDREAS DÖRING; DIETER ROTHE.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2009006402 de 03/09/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/028775 de 18/03/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 09/04/2010

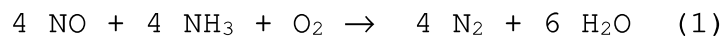
**(57) Resumo:** MÉTODO PARA REDUZIR ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NO FLUXO DE GÁS DE ESCAPE DE MOTORES DE COMBUSTÃO. É descrito um método para reduzir óxidos de nitrogênio no fluxo de gás de escape de motores de combustão, especialmente de um motor de combustão interna de veículo motorizado, sendo que a mistura ar/combustível na câmara de combustão do motor de combustão é queimada na presença de um aditivo de combustível e, no processo, o aditivo se decompõe e o fluxo de gás de escape é direcionado através de pelo menos um catalisador disposto a jusante da câmara de combustão. Esse método é caracterizado pelo fato de ser usado um aditivo de combustível, que se decompõe na câmara de combustão, liberando amônia, sendo que o fluxo de gás de escape contendo a amônia é direcionado através de pelo menos um catalisador SCR disposto a jusante da câmara de combustão para reduzir a concentração dos óxidos de nitrogênio ali contidos. O método, de acordo com a invenção é altamente eficaz na redução do teor de óxido de nitrogênio no fluxo de gás de escape de um motor de combustão sem necessidade de um sistema de pós-tratamento de gás de escape pós-tratamento de (...).

"MÉTODO PARA REDUZIR ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NO FLUXO DE GÁS DE ESCAPE DE MOTORES DE COMBUSTÃO"

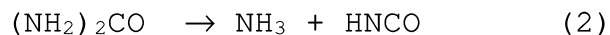
[0001] A invenção refere-se a um método para reduzir óxidos de nitrogênio no fluxo de gás de escape de motores de combustão, especialmente um motor de combustão veicular, em que uma mistura ar/combustível é queimada na câmara de combustão do motor de combustão na presença de um aditivo de combustível e, no processo, o aditivo de combustível se decompõe e o fluxo de gás de escape é direcionado por pelo menos um catalisador disposto a jusante da câmara de combustão.

[0002] A maioria dos motores de combustão são atualmente equipados com sistemas pós-tratamento para reduzir as emissões de poluentes, devido aos valores limite de gás de escape que estão se tornando cada vez mais rígidos e que não podem mais ser alcançados por medidas meramente relacionadas com o motor. Com exceção de partículas sólidas, os óxidos de nitrogênio pertencem aos componentes de gás de escape limitado que surgem durante os processos de combustão e cujas emissões permitidas estão sendo continuamente reduzidas. Métodos diferentes vem sendo utilizados atualmente para minimizar esses componentes de gás de escape em motores de combustão operados em veículos motorizados. Os óxidos de nitrogênio são geralmente reduzidos com auxílio de catalisadores, sendo também necessário um agente redutor em gás de escape rico em oxigênio para aumentar a seletividade e as conversões de NOx. Esses métodos tornaram-se conhecidos sob o termo coletivo de "métodos SCR", com "SCR" significando "Redução Catalítica Seletiva". São usados há muitos anos no setor de usinas elétricas e recentemente também em motores de combustão. Uma descrição detalhada de métodos deste tipo pode ser encontrada em DE 34 28 232 A1. Óxidos

mistos contendo  $V_2O_5$ , por exemplo na forma do óxido misto  $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ , podem ser usados como catalisadores SCR. As frações de  $V_2O_5$  típicas situam-se entre 0,2 e 3% em peso. Amônia ou compostos de clivagem de amônia, tal como uréia ou formiato de amônio, sólidos ou dissolvidos, podem ser usados como agente redutor. Neste caso, os óxidos de nitrogênio podem ser reagidos com amônia na presença de oxigênio, de acordo com a equação (1) para formar nitrogênio.



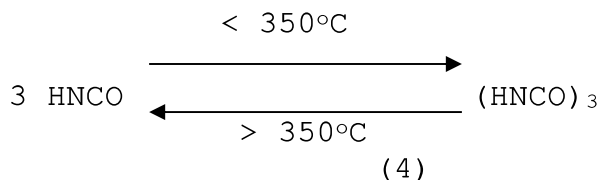
a decomposição de uréia ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) em amônia ( $\text{NH}_3$ ) é conhecida por ocorrer em dois estágios sob condições ótimas (temperaturas acima de  $350^\circ\text{C}$ ). De acordo com a equação (2)



a termólise ocorre primeiro, ou seja, a decomposição térmica de uréia em amônia e ácido isociânico. A hidrólise então ocorre de acordo com a equação (3).



onde o ácido isociânico catalítico se decompõe ( $\text{HNCO}$ ) em amônia ( $\text{NH}_3$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Uma solução aquosa de uréia-água é utilizada na maioria das vezes, principalmente quando se emprega o método SCR em veículos, por ser de fácil manuseio. Como o agente redutor está presente numa forma dissolvida em água, a água precisa evaporar antes ou durante a termólise e hidrólise, antes que as reações acima descritas ocorram. Se a temperatura nas reações, de acordo com as equações (2) e (3) ficar abaixo de  $350^\circ\text{C}$  ou o aquecimento ocorrer apenas lentamente, produzir-se-á ácido cianúrico principalmente sólido ou fundível de acordo com DE 40 38 054 A1 através de trimerização do ácido isociânico formado de acordo com (2) de acordo com a equação (4).



[0003] O ácido cianúrico formado leva facilmente à obstrução do catalisador arranjado posteriormente. É, portanto, proposto em DE 40 38 054 como solução que o fluxo de gás de escape carregado com o agente redutor seja direcionado através de um catalisador de hidrólise. A temperatura de gás de escape que possibilita uma hidrólise quantitativa, pode, assim, ser reduzida para 160°C.

[0004] A estrutura e composição de um catalisador correspondente é descrita em DE 40 38 054, bem como a estrutura e função de um catalisador SCR equipado com um catalisador de hidrólise. Ao se utilizar uréia ou uma solução aquosa de uréia, é necessário alimentá-la como uma substância adicional de operação por meio de um dispositivo de alimentação e distribuição apropriado para o gás de escape. Além disso, um catalisador de hidrólise precisa ser disposto na seção de gás de escape. Isso leva um aumento no volume de construção necessário para o pós-tratamento do gás de escape, frequentemente associado a problemas nas condições básicas restritas em veículos motorizados. O ponto de congelamento de uma solução de uréia a 32,5% de -11,5°C é um outro problema, pois o tanque, linhas e sistemas de medição precisam ser aquecidos a baixas temperaturas. Além disso, o sistema de medição necessário para a operação gera custos consideráveis.

[0005] Em motores de combustão operados em veículos motorizados, a redução do óxido de nitrogênio com ajuda do método SCR é difícil, pela presença de condições operacionais variáveis, o que torna a medição do agente redutor mais difícil

em termos de quantidade. Por um lado, é necessário atingir uma conversão de óxidos de nitrogênio tão alta quanto possível, porém, por outro, deve-se ter cautela para que não ocorra emissão de amônia não utilizada. Para sanar esse problema, um catalisador de bloqueio de amônia é frequentemente disposto a jusante do catalisador SCR, que converte o excesso de amônia em nitrogênio e vapor de água. Além disso, o uso de  $V_2O_5$  como material ativo para o catalisador SCR pode causar problemas caso a temperatura de gás de escape no catalisador SCR ultrapasse  $650^\circ\text{C}$ , quando então ocorre sublimação do  $V_2O_5$ . Zeólitos de ferro ou cobre isentos de  $V_2O_5$  são, portanto, utilizados para aplicações a alta temperatura.

[0006] Os problemas do estado da técnica descritos acima não são eliminados pelo método descrito em DE 44 23 003 C2 para reduzir a concentração de óxido de nitrogênio no fluxo de gás de escape de um motor veicular de combustão interna. A mistura ar/combustível é conseqüentemente queimada na presença de aditivo seletivamente redutor na câmara de combustão de um motor de combustão. O aditivo seletivamente redutor se decompõe no processo para reagir com os óxidos de nitrogênio na câmara de combustão e reduzi-los. Esse método é conhecido no setor de usinas elétricas pelo nome de SNCR (Redução Não-Catalítica Seletiva) e só opera a temperaturas superiores a  $700^\circ\text{C}$ . Amônia, hidrazina e ácido tricloroacético (ácido cianúrico) são preferidos como aditivo em DE 44 23 003 C2, sendo que os dois primeiros podem ser usados apenas teoricamente, por serem tóxicos e facilmente inflamáveis. A reação do agente redutor com os óxidos de nitrogênio a serem reduzidos, conforme já mencionado, deve ocorrer na câmara de combustão. As reações a serem postuladas são, porém, lentas demais e não tão seletivas

por tempo prolongado como ocorre no método SCR, levando à formação de um grande número de subprodutos indesejáveis. Isso também é descrito em DE 44 23 003 C2, onde o uso de ácido cianúrico é particularmente problemático neste contexto, pois leva à formação de  $N_2O$  (vide coluna 7, linhas 35-37). A uréia, que também tende a formar  $N_2O$  através do produto intermediário HNCO, demonstrou também ser problemática neste contexto. A reação não catalítica do agente redutor com os óxidos de nitrogênio a serem reduzidos não ocorre, ou só ocorre em nível não adequado na seção do gás de escape, devido às baixas temperaturas de gás de escape em motores de combustão operados com excesso de ar, de no máximo  $600^{\circ}C$ . Além disso, a solubilidade do agente redutor ácido cianúrico a 12 ou 18 por cento em dimetil sulfóxido (DMSO) ou dimetilamida (DMA) é baixa demais para se obter eficácia adequada. Além disso, o uso do solvente DMSO é desvantajoso, já que leva à formação de compostos de enxofre indesejáveis na seção de gás de escape.

[0007] O objeto da presente invenção consiste, portanto, em desenvolver os métodos descritos acima, de forma tal que as desvantagens descritas em métodos conhecidos fossem substancialmente sanadas. Neste caso, especialmente para sistemas de pós-tratamento de gás de escape para redução de  $NO_x$  em gás de escape rico em oxigênio ou em partes de um sistema de pós-tratamento de gás de escape na seção de gás de escape, deveria ser possível dispor os mesmos de forma a evitar aumento no espaço de instalação.

[0008] O objeto acima é atingido através de um método do tipo descrito acima, no qual se utiliza um aditivo de combustível que se decompõe na câmara de combustão liberando amônia, e onde o fluxo de gás de escape contendo amônia é

direcionado por pelo menos um catalisador SCR disposto a jusante da câmara de combustão para reduzir a concentração dos óxidos de nitrogênio ali contidos.

[0009] Configurações vantajosas deste método constam das reivindicações 2 a 14, a serem descritas mais adiante.

[0010] A idéia básica da presente invenção consiste em utilizar combustível e/ou aditivos para combustível, através dos quais, no término da combustão, amônia seja liberada para a câmara de combustão, sendo essa amônia utilizada em catalisadores SCR dispostos a jusante, para reduzir os óxidos de nitrogênio. Por um lado, a adição onerosa de agente redutor à seção de gás de escape pode, assim, ser dispensada, mas por outro lado, uma alta seletividade em relação ao nitrogênio é garantida através da redução de óxidos de nitrogênio em catalisadores SCR. Desta forma a quantidade de  $N_2O$  é mantida em nível baixo ou sua formação completamente impedida. Isso ocorre graças ao uso de compostos orgânicos contendo nitrogênio, porém não fósforo ou enxofre, e que liberam amônia durante sua decomposição.

[0011] Ao se utilizar combustível ou aditivo para combustível que cliva a amônia, deve-se ter cautela para que a amônia não oxide durante a combustão e se atinja conversões suficientes de  $NO_x$  no catalisador SCR a jusante.

[0012] Os compostos devem, portanto, ser selecionados para impedir a oxidação da amônia. Isso ocorre, por um lado, devido ao uso de moléculas orgânicas grandes, nas quais o nitrogênio é protegido da oxidação direta e/ou através da encapsulação de compostos contendo nitrogênio. O objetivo aqui é a liberação de amônia somente no final da combustão.

[0013] Deve-se ter cautela ao selecionar os compostos, que

diferentemente de quando se utiliza ácido cianúrico ou uréia, podem formar apenas pequenas quantidades de gás hilariante, vantajosamente abaixo de 30 ppm. Se isso não ocorrer meramente pela escolha de um composto apropriado, é necessário reduzir a quantidade de alimentação do composto.

[0014] Assim, recomenda-se o uso de compostos orgânicos heterocíclicos contendo nitrogênio, consistindo de um ou mais anéis, que não contenham enxofre ou fósforo, especialmente heterocicloalcanos e/ou heterocicloalquenos e/ou heteroaromáticos com um ou mais átomos de nitrogênio.

[0015] Trata-se da escolha de um composto orgânico de nitrogênio preferido. Desses compostos, são particularmente preferidos guanidina, azirina, aziridina, diaziridina, pirrol, pirazol, triazol, imidazol, piridina, pirimidina, pirazina, pirazidina, triazina, purina, azepina, quinolina, isoquinolina, indol, benzimidazol, fenazina, porfina, pteridina e/ou isoindol.

[0016] Precursores de amônia com compostos de amino e/ou amônio podem ser usados de forma especialmente vantajosa. Compostos funcionalizados com grupos amino particularmente recomendados são amino-aziridina, diaziridina, pirrol, imidazol, piridina, pirimidina, pirazina, pirazidina, triazina, purina, azepina, quinolina, isoquinolina, indol, benzimidazol e/ou isoindol. Uma organila de amônio é preferivelmente utilizada na presente invenção.

[0017] Ao se utilizar organilas de amônio da fórmula geral  $(NR_4^+X^-)$ , onde  $R^+$  consiste de hidrogênio e/ou pelo menos um alquila  $C_1-C_{30}$  e  $X^-$  é composto de formiato e/ou acetato e/ou alquilato e/ou oxalato e/ou carbonato, entre outras coisas. Butila-NH<sub>4</sub>, metila-NH<sub>4</sub>, fenila-NH<sub>4</sub>, etila-NH<sub>4</sub>, t-butila-NH<sub>4</sub>,

fenila-CH<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub> e/ou NH<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> são possíveis. Esses compostos podem também ser funcionalizados com grupos amino. Para proteger a amônia da oxidação, o uso de compostos de amônia organicamente complexados é vantajoso, já que aqui o amônio é vantajosamente envolvido pelo complexo orgânico. As possibilidades neste caso, são, especialmente metilenediamina tetracetato de tetramônio, nitriloacetato de triamônio, ciclohexanodiamina-(1,2)-acetato de tetramônio, dietilenotriamina pentacetato de pentamônio, metilenglicol-bis(aminoetiléter)-N,N'-tetracetato de tetramônio, sal de triamônio de ácido N-(2-hidroxietil)-etilenodiamino-N,N,N'-triacético e/ou hexacetato de hexamônio-trietileno tetramina.

[0018] O aditivo de combustível pode ser adicionado diretamente ao tanque de combustível e/ou ser misturado ao combustível por meio de um tanque separado. É preferível utilizar uma solução do aditivo de combustível em dimetilacetamida, dimetilformamida e/ou dimetilpiridina.

[0019] O sistema de pós-tratamento de gás de escape é preferivelmente caracterizado por catalisadores SCR contendo vanádio, pentóxido de vanádio, dióxido de titânio, óxido de tungstênio, zeólitos contendo ferro, e/ou zeólitos contendo cobalto, como componente aditivo para reduzir os óxidos de nitrogênio com ajuda da amônia.

[0020] Como a quantidade da amônia formada está fortemente ligada à quantidade do combustível ou aditivo de combustível queimado, a quantidade da amônia formada pode exceder a quantidade de NO<sub>x</sub> formado durante a combustão. Isso pode levar a emissões substanciais de NH<sub>3</sub> a jusante do catalisador de SCR. É, portanto, vantajoso dispor, a jusante do catalisador SCR, um catalisador para a oxidação de NH<sub>3</sub>. Platina e/ou paládio

e/ou irídio e/ou os óxidos e/ou os zeólitos dos mesmos são opções que podem ser usadas como componente ativo.

[0021] Uma solução ótima é obtida pela invenção, especialmente através dos vantajosos avanços descritos. Demonstrou-se que o teor de óxido de nitrogênio no fluxo de gás de escape de motores de combustão pode ser reduzido de forma altamente eficaz e a um nível desejável pelo aditivo de combustível utilizado de acordo com a invenção, sem necessidade de um sistema de pós-tratamento de gás de escape que é oneroso e que demanda expansão no espaço de instalação.

### REIVINDICAÇÕES

1. Método para reduzir óxidos de nitrogênio no fluxo de gás de escape de motores de combustão, especialmente de um motor de combustão interna de veículo motorizado, uma mistura ar/combustível na câmara de combustão do motor de combustão ser queimada na presença de um aditivo de combustível e, no processo, o aditivo de combustível se decompõe e o fluxo de gás de escape é direcionado através de pelo menos um catalisador disposto a jusante da câmara de combustão, caracterizado pelo fato de um aditivo de combustível ser usada, o qual se decompõe na câmara de combustão liberando amônia e o fluxo de gás de escape contendo amônia é direcionado através de pelo menos um catalisador SCR disposto a jusante da câmara de combustão.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos um composto orgânico contendo nitrogênio ser usado como aditivo de combustível.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a) composto heterocíclico contendo nitrogênio, que possui um ou mais anéis e nenhum teor de enxofre ou fósforo, e/ou b) um precursor de amônia com grupos amino e/ou amônio, ser utilizado como composto orgânico contendo nitrogênio.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de guanidina, azirina, aziridina, diaziridina, pirrol, imidazol, pirazol, triazol, piridina, pirimidina, pirazina, pirazidina, triazina, purina, azepina, quinolina, isoquinolina, indol, benzimidazol, fenazina, porfina, pteridina e/ou isoindol ser utilizado como composto a).

5. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado

pelo fato de uma organila de amônio da fórmula  $\text{NR}_4^+\text{X}^-$  ser utilizada como composto b).

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de  $\text{R}^+$  ser composto de hidrogênio e de pelo menos um alquila  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ .

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 e 6, caracterizado pelo fato de X ser composto de formiato e/ou acetato e/ou alquilato e/ou oxalato e/ou carbonato.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, caracterizado pelo fato de os compostos organila de amônio serem butila- $\text{NH}_4$ , metila- $\text{NH}_4$ , fenila- $\text{NH}_4$ , etila- $\text{NH}_4$ , t-butila- $\text{NH}_4$ , fenila- $\text{CH}_2\text{-NH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{-C}_5\text{H}_5$  butila- $\text{NR}_4$ , metila- $\text{NR}_4$ , fenila  $\text{NR}_4$ , etila- $\text{NR}_4$ , t-butila- $\text{NR}_4$ , fenila- $\text{CH}_2\text{-NR}_4$ , e/ou  $\text{NR}_4\text{-C}_5\text{H}_5$  (onde R=alquila  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ ).

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de o aditivo de combustível conter compostos de nitrogênio organicamente complexados, especialmente compostos de amino e/ou amônio para proteger da oxidação a amônia formada na câmara de combustível.

10. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de metilenodiamina tetracetato de tetramônio, nitriloacetato de triamônio, ciclohexanodiamina-(1,2)-acetato de tetramônio, dietilenotriamina pentacetato de pentamônio, metilenoglicol-bis(aminoetiléter)-N,N'-tetracetato de tetramônio, sal de triamônio de ácido N-(2-hidroxi)etil-etilenodiamino-N,N,N'-triacético e/ou hexacetato de hexamônio-trietileno tetramina serem usados como os compostos de amônio organicamente complexados.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de o(s) catalisador(es) SCR

conter(em) como componente ativo para reduzir os óxidos de nitrogênio, vanádio, pentóxido de vanádio, dióxido de titânio, óxido de tungstênio, zeólitos contendo cobre, zeólitos contendo ferro, e/ou zeólitos contendo cobalto.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de, se a quantidade da amônia formada exceder a quantidade de NO<sub>x</sub> formado durante a combustão, um catalisador para a oxidação da amônio ser disposto a jusante do catalisador SCR.

13. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de serem utilizados platina, paládio, irídio, também na forma de seus óxidos, e/ou zeólitos como componente ativo do catalisador para oxidação da amônia.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de ser utilizada uma solução do aditivo de combustível em dimetilacetamida, dimetilformamida e/ou dimetilpiridina.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado pelo fato de a quantidade eficaz do aditivo de combustível ou da solução de aditivo de combustível ser adicionada diretamente ao combustível e/ou alimentada ao combustível através de um tanque separado.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, caracterizado pelo fato de ser projetado de forma tal que o fluxo de gás de escape que egressa da câmara de combustão e/ou catalisador SCR tem uma concentração de gás hilariante (óxido de dinitrogênio) inferior a 30 ppm.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, caracterizado pelo fato de o aditivo de combustível ser isento de ácido cianúrico.